

Н. Қ. ОЛИМОВ

**ФИЗИК
ВА
КОЛЛОИД
КИМЁ**

*Ўзбекистон Республикаси Халқ таълими вазирлиги
Республика Таълим маркази педагогика олий ўқув
юртлари учун дарслик сифатида тавсия этган*

Дарсликда физик ва коллоид кимёнинг асосий масалалари — термодинамика асослари, кимёвий мувозанат, эритмалар, электр-кимё, кинетика ва катализ, дисперс системалар, уларнинг хоссалари баён қилинган. Шунингдек, ҳар бир мавзуга оид масалалар ва уларни ечиш усуллари келтирилган.

Дарслик педагогика ва фармацевтика олий ўқув юр்தларининг талабаларига мўлжалланган бўлиб, ундан университетларнинг биология-тувроқшунослик ихтисослиги бўйича таълим олаётган талабалар ҳам фойдаланишлари мумкин.

Тақризчи: кимё фанлари доктори, профессор
Р. С. Тиллаев

Ушбу нашрга доир барча ҳуқуқлар ҳимоя қилинади ва нашриётга тегишлидир. Ундаги матн ва расмларни нашриёт розилигисиз тўлиқ ёки қисман кўчириб босиш тақиқланади.

О ————— 171—2001
1708000000-72
353(04) — 2001

© «Ўқитувчи» нашриёти, 2001

ISBN 5—645—02610—1

Ўзбекистон Республикаси мустақиллигининг 10 йиллигига бағишлайман.

СУЗ БОШИ

Кимё фанининг назарий ва амалий томонларини яхши ўрганишда, уни чуқур тушунишда физик ва коллоид кимё шубҳасиз катта аҳамиятга эга.

Қўлингиздаги мазкур дарслик ана шу предметга бағишланган. У муаллифнинг бир неча йиллик ўқитувчилик тажрибаларига асосланиб ёзилган. Бунда албатта педагогика ва фармацевтика олий ўқув юртларига мўлжалланган дастурга амал қилинган. Дарслик ана шу соҳа мутахассисларига мўлжалланганлиги сабабли муаллиф ҳар бир бобдан сўнг мустақил ишлаш учун масалалар ва уларнинг айримларини ишлаш усуллари келтиришни мақсадга мувофиқ деб топдилар. Бундан ташқари, физик ва коллоид кимёда ўрганиладиган молекулаларнинг тузилиши ва кимёвий боғланиш, модданинг агрегат ҳолати каби мавзулар жуда кўп адабиётларда батафсил келтирилганлиги сабабли дарсликни термодинамика қонунларидан бошлашни лозим деб топилди. Дарсликда мазкур фаннинг энг муҳим мавзулари: кимёвий термодинамика асослари, термодинамиканинг асосий қонунлари, эритмалар, сирт ҳодисалар ва адсорбция, коллоид эритмаларнинг агрегат барқарорлиги ва коагуляция, дисперс системаларнинг реологик хоссалари ва бошқалар берилди.

Ушбу дарслик қўлёзмасини кўриб чиқиб, ўзининг фикр ва мулоҳазаларини билдирган кимёгар олимларимиздан Р. С. Тиллаев, О. Йўлдошев ва Ҳ. Р. Раҳимов, Д. Қўнишев, Х. Р. Тўхтаевларга муаллиф ўз миннатдорчилигини билдиради ва китобхонлар томонидан китоб мазмуни, унинг методик тузилишини яхшилашга қаратилган мактубларини самимият билан қабул қилади.

Муаллиф.

КИРИШ

Мустақил Ўзбекистон ривожланиб бораётган ҳозирги пайтда кимё фанининг халқ хўжалигидаги ва техникадаги аҳамияти янада ортиб бормоқда. Жумладан, синтетик толалар, сунъий ўғитлар ва заҳарсиз дори-дармонлар ишлаб чиқариш кимё фанининг долзарб масалаларидан бўлиб қолмоқда.

Кимё фани тармоқларининг ҳар бири ўзига хос хусусиятга эга, лекин улар текширадиган кимёвий жараёнлар асосан физик ва коллоид кимё усуллари билан ўрганилади. Масалан, бирор комплекс бирикманинг барқарор ёки мустаҳкам эмаслик сабабларини аниқлаш, аналитик кимёнинг асоси бўлган масалалардан бири — чўкма ҳосил бўлиш шароитлари, органик кимё жараёнларининг бориш-бормаслиги, кимёвий технологиянинг асосий масаласи — ишлаб чиқариш унумдорлигини ошириш усуллари ва шу каби муҳим масалаларни ҳал қилиш физик кимёнинг вазифасидир.

Физик-кимё ҳодисаларни физика фани ёрдамида ўрганувчи ва бу икки фан чегарасидаги ҳодисаларнинг содир бўлиш қонуниятларини назарий жиҳатдан талқин қилувчи фандир.

Жараёнлар қандай боришини билиш учун ундаги майда ҳодисалар ва механизмларни мукамал билиш керак бўлади. Чунки бу хилдаги жараёнлар фақат кимё саноатидагина эмас, балки металлургияда, машинасозлик, тўқимачилик, дори ишлаб чиқариш корхоналарида ва халқ хўжалигининг турли тармоқларида муҳим роль ўйнайди. Физик-кимё бу саноат соҳасидаги фанлар билан ҳам боғлиқдир. Чунки уларда физик кимё усулларида тўла фойдаланилади. Хроматография ва радиохроматография, оптик усуллар, сирт таранглик, қовушоқлик, зичлик, физик-кимёвий анализ ва бошқалар бунга мисол бўла олади. Шунга кўра, бу фанни кимёгарларгина эмас, балки шифокорлар, фармацевт-

лар, инженерлар, биологлар, нефтчилар, физиклар, геологлар ва бошқа мутахассислар ҳам ўрганеди.

Физик-кимё қуйидаги бўлимлардан иборат:

1. Моддаларнинг агрегат (газ, суюқ, қаттиқ) ҳолати ва уларнинг тузилиши.

2. Термодинамика асослари.

3. Эритмалар ва физик-кимёвий анализ.

4. Қимёвий мувозанат.

5. Электркимё.

6. Қимёвий кинетика ва катализ.

7. Фотокимё.

Моддаларнинг газ ҳолати энг оддий ҳолат бўлиб, у яхши ўрганилган. Газ ва буғ иштирокида содир бўладиган жараёнлар амалда, масалан, аммиак синтезида, нефтни қайта ишлаш ва ҳоказоларда кўп учрайди. Шунинг учун газ ҳолатини турли шароитда ўрганиш ниҳоятда катта аҳамиятга эга.

Суюқ ва қаттиқ ҳолатдаги моддаларнинг хоссаларини ўрганиш газларни ўрганишдан ҳам мураккаброқдир, чунки бундай ҳолатдаги моддаларда молекулалар орасидаги ўзаро таъсир кучининг табиати ниҳоятда мураккаб бўлади. Бунинг сабаби, бу кучлар молекулалар орасидаги масофага, температурага, босим ва бошқа омилларга боғлиқ бўлади.

Суюқ ва қаттиқ ҳолатдаги моддаларни ўрганиш соҳасида қилинган ишлар бир талай қонуниятларни очиб берган бўлса-да, лекин шу вақтгача уларнинг умумий ҳолат тенгламаси яратилган эмас. Шунинг учун бу соҳада ҳали кўп ишлар қилиниши керак.

Физик кимёда ўрганиладиган асосий соҳалардан бири эритмалардир, чунки атрофимизни ўраб турган бутун Борлиқ, ҳайвонот ва ўсимликлар олами, денгиз сувлари, тоғ жинслари, тупроқлар, ҳатто одамнинг ўзи ҳам эритмадан иборат. Шунга кўра, физик кимё эритмаларнинг хоссаларини ўрганишдан вужудга келган фандир десак муболаға бўлмайди.

Қишлоқ хўжалигида тупроқнинг тузилишини ўрганишда, доришуносликда турли дорилар, эмульсиялар, суспензиялар тайёрлашда энг муҳими тери орқали дориларни организмга сўрилиб тез таъсир этишида сирт-актив моддаларнинг хизмати ниҳоятда каттадир.

Физик-кимёда баён этилган мувозанат ҳақидаги таълимот бу фаннинг муҳим қисмидир, чунки кимё ва кимёвий технологияда қилинадиган асосий ҳисоблар, реак-

циянинг максимал иши, ҳосил бўлаётган моддаларнинг миқдори, мувозанатнинг барқарорлиги ва бошқалар ана шу қонуниятларга асосланади.

Кинетика ва катализ ҳақидаги таълимот кимё саноати учун етакчи бўлиб, ҳозирги замон техникаси билан ускуналанган бирорта завод бу таълимотнинг кўрсатмаларисиз ишлай олмайди. Кимё саноатида ишлаб чиқаришни рационал юритиш, яъни энг кўп фойда олиш учун ундаги жараёнлар мумкин қадар жадал олиб борилиши ва кимёвий реакцияларнинг тезлиги юқори бўлиши лозим.

Коллоид кимёнинг вазифаси юқори дисперсликка эга бўлган гетероген системаларни, бу системалардаги сирт ҳодисаларни ва юқори молекуляр бирикмаларни ўрганишдан иборат.

Коллоид кимё асосан қуйидаги бўлимлардан тузилган:

1. Коллоид системаларнинг умумий характеристикаси ва олиниш усуллари.

2. Коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик хоссалари.

3. Коллоид эритмаларнинг электр хоссалари.

4. Дисперс системаларнинг реологик хоссалари.

5. ЮМБ ларнинг хоссалари.

6. Қаттиқ дисперсион муҳитга эга бўлган коллоид системалар.

7. Эмульсия, сиспензиялар, кўпик ва аэрозоллар.

Дағал дисперс системалар ҳам коллоид кимёда ўрганиладиган объектлар жумласига киради. Ҳозирги вақтда коллоид эритмалар ҳам кенг қўлланилмоқда.

I б о б. КИМЕВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА АСОСЛАРИ

1-§. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ АСОСИЙ ҚОНУНЛАРИ

Термодинамика сўзи грекча «термо» — иссиқлик ва «динамик» — қувват сўзларидан олинган бўлиб, унинг маъноси иссиқлик билан боғлиқ бўлган қувватлар (энергиялар) ҳақидаги таълимот демакдир. Термодинамика — физик кимё энергиянинг бир турдан бошқа турга ўтиш, жараёнларнинг ўз-ўзича бориш ёки бормаслик қонуниятларини ёритувчи тармоғидир.

Кимёвий термодинамика умумий термодинамиканинг қонун-қоидаларини кимёвий жараёнларга қўлланишини текширади.

Умумий термодинамика ўзининг уч қонунига асосланади. Унинг биринчи қонуни энергиянинг турли шакллари орасида эквивалентлик мавжудлигини эътироф этувчи энергиянинг сақланиш қонунидан иборат. Бу қонун қуйидагича таърифланиши мумкин: *агар бирор жараёнда энергиянинг бирор тури йўқолиб кетса, албатта эквивалент миқдорда бошқа тури рўйбга чиқади.*

Термодинамиканинг иккинчи қонуни — энтропиянинг ортиб бориш қонуни номи билан машҳур, бу қонун таъбирига кўра *энергиянинг турли кўринишлари иссиқликка тўлиқ равишда ўта олади, лекин иссиқлик тўлиқ равишда батамом ишга ўтолмайди.*

Термодинамиканинг учинчи қонуни абсолют нолга яқин температурада моддалар бўйсунадиган қонундир.

Температура абсолют нолга интилганида модданинг кўпчилик хоссалари температурага боғлиқ бўлмай қолади. III қонунни қуйидагича таърифлаш мумкин:

Моддада бўлган барча иссиқликни батамом тортиб олиб, моддани абсолют нолга қадар совитадиган айланма жараёнга асосланган машина яратиш мумкин эмас.

I-жадвалда термодинамика соҳасида яратилган кашфиётлар йилномаси келтирилган. Бундан кўрамизки, энг аввал 1824 йилда термодинамиканинг иккинчи қонуни С. Карно томонидан, биринчи қонуни 1842 йилда

Роберт Мейер томонидан ва III қонуни 1906 йилда В. Нернст томонидан таърифланган.

1-жадвал

Термодинамика ва термоқимёга оид кашфиётлар йилномаси

- 1824 йил. С. Карнонинг «Оловнинг ҳаракатлантирувчи кучи ҳақида мулоҳазалар» номли мақоласи чиқди. Бу мақолада иссиқлик машинасининг унумдорлиги машинада ишлатилган моддага боғлиқ бўлмаслиги таърифланган.
- 1834 йил. С. Карнонинг кейинги мақолаларида энергия принципи, иссиқликнинг механик энергияга эквивалентлиги таърифланади.
- 1840—1845 йиллар. Жоуль иссиқлик билан механик иш орасида эквивалентлик борлигини тажрибада исбот қилди. Натижалари 1845 йилда эълон қилинган.
- 1842 йил. Роберт Мейер энергиянинг сақланиш принципини (яъни термодинамиканинг I қонунини) таърифлади.
- 1848 йил. Томсон (Лорд Кельвин) С. Карнонинг илмий мақолалари асосида абсолют температура шкаласини таклиф қилди.
- 1850 йил. Клаузиуснинг «Иссиқликнинг ҳаракатлантирувчи кучи ва бундан келиб чиқадиган иссиқлик қонунлари ҳақида» номли мақола нашр этилди. Америкалик машҳур олим В. Гиббс таъбирича Клаузиуснинг бу мақоласи термодинамиканинг фанлар қаторига киришида муҳим босқич бўлган.
- 1851 йил. Карно, Жоуль ва Клаузиуснинг илмий ишлари асосида Томсон термодинамиканинг иккала (биринчи ва иккинчи) қонунини таърифлай олди.
- 1854 йил. Клаузиус энтропия тушунчасини киритди ва термодинамиканинг иккинчи қонунининг таърифини таклиф қилди.
- 1865 йил. Клаузиус «Жаҳон энергияси ўзгармайди. Жаҳоннинг энтропияси максимумга интилади», деган иборани олдинга сурди.

- 1869 йил. Массье характеристик функцияларни киритди; уларни дифференциаллаш натижасида барча термодинамик хоссаларни топиш мумкинлигини кўрсатди.
- 1873 йил. Хорсман кимёвий мувозанатнинг (CaCO_3 ва PCl_5 диссоциланишига онд) катталиқларини ҳисоблай олди.
- 1875 йил. В. Гиббс «Гетероген моддаларнинг мувозанати ҳақида» деган мақола эълон қилди.
- 1882 йил. Гельмгольц Гиббс кашфиётидан беҳабар равишда эркин энергия ҳақида тушунча киритди ва Гиббс-Гельмгольц тенгламаси номли формулани яратди.
- 1886 йил. Дюгем кейинчалик «Гиббс-Дюгем тенгламаси» деб аталган тенгламани фанга киритди.
- 1887 йил. Планк «Ҳолат ўзгариши» деган мавзунини «Қайтар ва қайтмас жараёнлар» номли икки синфга бўлиш кераклигини кўрсатди.
- 1906 йил. В. Нернст ўзининг иссиқлик назариясини эълон қилди.
- 1909 йил. Каратеодори термодинамикага янги аксиоматик асос яратди.

Ундан кейинги йилларда жуда кўп олимлар термодинамиканинг аксиоматикаси ва унинг турли соҳаларда қўлланилиши ҳақида муҳим қонуниятлар яратишга муваффақ бўлдилар.

2- §. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ

Термодинамика заррачалари жуда катта сонлар билан ифодаланадиган системаларга қўлланилади, бу системаларда маълум жараёнларнинг содир бўлиш ёки бўлмаслик имкониятларини аниқлайди.

Кимёвий термодинамика — умумий термодинамика қонун-қоидаларини кимёга татбиқ этилишини текширувчи соҳа бўлиб, кимёвий жараёнда содир бўладиган кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффектлари, бу жараёнларнинг амалга ошиш шартлари, кимёвий мувозанат каби масалаларини текширади.

Энди термодинамиканинг асосий тушунчалари билан танишиб ўтамиз. Улар қуйидагилардир: 1) термодина-

мик система, 2) изолирланган система, 3) берк система, 4) очиқ система, 5) системанинг ички энергияси, 6) изо-термик жараён, 7) изобарик жараён, 8) изохорик жа-раён, 9) адиабатик жараён, 10) энтальпия, 11) экзо-термик ва эндотермик жараёнлар, 12) термодинамик параметрлар, 13) термодинамикадаги ҳолат функция-лари, 14) термокимёвий тенглама, 15) стандарт ҳолат-лардаги термодинамик катталиклар (ΔH_{298}° , ΔG_{298}° , S_{298}°), 16) реакцияларнинг иссиқлик эффектлари, 17) энтро-пия, 18) изобар потенциал, 19) изохор потенциал, 20) характеристик функциялар, 21) кимёвий потенци-аллар.

Кимёвий реакциялар маълум системаларда содир бўлади. Термодинамикада шартли равишда ташқи му-ҳитдан ажралган, деб фараз қилинган ҳақиқий ёки хаёлий жисм, ёки жисмлар мажмуи *система* деб аталади.

Барча системалар *гомоген* (бир жинсли) ва *гетеро-ген* (кўп жинсли) системалар деб аталадиган икки тур-га бўлинади. Гомоген системанинг таркибий қисмлари бир-биридан чегара сиртлар билан ажралмайди; гете-роген системада бундай сиртлар бўлади. Гомоген систе-ма фақат бир фазадан иборат. Гетероген системада фа-залар сони иккитадан кам бўлмайди.

Изолирланган система шундай системаки, унда таш-қи муҳит билан модда алмашиш ёки энергия алмашиш имконияти йўқ.

Берк система шундай системаки, унда ташқи муҳит билан модда алмашинмайди, лекин энергия алмашина олади.

Очиқ система — юқорида айтилган тақиб ҳолатлар-дан озод система бўлиб, унда ташқи муҳит билан мод-да ҳамда энергия алмашиниши мумкин.

Системанинг ҳолати унинг барча физик ва кимёвий хоссаларини характерлайди. Термодинамик системани характерловчи ҳар қандай катталик (босим, ҳажм, кон-центрация ва ҳоказо)лар *системанинг термодинамик ҳо-лат параметрлари* деган термин билан аталади.

Системада содир бўладиган, лоақал унинг биргина термодинамик ҳолат параметри билан муносабатда бўл-ган ҳар қандай ўзгариш *термодинамик жараён* деб ата-лади.

Жараённи характерлай оладиган ҳар қандай термо-динамика катталик *жараённинг термодинамик парамет-ри* деб юритилади.

Жисмнинг ҳолат параметри x нинг жараёнда ўзгарган қиймати x билан, чексиз кичик ўзгариши эса dx (ёки δx) билан белгиланади.

Термодинамик ҳолат параметрлари ҳолат функциялари жумласига киради, уларнинг ўзгариши фақат системанинг дастлабки ва охириги ҳолатлари гагина боғлиқ, лекин қандай усулда дастлабки ҳолатдан охириги ҳолатга ўтилганига боғлиқ эмас (системанинг ички энергияси U — системадаги молекулаларнинг айланма ва илгариланма ҳаракат энергияси, электрон ва атомларнинг тебранма ҳаракати, системанинг хусусий энергиясининг йиғиндиси бўлиб, унга фақат бутун жисмнинг ҳаракатига ва ҳолатига боғлиқ бўлган кинетик ва потенциал энергиялари кирмайди). Бирор системанинг ички энергияси абсолют миқдорини аниқлаш мумкин эмас, фақат ўзгаришини аниқлаш мумкин. Масалан, система ички энергиясининг ўзгариши I ҳолатдан II ҳолатга ўтилганида қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Агар жараён вақтида ички энергия қиймати ошса, бунда ΔU мусбат ишора билан олинади.

Ўзгармас температурада содир бўладиган жараён *изотермик жараён* деб, ўзгармас босимда содир бўладиган жараён эса *изобарик жараён* деб аталади. Реакциянинг $v = \text{const}$ даги иссиқлик эффекти ΔU га тенг. Ўзгармас ҳажмда содир бўладиган жараён *изохорик жараён* дейилади. Жараён вақтида система изолирланган бўлиб, ташқи муҳитга иссиқлик бермаса ва иссиқлик қабул қилмаса, бу шароитда системанинг ички энергияси ҳисобига содир бўладиган жараён *адиабатик жараён* деб аталади.

Термодинамик жараён *қайтар* ва *қайтмас* бўлиши мумкин. Қайтар жараёнда иштирок этган система ўзининг дастлабки ҳолатига қайтганида атроф-муҳит ўзгаришсиз ўзининг «эски» ҳолида қолади. Акс ҳолда жараён — қайтмас ҳисобланади.

Термодинамик жараён мобайнида система қатор мувозанат ҳолатларни босиб ўтса, бундай жараён *мувозанат жараён* деб аталади.

Энергия системанинг бир қисмидан бошқа қисмига *иссиқлик* ёки *иш* ҳолатида ўтиши мумкин. Иш билан иссиқлик орасидаги эквивалент нисбатнинг доимий қий-

мати Жоулнинг 1840—1845 йилларда бажарган классик тажрибалари асосида аниқланган. Иссиқлик ва иш—энергиянинг узатилиш усулларидан иборат.

Жараён мобайнида иссиқлик ажралиб чиқса, бундай жараён *экзотермик жараён* деб аталади ($Q > 0$), агар жараён вақтида иссиқлик ютилса, у *эндотермик жараён* дейилади ($Q < 0$).

Система томонидан ютилган иссиқлик Q мусбат иш орали ҳисобланади; системадан ажралиб чиққан иссиқлик—манфий иш орага эга. Агар система ташқи муҳитга энергия берса (ва шунда ўзининг параметрларини ўзгартирса), у ҳолда система иш бажарган бўлади. Агар бу жараён тескари тарзда борса, система учун иш бажарилади. Система томонидан ютилган иссиқлик—мусбат белги билан ифодаланади. Агар система ташқи муҳит учун иш бажарса—бу иш мусбат иш ҳисобланади. Агар ташқи кучлар система учун иш бажарса, бу иш манфий иш ҳисобланади. Системанинг ҳолати физикавий параметрлар билан ифодаланади. Масалан, идеал газнинг ҳолати ушнинг босими, ҳажми ва температураси билан характерланади. Бу катталиклар системанинг термодинамик параметрлари жумласига киради.

Системанинг параметрлари ўзгарганида *жараёнлар* юзага чиқади.

Термодинамик системада тўрт хил жараён содир бўлиши мумкин.

1) *Адиабатик жараён*—у изолирланган системада системанинг шахсий энергияси ҳисобига содир бўлади. ($\Delta Q = 0$, ёки $\Delta A = -\Delta U$) унда бажариладиган ишнинг миқдори:

$$\Delta A = C_v(T_1 - T_2) \text{ ёки } dA = -C_v dT$$

шаклида ифодаланади. C_v —системанинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик сиғими.

2) *Изотермик жараён*—ўзгармас температурада содир бўлади ($T = \text{const}$). Бу жараёнда системага берилган иссиқликнинг ҳаммаси иш бажариш учун сарфланади; бу жараён $\Delta Q = \Delta A$ тенглама билан ифодаланади.

3) *Изохорик жараён* ўзгармас ҳажмда содир бўлади:

$$v = \text{const}; \Delta v = 0; \Delta A = 0; \Delta Q = \Delta u$$

ёки

$$Q_v = u_2 - u_1.$$

Демак, бу жараёнда жисмга берилган иссиқлик миқдори системанинг ички энергиясини оширишга кетади.

4) *Изобарик жараён.* Бунда иссиқлик

$$(Q)_p = u_2 - u_1 + P \int_{v_1}^{v_2} dv = u_2 - u_1 + P(v_2 - v_1)$$

тенглама билан ифодаланади.

Бу тенглама қуйидаги кўринишда ҳам ёзилиши мумкин.

$$(Q)_p = (u_2 + Pv_2) - (u_1 + Pv_1)$$

Демак, изобарик жараёнларда иссиқлик энтальпия номили функция $U + Pv$ нинг ўзгариши билан ўлчанади: $Q_p = H_2 - H_1$. Демак, $p = \text{const}$ бўлганида системада энтальпиянинг ўзгариши системага берилган иссиқликка тенг

$$\Delta H = Q_p.$$

5) *Айланма жараён ёки цикл.* Фараз қилайлик, жисм u_1 ҳолатдан йўл u_1 ва u_2 орқали u_2 ҳолатга ўтган бўлсин (1-расм), сўнгра u_2 ва u_1 йўл бўйлаб u_1 ҳолатга ўтсин. Шу тариқа жисм айланма жараён ёхуд цикл яратган бўлсин. Бу жараёнда жисм ички энергиясининг ўзгариши нолга тенг бўлади. У ҳолда

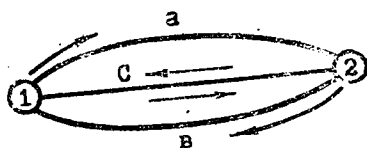
$$Q = du + Pdv \text{ ва } Q = u_2 - u_1 + \int_{v_1}^{v_2} Pdv$$

тенгламалар

$$u_2 - u_1 = 0 \text{ ва } Q = \int_{v_1}^{v_2} Pdv$$

га айланади. Бинобарин, айланма жараёнда жисмга берилган барча иссиқлик миқдори система иш бажариши учун сарфланиши керак, лекин бунга термодинамиканинг II қонуни чек қўяди.

Система бир ҳолатдан бошқа ҳолатга ўтганида системадаги ички энергиянинг ортиши жараён йў-



1-расм. Айланма жараён.

лига боғлиқ бўлмай, фақат системанинг дастлабки ва охириги ҳолатларига боғлиқ бўлади. Циклик жараёнда бажарилган иш ва ютилган иссиқлик мусбат ишорага эга бўлиб, система бажарган иш ҳам мусбат ишорали, деб ҳисобланади. У ҳолда циклик жараёнда бажарилган иш ва ютилган иссиқлик орасидаги эквивалентлик қуйидаги ифодага эга бўлади:

$$\oint \delta A = j \oint \delta Q \quad (1.1)$$

(бу ерда, j — иссиқликнинг механик эквиваленти); δA иш; δQ — иссиқлик; \oint — айланма ҳаракат белгили интеграл.

Циклик бўлмаган жараён учун (1.1) тенглама қўлланилмайди, чунки система дастлабки ҳолатига қайтмайди; у ҳолда (1.1) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\int_1^2 \delta A \neq \int_1^2 \delta Q \text{ ёки } \delta Q - \delta A \neq 0$$

Агар $\delta Q - \delta A$ ни du билан ишораласак:

$$du = \delta Q - \delta A \quad (1.2)$$

тенгламага эга бўламиз; уни маълум чегарадаги жараён учун қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\int_1^2 du = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A \quad (1.3)$$

айланма (циклик) жараён учун (1.1) тенглама қуйидаги тусни олади:

$$\oint du = \oint \delta Q - \oint \delta A = 0 \quad (1.4)$$

(1.3) тенгламани қуйидагича кўчириб ёзиш мумкин:

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A \quad (1.5)$$

du — система ҳолат функциясининг тўлиқ дифференциалига тенг бўлиб, система дастлабки ҳолатга қайтганда бу функция ҳам ўзининг дастлабки қийматига эга бўлади.

Юқоридаги натижага яна бир марта таъриф берайлик: циклик жараён натижасида системадаги энергиянинг барчаси (1-расм) ўзининг дастлабки қийматига эга бўлади; яъни айни ҳолатда турган системанинг ички энергияси фақат биргина аниқ қийматга эга, система

айни ҳолатга келгунча қандай жараёнларни босиб ўтганига боғлиқ эмас ёки системанинг ички энергияси система ҳолатининг биргина қийматига эга бўлган узлуксиз ва маълум катталиқдаги ҳолат функциядир. Системада ички энергиянинг ўзгариши (1.2) циклик жараёнлар учун ёзилган (1.3) тенгламалар асосида аниқланади:

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A \quad (1.2) \text{ айланма жараён учун}$$

$$\oint du = \oint \delta Q - \oint \delta A = 0 \quad (1.3)$$

Системанинг ички энергияси система ҳолатининг функцияси бўлганлиги учун параметрлар чексиз кичик ўзгарганида системадаги ички энергия қийматининг ортиши — ҳолат функциянинг тўлиқ дифференциалига тенгдир. (1.2) тенгламадаги интегрални бориш-келиш йўлларни ифодаловчи икки интегралга ажратиш мумкин:

$$\int_1^2 du^{(a)} + \int_1^2 du^{(b)} = 0 \quad (1.6)$$

ёки

$$\int_1^2 du^{(a)} = - \int_1^2 du^{(b)} \quad (1.7)$$

(бунда, a — биринчи йўл, b — иккинчи йўл).

(1.2) тенгламадан термодинамиканинг биринчи қонуни учун яна битта таъриф келтириб чиқариш мумкин: изолирланган системада δQ ва $\delta A = 0$ бинобарин, изолирланган системада содир бўладиган ҳар қандай жараёнларда:

$$du = 0 \text{ ва } u = \text{const} \text{ дир} \quad (1.8)$$

демак, изолирланган системанинг ички энергияси ўзгармас қийматга эга.

$$Q = A + \Delta u \text{ ёки } \delta Q = \delta A + du$$

ифодалар термодинамиканинг биринчи қонунининг математик ифодасидир.

Биринчи қонунни ифодаловчи тенгламалар турли жараёнларда фақат система энергиясининг ўзгаришини ҳисоблаш учун имкон беради; шу сабабдан термодинамиканинг биринчи қонунидан фойдаланиб системанинг тўлиқ ички энергиясини аниқлаш мумкин эмас.

Жараённинг иссиқлиги ва иши ички энергия учун (1.3) ва (1.7) тенгламаларда ифодаланган ҳолат функция хоссаларига эга эмас. Системани 1-ҳолатдан 2-ҳолатга ўтказадиган жараённинг иссиқлиги ва унинг иши жараён йўлига боғлиқ; шунга кўра δQ ва δA катталарни «элементар иссиқлик» ва «элементар иш» деб юритилади (бинобарин δQ — иссиқликнинг энг кичик қиймати бўлиб, δA — ишнинг энг кичик қийматидир). Улар тўлиқ дифференциал эмас.

Иш— энергиянинг иш бажараётган системадан иши бажариладиган системага ўтиш шаклидир; бу вақтда иш бажараётган системанинг ички энергияси камаяди, лекин иш бажарилаётган системанинг ички энергияси ортади ва унинг ортиши бажарилган иш қийматига тенгдир. Иш Жоуль ёхуд кЖ ёки калория электрон — вольт (эВ), см^{-1} билан ифодаланади: (1 ккал=4,184кЖ, 1эВ=96,5 кЖ·моль⁻¹; 1 кЖ(моль)=83,54 см^{-1}).

Универсал газ константа

$$R=8,3143 \text{ Ж / (моль} \cdot \text{К)}$$

3-§. ИДЕАЛ ГАЗНИНГ КЕНГАЙИШ ИШИ. ҚАЙТАР ВА ҚАЙТМАС ЖАРАЁНЛАР

Иш тушунчаси кимёвий термодинамикада катта аҳамиятга эга, чунки кимёвий жараёнлар кўпинча системанинг ҳажми ўзгариши билан содир бўлади.

Фараз қилайлик, цилиндрсимон идишда турган газнинг босими идишни бекитган поршень устидаги «тошлар» қийматига тенг бўлсин. Ҳақиқий машиналарда поршень ҳаракат қилганда цилиндр девори билан поршень орасида ишқаланиш содир бўлганлиги сабабли албатта иссиқлик ҳосил бўлади. Лекин биз поршеннинг ҳаракатини ишқаланиш ҳосил қилмайдиган система, деб фараз қиламиз. Бундай шароитдаги поршень устида турган бир тошини олсак, газ кенгайиб газ босими таъсирида поршень l га тенг масофа қадар ҳаракат қилади, бу вақтда δ система поршень учун δA га тенг иш бажаради.

Механикада иш катталиги қуйидагича аниқланади. Агар материал F куч таъсиридан l масофани босиб ўтса, бажарилган энг кичик (элементлар) иш $\delta A = F \cdot dl$ (1.9) га, айна ҳолда куч эса $F = P \cdot D$ (1.10) га тенг бўлади.

бу ерда, P — газ босими, яъни поршеннинг 1 см^2 га таъсир кўрсатаётган куч; D эса — поршеннинг сирти.

Демак, $\delta A = pDdl$, лекин, $D \cdot dl = dv$

(бу ерда dv — газ ҳажмининг ўзгариши), шунинг учун:

$$\delta A = p \cdot dv \quad (1.11)$$

Албатта, бу мулоҳаза ташқи босим газ босимидан жуда ҳам оз фарқ қилганида (чунки бу шароитда газ босимини доимий қиймат деб қабул қилиш мумкин) ва dv — чексиз кичик бўлганида ўз кучини сақлаб қолади; унда

$$dA = p \cdot dv \quad (1.12)$$

Бу боғланиш умумий характерга эга. Ишнинг қиймати A ни топиш учун (1.12) тенгламани интеграллаш керак.

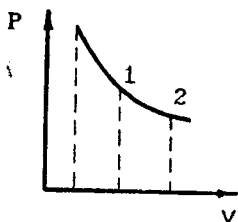
$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dv = p(V_2 - V_1) \quad (1.13)$$

лекин интеграллаш учун P ва v орасидаги боғланиш $p=f(v)$ ни билиш зарур.

Бунда биз идеал газнинг ҳолат тенгламасидан фойдаланамиз. (Идеал газ деганда молекулалари геометрик нуқталардан иборат ва улар орасида механик тўқнашувдан бошқа ҳеч қандай ўзаро таъсир бўлмаган газни тушуниш керак).

Идеал газнинг ҳолат тенгламаси $Pv = nRT$ (1.14) кўринишига эга. Бу тенгламадан кўришиб турибдики, температура доимий бўлганда $Pv = \text{const}$ дир. Бу ҳолда P ҳамда V орасидаги боғланиш гиперболо кўринишига эга бўлади (2-расм).

Агар цилиндр поршенидан тошларни аста-секин олиб



2-расм. Температура доимий бўлганда P ва V орасидаги боғланиш.



3-расм. Газларнинг изотермик кенгайиши.

борилса, у ҳолда газ 1- ҳолатдан 2- ҳолатга ўтади. 1- ҳолат P_1 , V_1 ва T_1 билан, 2- ҳолат P_2 , V_2 ва T_2 лар билан ишораланади.

Графикда $\delta A = p\delta V$ катталиги (3- расмдаги) катакчалар чизилган сиртга тенгдир. У ҳолда A ни топиш учун катакчалар йиғиндиси ҳисобланади:

$$A = \Sigma p \cdot \delta \cdot V$$

DV га ўтилганида йиғиндини ҳисоблаш ўрнига интеграллашдан фойдаланамиз. A нинг катталиги 1—2 эгри чизиқ тагидаги сирт қийматига тенг деб қабул қилинади. Агар жараён ўзгармас температурада содир бўлса, A учун қуйидаги ифодага эга бўламиз:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.14)$$

Системани 2- ҳолатдан 1- ҳолатга қайтариш учун газни сиқиш керак бўлади. Поршенга маълум катталиқдаги тошлар қўйиб бу жараённи амалга оширамиз. У ҳолда бажарилган иш — синиқ чизиқ устидаги сиртга тенг бўлади.

Графикдан кўриниб турибдики, поршень устидаги чексиз кичик тошларни олиш билан амалга оширилган газнинг кенгайиш иши ва поршенга маълум катталиқдаги майда тошлар қўйиш натижасида ҳосил қилинган газнинг сиқилиш иши бир-бирига тенг эмас. Ундан ташқари, 3- расмдаги пунктир чизиқлар кўрсатадики, биз поршень устига турли оғирликдаги тошлар қўйганимизда бошқа-бошқа катталиқдаги сиқилиш ишини бажарамиз.

Жараён 1—2- эгри чизиқ (2- расм) бўйлаб амалга оширилганида система кенгайиш иши бажарилган йўлнинг худди ўзидан ўтади (яъни кенгайиш иши бажарилган йўлни босиб ўтади). Агар шу ишни чексиз секин олиб борилса, ташқи муҳитда ҳеч қандай ўзгариш содир бўлмайди. Шу каби жараён қайтар жараён деб аталади.

«Қайтар жараён» тушунчаси термодинамикадаги асосий тушунчалардан бири ҳисобланади, чунки юқорида кўриб чиқилган йўл билан фақат қайтар жараён-да бажарилган ишни ҳисоблаш мумкин.

Биз юқорида изотермик шароитда қайтар тарзда ўтказилган жараён вақтида газнинг кенгайиш ишининг

катталигини аниқладик. Лекин газ бошқа шароитларда ҳам кенгайиши мумкин. Газнинг бўшлиққа кенгайиши қайтмас кенгайишнинг энг охириги чегараси деб қаралади. Поршень остидаги газ кенгайганида бажарилган иш поршеннинг силжишидан (поршень газни босиб турган кучни энгишдан) иборат. Газ бўшлиқ томон кенгайганида эса газни ҳеч қандай куч босиб турмайди ва ҳеч қандай нарса кенгайишга қаршилиқ кўрсатмайди; бинобарин, бу вақтда ҳеч қандай иш бажарилмайди. Бинобарин, газ бўшлиқ томон кенгайганида термодинамиканинг биринчи қонунига мувофиқ $\Delta u = Q - A = Q$, яъни бу жараёнда иссиқлик чиқиши ёки унинг ютилиши (шунга боғлиқ равишда температуранинг ўзгариши) газнинг ички энергияси қандай ўзгаришини ифодалашга имкон беради.

Жоуль газни бир идишдан ҳавоси аввал тортиб олинган иккинчи идишга ўтказди. Бу жараёнда газ иш бажармаслиги керак. Тажриба вақтида иккала идишни ваннадаги сувга ботириб қўйди. Тажрибалар натижасида ваннадаги сувнинг температураси ўзгармади. Шунга асосланиб у қуйидаги хулосага келди:

$$\left(\frac{du}{dV}\right)_T = 0 \quad (1.15)$$

Бу ифоданинг мазмуни қуйидагича: ўзгармас температурада идеал газнинг ички энергияси унинг ҳажмига боғлиқ эмас. Жоуль (ва Гей-Люссак томонидан бошқачароқ шароитда) қўлга киритган бу хулоса фақат идеал газ учун ўз кучини сақлайди. Реал газлар бўшлиқ томон кенгайганида газ заррачаларининг ўзаро таъсир этиш кучларини энгишига тўғри келади: бу вақтда газ ҳажми V нинг функцияси бўлиб қолади; бинобарин, ҳажми ўзгариши билан ўзгаради.

4-§. ТЕРМОКИМЕ

Кимёвий жараёнларда ички энергия ўзгаришини ўрганиш кимё фанининг назарий асосларини ривожлантиришда катта аҳамиятга эга, чунки бу масала молекуладаги айрим боғланишлар пишиқлигини миқдорий жиҳатдан характерлаш ҳамда молекулаларнинг реакцияон хусусиятини аниқлашнинг асосий йўлларида биридир. Реакцияда ички энергиянинг ўзгариши кимёвий реакцияларнинг термодинамик ҳисоблашларини бажаришда (мувозанат константасини, реакция маҳсулотларининг

унумини топишда) зарур бўлган дастлабки катталиклар жумласига киради; реакциянинг мувозанат константаси ва реакция маҳсулотларининг унуми эса кимёвий тадқиқотлар ва кимё-технология амалиётида ниҳоятда катта аҳамиятга эгадир.

Кимёвий жараёнларда моддаларнинг ички энергиялари ўзгариши иссиқлик ютилиши (ёки унинг ажралиб чиқиши) ва иш бажарилиши тарзида содир бўлади. Лекин бажарилган иш катта қийматга эга эмас; уни эътиборга олмаслик мумкин. Реакция иссиқлиги катта қийматга эга бўлади, уни кўпчилик ҳолларда ўлчаш мумкин. Кимёвий реакцияларнинг иссиқликларини ўрганувчи соҳа — термохимё деб аталади.

Умуман олганда, реакция иссиқлиги модда ҳолатининг ўзгариш функцияси эмас; чунки унинг қиймати жараён йўлига боғлиқ. Лекин иккита оддий ҳолда реакциянинг (жараённинг) иссиқлиги жараён йўлига боғлиқ эмас:

1) агар реакция ўзгармас ҳажмда содир бўлиб, бу вақтда электрик иш ёки ишнинг бошқа турлари намоён бўлмаса ($A=0$ бўлса), ўзгармас ҳароратда реакция иссиқлиги қуйидаги қийматга тенг бўлади:

$$Q_V = u_2 - u_1 = \Delta u \quad (1.16)$$

2) агар реакция ўзгармас босимда борса-ю, фақат оддий кенгайиш иши содир бўлса, у ҳолда, (1.13) тенгламага мувофиқ:

$$A = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1) \text{ ва } \delta A = du + p dV \text{ ва}$$

$$Q = (u_2 - pV_2) - (u_1 - pV_1) = A_2 - A_1$$

Бинобарин, $T = \text{const}$ бўлганида реакция иссиқлик эффекти

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.17)$$

бўлади.

Шундай қилиб, юқорида айтиб ўтилган икки ҳолда жараён иссиқлиги ҳолат функциялар ўзгаришига тенг ва жараённинг йўлига боғлиқ эмас, фақат системанинг дастлабки ва охириги ҳолатларига боғлиқ бўлади.

Термохимиянинг асосий қонуни

Лауазье — Лаплас қонуни. Маълум бир модданинг оддий моддаларга ажралиш иссиқлиги қиймат жиҳатидан ўша модданинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқликларига тенг бўлиб, ишора жиҳатидан қарама-қаршидир.

Масалан, 2 г газсимон водород 160 г суюқ бром билан биригиб, 2 моль НВг ҳосил қилганида 70, 71 кЖ иссиқлик чиқади; 2 моль НВг ни газсимон водород ва суюқ бромга ажратиш учун 70,71 кЖ иссиқлик сарф қилиш керак.

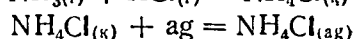
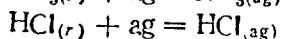
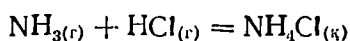
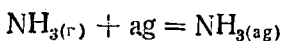
Гесс қонуни (бу қонун реакциялар иссиқликлари йиндисиининг доимийлик қонуни деб ҳам аталади) — термохимиянинг асосий қонуни бўлиб, у 1836 йилда таърифланган:

Агар айни моддалардан турли йўллар билан охириги маҳсулотлар олиш мумкин бўлса, бу йўлларда қандай оралиқ реакциялар бўлишидан қатъи назар жараёнларнинг умумий иссиқлик эффекти барча йўлларда бир хил бўлади. Бошқача айтганда, кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти фақат дастлабки моддалар ва охириги маҳсулотларнинг кўриниш ва ҳолатига боғлиқ, лекин реакция олиб борилган йўлга боғлиқ эмас.

Масалан: аммоний хлориднинг сувдаги эритмасини газсимон аммиак, водород хлорид ва суюқ ҳолатдаги сувдан қуйидаги икки йўл билан ҳосил қилиш мумкин:

I

II

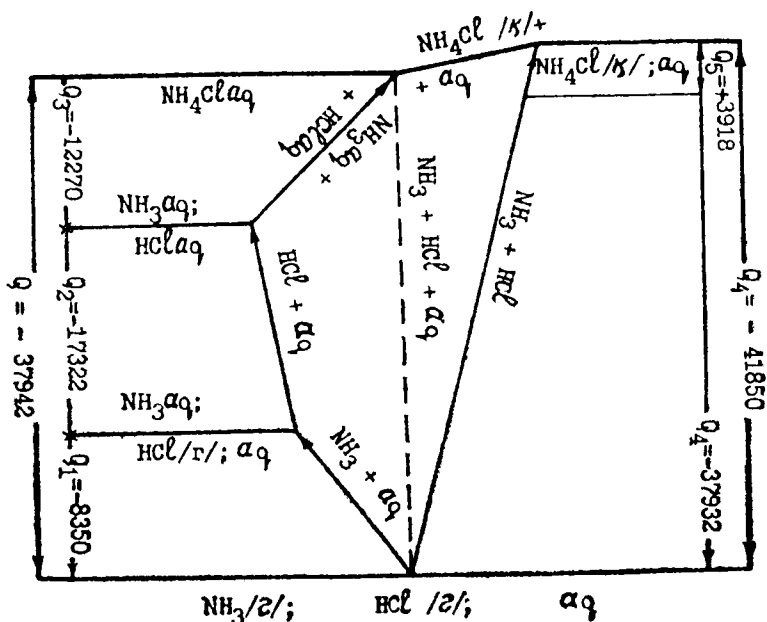


4- расмдан кўрамизки, I йўл билан содир бўлган жараён иссиқлиги—158,75 кЖ га, II йўл билан олиб борилган жараён иссиқлиги —158,71 кЖ га тенг; амалда буларни бир-бирига тенг дейиш мумкин.

Шундай қилиб,

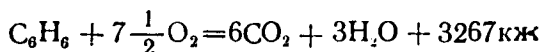
$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5$$

Реакциянинг иссиқлик эффектини реакция тенгласига ёзишда икки метод мавжуд: 1) термодинамик метод, 2) термохимиявий метод.



4-расм. Аммоний хлориднинг ҳосил бўлиш иссиқлигининг босиб ўтилган йўлга боғлиқ эмаслиги.

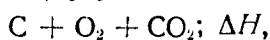
Масалан, $\text{C}_6\text{H}_6 + 7\frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\Delta H^\circ = -3267\text{кж}$ шаклида ёзилади. Бу хилдаги ёзув системаси—термодинамик ёзув методи деб аталади. ΔH° даги 0 ишора эса—дастлабки моддаларнинг стандарт ҳолатда эканлигини кўрсатади. Агар шу реакцияда иссиқлик эффекти



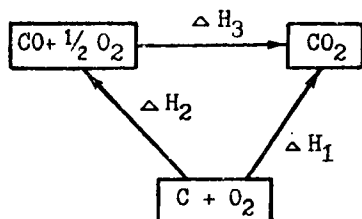
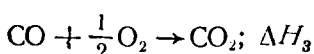
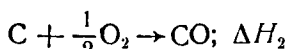
шаклида ёзилса, термохимёвий ёзув ҳисобланади.

Агар $\Delta H > 0$ бўлса, эндотермик реакцияга, $\Delta H < 0$ бўлса экзотермик реакцияга эга бўламиз: $Q_p = +\Delta H$ (эндотермик) ва $Q_p = -\Delta H$ (экзотермик). Мисол тариқасида CO_2 нинг ҳосил бўлиш реакцияларини қараб чиқамиз (5-расм). CO_2 ҳосил қилиш учун кўмирни ёндиришдан фойдаланиш мумкин (бу биринчи усул бўлсин); CO_2 нинг ҳосил бўлишини икки босқичда амалга ошириш ҳам мумкин: биринчи босқичда CO ҳосил қилинади, иккинчи босқичда CO кислородда ёндирилиб $\rightarrow \text{CO}_2$ га ўтказилади:

1) усул



2) усул



5- расм. Гесс қонунининг схемаси.

Гесс қонунни бу уч жараён иссиқлик эффектларининг орасида $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ шаклида ёзиладиган боғланиш борлигини кўрсатади.

Агар реакцияда қаттиқ ва суюқ моддалар иштирок этса, Δv жуда кичик бўлганлиги учун $Q_p + Q_v$ дейиш мумкин. Агар кимёвий реакцияда газсимон моддалар ҳосил бўлса, у ҳолда, системанинг ҳажми ўзгармас босим ва ўзгармас температура шароитида анча фарқ қилиши мумкин. Ҳажмнинг ўзгаришини идеал газнинг ҳолат тенгламасидан аниқлаш мумкин:

$\Delta v = \Delta n \frac{RT}{p}$, бу ерда Δn реакцияда иштирок этган моддаларнинг стехиометрик тенгламага мувофиқ моль сонлари ўзгариши. Агар идеаль газ учун $(\partial u / \partial V)_T = 0$ эканлигини эътиборга олсак, Q_p билан Q_v орасида қуйидаги тенглама борлигини аниқлаймиз:

$$Q_p = Q_v + p\Delta v = Q_v + \Delta n RT \quad (1.18)$$

Гесс қонунининг муҳим аҳамияти шундаки, иссиқлик эффекти номаълум реакцияни тажрибада ўрганмасдан туриб, бошқа термохимёвий жиҳатдан ўрганилган реакцияларнинг термохимёвий тенгламаларидан ва иссиқликларидан фойдаланиб ўша реакциянинг иссиқлигини ҳисоблашга имкон беради. Бундай ҳисобларни бажаришда реакциянинг иссиқлиги дастлабки моддаларнинг ёниш иссиқликлари йиғиндисидан реакция маҳсулотларининг ёниш иссиқликлари йиғиндисини айириб ташланган қийматига тенг эканлигини унутмаслик керак.

5- §. ТЕРМОКИМЕНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ

Бундан кейин биз фақат ўзгармас ҳажм ва ўзгармас босим шароитида амалга ошириладиган реакция-

лар учунгина «иссиқлик эффекти» тушунчасини ишлата-
миз.

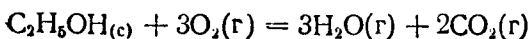
Термокимёда ёзиладиган кимёвий символлар моль—
(молекула) ёки моль (атом)ларни ифодалайди; агар
реакциядан иссиқлик ажралиб чиқса, у иссиқлик эф-
фекти мусбат ишорага эга бўлади. Уни термодинамика-
да минус ишора билан олинади ва ΔH°_{298} шаклида тенг-
ламанинг ўнг томонига ёзиб СИ бирликларда киложо-
уллар билан ифодаланади. Турли реакцияларнинг ис-
сиқлик эффектларини бир-бири билан таққослаб кўриш
учун стандарт иссиқлик эффекти (энталь-
пиялар) тушунчаси киритилган. Стандарт энтальпия
деганда айни реакциянинг 101,3 кПа босим ва 298 К
температурага мувофиқ келадиган энтальпиясини тушун-
моқ керак.

Оддий модда қандай ҳолатда энг бар-
қарор бўлса, унинг ана шу ҳолати стан-
дарт ҳолат деб қабул қилинади; унинг шу ҳолати-
га мувофиқ келадиган энтальпияси стандарт энг
барқарор деб олинади; бу қиймат оддий модда учун
нолга тенг (масалан, углерод учун стандарт ҳолат си-
фатида графит ҳолати, олтингугурт учун ромбик ол-
тингугурт ҳолати қабул қилинган, чунки 25°C да гра-
фит ва ромбик олтингугурт шу оддий моддалар учун
энг барқарор ҳолатлардир).

Стандарт иссиқлик эффекти жадвалидан фойдала-
ниб ҳар қандай реакциянинг стандарт шароитдаги ис-
сиқлигини ҳисоблаб топиш мумкин. Бунинг учун реак-
ция маҳсулотларининг ҳосил бўлиш ис-
сиқликлари йиғиндисидан дастлабки
моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлик-
лари йиғиндисини айриб ташлаш ке-
рак.

$$\Delta H_{\text{реакция}} = \sum_{\text{маҳсулотлар}} \Delta H^{\circ}_{(х.б)} - \sum_{\text{дастлабки м.да}} \Delta H^{\circ}_{(х.б)}$$

Масалан:



$$\Delta H^{\circ}_{293} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(с) = -277,6 \text{ кж/моль}$$

$$\Delta H^{\circ}_{293} (\text{CO}_2(г)) = -393,6 \text{ кж/моль}$$

$$\Delta H^{\circ}_{293} \text{O}_2(г) = 0 \quad \Delta H^{\circ}_{293} (\text{H}_2\text{O}(г)) = -241,84 \text{ кж/моль}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реакция}} = \{3 \cdot (-241,84) + 2 \cdot (-393,6) - (-277,6)\} =$$

$$-235,12 \text{ кж,}$$

бу ерда с — суюқ, г — газ ҳолатни кўрсатади.

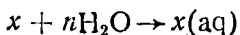
Ҳозирги кунда уч минг хил модданинг ҳосил бўлиш иссиқликлари аниқланган.

Бирор бирикманинг 1 моль миқдори кислород иштирокида ўша бирикма таркибидаги элементларнинг юқори оксидларига ёки шу оксидларнинг бирикмаларига қадар тўлиқ оксидланиш реакциясининг иссиқлик эффекти шу модданинг ёниш иссиқлиги деб аталади. Органик модда ёнганида углерод — карбонат ангидридга, водород — сув буғига (ёки суюқ ҳолатдаги сувга), азотли бирикмалар эркин азотга N_2 ва бошқа элементлар ўзларига мувофиқ бирикмаларга ўтиши шарт. Агар реакцияда иштирок этувчи барча моддаларнинг ёниш иссиқлиги маълум бўлса, бу қийматлар асосида реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаб чиқариш мумкин. Гесс қонуни асосида айтиш мумкинки, реакциянинг иссиқлик эффекти (Q) ўша модда таркибидаги элементларнинг ёниш иссиқликлари йиғиндиси билан маҳсулотларнинг ёниш иссиқликлари орасидаги айирмага тенгдир:

$$Q = \sum_{\text{дастлабки моддалар}} Q - \sum_{\text{маҳсулотлар}} Q$$

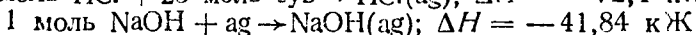
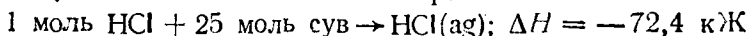
6-§. ЭРИШ ИССИҚЛИГИ

Эриш иссиқлиги бир модданинг бошқа моддада эриганида кузатиладиган энтальпия ўзгаришидан иборат. Қўпинча эритувчи сифатида сув ишлатилади. Эриш ҳодисасини схематик равишда қуйидагича ёзиш мумкин:



Бу ерда, n — жараёнда иштирок этган сувнинг моль сонлари. (ақ — лотинча сув демакдир).

Таърифи: 1 моль модда жуда кўп миқдордаги (300—400 моль гача) эритувчида эриган вақтда чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори айтиш модданинг эриш иссиқлиги деб аталади. Мисоллар:



Қаттиқ модда сувда эриганида унинг кристалл панжалари емирилади. Бу жараён энергия ютиш билан содир бўлади. Айнан шу вақтда эриган модда парчалари (ионлари) эритувчи молекулалари билан бири-

кади (эритувчи сифатида сув олинган бўлса, гидратланиш, умуман сольватланиш юз беради). Бу жараёнда энергия ажралиб чиқади. Шунинг учун кристалл модданинг эриш иссиқлигини икки жараён энергиялари йиғиндисидан иборат, деб қараш мумкин:

$$\Delta H_{\text{эриш}} = -U_0 + \Delta H_{\text{гидратланиш}}$$

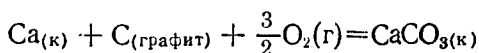
бу ерда U_0 — кристалл панжаранинг емирилиш энергияси.

Гидратланиш назарияси Д. И. Менделеев томонидан яратилган. Унинг ривожланишида С. Арреннус, И. В. Каблуков, В. А. Кистяковский ва бошқа олимлар ўз ҳиссаларини қўшганлар. Эриш иссиқлиги тажрибада компонентларни калориметрда бевосита аралаштириш йўли билан аниқланади.

Тоза моддаларнинг бир-бири билан аралашшидан ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик миқдори интеграл эриш иссиқлиги деб аталади. Бир моль модда маълум (n_1 моль эритувчига n_2 моль эриган модда мувофиқ келадиган) жуда катта миқдордаги эритмада эритилса, эриш вақтида кузатиладиган эриш иссиқлиги айни модданинг дифференциал ёки парциал эриш иссиқлиги деб аталади.

Кимёвий бирикмаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари

Кимёвий бирикманинг бир моли — айни шароитда энг барқарор ҳолатдаги оддий моддалардан ҳосил бўлганида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори — ўша модданинг ҳосил бўлиш иссиқлиги деб аталади. Масалан, кальций карбонатнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги 1 моль кристалл кальций карбонат, металл ҳолатидаги кальций, графит ҳолатидаги углерод ва газсимон кислороддан ҳосил бўлганида содир бўладиган реакциянинг иссиқлик эффектига тенгдир; бу реакцияни қуйидагича ёзамиз:



(бу ерда, к — кристалл, г — газ).

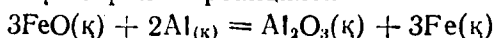
Энг барқарор оддий моддаларнинг (N_2 , H_2 , O_2 ва ҳоказоларнинг) ҳосил бўлиш иссиқлиги нолга тенг, деб қабул қилинган. Кимёвий бирикмаларнинг ҳосил бўлиш

иссиқликлари ($p=1$ атм ва $T=298$ К га тенг бўлган) стандарт шароит учун ҳисобланиб, стандарт энтальпиялар номи билан аталади, уларни ΔH_{298}° символ билан кўрсатилади ва уларнинг қийматлари махсус жадвалларда берилади.

Жадвалда келтирилган энтальпиялардан фойдаланиб ҳар қандай реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаб чиқариш мумкин, чунки Гесс қонунига мувофиқ ҳар қандай реакциянинг иссиқлик эффекти маҳсулотларнинг ҳосил бўлиш йиғиндисидан дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликларини айириб ташлашдан қолган қийматга тенгдир.

$$\Delta H_{\text{реакция}} = \sum_{\text{миқ}-T} (\Delta H)^{\circ} - \sum (\Delta H_{\text{даст. модда}}^{\circ}) \quad (1.19)$$

Мисол тариқасида темир (II)- оксиднинг алюминий таъсиридан қайтарилиш реакцияси:



ни қараб чиқайлик.

2-жадвалдан ΔH_{298}° ларни топамиз:

2-жадвал

Модда	ΔH_{298}°
Al_2O_3	-1670 кЖ
FeO	-268 кЖ
Al	0
Fe	0

Бу маълумотлардан реакция учун ΔH_{298}° ни ҳисоблаймиз:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{реакт.}) = -1670 - 3(-268) = -866 \text{ кЖ}$$

Кўрамизки, бу реакция жуда катта миқдордаги иссиқлик чиқариш билан содир бўлади. Унинг термохимёвий тенгласи:

$3\text{Fe}(к) + 2\text{Al}(к) = \text{Al}_2\text{O}_3(к) + 3\text{Fe}(к) + 866 \text{ кЖ}$ шаклда ёзилади.

Реакция энтальпиясининг температурага боғлиқлиги. Реакцияларнинг энтальпиялари температура ўзгариши билан ўзгаради. Бу қийматларни стандарт температурадан бошқа температураларда топиш учун моль иссиқлик сифимнинг ўзгармас босимдаги қиймати билан ΔH орасидаги боғланиш

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \text{ ёки } \Delta C_p = d \frac{\Delta H}{dT}$$

формуладан фойдаланамиз.

Бунда ΔC_p реакция маҳсулотларининг моль — иссиқлик сифим йиғиндисидан дастлабки моддаларнинг моль — иссиқлик сифимлари орасидаги айирма.

Мисол тариқасида ушбу $\text{CO}(г) + \frac{1}{2} \text{O}_2(г) = \text{CO}_2(г)$ реакцияни қараб чиқайлик. Бунда

$$\frac{d\Delta H}{dT} = C_{p(\text{CO}_2)} - C_{p(\text{CO})} - \frac{1}{2} C_{p(\text{O}_2)} \quad (1.20)$$

Уни умумий ҳолда Кирхгоф тенгламаси деб аталади. Бирор температура T даги ΔH_{298}° ни топиш учун биз жадвалдан фойдаланиб реакция учун ΔH_{298}° ни ҳисоблаш ва иссиқлик сифимнинг температурага боғлиқлик ифодасини ёзишимиз керак,

яъни

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1.21)$$

ҳисоблаймиз.

Моддаларнинг иссиқлик сифимлари $T=298^\circ$ дан юқори температурада қуйидаги формула билан ифодланади:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (1.22)$$

бу формулада a, b, c — ҳар қайси модданинг ўзига хос доимий (ўзгармас) коэффициентлари. Бундан ΔC_p ни топамиз:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (1.23)$$

бу тенгламадаги $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ — коэффициентларнинг реакция учун топилган қийматлари. Буларни ҳисобга олиб ΔH_T° учун қуйидаги ифодани ёзамиз:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \\ + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3). \end{aligned}$$

Агар дастлабки ҳолат стандарт ҳолатдан бошланган бўлса ва C_p температура ўзгариши билан ўзгармаса, у ҳолда Кирхгоф формуласи қуйидагича ёзилади.

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H^\circ + \Delta C_p(T - 298) \quad (1.24)$$

Масала. 500°C да NH₃ нинг ҳосил бўлиш энтальпиясини ҳисоблаб топинг. Масалани ечишда температура ўзгариши билан иссиқлик сифимининг ўзгаришини эътиборга олманг. Масалани ечишда қуйидаги қийматлардан фойдаланинг.

$$C_p(N_2) = 29,13 \frac{\text{жоуль}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}; C_p(H_2) = 28,88 \frac{\text{жоуль}}{(\text{моль} \cdot \text{К})};$$

$$C_p(NH_3) = 35,58 \frac{\text{жоуль}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}; \Delta H_{298}^\circ(NH_3) = 46,19 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}.$$

Ечиш. Реакция тенгламасини ёзамиз: N₂ + 3H₂ = 2NH₃
Бу тенглама асосида 2 моль NH₃ ҳосил бўлишини эътиборга олиб, ΔH₂₉₈^o ви 92,38 $\frac{\text{кЖ}}{2 \text{ моль}}$ тарзида ёзамиз. Азот ва водород учун стандарт энтальпиялар нолга тенг. Реакция учун

$$\Delta C_p = (2 \cdot 35,58 - 3 \cdot 28,88 - 1 \cdot 29,13) = -44,62 \frac{\text{кЖ}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$$

ёки

$$\Delta C_p = -\frac{44,62}{1000} \frac{\text{кЖ}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}; T = 773 \text{ К.}$$

Бу қийматларни Кирхгоф формуласи

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p(T - 298)$$

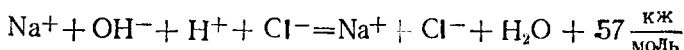
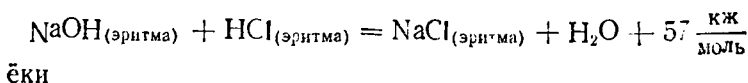
га қўямиз:

$$\Delta H_{773}^\circ(NH_3) = -92,38 - \frac{44,62}{1000}(773 - 298) = -113,58 \frac{\text{кЖ}}{2 \text{ моль}}$$

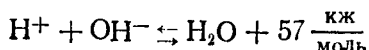
Хулоса: N₂ + 3H₂ = 2NH₃

Реакциянинг 500°C даги энтальпияси унинг 25°C даги энтальпиясидан 21,20 кЖ қадар кичикдир.

Нейтралланиш иссиқлиги. Кислота билан ишқор ўзаро таъсирлашганида иссиқлик ажралиб чиқади. 1 экв кислота 1 экв ишқор билан нейтралланганида ажраллиб чиқадиган иссиқлик миқдори *нейтралланиш иссиқлиги* деб аталади. Кучли кислота ва кучли ишқорларнинг суюлтирилган эртмалари орасидаги реакциянинг нейтралланиш — иссиқлиги ўша моддаларнинг табиатига боғлиқ эмас, чунки ҳар қандай кучли кислота ҳар қандай кучли ишқор билан нейтралланганида водород ионлар билан гидроксид ионлар реакцияга киришиб сув молекулаларини ҳосил қилади, бу жараёнда ишқорнинг катиони ва кислотанинг аниони ўзгаришсиз қолади. Масалан:



қисқартирилганидан кейин:



Агар реакцияда кучсиз асос ва кучсиз кислота иштирок этса, нейтралланиш иссиқлиги $[\Delta H_{298}^{\circ}]$ нинг қиймати $\left[57 \frac{\text{кЖ}}{\text{МОЛЬ}}\right]$ дан кичик бўлади, чунки кучсиз кислота ва асосни диссоцилаш учун энергия сарфланади. Масалан, кучсиз кислота HClO нинг кучли асос NaOH билан нейтралланиш иссиқлиги

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 41,61 \frac{\text{кЖ}}{\text{МОЛЬ}}$$

дир.

Термодинамикани ўрганишдан мақсад. Қелажақда кимё фанидан ўқитувчи бўлиши керак бўлган талаба термодинамиканинг қуйидаги асосий тушунчаларини:

1) термохимёвий тенгламалар ва жадваллар асосида бирор бирикманинг ҳосил бўлиш энтальпиясини;

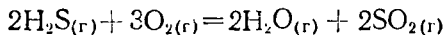
2) термохимёвий тенгламалар ва жадваллар асосида реакцияларнинг энтальпияларини;

3) термохимёвий тенглама ва жадваллар асосида реакцияда энтропия ўзгариши ΔS ни;

4) термохимёвий тенгламалар асосида реакциянинг изобар потенциали (Гиббс потенциали) ΔG ни ҳисоблай олиш;

5) термодинамик тушунчалардан фойдаланиб берилган шароитда реакциянинг бориш-бормаслигини, борганида қайси йўналишда жараён содир бўлишини аниқ ҳисоблашни билиши керак.

1- масала



реакциянинг иссиқлик эффекти $\Delta H_{298}^{\circ} = -1037,18 \text{ кЖ}$;
сувнинг ҳосил бўлиш энтальпияси $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{г}) =$

$= -241,84 \frac{\text{кЖ}}{\text{МОЛЬ}}$; $\text{SO}_{2(г)}$ нинг ҳосил бўлиш энтальпияси

$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{SO}_2) = -296,9 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$ эканлигидан фойдаланиб $\text{H}_2\text{S}(\text{г})$ нинг стандарт энтальпиясини ҳисобланг.

Ечиш. Бу масалани ечиш учун

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{ маҳсулот} - \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{ даст. моддалар}$$

тенгламадан фойдаланамиз.

Бундан $\Delta H_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{S}$ учун ифода топамиз:

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \frac{\sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{SO}_2 - \Delta H_{298}^{\circ} \text{реакция}}{2}$$

Бу ифодага масала шартидаги қийматларни қўямиз.

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \frac{2(-241,84) \cdot 2 \cdot (-296,9) - (-1037,18)}{2} = -20,15 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$$

Қайта риш учун саволлар

1. Қайси принцинал масалаларни термодинамика ҳал қила олади?

2. Термодинамиканинг I қонунини таърифланг.

3. Термодинамикада система деб нимага айтилади? Унинг қандай кўринишлари сизга маълум?

4. Системанинг ички энергияси ва энтальпияси қандай катталиқ, уларнинг физик маъноси нимадан иборат? Улар орасидаги ўзаро боғлашни кўрсатинг?

5. Δu ва ΔH лар реакциянинг иссиқлик эффекти билан қандай муносабатга эга? Гесс қонунига таъриф беринг.

6. Брикмаларнинг стандарт ҳосил бўлиш энтальпияси нимадан иборат?

7. Кимёвий реакцияларнинг термодинамик тенгламаси билан термохимёвий тенгламаси орасида қандай фарқ бор?

8. Термодинамикада реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаш учун қандай жадваллардан фойдаланиш мумкин?

II боб. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ ҚОНУНИ ВА УНИНГ КИМЁ ФАНИДА ҚУЛЛАНИЛИШИ

1-§. ЎЗ-ЎЗИЧА БОРАДИГАН ВА ЎЗ-ЎЗИЧА БОРМАЙДИГАН ЖАРАЁНЛАР

Табиатда ташқаридан энергия олмасдан ўз-ўзича борадиган жараёнлар маълум йўналишда содир бўлади. Масалан, иссиқлик кўпроқ иситилган жисмдан камроқ иситилган жисмга, суюқлик баланд жойдан паст-

роқ жойга, электр оқими юқори потенциалли симдан паст потенциалли симга, газ модда катта босимдаги идишдан кичик босимдаги идишга; эритмаларда ва турли газларнинг эритмаларида моддалар концентрациялари ўз-ўзича тенглашади. Жараёнлар йўналишдаги бундай қонуниятларни термодинамиканинг I қонуни талқин қилолмайди, I қонун кўрсатишича, агар энергия совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўтганида унинг умумий миқдори ўзгармаса, ундай ҳолда энергия совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўтавериши мумкин. Лекин табиатда бу ҳодиса содир бўлмайди. I қонун жараёнларнинг йўналишини талқин эта олмайди. I қонуннинг бу камчилигини II қонун тўлдиради. Бу қонун асосан кўп сонли заррачалардан иборат системалар учунгина қўлланилади. Иккинчи қонун — ўз-ўзича содир бўладиган жараёнларнинг йўналишини ва уларнинг чегарасини кўрсатиб беради. II қонунга мувофиқ шароитларни ўзгартирмасдан жараённи тескари йўналишда олиб бориш мумкин эмас. Шу туфайли жараённинг йўналишини олдиндан кўра билиш имконияти — фан ва техника учун жуда муҳим аҳамиятга эга.

Реал жараёнлар номувозанатли жараёнлар бўлиб, улар аниқ, баъзан катта тезлик билан содир бўлади; бунда дастлабки система мувозанат ҳолатига яқинлашади. Мувозанат бошланиши билан жараён ниҳоясига етади.

Барча номувозанат жараёнлар мувозанатда эришиши мумкин бўлган йўналишларда амалга ошади ва ташқи куч таъсирисиз содир бўлади. Масалан, агар 0°C да газсимон HCl ни эквимолекуляр миқдордаги NH_3 гази билан аралаштирилса қатиқ модда NH_4Cl ҳосил бўлади; бу модда ўша шароитда HCl ва NH_3 га парчаланмайди, токи қиздирилмагунча бунга тескари йўналишда бўлган жараёнлар системани мувозанат ҳолатдан узоқлаштиради; тескари жараён ташқи куч таъсирисиз содир бўлмайди. Ана шу ва шунга ўхшаш ўз-ўзича содир бўладиган ҳамда системани мувозанатга яқинлаштирадиган жараёнлар ўз-ўзича борадиган ва ижобий жараёнлар деб аталади. Ўз-ўзича содир бўлмайдиган, ташқи таъсир кўрсатилмаганида, системани мувозанат ҳолатидан узоқлаштирадиган жараёнлар эса ўз-ўзича бора олмайдиган ва (салбий) мажбурий жараёнлар деб аталади. Кўпгина кимёвий ҳамда физик жараёнлар ўз-ўзича фақат бир йўналишда содир бўлади.

2-§. АЙЛАНМА ЖАРАЕН ЕКИ ҚАРНО ЦИКЛИ

Цикл қайтар ва қайтмас бўлиши мумкин. Ҳозир биз қайтар циклни қараб чиқамиз. Уни 1 моль идеал газ устида ўтказамиз.

Дастлабки ҳолат ($P-v$) диаграмманинг A нуқта-сидан бошланади.

1. Газга иссиқ бериб температурани T_1 га етказамиз. Бунда газ v_1 дан v_2 га қадар кенгайди. Газ шу қадар кенгайганида $A_1 = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$ га тенг иш бажаради. Бу вақтда газнинг температураси ўзгармагани сабабли бажарилган иш иссиқлик ҳисобига амалга ошадди.

2. В нуқтага келганда қиздиргични олиб қўямиз. Газнинг ўз ҳолатича v_3 қадар кенгайишига йўл берамиз. Газ бу вақтда ўзининг ички энергияси ҳисобига иш бажаради. Бинобарин, у T_2 га қадар совиydi ва адиабатик кенгайди. Бунда $A_2 = C_V (T_1 - T_2)$ га тенг иш бажаради.

3. С нуқтада газга совутгич берамиз (унинг температураси T_2 ўзгармайди). $T_2 < T_1$ бўлгани сабабли бу жараёнда газ совиydi. Бунда ташқи кучлар газ учун $A_3 = -RT_2 \ln \frac{v_3}{v_1}$ га тенг иш бажаради.

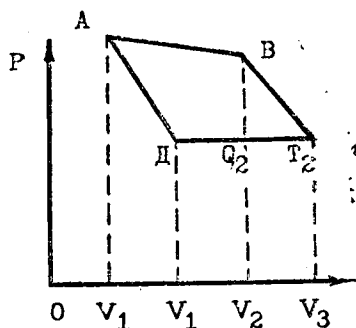
4. D нуқтада биз совутгични олиб қўямиз. Газни адиабатик сиқилишига мажбур қиламиз. Бу вақтда газ учун A_4 га қадар иш бажарилади:

$$A_4 = -C_V (T_1 - T_2)$$

Газ бу иш таъсиридан T_1 га қадар исийди. Цикл натижасида газ иситгичдан Q_1 миқдорда иссиқлик олиб Q_2 миқдор иссиқликни совутгичга беради. $Q_1 - Q_2$ миқдор иссиқлик ишга айланади (6-расм).

$$\begin{aligned} A &= A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = \\ &= RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - RT_2 \ln \frac{v_3}{v_1}; \end{aligned}$$

$$A = Q_1 - Q_2 = R \ln \frac{v_2}{v_1} (T_1 - T_2),$$



6-расм. Карно цикли.

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

бўлганлиги учун

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

аднабатларнинг бошланиши ($v_2 - v_1$) ва тугаши ($v_1 - v_4$) га Пуассон тенгламасини қўллаш натижасида

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

ҳосил қиламиз.

Сўнгра $A = Q_1 - Q_2 = R \ln \frac{V_2}{V_1} \cdot (T_1 - T_2)$ ни оламиз, $Q = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ бўлгани учун

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

Айланма жараён билан ишлайдиган машинанинг фойдали иш коэффициенти модда хилига боғлиқ эмас, фақат иситгич ва совутгичнинг абсолют температуралари айирмасига боғлиқ.

η — Карно циклининг фойдали иш коэффициенти деб аталади. У иситгичдан берилган иссиқликнинг қанча қисми ишга айланганлигини кўрсатади.

$$\frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ ёки } \frac{\delta A}{Q} = \frac{dT}{T}$$

тенгламалар II қонун тенгламалари деб аталади. Улардан физик кимёда кенг фойдаланилади.

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ дан } \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \text{ келиб чиқади.}$$

3-§ ТЕРМОДИНАМИҚАНИНГ ИККИНЧИ ҚОНУНИ УЧУН ТУРЛИ ТАЪРИФЛАР

Термодинамика иккинчи қонунининг 2 та классик таърифи маълум, 3 таси замонавий таърифлардир.

1) Р. Клаузиус таърифига кўра *бажариладиган иши фақат иссиқликни совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўтказишдан иборат бўлган машинани айланма жараён ёрдамида яратиш мумкин эмас.*

2) Кельвин (Уильям Томсон) таърифига кўра иссиқликни бирор резервуардан (иссиқлик манбаидан) олиб, уни совутгичсиз эквивалент миқдор ишга айлантирадиган машинани айланма жараён ёрдамида тузиш мумкин эмас.

3) Иккинчи қонун энергиянинг минимумга интилиш принципи тарзида таърифланади: айни шароитда системанинг энергияси минимал қийматга эга бўлганидагина система барқарор мувозанат ҳолатни эгаллайди.

4) Льюис таърифига мувофиқ: ўз ҳолига ташлаб қўйилган ҳар қандай система ўз ҳолатини максимал эҳтимолликка эга бўлган йўналиш томон ўзгартиради.

5) Иккинчи қонун энтропия тушунчаси асосида қуйидагича таърифланади: изоляцияланган системада фақат энтропия ошиб борадиган жараёнларгина ўз-ўзича содир бўла олади ва жараён энтропия айни шароит учун максимал қийматга эришгунча давом этади.

4-§. ИККИНЧИ ҚОНУННИНГ МАТЕМАТИК ИФОДАЛАРИ

Термодинамиканинг иккинчи қонуни қайтар жараёнлар учун $dS = \frac{\delta Q}{T}$ ёки $\delta Q = TdS$ формула шаклида тавсифланади. Қайтмас жараёнлар учун $dS > \frac{\delta Q}{T}$ ёки $TdS \geq \delta Q$ дан иборат. Бу тенгламалар иккинчи қонуннинг математик ифодасидир.

Мисол. Карнонинг 1-цикл қисмида $A \rightarrow B$ ва $B \rightarrow C$ ишлайдиган машинанинг иссиқлик берувчи қозонида 550 К даги сув буги қўлланилади. Циклнинг иккинчи циклида ($C \rightarrow D$ ва $D \rightarrow A$) сув буги 310 К да конденсатланади. Машинанинг фойдали иш коэффициентни топилсин:

$$\text{Ечиш. } \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ ёки } \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$T_1 = 550 \text{ К}$$

$$T_2 = 310 \text{ К, } \eta = \frac{550 - 310}{550} = \frac{240}{550} = 0,44.$$

Демак, берилган шароитда фойдали иш 44% ни ташкил этиши мумкин. Машина иш жараёнида ишқаланиши енгизи сабабли, унинг фойдали иш коэффициентни аслида 44% дан кичикроқ бўлади.

5-§. ЭНТРОПИЯ ВА УНИНГ АҲАМИЯТИ

Бу қонунни баён қилишда энергиянинг ҳамма турлари ҳам икки кўпайтирувчидан иборат кўпайтма орқали ифодаланишини назарда тутишимиз керак. Бу кўпайтирувчиларнинг бири интенсивлик фактори ва иккинчиси сифм (миқдор) факторидир. Масалан, механик энергия $A = F \cdot S$ билан ифодаланади. Бу ерда интенсивлик фактори куч F ва сифм фактори масофа S дир. Электр энергиясининг интенсивлик фактори кучланиш, яъни потенциаллар айирмаси, сифм фактори эса — электр зарядидир. $e(V_2 - V_1)$, бунда $V_2 - V_1$ потенциаллар айирмаси, e — заряд. Иссиқлик энергиясининг интенсивлик фактори температура.

Ўз-ўзича содир бўладиган барча жараёнларда жисмдаги энергияларнинг интенсивлик фактори ўзаро тенглашади. Шундан сўнг система термодинамик мувозанатга келади.

Демак, изоляцияланган ҳар қандай система ўз-ўзича мувозанат ҳолатга ўтишга интилади. Ўз-ўзича боровчи жараёнларнинг ўзига хос хусусиятларидан бири — уларнинг қайтмаслигидир. Берк системада эркин энергия (яъни иш бажаришга қодир энергия) ўз-ўзича минимумга интилади, чунки минимал энергияга эга бўлган ҳолат модданинг энг барқарор ҳолатини ташкил этади. Бу каби ҳодисаларга асосланиб, кимёда фақат энергия чиқариш билан содир бўладиган экзотермик реакцияларгина ўз-ўзича боради, деган хулоса чиқариш мумкин эди. Лекин бундай хулоса тўғри бўлмайди, чунки кимёда энергия ютиш билан борадиган реакциялар ҳам ўз-ўзича содир бўлиб туради. Демак, кимёвий жараёнларнинг ўз-ўзича содир бўлиши энергиядан ташқари яна бошқа факторга ҳам боғлиқ эканлигини кўрамиз. Бундай фактор система ҳолатининг термодинамик эҳтимоллиги бўлиб чиқди. Шу сабабли кимёвий жараёнларнинг ўз-ўзича йўналишини характерловчи термодинамиканинг II қонунини Г. Льюис* қуйидагича таърифлашни таклиф қилди: *ўз ҳолига ташлаб қўйилган ҳар қандай система ўз ҳолатини максимал эҳтимолликка эга*

* Льюис Гилберт Ньютон — америкалик физик ва кимёгар, Вашингтондаги миллий академия аъзоси. Льюис кимёвий термодинамика ва моддаларнинг тузилиши соҳасида илмий ишлар олиб борди. У биринчи бўлиб оғир сув ва дейтерийни ҳосил қилишга муваффақ бўлди.

бўлган йўналиш томон ўзгартиради. Система энг юқори эҳтимолликка эга бўлган ҳолатда энг кам тартибни касб этади. Бунда система ниҳоятда тартибсиз ҳолатда бўлади. Системанинг тартибсизлик даражасини характерловчи хусусият унинг энтропияси бўлиб, айни ҳолат ёки у, ёхуд бу модда мавжудлигининг термодинамик эҳтимоллиги логарифмига пропорционал равишда ўзгаради. Л. Больцман тенгламасига мувофиқ: $S = k \ln W$ ёки 1 моль модда учун

$$S = R \ln W \quad (2.1)$$

билан ифодаланади. Бу ерда S — энтропия, k — Л. Больцман константаси, $k = \frac{R}{N}$, бунда N — Авогадро сони, W — термодинамик эҳтимоллик, яъни макроҳолатнинг амалга ошишини таъминловчи имкониятлар ёки микроҳолатлар сони. Масалан, абсолют нолга яқин температурада углерод оксид CO нинг макроҳолати икки кристалл тузилиш билан характерланади:

$CO \ CO \ CO \ CO$

иккинчиси:

$CO \ OC \ CO \ OC$

Демак, бундай шароитда микроҳолатлар икки имкониятга эга; шунинг учун $W = 2$. Ана шундай шароитда CO нинг энтропияси

$$S = k \ln W = 8,31 \cdot 2,303 \lg 2 = 5,6 \frac{\text{Ж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Ўз-ўзича содир бўладиган қайтмас жараёнлар натижа-сида ҳар доим системанинг энтропияси катталашади, яъни $\Delta S > 0$ бўлади (бу ерда ΔS — энтропия ўзгариши). «Энтропия» тушунчасини фанга 1865 йилда Клаузиус киритган бўлиб, грекча «ўзгариш» деган маънони билдиради.

Энтропиянинг ўлчов бирлиги: 1 энт. бирлик = $1 \frac{\text{Ж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ дир.

Энтропия жисмдаги фойдасиз энергияга боғлиқ катталик бўлиб, унинг миқдори жисм ҳолатига боғлиқдир.

Қайтар жараёнларда унинг ўзгариши нолга тенг: $S = \text{const}$, $\Delta S = 0$; ўз-ўзича борадиган қайтмас жараёнлар учун ΔS нолдан катта $\Delta S > 0$.

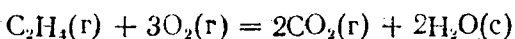
Стандарт энтропиялар. Модданинг стандарт энтропияси (S_{298}°) деганда стандарт шароитда ўннинг 1 моль миқдорига доир энтропиясини тушуниш керак. Мисалан, суяқ ҳолатдаги сув H_2O учун $\Delta S_{298}^{\circ} = 69,96 \frac{\text{Ж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ га тенг. Уни қуйидагича ёзиш қабул қилинган:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = H_2O(c) = 69,96 \frac{\text{Ж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$$

Кимёвий жараён давомида системанинг энтропияси ўзгаради. Унинг ўзгаришини топиш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$\Delta S_{\text{реакция}} = \sum S_{298}^{\circ} - \sum S_{298}^{\circ} \text{ дастл. моддалар} \quad (2.2)$$

Мисол. Этиленнинг ёниш реакцияси



дан иборат.

Шу реакцияда энтропия ўзгариши $\Delta S_{p-я}$ ҳисоблаб чиқарилсин.

Ечиш. Реакцияда энтропия ўзгаришини топиш учун термодинамик катталиклар жадвалидан дастлабки моддалар ва маҳсулотлар учун S_{298}° ларни ёзиб оламиз: дастлабки моддалар маҳсулотлар

$$S_{298}^{\circ} C_2H_4(g) = 219,45 \frac{\text{Ж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})} \quad S_{298}^{\circ} CO_2 = 213,5 \frac{\text{Ж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$S_{298}^{\circ} O_2(g) = 205,13 \frac{\text{Ж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})} \quad S_{298}^{\circ} H_2O(c) = 69,96 \frac{\text{Ж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Жадвалдан ёзиб олинган қийматларни (2.2) формулага қўямиз.

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{реак.}}^{\circ} &= (2 \cdot 213,65 + 2 \cdot 69,96) - (219,45 + 3 \cdot 205,03) = \\ &= -267,38 \frac{\text{Ж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}; \Delta S_{\text{реак.}}^{\circ} = -267,38 \frac{\text{Ж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})} \end{aligned}$$

га тенг; бу қиймат 0 дан кичик; бинобарин реакция маҳсулотларининг энтропиялари йиғиндисидан дастлабки моддаларнинг энтропиялари йиғиндисидан кичик қийматга эга. Бунинг сабаби шундаки, реакция натижасида дастлабки моддаларнинг агрегат ҳолати ўзгарди. Газларнинг бир қисми суяқ ҳолатга ўтди. Биламизки, газлардан иборат системада заррачалар суяқ системалардиги қараганда кўпроқ тартибсиз жойлашган бўлади. Бинобарин, суяқ системада энтропия ҳам кичикроқ қийматга эга бўлади. Реакциядан аввал системада 4 моль газ бор эди. Реакция натижасида икки моль газ

ва икки моль суюқлик ҳосил бўлди. Шу сабабли энтропия камайди. Умуман газлар энг юқори энтропия қийматларга эга бўлади. Қаттиқ jismlарнинг энтропияси суюқ моддалар энтропиясидан ҳам кичик бўлади.

$$\text{Масалан: } S_{298 \text{ муз}}^{\circ} = 39,33 \frac{\text{Ж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}; S_{298 \text{ сув}}^{\circ} = 69,96 \frac{\text{Ж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})},$$

$$S_{298 \text{ газ}}^{\circ} \text{ ҳолатдаги сув учун} = 188,74 \frac{\text{Ж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

6-§. КИМӨВИЙ РЕАКЦИЯЛАР ЙЎНАЛИШINI БЕЛГИЛОВЧИ ФАКТОРЛАР

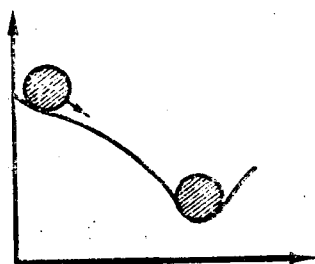
Жар ёнида турган жисм бир сабаб билан жар тубига тушса, унинг потенциал энергияси камаяди (7-расм).

Шунга ўхшаш, ўз-ўзича содир бўладиган кимёвий жараён натижасида системанинг бирор тур энергияси камайиши керак. Масалан, унинг ички энергияси, ёхуд энтальпияси камаяди. Дарҳақиқат, ўз-ўзича борадиган кўп реакцияларда иссиқлик чиқади, бинобарин системанинг ички энергияси камаяди. Лекин кимёвий жараёнларнинг йўналишини фақат ички энергиянинг (энтальпиянинг) камайиши билан изоҳлаш мумкин эмас. Ўз-ўзича содир бўладиган жуда кўп кимёвий реакциялар борки, буларда иссиқлик ютилади; бинобарин, системанинг ички энергияси (ёки энтальпияси) ортади. Масалан, этил спиртдан этилен олиниш реакцияси эндотермик жараёнлар жумласига кирди.

Ҳар қандай физикавий ва кимёвий жараёнларда ички энергия (ёки энтальпия) қийматларининг камайишига жараёнда энтропиянинг ортиши ҳам аҳамиятга эгадир.

Энтальпия ўзгариши ΔH $\frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$ билан, энтропия ўзгариши ΔS $\frac{\text{кЖ}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$ билан ифодаланади,

уларни бир-бири билан таққослаш учун ΔS ни T га кўпайтириш керак. У ҳолда биз реакциянинг энтальпия факторини унинг энтропия факторини $T \cdot \Delta S$ билан таққослаш имкониятига эга бўламиз.



7-расм. Ўз-ўзича содир бўладиган жараёнда потенциал энергиянинг камайиши.

Агар жараёнда энтропия фактор иштирок этмаса (яъни $\Delta S=0$ бўлса), бундай ҳолда системада ўз-ўзича борадиган ҳодисалар оқибатида иссиқлик чиқади ($\Delta H < 0$ ёки $Q_p > 0$ бўлади). Агар система изолирланган бўлиб, унинг энтальпияси (ички энергияси) ўзгармаса ($\Delta H=0$ бўлса), системада энтропия кўпаядиган ($\Delta S > 0$ бўлган) жараёнлар ўз-ўзича содир бўла олади.

Агар иккала фактор ҳам иштирок этса, лекин система мувозанат ҳолатида бўлса, у ҳолда

$$\Delta H = T\Delta S$$

ифодага эга бўламиз. Уни $\Delta H - T\Delta S = 0$ шаклида ёзиш мумкин. Ўз-ўзича содир бўладиган жараёнлар учун ($\Delta S > 0$, $\Delta H < 0$ бўлиб) $\Delta H - T\Delta S < 0$ ифодага эга бўламиз. Буни $(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) < 0$ шаклда ёзиб

$$(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) < 0$$

ифода ҳосил қиламиз.

$(H - TS)$ функция изобар-изотермик потенциал (ёки тўғридан-тўғри изобар потенциал) номи билан юритилади. Уни Гиббс энергияси деб аталади¹ ва G билан ифодаланади:

$$G = H - TS \text{ ёки } \Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ ёхуд } \Delta G = \Delta u + P\Delta v = TS$$

Энди бирор системада ўзгармас босим ва ўзгармас температурада ўз-ўзича содир бўладиган физик ёки кимёвий жараённинг амалга ошини шарт $\Delta G < 0$ дан иборат бўлади.

$$H = u + pv, \Delta H = \Delta u + p\Delta v$$

ифодада $\Delta v = 0$ бўлса, $\Delta H = \Delta u$ бўлади.

Агар система мувозанат ҳолатида бўлса

$$u = T\Delta S \text{ ёки } \Delta u - T\Delta S = 0$$

$U - TS$ функция изохор-изобар потенциал (ёки тўғридан тўғри изохор потенциал) деб аталади. Уни Гельмгольц потенциали дейилади ва F ҳарфи билан ифодаланади.

$$F = u - TS \text{ ёки } \Delta F = \Delta u - T\Delta S$$

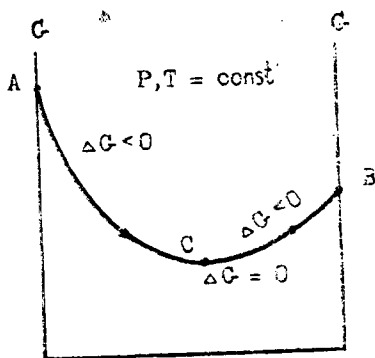
Агар $\Delta F < 0$ бўлсагина, ўзгармас температура ва ҳажмдаги системада ўз-ўзича борадиган жараёнлар

¹ Гиббс Жозайя Уиллард америкалик физик. У кимёвий термодинамика асари билан машҳур.

амалга ошади. Термодинамиканинг II қонуни ҳар қандай жараённинг ўз-ўзича бориш имкониятини кўрсатувчи қонун бўлганлиги учун $\Delta G < 0$ ва $\Delta F < 0$ шартларнинг аниқланиши II қонун учун ажойиб таъриф бўла олади.

Бу ерда яна шу нарсани айтишимиз керакки, ΔG ва ΔF ларнинг қиймати жараённинг ўз-ўзича бориш имкониятини кўрсатади. Жараён ҳақиқатдан амалга ошадими

ёки ошмайди, деган саволга муқаррар жавоб беролмайди, чунки реакциянинг ҳақиқатдан амалга ошишига бошқа (кинетик) сабаблар ҳам таъсир кўрсатади.



8-расм. Изобар-изотермик потенциалнинг реакцион аралашмага боғлиқ диаграммаси.

7-§. ҚАЙТАР ВА ҚАЙТМАС КИМӨВИЙ ЖАРАЁНЛАР ЙЎНАЛИШИ

Маълумки, ҳар қандай қайтар кимёвий жараён мувозанат ҳолатга яқинлашадиган йўналишда ўз-ўзича содир бўлади. Мувозанат ҳолатида ΔG ва ΔF лар нолга тенг бўлади; G ва F потенциаллар эса айни шароитда мумкин бўлган минимал қийматларга эга бўлади.

Фараз қилайлик, бирор қайтар реакциянинг дастлабки моддалари эга бўлган изобар потенциал 8-расмдаги А нуқтага мувофиқ келсин; реакция давомида ΔG камая боради. Мувозанат ҳолат С нуқтага келганда мувозанат қарор топади, бу ерда $\Delta G = 0$ бўлади. Реакция тескари йўналишда кетганида ҳам худди шу каби ҳодиса содир бўлади. Бинобарин, мувозанатга эришиш учун реакция А дан В томонга, В дан А томонга кетиши мумкин.

Кимёвий реакциялар, асосан ўзгармас босимда содир бўлиши сабабли реакциянинг бориш-бормаслиги ва мувозанат ҳолатга ўтиши системада энтальпия ва энтропиянинг ўзгаришларига боғлиқ. Кимёвий системалар ўзининг энтальпиясини камайтириш ва энтропиясини кўпайтиришга интилади.

Жуда наст температурада энтропия кичик қийматга эга бўлади; шунинг учун бу шаронда жараёни ҳаракатга келтирувчи фактор — энтальпиянинг ўзгариши ΔH ҳисобланади. Бунда ўз-ўзича экзотермик реакциялар содир бўлади.

Жуда юқори температурада (моддалар газ ҳолатига ўтади) жараёни ҳаракатга келтирувчи куч энтропия ўзгаришига боғлиқ бўлади. Лекин ўртача температура шаронтида системанинг ҳолати ҳам энтальпия, ҳам энтропия ўзгаришларига боғлиқ бўлади; бу икки катталиқ (ΔH ва ΔS) системани қарама-қарши томонга тортади. Бу икки факторнинг бир вақтда кўрсатадиган таъсири Гиббс энергияси ўзгариши ΔG га боғлиқ бўлади. Чунки $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ га тенгдир. Реакция жараёнида системанинг энтальпияси камайса, унинг изобар потенциали ҳам камаяди. Шунингдек, системанинг энтропияси ортганда ҳам Гиббс энергияси камаяди. Бинобарин, Гиббс энергияси кимёвий жараёнининг йўналишини аниқлашда ягона омил бўлади.

Кимёвий реакциялар Гиббс энергияси камайдиган йўналишда ўз-ўзича содир бўлади.

$\Delta G < 0$ бўлса, реакция ўз-ўзича содир бўлади.

$\Delta G = 0$ бўлса, система мувозанат ҳолатига ўтади.

$\Delta G > 0$ бўлса, реакция ўз-ўзича содир бўлмайди.

8-§. СТАНДАРТ ИЗОБАР ПОТЕНЦИАЛЛАР

Изобар потенциаллар (ёки Гиббс энергияси) миқдор жиҳатидан энергия бирликлари (кЖ, ЭВ, см⁻¹, кал) да ўлчанади.

Амалда стандарт изобар потенциаллардан фойдаланилади (стандарт термодинамик катталиқлар жадвалига қаранг).

Стандарт изобар потенциал ΔG_{298}° деганда 1 моль модданинг стандарт шаронтдаги қийматини тушунмоқ керак. Масалан, CO₂ нинг стандарт изобар потенциали:

$\Delta G_{298}^{\circ} \text{CO}_2 = -394,38 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$. Стандарт шаронтда бир қатор агрегат ҳолатлардаги оддий моддалар учун ΔG_{298}° полга тенг деб қабул қилинган.

Кимёвий реакция жараёнида Гиббс энергиясининг ўзгариши қуйидаги икки усулда ҳисобланади:

$$1) \Delta G_{\text{реакция}} = \sum_{\text{маҳсулат}} \Delta G_{298}^{\circ} - \sum_{\text{дист. моддалар}} \Delta G_{298}^{\circ}$$

Буни бажариш учун «Термодинамик катталиклар» жадвалидан фойдаланамиз.

2) Реакция берилган температурада энтальпия ўзгариши ΔH ва энтропия ўзгариши ΔS лардан $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ тенглама асосида ΔG ни ҳисоблаб топилади.

Агар $\Delta H < 0$ (энтальпия камайдиган), $\Delta S > 0$ (энтропия кўпаядиган) жараёнларда, албатта $\Delta G < 0$ (изобар потенциал камайдиган) бўлади. Бу ҳолда жараён ўз-ўзича тўғри-реакция йўналишида боради. ΔG қанчалик кичик бўлса, жараён шунчалик активлашади. Агар $\Delta H < 0$ (энтальпия катталашса) ва $\Delta S < 0$ (энтропия камайса), у ҳолда ҳар қандай температурада ҳам $\Delta G > 0$ бўлади. Бу ҳолда жараён содир бўлмайди; мабодо содир бўлса ҳам жараён тескари йўналишда боради.

Агар $\Delta H < 0$ ва $\Delta S < 0$ ёки $\Delta H > 0$ ва $\Delta S > 0$ бўлса, бу ҳолларда жараён йўналиши температурага боғлиқ бўлади. Системадаги $\Delta G = 0$ бўлганда

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ дан } T = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (2.3)$$

формула келиб чиқади. Бу формуладан фойдаланиб, қайси температурада $\Delta G = 0$ бўлишини топиш мумкин.

3-жадвал

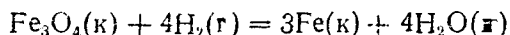
Термодинамик катталиклар

№-да	ΔH_{298}° кЖ моль	S (моль·К)	ΔG_{298}° кЖ моль
$Al_2O_3(к)$	- 1675,6	50,91	- 1582,4
C (графит)	0	5,7	0
C (олмос)	1,828	2,37	1,834
$CCl_4(с)$	- 135,4	214,4	- 64,6
$CH_4(г)$	- 74,9	186,2	- 50,8
$C_2H_2(г)$	226,8	200,8	209,2
$C_2H_4(г)$	52,3	219,4	68,4
$C_6H_6(с)$	82,9	269,2	129,7
$C_2H_5OH(с)$	- 277,6	160,7	- 174,8
$C_6H_{12}O_6$ (глюкоза)	- 1273,0	—	- 919,5
$CO(г)$	- 110,5	197,5	- 137,1
$CO_2(г)$	- 393,5	213,7	- 394,4
$CaCO_3(к)$	- 1207,0	88,7	- 1127,7
$CaF_2(к)$	- 1214,6	68,9	- 1161,9
$CaO(к)$	- 635,5	39,7	- 604,2
$Ca(OH)_2(к)$	- 986,6	76,1	- 896,8
Cl	121,3	165,1	105,3
$Cl_2(г)$	0	222,9	0

Модда	$\Delta H_{298}^{\circ} \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$	S° (моль к/Ж)	$\Delta G_{298}^{\circ} \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$
Cl ₂ O(г)	7,66	266,2	94,2
ClO ₂ (г)	105,0	257,0	122,3
Cr ₂ O ₃ (к)	— 1440,6	81,2	— 1050,0
CuO(к)	162,0	42,6	— 129,9
FeO(к)	— 264,8	60,8	— 244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	— 822,2	87,4	— 740,3
Fe ₃ O ₄ (к)	— 1117,1	146,2	— 1014,2
H ₂ (г)	0	130,5	0
HBr(г)	— 36,3	198,6	53,3
HCN(г)	135,0	113,1	125,5
HCl(г)	— 92,3	186,8	— 95,2
HF(г)	— 270,7	178,7	— 272,8
HJ(г)	27,6	206,5	1,8
H ₂ O(г)	— 241,8	188,7	— 228,6
H ₂ O(с)	— 285,8	70,1	— 237,3
H ₂ S(г)	— 21,0	205,7	— 33,8
KCl(к)	— 435,9	82,6	— 408,0
KClO ₃ (к)	— 391,2	143,0	— 289,9
MgCl ₂ (к)	— 641,1	89,9	— 511,6
MgO(к)	— 601,8	26,9	— 569,6
N ₂ (к)	0	191,5	0

Мисол. Fe₃O₄ ни стандарт шартда ($T = 298 \text{ K}$ ва $P = 1 \text{ атм.да}$) водород таъсир эттириб темир ҳосил қилиш мумкинми?

Ечиш. Масалани ечишда энг аввал реакция тенгламасини ёзамиз.



Бу жараёни стандарт шартда амалда содир бўлиш-бўлмаслигини биллиш учун

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

формула асосида ΔG ни ҳисоблаб топниш керак. Масалада берилган моддалар учун стандарт энгальпия ва энтропияларнинг алоҳида кичкина жадвалини тузамиз:

4-жадвал

Модда	$\Delta H_{298}^{\circ} \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$	$S_{298}^{\circ} \frac{\text{Ж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Fe ₃ O ₄ (к)	— 1117,71	151,46
H ₂ (г)	0	130,6
Fe(к)	0	27,15
H ₂ O(г)	— 241,84	188,74

{бу жадвални тузишда «термодинамик катталиклар» жадвалдан фойдаланамиз).

Энди, реакция учун ΔH ва ΔS ни топамиз:

$$\Delta S_{\text{реак.}} = 4(-241,84) - (-1117,71) = 150,35 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}};$$

$$\Delta H_{\text{реак.}} = (3 \cdot 27,15 + 4 \cdot 188,74) - (151,46 + 4 \cdot 130,6) =$$

$$= 162,55 \frac{\text{Ж}}{(\text{моль} \cdot \text{К})} = 0,16255 \frac{\text{кЖ}}{(\text{моль} \cdot \text{К})} = 150,35 - 208 \cdot$$

$$0,16255 = 101,91 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$$

ΔG ни ҳисоблашда ΔH нинг ўлчов бирлиги $\frac{\text{к} \cdot \text{Ж}}{\text{моль}}$ бўлиб, ΔS нинг бирлиги $\frac{\text{кЖ}}{(\text{моль} \cdot \text{К})}$ эканлигига эътибор бериш керак. Иккала катталикни кЖ ёки Ж билан ёзиш керак, яъни 1 кЖ = 1000 Ж.

Юқорида ҳисоблаб топилган ΔG нинг қиймати $\Delta G > 0$. Шу сабабли Fe_3O_4 нинг водород билан қайтарилиши стандарт шароитда амалга ошмайди, дейиш керак. Бу шароитда фақат тескари йўналишдаги реакция содир бўлиши мумкин (яъни темир занглаши мумкин).

Қандай температурада реакция $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) = 3\text{Fe}(\text{к}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ боқиланишини топиш учун $\Delta H = T\Delta S$ даги $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ ни ҳисоблаймиз.

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{150,30}{0,16} = 939,69 \text{ К } (\approx 667^\circ\text{C})$$

Демак, Fe_3O_4 (к) фақат 667°C дан юқори температурадагина водород (г) таъсирида қайтарилиб H_2O (г) ва Fe (к) га ўта олади.

9-§. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ БИРИНЧИ ВА ИККИНЧИ ҚОНУНЛАРИНИНГ БИРЛАШГАН ТЕНГЛАМАСИ

Агар қайтар жараёнда иссиқликнинг ишга айлана олмайдиган энг кичик миқдорини dq билан белгиласак, шу иссиқлик боғланган энергияга тенг бўлади; иккинчи томондан қайтар жараёнлар учун:

$$dS = \frac{dq}{T} \text{ ёки } dq = TdS.$$

Агар боғланган энергия ифодасини термодинамиканинг I қонун формуласига $dq = dU + dA$ қўйсак,

$$TdS = dU + dA \text{ ёки } TdS = dU + pdv$$

тенглама келиб чиқади. Бу тенглама қайтар жараёнлар учун ёзилган бўлиб, термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларининг бирлашган формуласидир.

Бу тенгламани қайтмас жараёнлар учун шу ҳолда ёзиб бўлмайди; чунки қайтмас жараёнларда боғланган энергиянинг миқдори қайтар жараён вақтида ишга айлана олмайдиган иссиқликнинг энг кичик миқдоридан каттадир:

$$TdS > dq \text{ ёки } dS > \frac{dq}{T}$$

Қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларининг бирлашган формуласи қуйидаги тенгсизлик шаклида ёзилади:

$$TdS > dU + dA$$

10-§. ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИЯЛАР

Юқорида кўздан кечирилган термодинамик катталарнинг қўплари характеристик функциялар жумласига киради. Уларнинг ўзи ёки ҳосилалари восита-сида системаларнинг термодинамик хоссаларини ифода-далаш мумкин; масалан, бундан олдинги параграфда кўрдикки, қайтар жараёнлар учун термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари учун бирлашган тенглама:

$$TdS = dU - pdv$$

шаклига эга. Агар ички энергия энтропия ва ҳажмнинг функцияси деб фарз қилинса, унда ички энергия дифференциалини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv$$

Бу ифодани юқоридаги ифода билан таққосласак,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T \text{ ва } \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P$$

Фарз қилайлик, бизга қуйидаги масала берилган бўлсин:

Масала. Энтальпия, изохор ва изобар потенциаллар учун тўлиқ дифференциаллар ҳосил қилинсин.

Ечиш. Бу масалани ечиш учун

$$dU = Tds - pdv$$

$$H = U + pv$$

$$F = U - TS$$

$$G = F + pv = H - TS$$

тенгламаларга эътибор берамиз.

1) Энтальпия учун дифференциал ёзамиз.

$H = u + pv$ бундан $dH = du + pdv + vdp$; du нинг ўрнига

$$Tds - pdv \text{ ни қўямиз; унда}$$

$$dH = Tds - pdv + pdv + vdp$$

$$dH = Tds + vdp \text{ бўлади.} \quad (2.4)$$

2) $F = u - TS$ ни дифференциаллаймиз: бу ҳолда

$$dF = (Tds - Pdvd) - (Tds + sdT) \text{ ни топишг;}$$

сўнгра

$$dF = -pdv - sdT \quad (2.5)$$

ҳосил бўлади.

3) $G = F + pv$ дифференциалини оламиз:

$$dG = -pdv - sdT + pdv + vdp$$

Сўнгра

$$dG = vdp - sdT \quad (2.6)$$

ни ҳосил қиламиз.

Топилмаган ифодалардан фойдаланиб:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T; \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_s = v; \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -P; \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = v; \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_v = -S$$

ифодаларни оламиз.

Максимал иш. Газ кенгайиб, ташқи қаршиликни енгган вақтда газ иш бажаради. Қаршилик катта бўлса, газ бажарадиган иш ҳам катта бўлади. Лекин газ бўшлиқ бўйлаб кенгайса, бажарилган иш полга тенг бўлади.

Газ қайтар жараёнларда кенгайганда энг кўп миқдор иш бажаради. Бунда бажариладиган энг кўп иш **максимал иш** деб аталади. Уни A_{\max} билан ишораланади.

Изотермик жараёнлар учун:

$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ (агар жараён қайтар тарзда содир бўлса),

$\Delta A < \Delta U - T\Delta S$ (агар жараён қайтмас тарзда содир бўлса)

бу икки ифодадан кўрамизки, қайтар тарзда бажариладиган иш қайтмас тарзда бажариладиган ишга қараганда каттароқ қийматга эга.

$\Delta U - T\Delta S$ — Гельмгольцнинг изохорик энергияси ΔF -дир. Бинобарин $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$.

Бундан кўрамизки, ўзгармас температурада бажариладиган изохорик иш қайтар жараёнда максимал ишга тенгдир.

$$A'_{\max} = -\Delta F \quad (2.7)$$

Ўзгармас температура ва ўзгармас босимда максимал ишнинг ўлчови сифатида Гиббс потенциали $-\Delta G$ дан фойдаланилади. Дарҳақиқат $G = H - TS$ дан

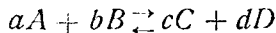
$$G = U - TS + PV \text{ ёки } \Delta G = \Delta F + p\Delta v.$$

Бундан эса $A_{\max} = -\Delta G$ га эга бўламиз: бинобарин, изобар-изотермик шароитда максимал ишнинг ўлчови Гиббс энергиясининг манфий белги билан олинган қийматига тенгдир:

$$A'_{\max} = A_{\max} - p\Delta v$$

11-§. КИМЕВИЙ РЕАКЦИЯНИНГ ИЗОТЕРМИК ТЕНГЛАМАЛАРИ (ЁКИ ВАНТ-ГОФФ ТЕНГЛАМАЛАРИ)

Фараз қилайлик, гомоген газ муҳитда



дан иборат мувозанат система берилган бўлсин. Бу реакциянинг мувозанат константасини

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

ёзишимиз мумкин. Фараз қилайлик,

$$p_i = \frac{n_i RT}{v}$$

бўлсин (бунда n_i — компонентнинг моль сонлари; F_i — унинг парциал босими).

Агар $n=1$ бўлса, максимал иш A

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = RT \ln P_1 - RT \ln P_2 \quad (2.8)$$

бу ерда P_1 —системанинг дастлабки босими, P_2 —системанинг мувозанат ҳолатидаги босими, A — реакциянинг максимал иши.

Агар реакцияни ўзгармас босим ва ўзгармас ҳароратда амалга оширилса (2.8) тенглама

$$A_p = RT \ln K_p - \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.9)$$

кўринишга ўтади. Агар реакцияда иштирок этган моддаларнинг миқдорини уларнинг концентрациялари билан ифодаласак:

$$A_V = RT \ln K_c - \ln \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (2.10)$$

Бу икки тенглама — кимёвий реакциянинг *изотермик тенгламалари* ёки *Вант-Гофф тенгламалари* деб аталади.

Реакция учун олинган моддалардан ҳар бирининг дастлабки концентрацияси (ёки парциал босими) 1 га тенг бўлса, реакциянинг изотерма тенгламасидаги иккинчи ҳад нолга тенг бўлади. Бу ҳолда қуйидаги тенгламалар ҳосил бўлади:

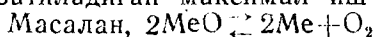
$$A = RT \ln K_c \text{ ва } A' = RT \ln K_p \quad (2.11)$$

Бу формулаларга асосланиб, айтиш температурда реакциянинг максимал ишини мувозанат константаси катталигидан ҳисоблаб топиш мумкин. Максимал ишнинг ишорасига қараб айтиш шароитда (берилган ҳарорат ва концентрациясида) қайтар реакция қайси томонга боришини олдиндан айтиш мумкин. Агар $A > 0$ бўлса, реакция тўғри йўналишда боради; агар $A < 0$ бўлса, реакция тескари йўналишда боради; агар $A = 0$ бўлса, система мувозанат ҳолатга келади.

12- §. КИМӨВИЙ МОЙИЛЛИК

Кимёвий моддаларнинг ўзаро кимёвий реакцияга киришиш хусусияти уларнинг *кимёвий мойиллиги* деб аталади. Кимёвий мойилликнинг ўлчови— реакцияга киришувчи моддалардан ҳар бирининг концентрацияси

ёки парциал босими 1 га тенг бўлганида шу реакцияда кузатиладиган максимал иш ҳисобланади.



$$\text{реакция учун } K_p = \frac{P_{\text{Me}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{MeO}}^2}$$

Лекин реакция шароитида металл ва металл оксиднинг буғ босими ўзгармас катталиқ бўлганлиги учун уларнинг буғ босимини K_p ифодасига ёзмаслик мумкин. У ҳолда

$$[K_p = P_{\text{O}_2}],$$

яъни реакциянинг мувозанат константаси фақат кислороднинг босимига боғлиқ. Демак, реакциянинг максимал иши

$$A = RT \ln P_{\text{O}_2}$$

га тенг бўлади.

Ўзгармас босимдаги максимал иш $A^1 = -\Delta G$.

Ўзгармас ҳажмдаги максимал иш $A = -\Delta F$.

Шу сабабдан Вант-Гофф формуласи.

$$\Delta F = -RT \left(\ln K - \ln \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \right)$$

$$\Delta G = -RT \left(\ln K_p - \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)$$

шаклида ёзиш мумкин.

13-§. ГИББС-ГЕЛЬМГОЛЬЦ ТЕНГЛАМАСИ

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонуни билан ифодаланадиган қонуниятларни Гиббс-Гельмгольц тенгламаси деб аталадиган муҳим формула шаклида ёзиш мумкин:

$$\Delta F = \Delta u + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v \quad (2.12)$$

(ўзгармас ҳажм учун)

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (2.13)$$

Бу тенгламаларни келтириб чиқариш учун иккинчи ва биринчи қонунларнинг тенгламаларидан фойдаланамиз.

Термодинамиканинг иккинчи қонунда қайтар жараён билан ишлайдиган иссиқлик машинасининг фойдали иши, иссиқлик ва температуралар орасида

$$\frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

боғланиш борлиги кўриб ўтилган эди.

Агар қайтар изотермик жараёнда максимал иш систем ада эркин энергия камайишига тенг эканлигини эътиборга олсак,

$$\frac{-d(\Delta F)}{Q} = \frac{dT}{T} \text{ ёки } Q = -T \cdot \frac{d(\Delta F)}{dT}$$

тенгламани ҳосил қиламиз.

Агар бу тенгламадаги Q ўрнига I қонуннинг математик ифодаси $Q = \Delta U + A$ дан $\Delta U + A$ ни қўйиб $A = -\Delta F$ эканлигини эътиборга олсак, Гиббс-Гельмгольц тенгламаси келиб чиқади:

$$\Delta F = \Delta u + T \left(\frac{d\Delta F}{dT} \right)_v \text{ ёки } \Delta u + A = T \frac{dA}{dT}$$

$$\text{Агар } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ ва } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = -\Delta S$$

эканлигидан фойдалансак, Гиббс-Гельмгольц тенгламасининг иккинчи кўринишига эга бўламиз:

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

Бу тенглама изотермик-изобарик жараёнда содир бўладиган реакциянинг фойдали ишини ҳисоблаб топишга имкон беради.

Гиббс-Гельмгольц тенгламалари қуйидаги маънога эга: энтропия изотермик жараёнда ишга айлана олмайдиган энергияни характерлайди; бу энергия фақат иссиқликка айлана олади. Бунга ишонч ҳосил қилиш учун

$$A_{\max} = Q_v + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v$$

тенгламани бошқачароқ тусга айлантирамиз. Уни

$$A_{\max} = Q_v + T\Delta S = Q_v + T \frac{q}{T} = Q_v - Q_p \text{ шаклда ёзайлик}$$

(бу ерда $Q = -q$ бўлсин), q — ажралиб чиққан энергия.

Бундан Q_v ни топайлик.

Лекин $Q_V = -\Delta U$ — реакциянинг термохимёвий усулда ифодаланган иссиқлик эффектидир. Бундан шундай хулосаларга келиш мумкин:

1) Реакция жараёнида ички энергия $U = A - TS$ нинг барчаси тўлиқ равишда иссиқликка ўтиб кетади;

2) реакция жараёнида камайган ички энергиянинг бир қисми иссиқликка ва қолган қисми ишга айланиши мумкин.

Қайтар жараёнда 2-ҳолат юз бера олади. Бу айланишларда оралиқ ҳолатлар ҳам содир бўлиши мумкин; лекин A_{\max} нолга тенг бўлмайди, нолдан каттароқ қийматларга эга бўла олади.

Шундай қилиб, айтиш мумкинки, ички энергия ($U = F + TS$) гўё икки қисмдан иборат: биринчи қисми эркин энергия F ; бу қисми ишга айланиши мумкин; иккинчиси TS эса «боғланган» энергия бўлиб, у изотермик шароитда иссиқлик тарзида ажралиб чиқади ва ҳеч қандай иш бажара олмайди. Лекин ишга айланган эркин энергия миқдори бу қисмдан ортиқ бўлиши ҳам мумкин.

3-БОБ. ТЕРМОДИНАМИКанинг Учинчи Қонуни

1-§. НЕРНСТНИНГ ИССИҚЛИК НАЗАРИЯСИ

В. Нернст реакция иссиқлик эффекти ва унинг иш температурасига боғлиқлигини текшириши натижасида қуйидаги хулосага келди: конденсатланган системалар (қаттиқ, кристалл жисмлар) учун реакциянинг максимал иши билан системанинг ички энергияси орасидаги айирма температура абсолют нолга яқинлашган сари нолга етиш учун интилади. Гиббс-Гельмгольц тенгламаси

$$\Delta F - \Delta u = T \cdot \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v \text{ даги ҳосила } \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v$$

температура нолга яқинлашган сари нолга интилади.

$$\Delta G - \Delta H = T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) \quad (3.1)$$

тенгламалар учун ҳам юқорида айтилган мулоҳазани қайтариш мумкин.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d(\Delta F)}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d(\Delta u)}{dT} = 0. \quad (3.2)$$

Лекин $\frac{dF}{dT} = -\frac{dS}{dT}$, шунинг учун

$$\left[\lim_{T \rightarrow 0} \frac{d(\Delta F)}{dT} = 0 \right] \quad (3.3)$$

Худди шунга ўхшаш ҳолларни ΔH ва ΔG ларда ҳам учратиш мумкин, яъни

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_p = 0 \quad (3.4)$$

бўлади.

$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ бўлганлиги учун ΔF ни T бўйича дифференциалласак, қуйидаги ифодалар ҳосил қилинади:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{du}{dT} - \Delta S - T \frac{dS}{dT} \right] = 0$$

Бинобарин, T нолга интилган сари ΔS ҳам нолга интилади:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (3.5)$$

$T \rightarrow 0$ бўлганида изотермик жараён энтропиянинг ўзгаришсиз содир бўлади, яъни $T=0$ бўлганида изотерма адиабата билан ўриндош бўлиб қолади (иккаласи ҳам бир чизиқда ётади). $\Delta S=0$ (яъни энтропия нолга интилади) деган хулоса асосида ҳам Нерист назариясига келиш мумкин:

$$T=0 \text{ бўлса, } \lim \left[\frac{dF}{dT} = \lim \frac{du}{dT} = 0 \right] \text{ бўлади.}$$

М. Планк фикрича $T=0$ бўлганида энтропия ҳам нолга тенг бўлади: $S_0 = 0$ (3,6). Бу хулоса мувозанат ҳолатидаги системалар учун тўғри келади; агар мувозанат қарор топмаган бўлса, у ҳолда $T=0$ да энтропия нолга тенг бўлмайди. Планк томонидан изоҳланган Нерист назариясидан жуда муҳим хулоса келиб чиқади; модданинг иссиқлик сифими билан унинг энтропияси орасида

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \quad (3.7)$$

тенглама билан ифодаланадиган боғланиш мавжуд.

$$S = \int_0^T \frac{C_V dT}{T}$$

Бинобарин, $T=0$ бўлганида энтропия ҳам нолга тенг бўлади, чунки,

$$S = \int_0^T \frac{S_p dT}{T}$$

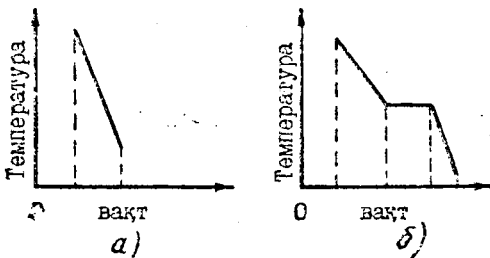
Бундан энтропияни ҳисоблаш учун фақат иссиқлик сифмининг температурага боғлиқлигини билнш керак, деган хулоса келиб чиқади; $S=0$ бўлганлиги учун энтропияни ҳисоблашда қуйидаги интеграллардан фойдаланиш мумкин:

$$S = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} = \int_0^T C_p d \ln T \quad (3.8)$$

Одатда, энтропияни ҳисоблаш учун C_p нинг $\ln T$ га боғлиқлик графиги тузилади; аини температурага мувофиқ келадиган диаграмма эгри чизиги билан ордината қуршаб олган сатҳ ўлчаниб $\int_0^T C_p d \ln T$ нинг қиймати топилади (9-расм).

2-§. ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ БИОЛОГИЯДАГИ АҲАМИЯТИ

Тирик организмлар ва ўсимликлар — мураккаб биологик системаларни ташкил қилади. Шу сабабли термодинамиканинг қонунлари тирик организмлар учун ҳам тааллуқлидир. Ҳар қандай организм ҳаёт фаолиятида ташқи муҳитдан энергия ютиб, ўзи учун зарурий



9-расм. Температура—вақт диаграммаси.

қувватга эга бўлади. Бу қувват борлиги туфайли ўзининг кундалик ҳаёти ва иш жараёнларини бажариш имкониятига эга бўлади. Бу жараёнлар эса материя ва энергиянинг сақланиш ҳамда бир турдан бошқа турга ўтиш қонунига бўйсунди.

Инсон ва ҳайвонлар ташқи муҳитдан олган озиқ-овқатлардан маълум миқдор калорияларга тенг энергия ҳосил қилади. Уни инсон ва ҳайвон сарфлайди. Организмда моддалар алмашинуви биологик қонуниятларга мувофиқ равишда содир бўлади.

Эволюцион ривожланиш жараёнида организмнинг яшашга мосланиши учун алоҳида моддалар алмашиши турини вужудга келтиради.

Контрол саволлар

1. Термодинамиканинг II қонуни қандай муҳим муаммони ҳал қилади?
2. Иккинчи қонунга таърифлар беринг.
3. Кимёвий реакцияларнинг йўналишини қандай катталиклар асосида топиш мумкин?
4. Изохор ва изобар потенциаллар мувозанат вақтида қандай қийматга эга?
5. Ўз-ўзича борувчи жараёнларда ΔF ва ΔG лар қандай ўзгаради?
6. Реакцияда изобар потенциални ҳисоблаш учун қандай формуладан фойдаланиш мумкин? Термодинамик катталиклар жадвали нимадан иборат? У қандай яратилган?
7. Айланма жараён ёки Карно цикли нимадан иборат? У қандай натижага олиб келади?
8. Термодинамиканинг II қонунини математик ҳолда ифодаланг.
9. Энтропия ва унинг аҳамияти ҳақида нималар биласиз?
10. Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари учун бирлашган тенглама қандай топилади?
11. Характеристик функциялар жумласига нималар киради?
12. Гиббс-Гольмгольд тенгламаси нимадан иборат?
13. Термодинамиканинг учинчи қонуни нимадан иборат ва қандай аҳамиятга эга?

IV б о б. КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТ

1-§. КИМЁВИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Системаларда масса ўзгаришлари ҳам содир бўлиши мумкин. Кимёгарлар учун бу ҳолат алоҳида аҳамият касб этади. Ўз-ўзидан равишанки, системага маълум миқдор модданинг келиши ёки системадан кетиши системадаги умумий энергияга (заҳирасига) таъсир кўрса-

тиши керак. Шунинг учун энергия дифференциалининг умумий ифодасида системани ташкил этувчи моддалар массаси ўзгаришини эътиборга олувчи ҳадлар бўлиши керак.

Фараз қилайлик, ихтиёримиздаги системанинг массаси dm қадар ўзгарган бўлсин. У ҳолда система учун ички энергиясининг миқдори ҳам ўзгаради.

Агар бир масса бирлиги ички энергияни μ қадар ўзгартирса, масса dm қадар ўзгарганида ички энергия U нинг ўзгариши μdm га тенг бўлади. Умумий ҳолда қуйидаги ифодани ёзиш мумкин:

$$du = TdS - pdV + \mu dm, \quad (4.1)$$

агар $V = \text{const}$ ва $T = \text{const}$ деб фараз қилсак, у ҳолда

$$(TdS - du) = \mu dm \text{ ёки } d\Delta F = \mu dm,$$

ёки $-(TdS - dU) = -d\Delta F$ бўлгани учун:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{V,T} = \mu \quad (4.2)$$

га эга бўламиз. Демак, μ — ўзгармас ҳажм ва ўзгармас температура шароитида система массасининг 1 бирлик қадар ўзгаришига мувофиқ келадиган изохор потенциалнинг ўзгаришидир.

Агар P ва T ни ўзгармас параметр деб олсак, у ҳолда

$$-(TdS - du + pdV) = \mu dm$$

ёки

$$dG = \mu dm, \quad (4.3)$$

ёхуд

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_{P,T} = \mu \quad (4.4)$$

Демак, ўзгармас P ва T шароитида μ — система массасининг 1 бирлик қадар ўзгаришига мувофиқ келадиган изобар потенциал ўзгаришидир. μ катталиги кимёвий потенциал деб аталади.

Демак,

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{v,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_{p,T}$$

(4.2) тенгламадан кўришиб турибдики:

$$\mu = \left(\frac{\partial u}{\partial m}\right)_{s,v} \quad (4.5)$$

Шундай қилиб кўрамизки, кимёвий потенциал мувозанат амалга оширилган шароитларга боғлиқ эмас.

Идеал газлар тенгламасига бўйсунадиган система-лар учун кимёвий потенциал билан модда концентрацияси орасидаги боғланишни топиш мумкин. Бундай боғланиш кимёвий мувозанатга оид ва амалий жиҳатдан муҳим бир қатор хулосалар чиқаришга имкон беради.

Ишнинг қиймати эркин энергиянинг камайишига тенг бўлганлиги сабабли $dA = -dF$; $A = F + \text{const}$ бўлганда, $T = \text{const}$ ва $A = nRT \ln V + \text{const}$ бўлади. Бир моль модда учун $-RT \ln \frac{V}{n} = \frac{F}{n} + \text{const}$ га эга бўламиз. Бу ерда $\frac{V}{n} = c$ (моляр концентрация).

$$\text{Бинобарин, } RT \ln C = \frac{F}{n} + \text{const}; \quad \frac{F}{n} = \mu$$

$$\mu = RT \ln C + \text{const}$$

Бу ердаги константа фақат температурага боғлиқ, шунинг учун:

$$\mu = RT \ln C + f(T) \quad (4.6)$$

ни ёзиш мумкин.

Бу тенглама — кимёвий потенциал модда концентрацияси ортган сари ортиб боришини кўрсатади:

$$\mu = RT \ln \frac{n}{V} + f(T)$$

ни бошқа усулда ифодалаймиз:

$$V = \frac{\sum nRT}{P}$$

лекин,

($\sum n$ — газ фазадаги барча моддаларнинг умумий моль сонлари); бундан n моль миқдордаги модда учун қуйидаги тенгламани оламиз:

$$\mu = RT \ln n - RT \ln \sum n - RT \ln RT + RT \ln p + f(T)$$

ёки

$$\mu = RT \ln \frac{n}{\sum n} + f(P, T) \quad (4.7)$$

Кимёвий потенциаллар методидан фойдаланиб, мувозанат системаларнинг хоссаларига доир муҳим хулосалар чиқариш мумкин.

Амалда термодинамик функцияларни ҳисоблаш учун маълумотномаларда келтириладиган қийматлардан фойдаланилади; бу ишни бажаришда физика қонуларидан, жараёнларнинг қайтарувчанлигидан, система хоссаларининг жараён йўлига боғлиқ эмаслигидан ҳам фойдаланишга тўғри келади.

Соф модданинг кимёвий потенциали μ_1 шу модданинг изобар-изотермик потенциали G_1 га тенг:

$$\mu_1 = G_1 \quad (4.8)$$

Фақат изобар потенциал эмас, балки бошқа характеристик функциялар, U_1 , N_1 , F нинг компонентлар бўйича ҳосилаларни ҳам кимёвий потенциал деб қараш мумкин. Кимёвий потенциал—системадаги (ёки фазалардаги) компонентлар концентрациясининг ўзгариши билан борадиган жараёнларнинг йўналишини ва мувозанат шартларини ифодалайди.

Кимёвий потенциал тушунчаси фазалараро мувозанатларни ўрганишда ва фазалар қондасининг формуласини келтириб чиқаришда муҳим аҳамиятга эга.

Кимёвий потенциалнинг қиймати. Биз юқорида характеристик функцияларга оид масалани етганимизда

$T = \text{const}$ бўлганида $\left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_T = v$ тенгламани чиқарган эдик. Уни энди

$$dG = v dp \quad (4.9)$$

шаклда ёзайлик; соф модда учун $\mu_1 = G_1$ бўлганлигини эътиборга олиб (4.9) формулани

$$d\mu_1 = v dp; \quad \mu_1 = c + \int v dp \quad (4.10)$$

шаклга ўтказайлик.

Идеал газ учун юқоридаги тенглама

$$d\mu = V dp = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p \quad (4.11)$$

кўринишга эга.

$$\text{Уни} \quad \mu = \mu_0 + RT \lg p \quad (4.12)$$

шаклида ёзайлик.

Бу ерда μ_0 стандарт кимёвий потенциал бўлиб, газнинг $P=1$ атм даги кимёвий потенциалidir. Газ босими P_1 дан P_2 қадар ўзгарганида:

$$\Delta \mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

шаклда ёзилади.

Реал газларнинг кимёвий потенциални қийматини аниқлаш учун

$$\mu = C + \int V dp$$

тенгلامасидаги ҳажм V ўрнига реал газнинг ҳолат тенг-
ламасидан топиладиган ҳажм ифодасини қўйиш керак
бўлади.

2-§. ФАЗАЛАР МУВОЗАНАТИ

Компонентлари ўзаро кимёвий реакцияга киришмай-
диган, лекин фақат бир фазадан бошқа фазага модда
ўтиши (яъни компонентлари бир фазадан иккинчи фа-
зага ўтадиган) гетероген системаларда учрайдиган му-
возанат фазалар мувозанати (ёки ф а з а л а р а р о м у-
в о з а н а т) деб аталади.

Физик кимёнинг энг муҳим умумий қонуниларидан
бири 1876 йилда В. Гиббс томонидан фанга киритилган
фазалар мувозанати ҳақидаги қонун бўлиб, ф а з а л а р
қ о н д а с и н о м и билан юритилади.

Фазалар қондасини келтириб чиқаришдан олдин
«фаза», «компонент», «компонентлар сони» системаси-
нинг эркинлик даражаси тушунчаларига таъриф бериш
керак.

Системанинг бошқа қисмларидан чегара сиртлар би-
лан ажралган, улардан ўзининг термодинамик хосса-
лари ва кимёвий таркиби билан фарқ қиладиган қисми
фаза деб аталади. Фаза гетероген системанинг бир мод-
дадан ёки бир неча моддалар аралашмасидан иборат
гомоген қисмидир. Масалан, сув ва муздан иборат сис-
темада барча муз парчалари бир фазани, сув эса — ик-
кинчи фазани ташкил этади.

Системадан ажралган ҳолда узоқ вақт мустақил
тура оладиган ва бир жинсли моддалардан иборат тар-
кибий қисмлар — системанинг компонентлари деб ата-
лади. Системадаги ҳар қайси фазанинг
кимёвий таркибинини ифодалаш учун за-
рур бўлган модда хилларининг энг кич-
ик сони — системанинг компонентлар
сони деб аталади. Системанинг хоссалари ком-
понентлар сонига боғлиқ бўлади.

Агар системада кимёвий реакциялар содир бўлмаса,
компонентлар сони таркибий қисмлар сонига тенг бўла-

ди; акс ҳолда (кимёвий реакциялар мавжуд бўлганида) қўшувчилар сони таркибий қисмлар сонидан кам бўлади.

Агар мувозанат ҳолатида таркибий қисмлар орасида кимёвий реакциялар борса, компонентлар сонини топиш учун таркиб қисмлар сонидан бу моддалар концентрацияларини боғловчи кимёвий реакциялар сонини айириб ташлаш керак.

Бу ерда келтирилган терминларни яхшироқ тушуниш учун бир фазали ва кўп фазали системалардаги компонентлар сонини ҳисоблаб чиқамиз.

Кўп компонентли бир фазали система учун энг оддий мисол гелий, водород ва аргон газларидан тузилган газлар аралашмаси десак бўлади. Бу системада ҳеч қандай кимёвий реакция бора олмайди. Шу сабабдан бу газлар қандай концентрацияда аралаштирилмасин, биз бир фазали кўп компонентли системага эга бўлаверамиз. Бу системада компонентлар, яъни мустақил таркиб қисмлар сони — системани ташкил этувчи умумий таркиб қисмлар сонига тенгдир.

Агар система бир-бирига кимёвий таъсир кўрсатувчи газсимон моддалардан, масалан йод, водород ҳамда водород йодиддан тузилган бўлса, мувозанат ҳолатида улар ўртасида $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} = 2 \text{HI}_{(g)}$ реакция содир бўлса-да, мувозанат вақтида таркибий моддаларнинг концентрациялари

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K \quad (4.14)$$

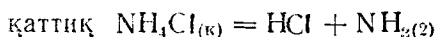
тенгласига бўйсунди: бу ерда K — мувозанат константа бўлиб, ҳар бир алоҳида қийматга эга. Бу системада таркибий қисмлар сони учга (водород, йод, водород йодид), лекин компонентлар сони 2 га тенг (водород билан йод ёки йод билан водород, ёхуд йод билан водород йодид), чунки таркиб қисмлар сонидан кимёвий реакциялар сонини айириб ташланса, 2 қолади ($3-1=2$).

Бу системада икки модда (масалан, HI ва J_2) мустақил ўзгарувчи моддалар деб, бир модда (масалан, H_2) эса — боғлиқ равишда ўзгарувчи моддаги ташкил қилади.

Маълум бир системанинг термодинамик ҳолатини тўла характерлаш учун етарли бўлган мустақил ўзгарувчилар сони — системанинг эркинлик даражаси дейилади. Масалан, идеал газнинг эркинлик даражаси

иккига тенг (P ва T ёки v ва T), бинобарин P ва T ни ихтиёрый равишда ўзгартириш мумкин.

Энди *икки фазали* системани қараб чиқамиз: мисол тариқасида қаттиқ аммоний хлорид ва унинг устида турган газсимон аммиак ва газсимон водород хлориддан иборат системани кўздан кечирамиз. Газсимон фазада аммоний хлорид йўқ, чунки буғланиб чиққан NH_4Cl амалда батамом парчаланиб кетади:



Мувозанат ҳолатида газсимон фазани, ҳосил қилувчи моддаларнинг концентрацияси

$$[\text{NH}_3] \cdot [\text{HCl}] = K \quad (4.15)$$

тенгламага мувофиқ келади. Шу сабабли компонентлар сони $3-1=2$ га тенг, агар яна иккинчи шарт $[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$ деб қабул қилинса, у ҳолда, компонентлар сони $3-2=1$ га тенг бўлади.

3-§. ФАЗАЛАР ҚОИДАСИ

Фазар қилайлик, Φ та фаза ва K та компонентлардан иборат мувозанат система берилган бўлсин, бу системадаги ҳар бир компонент бемалол бир фазадан бошқа фазаларга ўтиши мумкин бўлсин. Бу системадаги эркинлик даража Γ ни аниқлайлик. Берилган системанинг ҳолати босим, температура ва ҳар бир компонентнинг ҳар қайси фазадаги фаз микдори билан аниқифодаланган бўлсин.

Бундай системада эркинлик даражалар сони параметрларнинг умумий сонидан бу параметрларни бири-бири билан боғловчи тенгламалар сонини айириб ташланган қийматига тенг бўлади. Бу ерда шундай бир ҳолатга эътибор бериш керакки, системадаги ҳар қандай фазанинг таркиби фақат ($K-1$) та компонентлар концентрацияси билан ифодаланади, чунки барча компонентларнинг йиғиндис 100% га тенг. Агар биз ҳар қайси фазадаги ($K-1$) та компонентнинг концентрациясини билсак, K — компонентнинг концентрациясини ҳам била оламиз. Системанинг параметрлари шундай қийматларга эга бўлиши керакки, бунда ҳар қайси компонентнинг барча фазалардаги кимёвий потенциални бир хил қийматга тенг бўлсин, яъни

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \mu_1^{(4)} = \dots = \mu_1^{(\Phi)} \text{ (биринчи компонент учун)}$$

$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \mu_2^{(4)} = \dots = \mu_2^{(\Phi)}$ (иккинчи компонент учун)

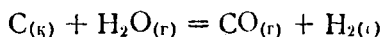
$\mu_K^{(1)} = \mu_K^{(2)} = \mu_K^{(3)} = \mu_K^{(4)} = \dots = \mu_K^{(\Phi)}$ (K компонент учун)

(4.15) тенгламаларда юқоридаги индекс — фаза номерини, пастдаги индекс эса — компонент номерини кўрсатади. Системанинг компонентлари концентрациялари орасидаги боғланишлар (4.15) да кўрсатилган. Бу жадвалда жами бўлиб K та сатр ва ҳар қайси сатрда ($\Phi - 1$) яа тенглама бор. Демак, жадвалдаги барча тенгламалар сони $(\Phi - 1)K$ га тенг. Системадаги барча параметрлар сони $(K - 1) \cdot \Phi + 2$ га тенг. Улар тенгламалар сони $(\Phi - 1)K$ билан ўзаро боғланган. Бу боғланиш шундан иборатки, тенгламалар сони қанча бўлса, мустақил параметрлар сони шунча камаяди. Шунинг учун

$$F = (K - 1)\Phi + 2 - (\Phi - 1)K = K - \Phi + 2 \text{ ёки} \\ F = K - \Phi + 2 \quad (4.16)$$

(бу ерда «2» — ҳарорат ва босимни кўрсатади); бунда K — компонентлар сони; Φ эса — фазалар сони, F — системанинг эркинлик даражаси.

Фазалар қондаси фақат фаза ўзгаришларгагина эмас, гетероген кимёвий мувозанатларга ҳам қўлланила олади. Масалан, кўмир газга айлантирилганда:



Бу ҳол учун $\Phi = 2$, $K = 3$ ва $F = 3 - 2 + 2 = 3$.

Бу системада параметрларнинг умумий сони тўртга тенг; улар жумласига температура, умумий босим ва иккита газнинг концентрациялари киради. (Учинчи газнинг концентрацияси мустақил параметр эмас.) Бинобарин, биз учта параметрга эга бўлсак, система ҳолатини батамом ифодалай оламиз:

$$P_{CO} + P_{H_2} + P_{H_2O} = P_{\text{умумий}}$$

Фазалар қондаси қуйидагича таърифланади: K компонентдан иборат системадаги фазалар сони (Φ) билан системанинг эркинлик даражаси (F) йиғиндиси системанинг компонентлар сони — K плюс 2 га тенг.

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

«Эркинлик даражалар сони» деган терминни кўпинча қисқача ном билан системанинг «варии-

англиги» деб ҳам юритилади. Чунончи, эркинлик даражаси 1 га тенг бўлган системаларни *моновариантли* (бир вариантли) системалар, эркинлик даражаси 2 га тенг бўлганларни *бивариантли* (икки вариантли) системалар дейилади (ва ҳоказо). Агар системанинг эркинлик даражаси нолга тенг бўлса, у *ион вариантли система* дейилади.

4-§. БИР КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАР

Бир компонентли системаларда компонентлар сонини фақат бирга тенг $K=1$ бўлиб, айрим фазалар шу модданинг турли агрегат ҳолатларини кўрсатади: ($\Phi \leq 3$) бўлади ва $F=3-\Phi$.

Агар $\Phi=3$ бўлса, $F=0$ бўлади,

$\Phi=2$ бўлса, $F=1$ бўлади,

$\Phi=3$ бўлса, $F=2$ бўлади.

Демак, бир компонентли системаларнинг эркинлик даражалари сонини кўпи билан 2 га тенг.

Система ҳолатини аниқловчи ўзгарувчан параметрларнинг қийматлари орасидаги боғланишни топиш учун ягона метод сифатида температура, босим ва мувозанат системадаги компонентлар концентрациясини (ёки ҳажминини) бевосита ўлчашдан фойдаланилади. Қўлға киритилган маълумотлардан фойдаланиб ҳолат диаграммалар тузилади. Бир неча фазадан иборат мувозанат ҳолатидаги системанинг характерли белгиси иккита: бири— моддаларнинг барча фазалардаги кимёвий потенциаллари бири-бириникига тенг (бир хил қийматга эга), иккинчиси — фазаларнинг температуралари ҳам бирдек бўлади.

Бир неча фазадан иборат система мувозанат ҳолатига келганида ҳам молекулаларнинг бир фазадан бошқа фазага ўтиш жараёнлари тўхтамайди. Масалан, «сув — сув буғи» дан иборат мувозанат системада молекулалар ҳар доим сувдан буғга ва аксинча буғдан сувга ўтиб туради. Мувозанат ҳолатида сувнинг буғланиш тезлиги буғнинг конденсатланиш тезлигига тенг бўлади. Бинобарин, мувозанат бир-бирига қарама-қарши йўналган, лекин бир хил тезлик билан борадиган икки жараён туфайли қарор топади.

5-§. КЛАУЗИУС-КЛАПЕЙРОН ТЕНГЛАМАСИ

Клаузиус-Клапейрон тенгламаси фаза ўзгаришида босимнинг температура коэффициентини билан фаза ўзгариш иссиқлиги орасидаги боғланишни ифодалайди. Бу тенглама модда ҳолати ўзгаришининг қатор-қатор турларида масалан, буғланиш, суюқланиш, модданинг бир аллотропик кўринишидан бошқа аллотропик кўринишга ўтиши каби жараёнларда қўлланила олади. Клаузиус-Клапейрон тенгламаси айланма жараёнлар методи билан келтириб чиқарилади. Бу тенглама дифференциал шаклда ҳосил қилинади.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(v_2 - v_1)},$$

бу ерда Q — бир фазанинг иккинчи фазага айланиш иссиқлиги, v_2 — юқорироқ температурада барқарор бўлган фазанинг ҳажми, v_1 — пастроқ температурада бўлган фазанинг ҳажми, T — бу икки фазанинг мувозанат температураси, агар $v_2 - v_1$ ва Q маълум бўлса, температура бироз ўзгарганида босим қайси томонга ўзгаришини билиш мумкин.

Масалан, сув буғга айланганида Клаузиус-Клапейрон тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}$$

Бу ерда λ — сувнинг буғга айланиш моляр иссиқлиги, v_2 — буғ ҳажми, v_1 — сув ҳажми, T — сувнинг буғга айланиш температураси.

Агар буғнинг ҳажми суюқлик ҳажмига қараганда ғоят катта эканлигини назарда тутсак, Клаузиус-Клапейрон тенгламаси қуйидаги шаклни олади:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot v_2} \quad (4.17)$$

Критик температурадан узоқ температураларда буғ учун $Pv_2 = RT$ формулани татбиқ этиб, ундан V_2 ни топамиз: $v_2 = \frac{RT}{P}$.

Энди Клаузиус-Клапейрон тенгламаси $\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda \cdot P}{RT^2}$ шаклини олади. $\frac{dP}{P} = d \ln P$ бўлгани учун $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$ бўлади. Бу

тенглама T ўзгариши билан λ ўзгармайди, деб фараз қилиб интеграллангандан кейин

$$\ln P = -\frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (4.19)$$

шаклни олади.

(4.19) тенгламани P_1 дан P_2 гача ва T_1 дан T_2 гача интегралланганда Клаузиус-Клапейрон тенгламаси

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\lambda}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.20)$$

шаклга эга бўлади.

Клаузиус-Клапейрон тенгламаси музнинг эриш жараёни учун

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_f - V_s)}{Q} \quad (4.21)$$

кўринишга эга.

dT/dP нинг ишораси фақат $(V_f - V_s)$ айирмачининг ишора си га боғлиқ. V_f — суюқлик ҳажми, V_s — қаттиқ жисм ҳажми.

Агар $V_f > V_s$ бўлса ва қаттиқ жисм (масалан, олтингургурт) суюқланганира кенгайса, у ҳолда, $dT/dP > 0$ бўлади, демак, музнинг суюқланиш температураси босим ортганида юқорилашади.

Агар $V_f < V_s$ бўлса (муз ва суюқ сув), у ҳолда қаттиқ жисмнинг суюқланиш температураси босим ортган сари пасаяди:

$$\frac{dT}{dP} < 0.$$

1-мисол. Сув ⇌ муз системасининг $273,15^\circ\text{C}$ даги $\frac{dT}{dP}$ қийматини ҳисоблаб топинг.

Ечиш. 1. Клаузиус-Клапейрон тенгламасини дифференциал кўринишда ёзамиз:

$$\frac{\Delta P}{dT} = \frac{Q_{\text{суюқл.}}}{T \cdot \Delta V_{\text{суюқл.}}} \quad \text{ни} \quad \frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta v_{\text{суюқл.}}}{Q_{\text{суюқл.}}}$$

Бундан $Q_{\text{суюқл.}} = 6007,8 \text{ Ж}$.

2. $1 \text{ Ж} = 9,87 \cdot 10^{-3} \text{ л. атм}$

3. $\frac{dT}{dP} = -\frac{(273,16 \text{ К})(0,01802 - 0,01963) \text{ л}}{6007,8 \cdot 9,87 \cdot 10^{-3} \text{ л. атм}} = 7,42 \cdot 10^{-3} \text{ К/атм.}$

Чунки $273,15 \text{ К}$ да 1 моль сувнинг ҳажми $V_c = 0,01802 \text{ л}$, 1 моль муз ҳажми $V_m = 0,01963 \text{ л}$.

Хулоса. Босим 1 атм кўтарилганида музнинг суюқланиш температураси $7,42 \cdot 10^{-3}$ К қадар пасаяди.

2- мисол. Нормал босим шароитида симобнинг буғланиш иссиқлиги $283,2 \frac{\text{Ж}}{\text{г}}$. Температура 1°C ўзгарганида 1 атм босим остидаги симобнинг буғ босими қанча ўзгаради?

Ечиш. 1. Масалани ечишда $\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda \cdot P}{RT^2}$ формуладан фойдаланамиз. 2. $T = 357 + 273 = 630$ К.

$$\lambda_{\text{буғл}} = l_{\text{буғл}} \cdot M = 283,2 \cdot 200,6 \text{ Ж/моль}$$

$$3. \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda \cdot P}{RT^2} = \frac{283,2 \cdot 200,6 \cdot 101325}{8,314 \cdot 630^2} = 1744 \text{ Па}$$

(1° даража учун)

Температура 1°C ошганида симоб буғининг босими 1744 Па га қадар ортади.

6-§. ИККИ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАР

Икки компонентли системада фақат битта фаза бўлса, эркинлик даражаси учга тенг бўлади, чунки:

$F = K - \Phi + 2$ дан $\Phi + F = 4$ ифода келиб чиқади, бундан

$$1 + F = 4 \text{ ёки } F = 3$$

ҳосил бўлади. Демак, икки компонентли системада эркинлик даражасининг максимал қиймати 3 га тенг. Шунинг учун бундай системаларда температура, босим ва компонентлардан бирининг концентрациясини ихтиёрий равишда ўзгартириш мумкин.

Агар фазалар сони 2 та бўлса, эркинлик даражаси ҳам 2 га тенг бўлади:

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

Агар икки компонент уч фазада бўлса, эркинлик даражаси 1 га тенг бўлади.

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

Агар икки компонент 4 фазада бўлса, система инвариантли (эркинлик даражаси 0 га тенг) бўлади:

$$F = K - \Phi + 2; F = 2 - 4 + 2 = 0$$

бу ҳолда фақат маълум температурада, маълум босимда ва иккала компонентнинг маълум концентрациясидаги система 4 фазали бўлади.

Икки компонентли системаларда эркинлик даражасининг максимал қиймати 3 га тенг бўлганидан, системани тўла тасвирлаш учун учта координата ўқи бўлган фазовий диаграммалардан фойдаланиш мумкин. Бу ўқларнинг бирига босим, иккинчисига температура ва учинчисига концентрация қўйилади. Лекин қаттиқ ва суюқ системаларни ўрганишда диаграмма тузиш масаласи бирмунча соддалашади. Қаттиқ ва суюқ ҳолатдаги моддаларнинг хоссаларига босимнинг кам ўзгариши ҳеч қандай таъсир қилмаслиги учун бундай системаларни текширишда босимни ўзгармас, деб қабул қилиш мумкин. Бу ҳолда диаграмма тузиш учун фақат икки ўқли координаталар системаси кифоя: бир ўққа температура, иккинчисига концентрация қўйилади.

Қаттиқ ва суюқ ҳолатдаги системалар учун фазалар кондаси:

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

формулага эга бўлади, чунки босим ўзгармас бўлгани учун эркинлик даражаси битта камаяди, сўнгра газ фазаси ҳам олинмайди.

Икки компонентли системаларда компонентлар бири бири билан кимёвий реакцияга киришиши ёки бир-бирига кимёвий таъсир кўрсатмаслиги мумкин. Баъзан, икки модда орасида ҳосил бўлган кимёвий бирикмани ажратиб олиш мумкин бўлмайди. Шунинг учун икки компонентли (ва 3, 4, 5 компонентли) системаларни ўрганишда академик Николай Семёнович Курнаков (1860—1941) мукамал ишлаб чиққан физик-кимёвий анализ усулларидан фойдаланилади.

7-§. ФИЗИК-КИМЁВИЙ АНАЛИЗ

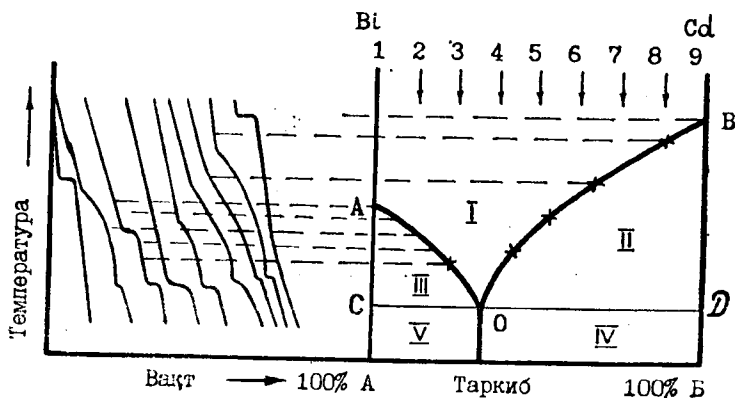
Системада ҳосил бўлган кимёвий бирикмаларни ажратиб олиб текшириш мумкин бўлмаган ҳолларда кимёвий анализ усулларидан ҳам фойдаланиб бўлмайди. Бу ҳолларда 1913 йилда академик Н. С. Курнаков томонидан таклиф қилинган ва физик-кимёвий анализ деб аталган методлардан фойдаланилади. Физик-кимёвий анализнинг асоси шундан иборатки, системанинг таркибини узлуксиз ўзгартириб бориб, физик хоссаларининг (буғ босими, солиштирма оғирлиги, электр ўтказувчанлиги ва ҳоказоларнинг) ўзгариши текширилади. Олинган натижалар диаграмма билан ифодала-

нади. Диаграмма тузишда абсциссалар ўқига система-
нинг таркиби, ординаталар ўқига текширилган хосса
қўйилади ва ҳосил қилинган нуқталарни бир-бири би-
лан туташтириб, системаларга хос турли-туман кўри-
нишдаги чизиқларга эга бўлган диаграммалар олина-
ди. Ана шундай диаграммаларнинг кўринишига қараб,
системада бўладиган ўзгаришлар уларнинг характери
ва ҳосил бўлган моддаларнинг таркиби ҳақида фикр
юрителилади.

Ҳозирги вақтда физик-кимёвий анализ усуллари ме-
таллургия, силикат саноати, кимёвий технология ва са-
ноатнинг бошқа тармоқларида турли-туман масалалар-
ни ҳал қилишда кенг қўлланилади. Масалан, Қорабў-
ғоз — Гўл районидаги, Соликамскдаги калий тузи кон-
ларидан фойдаланишда Н. С. Курнаковнинг ишлари
катта аҳамиятга эга бўлди.

Қотишмаларнинг тузилишини ўрганишда уч усулдан:
1) термик анализ, 2) микроскоп анализ ва 3) рентген
анализ усулларида фойдаланилади. Термик анализ
усули физик-кимёвий анализнинг энг кўп қўлланилади-
ган усулларида бири ҳисобланади. Қотишма қуйи-
даги усулда термик анализ қилинади, аввал текширила-
диган материалдан бир неча қотишма тайёрланади. Қо-
тишма тайёрлашда металлларнинг оғирлик нисбатлари
ўзгартириб борилади; масалан, бир металлдан 20, 30,
40, 50, 60% олинади; қолган қисмини иккинчи металл
ташкил қилади. Сўнгра ҳар қайси қотишма чинни ёки
график тигелда қиздирилиб, суюқ ҳолатга айлантири-
лади ва улар секинлик билан совитилади. Қотишма
сиртини ҳаво таъсиридан сақлаш учун ё азот атмосфе-
радан, ёки тузлар қотишмасидан фойдаланилади, ёхуд
қотишма вакуумда сақланади. Қотишма температура-
си термометр ёки термопара ёрдамида маълум вақт
ичида ўлчаб борилади.

Бирор суюқлик қиздирилиб, сўнгра совитилса, тем-
пература бир текис пасая боради. Бу ҳолда температу-
ра билан вақт диаграммаси бир текисда пасаяувчи чизиқ-
дан иборат бўлади. Агар суюқлик совиш вақтида кри-
сталлана бошласа кристалланиш иссиқлик чиқиши са-
бабли система совишдан бирмунча тўхтайтиди. Суюқлик-
нинг ҳаммаси қаттиқ ҳолатга ўтиб бўлгунча температура
ўзгармай туради. Барча суюқлик қотиб бўлгандан ке-
йин система совишда давом этади. Бу ҳолда совиш ди-
аграммаси 9-расмдаги шаклни олади. Бу расмдаги



10-расм. Битта эвтетик нуқтага эга бўлган икки компонентли система диаграммаси.

горизонтал чизиққа тўғри келадиган температура системанинг суюқланиш нуқтасини кўрсатади.

Қуйида икки компонентли системалардаги мувозанат диаграммаларининг асосий турлари билан танишамиз. Биринчи турдаги диаграммалар учун мисол тариқасида висмут билан кадмий қотишмаларини текширайлик. Бунинг учун висмут ҳамда кадмийдан, масалан 7 та қотишма тайёрлаймиз; висмут ва кадмийни ҳам алоҳида текширамиз. Шундай қилиб, 10-расмнинг чап қисмида кўрсатилган 9 та чизиқ ҳосил бўлади.

Диаграммадаги 1-чизиқ тоза висмутнинг, 9-чизиқ эса тоза кадмийнинг совиш чизиғидир. Демак, 1-чизиқ тоза висмутнинг қотишини кўрсатади. Температура аввал бир текис пасаяди. Бу вақтда суюқ ҳолатдаги висмут совийди. Температура 271° га етганда висмут қота бошлайди. Қотиш вақтида иссиқлик чиқиши сабабли температура ўзгармай қолади. Фазалар қоидаси нуқтан назаридан қараганда ҳам тоза металл кристалланаётганда температура ўзгармай қолиши керак, чунки бу вақтда бир компонент ва икки фаза бўлганидан системанинг эркинлик даражаси (босим ўзгармас бўлгани учун) nolга тенг:

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

Висмутнинг ҳаммаси қотиб бўлгандан кейин, температура яна пасая боради, чунки суюқ фаза йўқолиб, фа-

залар сони бирга тенг бўлади ва битта эркинлик даражаси (температура) пайдо бўлади.

Тоза кадмийнинг қотиш чизиги ҳам висмутнинг қотиш чизигига ўхшайди, фақат фарқи шундаки, висмут 271° да қотган бўлса, кадмий 321° да қотади. Қолган 7 та чизик ҳар хил таркибдаги қотишмаларнинг қотиш жараёнини кўрсатади. Масалан, 3-чизикни кўриб чиқайлик. Аввал, суюқ қотишма совий бошлайди, бу вақтда температура бир текис пасаяди. Сўнгра, қотиш иссиқлиги ажралиб чиқиши сабабли қотишманинг совиш тезлиги сусаяди. Бу температурада қотишмадаги металллардан бирининг (айни ҳолда висмутнинг) биринчи кристаллари ажралиб чиқа бошлайди. Бу ерда тоза металл қотаётгандаги каби горизонтал чизик ҳосил бўлмасдан, балки чизик синади ва пасаядиган бир оз эгри чизик ҳосил бўлади.

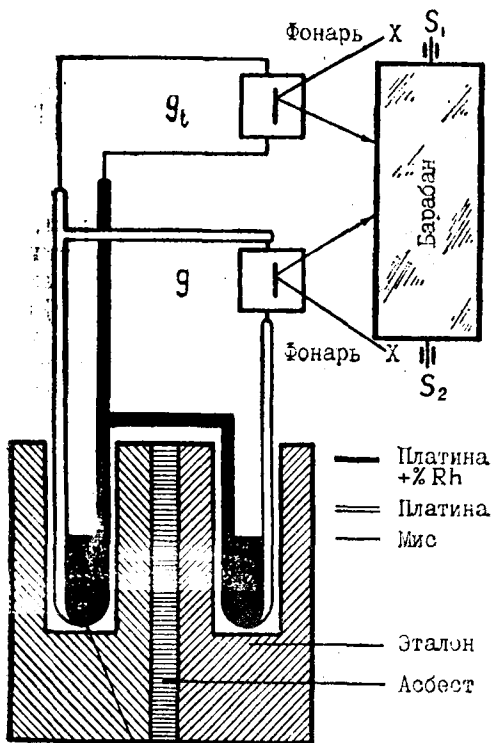
Суюқликдан висмут ажралиб чиққан сари унда кадмийнинг нисбий миқдори кўпая бошлайди: шунинг учун суюқликнинг қотиш температураси пасаяверади, чунки Рауль қонунига биноан, эритмаларнинг музлаш температураси эриган модда концентрацияси ошган сари пасая боради. Температура пасайган сари висмут кристаллари тобора кўп ажралиб чиқа бошлайди, суюқликда кадмийнинг концентрацияси орта боради ва ниҳоят 10-расмда С ҳарфи билан белгиланган температурада висмут—кадмий системаси учун 146° да висмут билан кадмий ҳам қаттиқ ҳолда ажралиб чиқа бошлайди. Шу вақтдан бошлаб то қотишма тамомила қотиб бўлгунча температура ўзгармай қолади.

10-расмдаги чизиклар ичида айниқса 4-чизик алоҳида диққатга сазовордир. У чизикнинг шакли 1- ва 2-чизикларга (яъни тоза металлнинг қотиш чизигига) ўхшайди. 4-чизикқа тўғри келадиган қотишма оғирлик жиҳатидан 60% висмут ва 40% кадмийдан иборат бўлиб, ҳамма қотишмаларнинг қотиш температурасига қараганда энг паст температурада (146° да) қотади. Биз қотишмани эвтектик қотишма ёки эвтектика деб юритамиз. Демак, муайян металллардан тайёрланган барча қотишмалар ичида энг паст температурада қотадиган қотишма эвтектика деб аталади. Агар қотишма таркибида кадмийнинг миқдори 40% дан кам бўлса, қотишма совитилганда аввал висмут ажралиб чиқади; бу ерда висмут эритувчи, кадмий эриган модда бўлади. Агар қотишма таркибида кадмийнинг миқдори 40% дан ортиқ

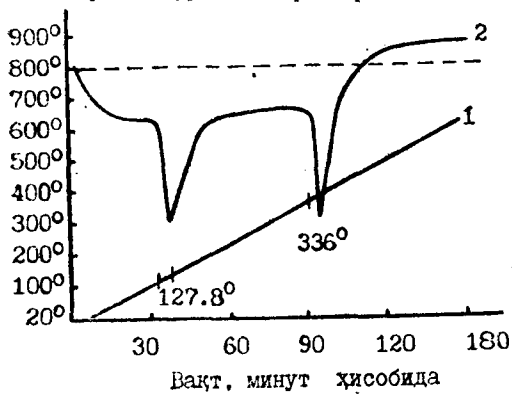
бўлса, қотишма совитилганда аввал кадмий кристаллари ажралиб чиқади; энди кадмий эритувчи, висмут эриган модда ҳисобланади. Қотишмада кадмийнинг миқдори фақат 40% га тенг бўлганда қотишма совитилганда ҳам кадмий, ҳам висмут кристаллари ажралиб чиқади, улар ўзаро қаттиқ эвтектика ҳосил қилади. Эвтектик қотишма худди тоза метал каби қотади; бир вақт ичида ҳам висмут, ҳам кадмий ажралиб чиқади ва қаттиқ фазанинг таркиби суюқ фаза таркибидан фарқ қилмайди. Эвтектиканинг кимёвий таркиби ва қотиш температураси гарчи ўзига хос бўлса-да, эвтектика кимёвий бирикма эмас, агар эвтектик қотишма микроскопда қаралса, унинг ичида висмут ва кадмийнинг майда-майда кристалларини кўриш мумкин; демак, қаттиқ эвтектика бир жинсли модда эмас.

Температура ҳамда вақтни ўлчаш жуда кўп меҳнат талаб қилади. Бунинг енгилаштириш мақсадида, академик Н. С. Курнаков таклиф қилган махсус асбоб-пирометр ишлатилади, бу асбоб автоматик равишда ёзиб боради. Бунинг учун текшириладиган моддалар электр печида қиздирилади. Температура термопаралар ёрдамида ўлчанади. Бу мақсад учун икки жойдан уланган платина ва платинародий қотишмасидан иборат термопара ишлатилади (қотишма таркибида 10% родий бўлади). Термопаранинг бир учи (платина билан платина — родий қотишмаси уланган жойи) текшириладиган моддага туширилади (11-расм), иккинчи учи эталон моддага (яъни температуранинг ортиши билан термик эффект бермайдиган моддага) туширилади. Термопаранинг платина—родий қотишмасидан ясалган иккала учи бир-бири билан бирлаштирилади. Термопаранинг платинали томонлари эса мис симлар билан гальванометрга уланади. Гальванометрнинг иккала учи қиздирилганда ҳосил бўладиган электр юритувчи кучларнинг йўналиши бир-бирига қарама-қарши бўлгани учун биринчи ва иккинчи идишлардаги температура бир хил бўлганда дифференциал термопара занжирида ток пайдо бўлмайди. Агар синаладиган моддаларда бир оз термик ўзгариш рўй берса, термопаранинг учлари туширилган моддаларнинг температуралари турлича бўлиб қолиши сабабли, гальванометр нолдан бошқа қийматни кўрсатади. Гальванометр эса синаладиган модда температурасини ўлчайди.

Н. С. Курнаков асбобиди кўзгули гальванометрлар-



11-расм. Курнаков пирометри.



12-расм. Калий нитратнинг қиздирилиш диаграммаси.

дан фойдаланилади. S_1 ва S_2 лампочкалардан $1q$ ва q гальванометрларга тушган нурлар қайтади ва b барабанга бориб, барабан сиртидаги фотографик қоғозга тушади, барабан соат механизми ёрдамида ҳамма вақт бир текисда айланиб туради. Бу асбобда ўтказиладиган тажриба, албатта, қоронғи уйда олиб борилиши керак.

Печда температуранинг кўтарилиши потенциал регулятор деб аталадиган махсус асбоб билан бошқариб турилади. Печь ҳар минутда 3—6 тезлик билан қизиши керак.

12-расмда калий нитратнинг қиздирилиш диаграммалари берилган, бунда 1-чизиқ температуранинг фақат битта оддий термопара билан ўлчаш натижасида чизилган; 2-чизиқ дифференциал термопарадан фойдаланиб чизилган. Иккала чизиқда ҳам икки жойда иссиқлик эффекти борлиги кузатиш мумкин. $127,8^\circ$ да KNO_3 ромбик модификациядан гексагонал модификацияга ўтади, 336° да эса KNO_3 суюқланади.

8-§. ИККИ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАНИНГ ҲОЛАТ ДИАГРАММАСИ

Турли қотишмаларнинг совиш чизиқларидан фойдаланиб, системанинг ҳолат диаграммасини тузиш учун абсциссалар ўқиғига системанинг оғирлик ёки молекуляр фазлар билан ифодаланган таркиби, ординаталар ўқиғига қотиш температураси қўйилади. Диаграмманинг энг четки ордината чизиқларини тоза металллар, масалан, висмут ва кадмий эгаллайди. Абсциссалар ўқининг ҳаммаси 100 бўлакка бўлинади. Масалан, унинг қоқ ўртаси 50% висмут ва 50% кадмийга тўғри келади.

Совиш диаграммасидан олинган маълумотларни бу диаграммага кўчириш учун абсциссалар ўқиғига қотишма таркибини, ординаталар ўқиғига эса совиш диаграммасида пунктир чизиқлар билан температураларни қўйиб, бир неча нуқта ҳосил қилинади. Сўнгра бу нуқталар бир-бири билан туташтирилади. Шундай қилиб, икки компонентли системанинг *суюқланиш диаграммаси* ҳосил бўлади. 10-расмнинг ўнг қисмидаги диаграмма ҳам шу тариқа ҳосил қилинган. Диаграммада минимумда турадиган 0 нуқта эвтектикани ифода қилади. Диаграмманинг юқори қисмидаги АОВ чизиғи устида ётувчи соҳа (I) ҳар хил таркибли суюқ қотишмаларга тўғри келади. СД чизиғидан пастдаги соҳа висмут ва кадмий-

нинг қаттиқ қотишмаларига тўғри келади, чунки 146° дан паст температурада ҳар қандай қотишма ҳам қотиб қолади. ВОД ичида ётувчи соҳа (II) қаттиқ кадмий билан суюқ қотишмага тўғри келади. АОС ичида ётувчи соҳа (III) суюқ қотишма билан қаттиқ висмутнинг бир-галикда мавжуд бўлишига тўғри келади. АО ва ВО чизиқлари *ликвидус чизиқлари* дейилади (*ликвидус* сўзи лотинча бўлиб, суюқ демакдир). СД чизиғи *солидус чизиғи* деб аталади (*солидус* сўзи лотинча бўлиб, қаттиқ демакдир). VI соҳа қаттиқ эвтетика ва кадмий кристалларига, V соҳа қаттиқ эвтетика ва висмут кристалларига тўғри келади.

Энди бу диаграммани фазалар қондаси нуқтаи назаридан кўриб чиқамиз.

АО ва ВО ликвидус чизиқларидан юқорида фақат бир фаза (суюқлик) бўлади: компонентлар сони 2 га тенг, фазалар қондаси бу соҳа учун қуйидагича ёзилади:

$$F = K - \Phi + 1; \quad F = 2 - 1 + 1; \quad \text{будан} \quad F = 2$$

Демак, системанинг эркинлик даражаси 2 га тенг, яъни АО ва ВО чизиқларидан юқорида ётувчи соҳада температурани ҳам, таркибни ҳам ихтиёрий ўзгартириш мумкин, бу вақтда фазалар сони ўзгармай қолади. Система икки вариантлидир.

АО ва ВО чизиқлари бўйлаб висмут ва кадмий кристаллари ажралиб чиқади; бу ерда фазалар сони 2 га тенг (биринчи фаза — суюқ қотишма, иккинчи фаза — металллардан бирининг кристаллари). Эркинлик даражаси топилади:

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

АО ва ВО чизиқлари бўйлаб система моновариантлидир, яъни маълум температурага маълум таркибли суюқ қотишма тўғри келади. *Агар температура ўзгартирилса, қотишма таркиби ўз-ўзидан ўзгаради.*

Эвтектик нуқта (0) да суюқ қотишма ҳам, висмут ва кадмий кристаллари ҳам мувозанатда, фазалар сони 3 га тенг бўлади.

Эркинлик даражаси ҳисобланади:

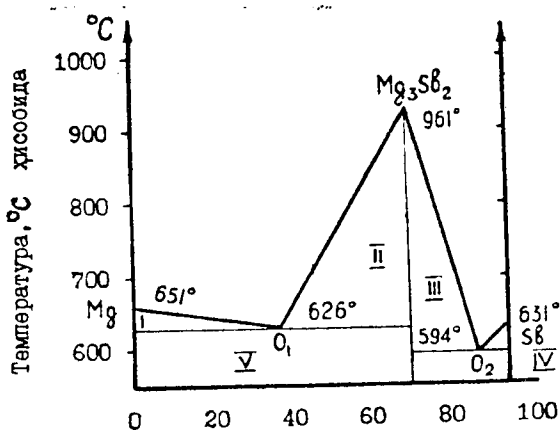
$$F = K - \Phi + 1; \quad F = 2 - 3 + 1 = 0$$

Демак, система инвариантлидир, яъни фақат ягона

температурада бу уч фаза биргаликда мавжуд бўла олади; агар температура бир оз ўзгартирилса фазалардан бири йўқолиб кетади. Агар температура пасайтирилса суюқ фаза йўқолади, температура оширилса, қаттиқ фаза йўқолади.

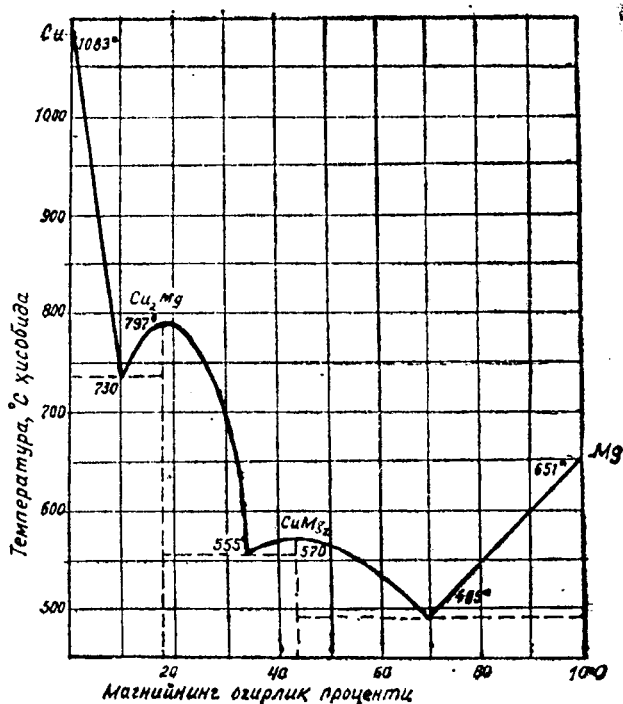
9-§. КИМӨВИЙ БИРИКМАЛАРНИНГ ҲОСИЛ БУЛИШИ

Икки модда ўзаро аралашганда барқарор, суюқланганда таркибий қисмларга ажралмайдиган кимөвий бирикма ҳосил қилса, суюқланиш диаграммасида ўша бирикма таркибига тўғри келадиган максимумга эга бўламиз. Ҳосил бўлган кимөвий бирикма ўзининг суюқланиш температурасига яқин температурада таркибий қисмларга сира ҳам ажралмаса, максимум кескин шакли олади. Агар бирикма ажрала бошласа, максимум силлиқланади. Бирикма қанча кўп ажралса, максимум шунча сийқа бўлади. Масалан, қуйида магний, сурьма қотишмалари билан танишамиз. Магний ва сурьма ўзаро бирикиб Mg_3Sb_2 формула билан ифодаланадиган кимөвий бирикма ҳосил қилади. Суюқланиш диаграммасида бу бирикмага максимум тўғри келади. Бу бирикма 961° да суюқланади, яъни магний билан сурьмадан ҳосил бўлган қотишмаларнинг ҳаммасига қараганда юқори температурада соф магний ва соф сурьмадан ҳам юқори температурада суюқланади (13- расм).



13- расм. Ўзаро битта кимөвий бирикма ҳосил қиладиган икки компонентли система диаграммаси.

Агар магний ва сурьма диаграммаси тик чизиқ билан икки қисмга бўлинса, бу қисмларнинг ҳар қайсиси ўзаро кимёвий бирикма ҳосил қилмайдиган металлларнинг қотишмалари диаграммасига ўхшаш эканлигини кўриш қийин эмас. Диаграмманинг чап қисми Mg_2Sb_2 билан ортиқча миқдордаги магний қотишмаларини кўрсатади. Чизиқ устидаги соҳа суюқ қотишмаларга, V соҳа эса қаттиқ қотишмаларга тўғри келади. O_1 нуқта Mg_2Sb_2 билан Mg орасидаги эвтектикага тўғри келади. Бу эвтектика $626^\circ C$ да суюқланади. I соҳа қаттиқ магний ва суюқ қотишмани ифодалайди. II соҳа ҳам икки фазали системага мос келади (қаттиқ фаза қаттиқ Mg_3Sb_2 бўлиб, суюқ фаза суюқ магний ва суюқ Mg_3Sb_2 дир). O_2 нуқта сурьма билан Mg_3Sb_2 орасидаги эвтектикани ифодалайди (бу эвтектика $594^\circ C$ да қотади). III



14-расм. Ўзаро иккита кимёвий бирикма ҳосил қилмайдиган икки компонентли системанинг ҳолат диаграммаси.

ва IV соҳалар икки фазали системаларга мувофиқ келадн.

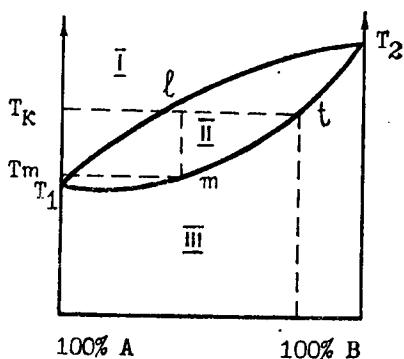
Агар икки металл бирикиб ўзаро битта бирикма ҳосил қилса, битта максимум ва иккита эвтектика кузатилади. Бунда кимёвий бирикма энг юқори суюқланиш нуқтасига эга бўлади. Агар икки металл ўзаро икки бирикма ҳосил қилса, суюқланиш диаграммасида иккита максимум ва учта эвтектика намоён бўлади. Масалан, мис билан магний ўзаро бирикиб икки бирикма ҳосил қилади (14-расм). Бу ерда учта эвтектика бўлади: магний билан мис бирикмалари Cu_2Mg ва CuMg_2 таркибга эга. Бу бирикмаларнинг иккинчиси CuMg_2 биринчиси Cu_2Mg га қараганда барқарорроқ бўлгани учун суюқланиш диаграммасида иккинчи максимум бирмунча сийқароқ эканини кўрамиз. 6-жадвалда ўзаро бирикмалар ҳосил қиладиган баъзи системалар келтирилган.

6-жадвал

Кимёвий бирикма ҳосил қиладиган баъзи системалар

Система	Бирикма формуласи	Эвтектик температура
Sn—Mg	Sn Mg ₂	565 ва 210°C
Na—K	Na ₂ K	6,9 ва—12,5°C
Bi—Tl	Bi ₂ Tl ₃	261 С 375°C

15-расмда компонентлари қаттиқ ҳолатда ҳам, суюқ ҳолатда ҳам ўзаро чексиз эрийдиган икки компонентли системанинг ҳолат диаграммаси келтирилган. Бундай шаклдаги диаграмма ҳосил қиладиган системаларнинг компонентлари бир-бириникига ўхшаш кристалл панжарали ва ўз табиати жиҳатидан бир-бирига яқин моддалар эканлиги маълум бўлди. Масалан, мис билан никель, мис



15-расм. Қаттиқ ва суюқ ҳолатда ўзаро чексиз эрийдиган икки компонентли системанинг ҳолат диаграммаси.

билан кумуш ана шундай диаграммалар ҳосил қилади. Бундай қотишмаларда бир элемент атомлари иккинчи элементнинг кристалл панжара тугунларига жойланади, шунингдек ўз навбатида иккинчи элемент атомларини биринчи элементнинг кристалл панжарасидан ўзига ўрин топади; хуллас улар алмашилиб жойланади. Натижада қаттиқ эритма ҳосил бўлади. 15-расмда I соҳа суюқ эритма соҳасини, III соҳа қаттиқ эритма соҳасини ва II соҳа икки фазали соҳа бўлиб, қаттиқ ва суюқ эритмалар аралашмасини ташкил қилади. T_1T_2 чизиқ ликвидус чизиғи, T_1T_2 эса — солидус чизиғи деб аталади.

Бундай системалардаги барча қотишмаларнинг суюқланиш чизиқлари бир-бириникига ўхшаш бўлади; шу сабабдан 15-расмда фақат уларнинг биттасигина келтирилган. Таркибида тахминан 50% А ва 50% В компонентлар бўлган қотишма (I нуқтада) совитилганида температура T_k да қаттиқ фаза ажралиб чиқади. Шунда кристалланиш иссиқлиги ажралиб чиқиши туфайли совиш секинлашади. Лекин совиш чизиғида юзача ҳосил бўлмайди, чунки совиш давом этган сари суюқ қотишманинг таркиби ўзгара боради. Бу ерда ажралиб чиқаётган қаттиқ фаза А нинг В даги (ёки В нинг А даги) эритмалари эканлигини алоҳида айтиб ўтамиз. Бу эритманинг таркиби T_k баландлигидаги горизонтал чизиқ давомида солидус чизиғининг f нуқтаси билан ифодаланади. Айни расмда кўрсатилган f нуқтага 90% В ва 10% А тўғри келади. Бинобарин, қаттиқ фазанинг биринчи намунасида қийин суюқланадиган компонент миқдори кўп бўлади. I нуқтадаги суюқ эритма ва f нуқтадаги қаттиқ эритма ёндош эритмалар деб аталади. Бу икки нуқтани бирлаштирувчи lf — чизиқ коннода деб аталади. Совиган сайин суюқлик таркиби ликвидус чизиғи бўйлаб, қаттиқ эритма — солидус чизиғи f_m бўйлаб ўзгара боради. Температура пасайиб T_m га етганида барча қотишма қаттиқ ҳолатга ўтади. Бу нуқтада аралашма таркиби (худди m нуқтадаги каби) дастлабки (яъни l нуқтадаги) бутун ҳажмдаги таркибга тенг бўлиши керак. Бунга эришиш учун совитиш ниҳоятда сустлик билан олиб борилади. Бунда турли температураларда ажралиб чиқадиган қаттиқ фаза таркиби диффузия туфайли текислашади. Албатта, одатдаги шароитда бу ҳодиса юз бермайди. Бир вақтлар совиган суюқ магмадан ҳосил

бўлган тоғ жинсларининг таркиби бир хил эмаслигини шу билан изоҳлаш мумкин. Металл қотишмалар сови-ганида ҳам шунга ўхшаш кўп жинслилик юзага чиқади. Бу ҳодиса с е г р е г а ц и я деб аталади.

10- §. КИМЕВИЙ МУВОЗАНАТ

Термодинамиканинг иккинчи қонуни босим ёки ҳажм-нинг функцияси сифатидаги изотермик потенциалларни топишда кенг кўламда қўлланилади. Бундан олдинги қисмларда биз кўздан кечирган термодинамика потен-циалларини ҳисоблаш формулалари фақат идеал газлар учун муносиб келади. Реал газлар учун реал газ ҳола-тининг Ван-дер-Ваальс тенгламасидан фойдаланилади. Ван-дер-Ваальс тенгламаси ҳам аниқ тенглама эмас. Ундан фойдаланилганида (айниқса газлар аралашма-ларида содир бўладиган кимёвий мувозанатларни тек-ширишда) мураккаб ҳисоблашларни бажариш зару-рийати келиб чиқади. Г. Льюис бу масалада расмий йўл тутиш кераклигини таклиф қилди; унинг усули реал газларнинг тажрибада топилган хоссалари (идеал газ қонуналаридан четга чиқиши) ни унинг термодинамик па-раметрлари билан бирлаштириб, шу йўл билан реал газлар аралашмаларига термодинамик қонуниятлар қўл-ланилади. Бунда идеал газ хоссаларини тавсифловчи математик тенгламаларга оид оддий шакллар (формула ва тенгламалар) эски кўринишида сақланиб қолади. Бу методни эритмалар учун ҳам қўлласа бўлади.

11- §. УЧУВЧАНЛИК

Г. Льюис методига мувофиқ янги функция f кири-тилади. Бу функцияни термодинамик учувчан-лик ёки умумлаштирилган учувчанлик (ёхуд оддийгина — учувчанлик) деб аталади (уни фугитивлик деб ҳам юритилади). Биз учувчанлик тер-минидан фойдаланамиз. Бу усулда изобар потенциал G билан учувчанлик орасида боғланиш борлиги эътироф қилиниб, унинг кўриниши постулат сифатида қабул қи-линади: бу ҳолда 1 моль газ учун қуйидаги тенгламага эга бўлишимиз керак:

$$G = G(T) + RT \ln f \quad (4.22)$$

f нинг қийматлари турли босим ва турли темпера-тураларда ҳар қайси реал газ учун алоҳида тажрибадан

топилиши керак. (4.21) тенгламага яна битта қўшимча киритилади. Бунга кўра, функция газ босими камайганида $P=1$ атм босимга тенглашишга интилади:

$$\lim f(P=1) (P \rightarrow 0) \quad (4.23)$$

Шундай қилиб, Льюис методи математик метод бўлиб, бир томондан газнинг ҳолат функциялари P ва T , иккинчи томондан системанинг изобар потенциали орасига янги функция f ни киритишдан иборат.

(4.21) тенгликдан изотермик жараён учун қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (4.24)$$

Реал газлар билан содир бўладиган жараёнлар учун f ни топиш қийинчиликларни реал газ учувчанлигининг босим ва температурага боғлиқлигини излаш зиммасига тушади.

(4.21) ва (4.22) тенгламалар газ учувчанлигини ҳисоблаш учун асосий тенгламалардир. (4.21) ифодани ўзгармас температурада $T = \text{const}$ босимга нисбатан дифференциаллаб:

$$\left(\frac{dI}{dP} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T$$

ифодани оламиз, агар бу ифоданинг чап қисмини

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = v; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

(яъни изобар потенциалнинг хусусий ҳосилаларни) билан алмаштираш:

$$d \ln f = \frac{V}{RT} dP$$

ни ҳажмда интеграллагандан кейин:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (4.25)$$

ни ҳосил қиламиз.

1 моль газнинг учувчанлигини (4.25) тенглама бўйича турли усуллар билан ҳисоблаш мумкин.

(4.25) тенглама интегралини топиш учун график усул — энг аниқ усул ҳисобланади. Бунинг учун 1 моль газ турли босимларда банд этган ҳажмлар тажриба асосида аниқланади, сўнгра V нинг P га боғлиқлигини

ифодалайдиган график тузилади. Интеграл қийматини графикда ҳосил бўлган эгри чизик остидаги текислик сатҳини ўлчаш орқали топилади.

$V = f(p)$ учун тажриба маълумотлар қўлга киритилганидан кейин

$$V = \frac{RT}{P} - \alpha \quad (4.26)$$

тенглама асосида реал газнинг ҳажм тузатмаси α ҳисобланади. Топилган V нинг қийматини (4.25) тенгламага қўйиб, уни интегралланади:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{RT}{P} - \alpha \right) dP = \ln \frac{P_2}{P_1} - \frac{1}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \alpha dP$$

Интеграллашда (пастки лимит) P_1 ни мумкин қадар пасайтирамиз. Пасайтиришни (4.22) тенгламага мувофиқ $f_1 = p_1$ га тенг бўлгунча давом эттирамиз. $\ln f_1 = \ln P_1$ ни қисқартирамиз. Кейин P ни нолга тенг деб қабул қилиб, (индексларни ташлаб юбориб)

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT} \int_{P \rightarrow 0}^P \alpha dP \quad (4.27)$$

ёки

$$\frac{f}{P} = l - \frac{1}{RT} \int_{P \rightarrow 0}^P \alpha dP \quad (4.28)$$

ни ҳосил қиламиз. f/p нисбатан активлик коэффициентини ёки учувчанлик коэффициентини деб аталади, уни λ ҳарфи билан ишораланади:

$$\lambda = f/p$$

12-§. МАССАЛАР ТАЪСИРИ ҚОНУНИ

Термодинамик жараёнларда мувозанатнинг умумий шартларини кўздан кечириш натижасида барқарор мувозанатлар қўйида келтирилган белгилар билан характерланиши аниқланди:

1. Ташқари шароит ўзгаришсиз сақланиб қолганида системанинг мувозанат ҳолати ўзгармай қолади.

2. Мувозанатда ҳаракатчанлик намоён бўлади.

3. Мувозанат динамик характерга эга, яъни тўғри ва тескари жараёнларнинг тезликлари бараварлашганида мувозанат қарор топади ва шу вазиятда сақланиб қолади.

4. Системанинг мувозанат ҳолатига икки қарама-қарши томондан «келиш» мумкин.

5. Мувозанат ҳолатда системанинг изохор-изотермик ва изобар-изотермик жараёнларида F ва G минимал қийматга эга бўлади. Мувозанатнинг юқорида келтирилган умумий белгилари асосида кимёвий мувозанат учун аниқ шароитлар танлаб олинади.

Бу шартларнинг ифодаси массалар таъсири қонуни (ва мувозанат константаси) да ўз аксини топади.

Идеал газ ёки оддий эритма қонунларига бўйсунадиган икки тур моддаларнинг иккита, бир тур модданинг иккита молекулалари ўзаро таъсирлашганида амалга ошадиган кимёвий реакциялар учун массалар таъсири қонунини келтириб чиқариш мумкин.

Шундай реакциялар жумласига, масалан,



реакциясини киритиш мумкин.

Умумий кимё курсидан маълумки, ўзгармас температурада тўғри реакциянинг тезлиги V йод билан водороддан водород йодид ҳосил бўлиши ва унинг қайтадан водород ҳамда йодга парчаланиш реакциялари тезликларига боғлиқдир. I реакция тезлиги йод ҳамда водороднинг концентрациялари кўпайтмасига тенгдир.

$$v_1 = K_1 c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2} \quad (4.30)$$

II реакция тезлиги водород йодид концентрацияси квадратига тенг

$$v_2 = K_2 c_{\text{HI}}^2 \quad (4.31)$$

Мувозанат ҳолатида тўғри ва тескари реакцияларнинг тезликлари бир-бирига $v_1 = v_2$ тенг бўлганлиги учун (4.30) ва (4.31) тенгламаларнинг ўнг томонларидаги ифодалари ҳам бир-бирига тенг бўлиши керак:

$$K_1 c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2} = K_2 c_{\text{HI}}^2$$

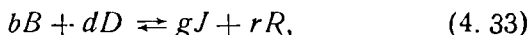
Барча концентрациялар қийматларини тенгликнинг ўнг томонига кўчириб, K_1 нинг K_2 га нисбатини K_c билан ишораласак, қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} = K_c \quad (4.32)$$

Доимий катталик K мувозанат константаси деб аталади. (4.32) тенглама биз кўздан кечираётган

реакция учун массалар таъсири қонунининг ифодасидир. Энди массалар таъсири қонунини аввал, идеал газ қонунлари қўлланиладиган шароитлар учун, кейин умулман барча реакциялар учун келтириб чиқарамиз.

Мувозанат ҳолат сифатида қуйидаги гомоген реакцияни кўриб чиқамиз:



бу ерда b, d, g, r белгилар B, D, J, R моддаларнинг стехиометрик коэффициентлари. Бу моддаларнинг мувозанат ҳолатидаги кимёвий потенциалларини $\{\mu_B, \mu_D, \mu_J, \mu_R\}$ лар билан ишоралайлик. (4.32) ифодадан фойдаланиб, аини реакциянинг мувозанат шартларини қуйидаги кўринишда ёза оламиз: $[\sum \mu_i \cdot dn_i = 0]$,

бу ерда $\sum \mu_i dn_i$ — мувозанат системадаги барча компонентларнинг кимёвий потенциаллари йиғиндиси

$$\sum \mu_i \cdot dn_i = (g\mu_J + r\mu_R) - (b\mu_B + d\mu_D) = 0, \quad (4.34)$$

чунки G модданинг g моли, N модданинг r моли ҳосил бўлганида B модданинг b моли, D модданинг d моли сарфланади.

Агар реакцияда иштирок этувчи барча моддалар учун идеал газлар қонунини қўллаш мумкин, деб фарз қилинса, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i$ дан фойдаланиш мумкин (бу ерда P_i — i компонентнинг аралашмадаги парциал босими, μ_i° бир моль компонент i нинг $P = 1$ атм даги кимёвий потенциали ёки ΔG_{298}° катталиги)

$$\ln \frac{P_J^g \cdot P_R^r}{P_B^b \cdot P_D^d} = \ln R_p \text{ ни топамиз, ундан } \frac{P_J^g \cdot P_R^r}{P_B^b \cdot P_D^d} = R_p \quad (4.35)$$

келиб чиқади. Донмий қиймат K_p — мувозанат константаси деб аталади. Аини реакция учун K_p фақат температура ўзгариши билан ўзгаради, лекин босимга боғлиқ бўлмайди (4.35) тенгламага идеал газ ҳолати тенгламасидан аниқланган парциал босимлар қийматларини қўйиб мувозанат константанинг бошқа ифодасини ҳосил қилиш мумкин:

$P_i = \frac{n_i RT}{v} = C_i PT$, бу ерда C_i компонентнинг концентрацияси, (моль/л ҳисобида).

$$K_p (RT)^{-(g+r-b-d)} = \frac{C_J^g \cdot C_R^r}{C_B^b \cdot C_D^d} = KC \quad (4.36)$$

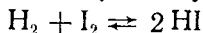
Юқори концентрациядаги эритмалар ва нонидеал газлар учун концентрациялар ўрнида активликлардан (C_1 лардан босим ўрнида фугитивликлардан a_1 лардан) фойдаланиб:

$$K_a = \frac{a_J^g \cdot a_R^r}{a_B^b \cdot a_D^d} \quad K_f = \frac{f_J^g \cdot f_R^r}{f_B^b \cdot f_D^d} \quad (4.37)$$

кўринишлардаги мувозанат константаларга эга бўламиз. Мувозанат константалар K_p, K_Q, K_x, K_f, K_a лар ифодаларида компонентларнинг парциал босимлари, концентрациялари, моль қисмлари, фугитивлик ёки активликларини боғлаб турувчи муносабатлар — массалар таъсири қонуни номи билан юритилади.

Массалар таъсири қонуни кимёвий мувозанатлар ҳақидаги таълимот бўлиб муҳим аҳамиятга эга. Бу қонун, мувозанат константа сифатида ифодаланадиган концентрациялар орасидаги боғланиш айни реакцияда иштирок этадиган моддаларнинг қайси бири дастлабки моддалар сифатида, қайси бири маҳсулотлар сифатида қўлланилишига ва улар қандай нисбий миқдорларда реакцияга киритилганлигига боғлиқ эмаслигини кўрсатади.

Мисол. Водород йодид ҳосил бўлиш реакцияси



нинг маълум бир температурадаги мувозанат константаси $K_c = 1$ бўлса, бу реакция учун реакция аралашма тайёрланган: аралашма 3 л водород ва 3 л йод буғидан тайёрланган. Улар 444°C гача қиздирилиб, мувозанат ҳолатига келтирилган. Бу аралашма мувозанат ҳолатда қандай таркибга эга эканлиги (моль, % лар билан) аниқлансин.

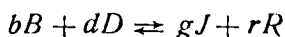
Ечиш. Ҳосил бўлган водород йодид ҳажми x л бўлиши учун биринчи аралашмада $\frac{x}{2}$ л водород (H_2) ва $\frac{x}{2}$ йод буғи (I_2) керак бўлади. Бинобарин (1 аралашмада) мувозанат қарор топганида $(3 - \frac{x}{2})$ л водород ва $(3 - \frac{x}{2})$ л йод бўлади. Бу моддаларнинг миқдори уларнинг концентрацияларига пропорционал (мутаносиб) бўлганлиги учун мувозанат константани қуйидаги ифода кўринишида ёзиш мумкин:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \text{ га мувофиқ } K_c = \frac{x^2}{(3 - \frac{x}{2})^2} = 1 \text{ ёки } K_c =$$

$$= \frac{x^2}{9 - \frac{36x}{2} + \frac{x^2}{7}} = 1 \text{ тенгламани ечиб, } x = 2 \text{ эканлигин } \diamond$$

топамиз. Бинобарин, 1 - аралашмада 2 л водород, 2 л йод ва Нl Борлигини аниқлаймиз. Бундан ҳар қайси модда миқдори 33,3 моль % эканлиги келиб чиқади.

Энди ўз эътиборимизни умумий кўринишдаги реакцияга қаратамиз.



Дастлабки ҳолат сифатида, масалан, фақат B ва D моддалардан иборат система олинган бўлсин. У ҳолда

$$\sum \mu_i d_{ni} = -(B\mu_B + d\mu_D)$$

реакция ўз-ўзича фақат чапдан ўнгга томон кета олади. Лекин реакция давомида B ва D моддалар сарфланиб, уларнинг парциал босимлари, бинобарин, кимёвий потенциаллари μ_B ва μ_D камаяди; шу билан бир вақтда тўғри йўналишдаги реакциянинг тезлиги ҳам камаяди. H_2 ва U_2 моддаларнинг ҳосил бўлиши натижасида бу моддаларнинг парциал босимлари ва бинобарин уларнинг кимёвий потенциаллари аста-секин ортиб боради. (4.34) тенгламадаги $g\mu_J$ ва $r\mu_R$ ҳадлар катталашиб тескари йўналишдаги реакциянинг тезлиги ҳам ортади. Натижада шундай ҳолатга эришиладики, бунда $d\mu_B + d\mu_D = g\mu_J + r\mu_R$ бараварлашиб мувозанат қарор топади, яъни тўғри реакция тезлиги тескари реакциянинг тезлигига тенг бўлиб қолади.

Реакция учун J ва R моддалар олиниб, мувозанат қарор топиши ҳақиқатга мувофиқ келган тақдирдагина юқорида юритилган мулоҳазага ўхшаш фикрлар тўғри бўлиб чиқади.

Мувозанат ҳолатида реакцияга қатнашувчи иккита ёки учта модданинг парциал босимлари, системанинг дастлабки таркибига қараб турлича бўлиши мумкин. Лекин, реакцияда иштирок этаётган барча моддаларнинг парциал босимлари орасидаги (4.35) тенгламага мувофиқ келадиган) K катталиги айни температура учун ўзгармас аниқ сон қийматга тенг бўлади. Парциал босимлар орасида ана шундай муносабат бор бўлганидагина тўғри реакциянинг тезлиги тескари реакция тезлигига тенг бўлиб, системанинг изобар потенциали минимал қийматга эга бўла олади.

Мувозанат константа ифодасини келтириб чиқариш мувозанат ҳолатида $d_w = 0$ ва бинобарин $\sum \mu_i du_i = 0$ эканлигига асосланади.

Массалар таъсири қонунининг энг муҳим хулосаларидан бири шундаки, бу қонун асосида реакцияда қатнашаётган барча моддаларнинг парциал босимлари (ёки уларнинг концентрациялари) орасида ўзаро боғлиқлиқ борлиги эътироф этилади.

13-§. РЕАКЦИЯНИНГ ИЗОХОРА ВА ИЗОБАРА ТЕНГЛАМАЛАРИ

Гиббс-Гельмгольц тенгламасини

$$A = Q_V + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

кўринишда ёзайлик.

Изотерма тенгламасига мувофиқ стандарт иш $A = RT \ln K_c$ га тенг. Бундан

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = R \ln K_c + RT \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V \quad (4.36)$$

келиб чиқади. Бу тенгликни Гиббс-Гельмгольц тенгламаси билан таққосласак:

$$RT \ln K_c = Q_V + RT \ln K_c + RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V \quad (4.37)$$

ёки

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = - \frac{Q_V}{RT^2} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (4.38)$$

демак, тенглама $\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}$ реакциянинг изохора тенгламасидан иборат.

Агар тўлиқ изотерма тенгламаси эътиборга олинса ҳам худди шу натижа келиб чиққан бўлар эди. Ҳосил қилинган тенглик мувозанат константасининг температурага боғлиқлигини кўрсатади.

Уни интеграллаш натижасида интеграллаш константа ҳам пайдо бўлади, бу константанинг аҳамияти термодинамиканинг учинчи қонунида (Нернст қонунида) изоҳлаб берилган.

Ўзгармас босимда содир бўладиган жараёнлар учун

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = - \frac{Q_P}{RT^2} \quad \text{ёки} \quad \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

кўринишидаги реакциянинг изобара тенгламасига эга бўламиз.

Бу тенгламаларни таҳлил қилиш натижасида, улар мувозанатнинг силжиш принципини миқдорий шаклда ифодалайди, деган хулосага келамиз: температуранинг кўтарилиши ҳар доим кимёвий мувозанатни эндотермик жараён томон силжитади.

Реакциянинг изохора ва изобара тенгламалари мувозанат константасининг температурага боғлиқ равишда ўзгаришини кўрсатади. Бу тенгламалар бу боғланишни дифференциал шаклда ифодалайди. Мувозанатга тегишли амалий ҳисоблашларни турли температураларда бажариш учун бу тенгламаларни интеграллаш талаб қилинади.

Мисол тариқасида реакциянинг изобар тенгламасини қараб чиқайлик. (4.22) тенгламани

$$d \ln K_p = - \frac{Q_p}{RT^2} dT \quad (4.39)$$

шаклга келтириш мумкин: уни интеграллаш учун иссиқлик эффектининг температурага боғлиқлиги аниқ бўлиши керак. Агар биз реакциянинг иссиқлик эффекти температура ўзгариши билан ўзгармайди, деб фараз қилсак, Q_p ни интеграл ишорасидан ташқарига чиқариб, интеграллаш натижасида

$$\ln K_p = \frac{Q}{RT} + B \quad (4.40)$$

тенгламага эга бўламиз.

(4.40) тенгламанинг ечимини топиш учун икки катталик: реакциянинг иссиқлик эффекти ва мувозанат константасининг фақат қандай бўлмасин биргина температурадаги қиймати маълум бўлиши керак ёки реакциянинг иссиқлик эффекти номаълум бўлса, у ҳолда мувозанат константасининг иккита температурадаги қийматлари маълум бўлиши керак. Изохор жараёнлар учун юқоридагиларга ўхшаш қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\ln K_c = \frac{Q}{RT} + B$$

Мисол. $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ реакциянинг 700°K даги мувозанат константаси топилсин. Маълумки, бу реакциянинг 500°K даги мувозанат константаси $K_a =$

$= 2,138 \cdot 10^5$ ва ана шу температуралар интервалида $Q_p = 23,4$ ккал га тенг.

Ечиш. Масала шартда берилган маълумотлардан фойдаланиб, иккала температура учун (4.40) тенгламани қуйидагича ёзамиз: $\ln(2,138 \cdot 10^5) = \frac{23400}{2 \cdot 500} + B$;

$$\ln K_a, 700 = \frac{23400}{2 \cdot 700} + B$$

Биринчи тенгламани иккинчи тенгламадан айириб, бироз ўзгартириб, қуйидаги ҳолатга келтираемиз:

$$\text{Бундан } \lg K_a, 700 = \lg(2,133 \cdot 10^6) + \frac{23400(500 - 700)}{2.303 \cdot 1.987 \cdot 500 \cdot 700}$$

$$\lg K_a, 700 = 2,407$$

14-§. ГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАРДАГИ КИМӨВИЙ МУВОЗАНАТЛАР

Агар реакцияда иштирок этаётган суюқ ва қаттиқ моддалар бир-бири билан ёки реакциянинг газсимон компонентлари билан суюқ ёки қаттиқ эритмалар ҳосил қилмаса, уларнинг кимёвий потенциали изобар потенциалга тенг бўлади. Бу шароитларда изобар потенциал ўзгармас температурада ўзгармас катталиқ ҳисобланади. Айни модда тоза фазаси устидаги тўйинган буғ босими ҳам ўзгармас катталиқдан иборат.

Агар $bB + dD \rightleftharpoons gJ + rR$ реакцияда B компонент-кристалл ҳолатда бўлса: $g\mu_J + r\mu_R - b'\mu'_B - d\mu_D = 0$ бўлади, бу ердаги μ_J , μ_R , μ_D бошқа P'_B ва K_p лардан ўзининг ўзгармас катталиқ эканлиги билан фарқ қилади, чунки P'_B айни (яъни B) компонентнинг тўйинган буғнинг кимёвий потенциалидир.

Бу ҳолда реакциянинг мувозанат константаси $K_p = \frac{P_J^g \cdot P_R^r}{P'_B \cdot P_D^d}$ га тенг бўлади, лекин бу ерда P'_B , яъни B компонентнинг тўйинган буғ босими ўзгармас катталиқдир.

P'_B ни K_p билан бирлаштириб, янги константа K'_p дан фойдаланиб $K_p \cdot P'_B = K'_p$ гетероген реакциянинг мувозанат константаси учун қуйидаги ифодани топамиз:

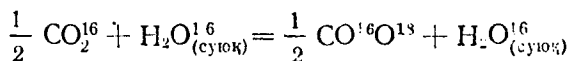
$$K'_p = \frac{P_J^g \cdot P_R^r}{P_D^d} \quad (4.41)$$

Масалан, $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ реакциясида FeO ва Fe қаттиқ ҳолатда бўлганлиги учун бу реакциянинг мувозанат константаси $K'_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ га тенгдир.

$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ реакцияси учун (CaCO_3 , CaO конденсатланган бўлганлиги сабабли) $K'_p = P_{\text{CO}_2}$ га тенг бўлиб, P_{CO_2} ҳар қайси температура учун ўзгармас катталик бўлганлиги сабабли уни диссоциланиш босими деб аталади.

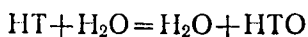
Изотоп алмашиниш реакциясининг мувозанати

Изотоп алмашиниш реакцияларида дастлабки моддалар ва реакция маҳсулотлари ўзларининг элементар таркиби ва молекулаларининг тузилиши жиҳатидан бири-бири билан бир хил бўлади: фақат дастлабки моддада айни элементнинг бир изотопи, маҳсулотларда эса ўша элементнинг бошқа изотопи мавжуддир.



Фақат мас-спектрометрия методлари кашф этилганидан кейингина бу реакцияларни текшириш ҳамда уларнинг мувозанат ҳолатини ўрганиш учун имкониятлар яратилди.

Изотоп алмашиниш гетероген мувозанатининг мисол сифатида оддий водороднинг радиоактив тритий (Т) билан алмашиниш реакциясини кўрсатиш мумкин.



Газ фазадаги бу реакциянинг мувозанат константаси қуйидагича ёзилади:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{HTO}}}{P_{\text{HT}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_{\text{HTO}}/P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HT}}/P_{\text{H}_2}}$$

Бу ифоданинг ўнг томондаги нисбат— баравар вақт мобайнида ҳамда бир хил босимда мувозанат ҳолатидаги сув буғида ва қуруқ водородда содир бўладиган радиоактив емирилиш сонлари орасидаги нисбатга тенгдир.

15- §. КИМӨВИЙ МУВОЗАНАТГА ТЕМПЕРАТУРАНИНГ ТАЪСИРИ

Кимөвий мувозанат температура, босим ва моддалар концентрациясига боғлиқ.

Ле-Шателье принципига кўра кимөвий мувозанат температура ошганида эндотермик реакция томонга, температура пасайганида экзотермик реакция томонига силжийди. Кимөвий мувозанат константасининг температурага боғлиқлиги

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \text{ ва } \frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

тенгламалар билан ифодаланади.

Бу ерда K_C ва K_P — мувозанат концентрация ва парциал босим асосида ҳисобланган мувозанат константалар; ΔU ва ΔH — реакциянинг изоход ва изобар иссиқлик эффектлари. Бу дифференциал тенгламаларни T_1 ва T_2 температуралар чегарасида интегралласак:

$$\lg \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} = \frac{-\Delta U}{2,303} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.42)$$

ва

$$\lg \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{-\Delta H}{2,303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.43)$$

тенгламалар келиб чиқади.

16- §. МУВОЗАНАТЛАРНИ ҲИСОБЛАШДА ИССИҚЛИК НАЗАРИЯСИНИНГ АҲАМИЯТИ

Биз энтропияни ҳисоблашга уринар эканмиз $dS = \frac{dQ}{T}$ тенгламанинг интегралланиш константасини аниқлашда қийинчиликлар учратамиз. Шу сабабдан энтропияни аддитив ҳад S_0 аниқлигида топамиз.

Энг муҳим термодинамик функциялар F ва G ўз таркибида TS ҳадга эга: ΔG ва ΔF лар интегралланганида фақат S_0 гина эмас, $TS_0 + \text{const}$ дан иборат чизиқли функциялар ҳосил бўлади.

Масалан, изобар потенциалнинг ўзгаришини ифодалайдиган шаклдаги Гиббс-Гельмгольд тенгламаси ($\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$) ни олсак, уни $\Delta I = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + IT$ кўринишида ёза оламиз. Энди ҳисоблаш учун интеграллаш константаси I ни билиш керак бўлади.

Шу билан бирга кимёвий реакциянинг мувозанат константасини ҳисоблаш учун изобар ва изохор потенциалларнинг ўзгариши ΔG ва ΔF ларни ҳам билиш керак. Планк таърифига кўра абсолют нолда кристалл модда энтропияси нолга тенгдир: бу таъриф кимёвий мувозанатни характеристик функциялар ёрдамида ҳисоблашга имкон беради.

Кимёвий жараёнини характерловчи катталиклар (мувозанат константа ва реакциянинг бажарадиган иши) ни ҳисоблаш учун бизнинг ихтиёримизда изохора тенгламаси борлигини айтиб ўтамиз. Бунда реакциянинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик эффекти Q_V мувозанат константа билан боғланган, яна реакциянинг изобара тенгламасига эгамиз, бунда ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти Q_P мувозанат константа K_P билан боғланган:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{Q_V}{RT^2}; \quad \frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{Q_P}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

K нинг қийматини изотерма тенгламасига қўйсак, реакция ишининг катталиги, яъни кимёвий мойиллик қийматини оламиз:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_C \quad \text{ва} \quad \Delta Z^\circ = -RT \ln K_P \quad (4.44)$$

Лекин, реакция изохора (ёки изобара) сени интеграллаш учун реакция иссиқлигининг температурага боғлиқлигини билиш талаб қилинади. Одатда Q_V нинг температурага боғлиқлиги:

$$Q_V = Q_{V_0} + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

га ўхшаш қаторлар билан ифодаланади. Q_V нинг ана шу қийматини изохора тенгламасига қўйиб интеграллагандан кейин қуйидаги ифодани оламиз:

$$\ln K_C = -\frac{Q_{V_0}}{RT} + \alpha \frac{\ln T}{R} + \beta \frac{T}{R} + \dots + c$$

Бундан кимёвий мойиллик иш A учун қуйидаги ифода ҳосил бўлади:

$$A_V = -RT \ln K_c = Q_V - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \dots - CRT \quad (4.45)$$

Худди шу каби йўл билан:

$$A_p = Q_p - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \dots - C'RT \quad (4.46)$$

ҳосил бўлади.

Q_V га муносиб ифодани дифференциалласак, $\frac{\delta Q_V}{dT} = \alpha + \beta T + \dots$ лекин $\frac{\delta Q_V}{dT}$ ҳосила $T = 0$ да нолга баравар бўлиб қолади, ўзида T сақловчи ҳамма ҳадлар ҳам нолга айланиб кетади; $T^0 = 0$ ҳам нолга айланади: $\alpha = 0$

A_V ни T га нисбатан дифференциалласак,

$$\frac{dA_V}{dT} = -2\beta T - \frac{3CT^2}{2} - \dots - CR \quad (4.48)$$

ҳосил бўлади. Нернст теоремасига мувофиқ $dA/dT = 0$ ҳосила 0 га тенг, бинобарин Q_V ҳам Q_p га тенгдир. Интеграллаш константаси нолга тенг бўлганидан кейин мувозанатларни оддий формулалар билан ҳисоблаш мумкин:

$$A_V = Q_V - \beta T^2 - \dots \quad A_p = Q_p - \beta T^2. \dots \quad (4.49)$$

Энди, Q_V билан A орасидаги боғланишни топиш ҳам қийин эмас, чунки бундай боғланиш Гиббс-Гельмгольд тенгламасида дифференциал кўринишда берилган:

$$u + A = T \frac{dA}{dT}.$$

Бу тенгламани $AdT - TdA = -udT$ шаклида ёзиб иккала қисмини T^2 га бўлсак, қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{A}{T} \right) = \frac{AdT - TdA}{T^2} = u \frac{dT}{T^2} \quad (4.50)$$

Бу тенглама интегралланса:

$$A = -T \int \frac{udT}{T^2} + c \quad (4.51)$$

Лекин, Нернст теоремасига биноан $C=0$; у ҳолда:

$$A_V = -T \int \frac{u}{T^2} dT = -T \int \frac{Q_V}{T^2} dT \quad (4.52)$$

Q_V — ўрнига Кирхгоф қонуни ифодасини қўйсақ:

$$Q_V = Q_{V_0} + \int \sum C_V dT \text{ ҳамда } Q_P = \Delta H = \Delta H^0 + \int \sum C_P dT$$

ларни оламиз. (4.53)

$$\text{Бинобарин: } -\Delta F^0 = A_V = Q_{V_0} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_V dT \quad (4.54)$$

$$\text{Муъофиқ равишда } A_P \text{ учун } -\Delta Z = A_P = Q \Delta H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum C_P dT \quad (4.55)$$

Қўш интеграл $\int_0^{T_0} \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$ нинг қийматларини маълумотнома (ёки жадвал)лардан олиш мумкин.

Реакциянинг иссиқлик эффекти $T=0$ да кимёвий мойиллик A га тенг бўлганлиги учун, юқорида ҳосил қилинган тенгламани қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$\frac{Z - Z_0}{T} = \frac{A_P - A_{P_0}}{T} = - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT \quad (4.56)$$

ΔZ ва ΔH ларни эса:

$$\begin{aligned} H_T - H_0 &= \int_0^T C_P dT \\ \frac{Z_T - Z_0}{T} &= - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT \\ J_T - J_0 &= -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT \end{aligned} \quad (4.57)$$

ларни кўрсатадиган жадваллардан олиш мумкин.

Мувозанат константасига оид масалалар

1-масала. Фосфор (V) хлорид PCl_5 парчаланганида



реакция содир бўлади. Агар 10 литрли идишда 1 моль PCl_5 бўлиб, унинг 0,75 моли парчаланса, аини температурада реакциянинг мувозанат константаси топилсин.

Ечиш. PCl_5 нинг PCl_3 ва Cl_2 га парчаланиш константаси K_c қуйидагича ёзилади:

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$$

1 моль PCl_5 олинган, унинг диссоциланиш қисмини α билан, системанинг умумий ҳажмини V билан ишоралаймиз. Энди:

$$[PCl_5] = \frac{1-\alpha}{v}; \quad [PCl_3] = \frac{\alpha}{v}; \quad [Cl_2] = \frac{\alpha}{v}$$

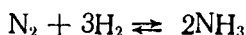
$$K_c = \frac{\frac{\alpha/v \cdot \alpha/v}{1-\alpha}}{(1-\alpha)v} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$$

Масаламизда $\alpha = 0,75$, $K_c = \frac{0,75 \cdot 0,75}{0,25 \cdot 10} = \frac{2,25}{10} = 0,225$

Демак, $K_c = 0,225$

2-масала. Мувозанат ҳолатда $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ системанинг берк идишдаги таркибида $0,3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ концентрацияга эга бўлган азот ва $0,9 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ концентрацияли водород ҳамда $0,4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ аммиак бор. Мувозанат константасини ҳисобланг. 1 моль NH_3 ҳосил қилиш учун неча моль N_2 ва неча моль N_2 кераклиги топилсин.

Ечиш. Концентрациялар моль билан берилганлигини назарда тутиб, система

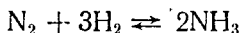


учун K_c ифодасини ёзамиз: $K_c = \frac{C^2 NH_3}{C_{N_2}^3 \cdot C_{H_2}}$

$$C_{NH_3} = 0,4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}; \quad C_{H_2} = 0,9 \frac{\text{моль}}{\text{л}}; \quad C_{N_2} = 0,3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

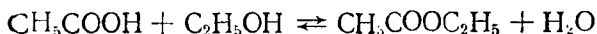
Бинобарин:

$$K_c = \frac{0,4^2}{0,9^3 \cdot 0,3} = 0,7315;$$



тенгламадан кўрамизки, 2 моль NH_3 ҳосил бўлиши учун 1 моль N_2 ва 3 моль H_2 керак бўлса, 1 моль NH_3 олиш учун 0,5 моль азот ва 1,5 моль водород керак бўлади.

3- масала.



реакциянинг мувозанат константаси 4 га тенг. Агар дастлабки аралашмада 1 моль сирка кислота, 2 моль этил спирт ва 1 моль сув ҳамда 1 моль этилацетат мавжуд бўлса, мувозанат қарор топганида система қандай бўлади?

Ечиш. Юқорида келтирилган реакция учун мувозанат константа ифодасини ёзамиз:

$$K_C = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = 4$$

Берилган: $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 1 + x$; $[\text{H}_2\text{O}] = 1 + x$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1 - x$ $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 2 - x$

$$\text{Демак, } 4 = \frac{(1+x)(1+x)}{(1-x)(2-x)}$$

Бундан квадрат тенглама $3x^2 - 14x + 7 = 0$ келиб чиқади. $x_1 = 24,58$ бу қиймат ҳақиқатга тўғри келмагани учун ташлаб юборамиз. $x = 0,57$.

Бинобарин, системада 0,43 моль CH_3COOH ; 1,43 моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 1,57 моль H_2O ; 1,57 моль этилацетат ҳосил бўлади.

4- масала. Қуйидаги мувозанатларни ўнг томонга силжитиш учун нима қилмоқ керак (масалан Ле-Шателье принципи асосида ечинг)?

II. Кимёвий мувозанат константасига температуранинг таъсирига оид масалалар

Бунда биз

$$\frac{d \ln K_C}{dt} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad \text{ёки} \quad \frac{d \ln K_C}{dt} = \frac{-Q_V}{RT^2}$$

$$\text{ва} \quad \frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{ёки} \quad \frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{Q_p}{RT^2}$$

тенгламалардан интеграллаш орқали

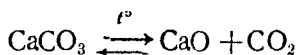
$$\lg \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} = \frac{-\Delta U}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{ва}$$

$$\lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{-\Delta H}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

тенгламаларни ҳосил қиламиз ва шулар асосида масалалар ечамиз.

5-масала. CaCO_3 нинг 881°C даги парчаланиш босими 80380 Па га тенг. 891°C да эса 91177 Па га тенг. Қандай температурада CaCO_3 нинг парчаланиш босими 101325 Па га тенг бўлади?

Ечиш. Кальций карбонатнинг термик парчаланиши куйидаги тенгламага мувофиқ содир бўлади:



Бу реакция гетероген жараёнлар жумласига кирди. Шу сабабли бу реакция учун $K'_p = P_{\text{CO}_2}$ дир. Бинобарин,

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{Q_p}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

асосида Q_p ни ҳисоблаш мумкин:

$$Q_p = \frac{2.303 R T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{P_2}{P_1}$$

$$Q_p = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 1154 \cdot 1164}{-10} \lg \frac{91177}{80380} =$$

$$= -140500 \frac{\text{Ж}}{\text{моль}}$$

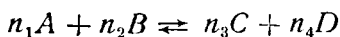
$P_3 = 101325 \text{ Па}$ шароитда CaCO_3 нинг парчаланиш температурасини топамиз.

$$K'_{p_3} = P_3 = 101325 \text{ Па}$$

$$\frac{1}{T_3} = \frac{2.303 R \lg \left(\frac{P_3}{P_2} \right)}{Q_p} + \frac{1}{T_2} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \lg 101325/91177}{(-140500)} + \frac{1}{1164}$$

$$T_3 = 1172 \text{ К}; t_3 = 1172 - 273 = 899^\circ\text{C}.$$

Кимёвий реакциянинг изотерма тенгламаси



реакция учун изотерма тенглама куйидаги кўринишга эга:

$$\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{P_C^{n_3} \cdot P_D^{n_4}}{P_A^{n_1} \cdot P_B^{n_2}} - \ln K_p \right)$$

$\Delta G_T - T$ даги изобар-изотермик потенциал.

Шунга ўхшаш

$$\Delta F_T = RT \left(\ln \frac{C_C^{n_3} \cdot C_D^{n_4}}{C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}} - \ln K_c \right)$$

Бу тенгламаларда K_p ва K_c реакциянинг T даги мувозанат константалари, P_A , P_B , P_C ва P_D номувозанат парциал босимлар, C_A , C_B , C_D , C_C — реакцияда иштирок этувчи моддаларнинг номуносиб концентрациялари; ΔF_T ва ΔC_T кимёвий потенциаллар. Улар максимал ишнинг қийматини кўрсатади.

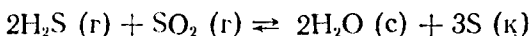
Турли реакцияларда моддалар орасидаги мойилликни аниқлаш учун дастлабки моддалар ва реакция маҳсулотларининг концентрациялари ҳажм бирлигида берилган бўлса, кимёвий мойиллик:

$\Delta E_T^\circ = -RT \ln K_c$ ёки $\Delta F_T = -2,303 RT \lg K_c$ билан ифодаланади; бунда концентрация $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ лар билан, агар модаларнинг парциал босимлари P_a билан берилган бўлса, кимёвий мойиллик ΔG_T билан ифодаланади:

$\Delta G_T^\circ = 2,303 \Delta n \cdot \lg 1,0133 \cdot 10^5 - 2,303 RT \lg K_p^\circ$, бу ерда

$\Delta n = n_3 + n_4 - n_1 - n_2$, яъни, реакцияда охириги ва дастлабки моддаларнинг моль сонлари орасидаги айирма.

6- масала.



реакциянинг 25°C ва 101325 Па даги мувозанат константаси топилин.

Ечиш. Биламизки:

$$\Delta G'_{298} = \Delta H'_{298} - T \Delta S'_{298,1000}$$

$\Delta H'_{298}$ ва $\Delta S'_{298}$ қийматларни 2-жадвалдан оламиз:

$$\Delta G' = -234,48 - \frac{298 - 423,82}{1000} = -108,18 \text{ кЖ}$$

Бундан $\lg K_p^\circ = 3,946$ ёки $K_p^\circ = 8,83 \cdot 10^3$.

K_p нинг катта қийматга эгаллиги реакциянинг ўнг томонга шиддатли равишда кетишидан дарак беради.

Водород йодид мувозанати. Буғ ҳолидаги реакция системасидаги



мувозанатни қараб чиқамиз. Массалар қонулига мувофиқ, бунда мувозанат константа (448°С да)

$$K_p = \frac{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}{P_{HI}^2} \quad (4.58)$$

бўлади. Агар I нинг H_2 ва I_2 га ажралган қисмини α билан ишораласак, унинг ажралмай қолган қисми $(1 - \alpha)$ бўлади. 1 моль HI ажралганида $\frac{\alpha}{2}$ моль H_2 ва $\frac{\alpha}{2}$ моль I_2 ҳосил бўлади. Шунда H_2 ва HI нинг парциал босимлари учун

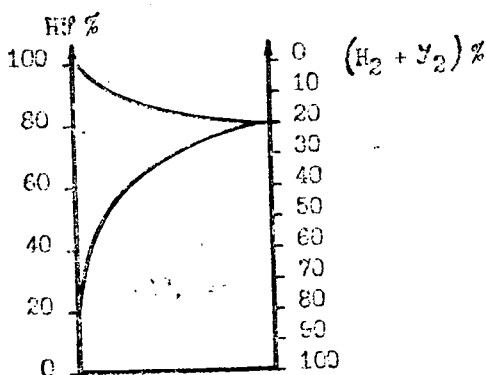
$$P_{H_2} = \frac{\alpha}{2} P; P_{I_2} = \frac{\alpha}{2} P; P_{HI} = (1 - \alpha) P$$

Ифодаларга эга бўламиз. Бунда P — газларнинг (яъни H_2 , I_2 ва HI нинг) умумий босими. Бу қийматларни K_p формуласига қўйсак:

$$K_p = \frac{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}{P_{HI}^2} = \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\alpha}{2} \frac{P^2}{(1 - \alpha)^2 P} = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2}$$

формуласини ҳосил қиламиз. 15-расмда айни системада мувозанат қарор топиш диаграммаси келтирилган. Абсциссалар ўқига вақт, ординаталар ўқига HI нинг % миқдори ва $(H_2 + I_2)$ ларнинг % миқдори қўйилган:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2}$$



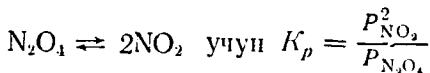
15-расм. $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ мувозанатининг диаграммаси.

дан кўрамизки, K_p қиймати ва диссоциланиш даражаси α босим ўзгариши билан ўзгармайди. Бунда 1 ҳажм H_2 , 1 ҳажм I_2 (жами 2 ҳажм) газлардан 2 ҳажм HI газини ҳосил бўлади.

Мисол. Маълум ($448^\circ C$) температурада реакциянинг таркиби $10\% H_2$, $10\% I_2$ ва $80\% HI$ дан иборат. K_p топилсин. α лар ўрнига масса улушларини ёзиб K_p ни ҳисоблаймиз:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} = \frac{0,2^2}{4(1-0,2)^2} = \frac{0,2^2}{4 \cdot 0,8^2} = \frac{4}{4 \cdot 64} = \frac{1}{64}$$

2- мисол.



Агар диссоциланиш даражаси бўлса

$$P_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P, \quad K_p = \left(\frac{2\alpha P}{1+\alpha} \right)^2 : \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P = \frac{4\alpha^2 - P}{1-\alpha^2}$$

Бу ерда P — умумий босим. Бу мисолда K_p умумий босимга пропорционал бўлади.

5- жаъвал

Кимёвий мувозанатларга оид кашфиётлар йилном аси

- 1850 йил. А. Вильямсон кимёвий мувозанат ҳақида баёнот берди. Унинг баёнотида мувофиқ кимёвий мувозанат ҳолати деганда ўзаро реакцияга киришадиган молекулалар орасида атомлар узлуксиз алмашишиб туришини тушунмоқ керак.
- 1858 йил. Г. Р. Кирхгоф реакциянинг иссиқлик эффекти температурага боғлиқлигини кашф этди.
- 1860 йил. Д. И. Менделеев моддаларнинг абсолют қайнаш температураси ҳақида башорат қилди.
- 1864—1867 йиллар. К. Гульдберг ҳамда Педер Вааге масалар таъсири қонунини таърифладилар.
- 1875—1878 йиллар. Ж. У. Гиббс гетероген системалардаги мувозанатга оид жуда муҳим қоидалар-

- ни таърифлади (улар «термодинамик потенциаллар назарияси», «фазалар қондаси», «Гиббс-Гельмгольц тенгламаси», «адсорбция тенгламаси» номлар билан юритилади).
- 1884 йил. Л. Л. Ле-Шателье кимёвий мувозанатнинг силжиш қонунини (Ле-Шателье принципини) таърифлади.
- 1884 йил. Я. Вант-Гофф «Газ ва суюлтирилган эритмалардан иборат системалардаги мувозанатлар» китобини chop эттирди.
- 1884 йил. Д. П. Коновалов «Эритмаларнинг буғ босимига оид қонуинларни таърифлади.
- 1890 йил. В. Пернет моддаларнинг икки суюқлик қаватида тақсимланиш қонунини таърифлади.
- 1893—1902 йиллар. Н. С. Курнаков физик-кимёвий анализнинг асосий қондаларини таърифлади. «Курнаков пирометри» деб аталадиган асбоб яратди. Фанга янги тур моддалар — дальтонидлар ҳақида тушунча киритди.
- 1907 йил. Л. Гендерсон суюқлик билан суюқлик орасидаги чегара потенциал тенгламасини келтириб чиқарди.
- 1911 йил. Ф. Доннан мембран мувозанат назариясини таърифлади.

У б о б. ЭРИТМАЛАР

1- §. ЭЛЕКТРОЛИТМАСЛАР (НОЭЛЕКТРОЛИТЛАР) ЭРИТМАЛАРИ

Бир неча компонентдан иборат бир жинсли системалар эритма деб аталади. Бу аралашмалардаги ҳар қайси компонент миқдори узлуксиз ўзгариши мумкин. Эритмалар газсимон, суюқ ва қаттиқ ҳолатдаги системалардан иборат бўлиши мумкин.

Эритманинг хоссалари уни ташкил этган компонентлар орасидаги ўзаро таъсир харақтерига боғлиқ. Бу ўзаро таъсир нафақат заррачаларо таъсиротлар турига, уларнинг кучигагина эмас, балки заррачаларнинг шакл ва катталикларига, уларнинг миқдорига ҳам боғлиқ.

Эритмадаги компонентлар орасида бўлган барча ўзаро таъсирларни ҳисобга олиш қийин масала бўлганлигидан, айни эритмадаги типавий белгиларга қараб айни эритма ҳақида маълум нуқтан назар яратилади.

Масалан, Вант-Гофф эритмадаги заррачалар ўзининг хатти-ҳаракати жиҳатидан худди газ молекулаларига ўхшаш бўлади, деган нуқтан назарни қабул қилиб, эритмаларга газ ҳолат қонувларини татбиқ этди; бунда эритмаларнинг компонентлари орасидаги ўзаро таъсирларни эътиборга олмади. Д. И. Менделеев эритмалар ҳақида сольватлар назариясини яратди; бу назариянинг асосий ғоясига кўра, эритмаларда кимёвий ўзаро таъсирлар мавжуд бўлиб, бунинг оқибатида эрувчи ва эритувчи моддалар орасида беқарор ва қисман диссоциланадиган бирикмалар ҳосил бўлади.

Менделеевнинг фикри кўпгина илмий изланишлар натижасида тасдиқланди: бу изланишларнинг муаллифлари турли моддалар эритмаларидан эритувчи билан эрувчи модда орасида ҳосил бўлган барқарор бирикмаларни (сольватларни) ажратиш олишга муваффақ бўлдилар.

Эрувчи билан эритувчи орасида ҳосил бўлган бирикмалар сольватлар (агар эритувчи сифатида сув олинган бўлса гидратлар) деб аталади, эритмани музлатиш ёки буғлатиш натижасида бундай гидратларни (масалан, $\text{CaCuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ва бошқаларни) ажратиш олиш мумкин бўлди.

Бошқа баъзи эритмаларда гидратлар беқарор бўлиб, осон парчаланиб кетади; бундай гидратлар мавжудлиги эритмаларнинг ютилиш спектрларини текшириш натижасида исбот қилинган.

Эритмаларни миқдор жиҳатидан характерлаш учун эритманинг ҳажм ёки оғирлик бирлигида эриган модда миқдори ҳисобга олинади. Эритма концентрацияси деганда айни компонентнинг эритмадаги нисбий миқдорини тушунмоқ керак.

Одатда эритма концентрациясининг қуйидаги ифодалари қабул қилинган:

1. Масса қисмлар (ёки % лар) билан эрувчи модда миқдори кўрсатилади.

$$a_{\text{эрувчи}} = \frac{m_{\text{эрувчи}}}{m_{\text{эрувчи}} + m_{\text{эритувчи}}} \quad \text{ёки} \quad \% a = \frac{m_{\text{эрувчи}} \cdot 100}{m_{\text{эрувчи}} + m_{\text{эритувчи}}}$$

2. Эритманинг концентрацияси унинг 1 см³ ҳажмида бўлган эрувчи модданинг грамм молекулалари сони билан ифодаланади; бундай концентрация турини эриган модданинг титри деб аталади: $\text{титр} = \frac{\text{Э} \cdot H}{1000}$; бу ерда Э —

эриган модда эквиваленти, H — эритманинг нормаллиги.

3. Эритманинг 1 л да бўлган эрувчи модданинг моль сонлари билан кўрсатилади. Буни эритманинг молярлиги дейилади. Агар эритманинг 1 литрида 1 моль эриган модда бўлса, бир моляр эритма, 0,1 моль бўлса — децимоляр эритма; 0,01 моль бўлса, сантимоляр эритма дейилади ва ҳоказо. $C_i = \frac{n}{V}$ — (C_i — моляр концентрация, V — эритма ҳажми, n — эрувчининг моль сонлари). Эритма ҳажми V температура ўзгариши билан ўзгаради, шу сабабли эритманинг молярлиги ҳам температура ўзгариши билан ўзгаради. Шунинг назарда тутиб, моляр концентрация тушунчаси ҳам киритилган.

4. Эритманинг 1 литрида 1 грамм-эквивалент эрувчи модда бўлса, уни бир нормал эритма дейилади.

5. Эритма концентрациясини эриган модданинг моляр қисми орқали ифодаланади. Эрувчи модданинг моляр қисми деганда унинг моль сонларини бутун эритмадаги моль сонлар йиғиндисига бўлган нисбатни тушунмоқ керак.

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

бу ерда N_1 — I компонентнинг моляр қисми; n_1 — I компонентнинг моль сонлари; n_2 — II компонентнинг моль сонлари.

Эритмадаги барча компонентларнинг моляр қисмлари йиғиндиси 1 га тенг:

$$N_A + N_B + N_C = 1$$

Бу ерда N_A — A компонентнинг моль қисми, N_B — B нинг, N_C — C нинг моль қисми.

6. Агар 1000 г (1 кг) эритувчида 1 моль эрувчи модда эриган бўлса, бундай эритма моляр эритма деб аталади.

$m_i = 1000 \frac{n}{g}$, бу ерда m_i — эритманинг моляр концентрацияси, n — эритувчининг моль сонлари, g — эритувчи мас-

еаси. Мисол: 1 кг сувда 0,1 моль HCl эриган бўлса, $m_i = 0,1$ га тенг бўлади.

Кўпишча эритма концентрацияси эритма зичлиги билан ифодаланади.

Эритманинг хоссалари фақат эриган модда хоссаларига эмас, балки моддалар орасидаги ўзаро таъсир характериغا ҳам боғлиқ. Эритманинг маълум хоссаси, масалан, унинг иссиқлик сифми эритма таркиби узлуксиз ўзгарган сари ўзгариб боради. Амалда 1 моль эрувчи моддага муносиб келадиган бирор хосса қийматини аниқлаш учун айни таркибдаги эритмадан жуда катта ҳажмда олиб, унинг устига 1 моль эрувчи модда қўшилади (эритманинг ҳажми шу қадар катта бўлиши керакки, унга 1 моль эрувчи модда қўшилганида эритма концентрацияси ўзгариши сезиларли бўлмасин). У ҳолда бизни қизиқтираётган хоссанинг ўзгариши шу хоссанинг таркибига нисбатан ҳосилсига тенг бўлади. Агар эритманинг экстенсив хоссаси (иссиқлик сифми, ҳажми, энтропияси, ички энергияси термодинамик потенциаллари ва бошқа аддитив ҳоказоларини) 1 билан ишораласак, юқоридаги фикрни қуйидагича ифодалаш мумкин бўлади:

$$\bar{Z} = \left(\frac{\partial Z}{\partial U} \right)_{p, T}$$

Бу ерда I ҳарфи эритма таркибига 1 моль эрувчи модда қўшилганида эритма хоссасининг ўзгаришини ифодалайди; уни парциал-моляр хосса (катталик) деб аталади. Улчашлар p (босим) ва T температура ўзгармас шароитда ўтказилади. Парциал-моляр катталиклар хосса ўзгаришини характерлайди, шу сабабдан улар эритманинг бошқа хоссаларидан фақат катталик жиҳатидангина эмас, балки ишораси билан ҳам фарқ қилади. У ҳолда парциал-моляр катталиклар ўзгармай қолади; бинобарин:

$$Z = h_1 \bar{Z}_1 + h_2 \bar{Z}_2 + \dots + h_n \bar{Z}_n \dots \quad (5.1)$$

бўлади. Агар эритманинг таркиби ўзгарса, ифода (5.1)нинг дифференциали:

$$d\bar{Z} = n_1 d\bar{Z}_1 + h_2 d\bar{Z}_2 + \dots + n d\bar{Z}_n + \bar{Z}_1 dn_1 + \bar{Z}_2 dn_2 + \dots + \bar{Z}_n dn$$

бўлади. Агар бу ифодани (7.1) ифода билан таққосласак:

$$n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 + \dots + n_n d\bar{Z}_n = 0 \quad (5.2)$$

га эга бўламиз. Ҳосил қилинган (5.1) ва (5.2) тенгламалар Гиббс-Дюгем тенгламалари номи билан юритилади.

Фараз қилайлик, бир модданинг N_1 моль миқдори бошқа модданинг N_2 моль миқдори билан гралаштирилган бўлсин. Бу моддаларнинг қайси бири эрувчи сифатида бўлишидан қатъи назар

$$N_1 \frac{\partial Z_1}{\partial N_1} dN_1 + N_2 \frac{\partial Z_2}{\partial N_2} dN_2 = 0$$

$$\frac{\partial Z_1 / dN_1}{\partial Z_2 / dN_2} = - \frac{N_2}{N_1} \quad (5.3)$$

бўлади.

Бундан
$$\frac{\partial Z_1 / \partial N_1}{\partial Z_2 / \partial N_2} = - \frac{N_2}{N_1} \quad (5.3)$$

яъни парциал-моляр катталикларнинг моляр қисмга нисбатан ҳосиласи бир хил ишорага эга; хоссанинг таркибига боғлиқлик диаграммасида, бу катталиклардан бири маълум таркибли эритмада максимум кўрсатса, иккинчиси худди ўша таркибли эритмада минимум кўрсатади.

Агар эритма чексиз суюлтирила борса, моляр қисмларнинг бири нолга интилади; у ҳолда тенглама (5.3) ни қуйидаги шаклда ёзиш мумкин:

$$\partial \bar{Z}_1 / \partial N_1 \cdot \partial \bar{Z}_2 / \partial N_2 = 0 \quad (5.4)$$

Демак, $N_2 \rightarrow 0$ га интилганида (5.4) тенгламанинг ёки суврати нолга, махражи чексиз катта бўлишга интилиши керак (ҳосиланинг иккинчиси нолга тенг бўлмаган шартга бўйсунганда бу ҳолат юз беради). Биринчи ҳол иссиқлик снгим ўзгаришида намоён бўлади. Индекс 2 бўлган компонент концентрацияси камайган сари (яъни $N_2 \rightarrow 0$ га интилган сари) эритманинг иссиқлик снгими (C_p) га, яъни тоза компонент (1-индексли компонент) қийматига яқинлашади.

Иккинчи ҳолат, масалан, энтропия учун хосдир. Парциал-моляр энтропиянинг компонент моляр қисмга нисбатан ҳосиласи — компонентнинг моляр қисми камайиши билан чексиз катталашиб кетади ва S концентрациясига боғлиқ бўлади. Бу албатта табиий бир ҳол: чунки бир моль эриган модда учун ҳисобланган энтропия қиймати эритма суюлтирилган сари (яъни модданинг тарқалиш даражаси ортган сари) кўпайиши керак.

Агар юқорида ҳосил қилинган тенгламага изобар потенциал фодасини қўйсак, бинар аралашмадаги компонентнинг буг босимини концентрация билан боғловчи тенгламани олишга муваффақ бўламиз:

$$Z = RT \ln P + Z_0$$

$$\left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial N_2} \right)_{P,T} N_1 = - N_2 \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial N_2} \right)_{P,T}$$

ёки $\partial N_1 = - \partial N_2$ бўлгани учун:

$$\left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial N_1} \right)_{P,T} N_1 = \left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial N_2} \right)_{P,T} N_2 \quad (5.5)$$

Бу тенглама Дюгем-Маргулес тенгламаси номи билан юритилади. Икки бир-бирида барча нисбатларда эрийдиган суюқликлар эритмаси $P-X$ диаграммалар ёрдами билан ҳам парциал-моляр катталикларни аниқлаш имконияти мавжуд. (Компонентнинг моль қисми 0 дан 1 гача бўлган барча қийматларга эга.)

$P = f(x)$ диаграмма чизигининг охириги нуқталари тоза суюқликларнинг буг босимлари P_1^0 ва P_2^0 дан иборат. Эритма устидаги

буғнинг умумий босими компонентларнинг парциал буғ босимлари йнгииндисига тенг $P = P_1 + P_2$ (17-расм).

Тўйинган буғ таркиби иккинчи компонентнинг буғдаги моляр қисми x_2^1 билан ифодаланади: уни биз y билан ифодалаймиз:

$$x_2^1 = y = P_2 / p.$$

Агар тўйинган эритманн идеал газ деб фараз қилсак, у ҳолда компонентларнинг кимёвий потенциаллари қуйидаги тенгламалар орқали ифодаланади:

$$\mu_1 = g_1(T) + RT \ln P_1$$

Бинобарин, масалан, иккинчи компонентнинг кимёвий потенциали:

$$\mu_2 = g_2^1(T) + RT \ln P_2$$

га тенг бўлади.

Мувозанат ҳолатидаги фазаларда компонентларнинг кимёвий потенциаллари бир-бирига тенг бўлганлиги сабабли бу тенглама эритмалар учун ҳам ўз кучида қолади. Ўша температурада тоза ҳолатдаги иккинчи компонентнинг кимёвий потенциали

$$M_2^0 = g_2^1(T) + RT \ln P_2^0$$

га тенг.

Юқоридики келтирилган тенгламалардан қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$M_2 = M_2^0(T) + RT \ln \frac{P_2}{P_2^0} \quad (5.6)$$

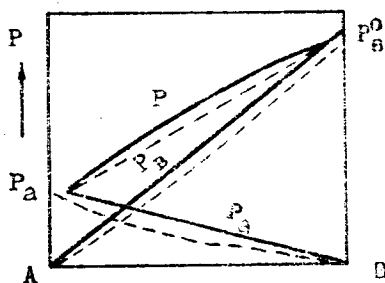
Юқори температура ва юқори босимда эритма устидаги тўйинган буғни идеал газ деб бўлмайди. Бундай ҳолда эритма компонентининг кимёвий потенциали қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$M_2 = M_2^0(T) + RT \ln \frac{f_2}{f_2^0} \quad (5.7)$$

Бу тенглама (5.6) тенгламага ўхшайди; бунда f_2 — эритмадаги икки компонентнинг парциал учувчанлиги, f_2^0 — тоза суюқлик ҳолидаги иккинчи компонентнинг ўша температурадаги учувчанлиги.

2-§. ЭРИТМАЛАРНИНГ СИНФЛАРГА БЎЛИНИШИ

Эритмаларни синфларга бўлишнинг бир неча системалари мавжуд. Масалан, эритмалар электролитлар



17-расм. Бинар эритмаларнинг тўла ва парциал буғ босимлари диаграммаси.

эритмалари ва поэлектролитлар эритмалари деб икки синфга бўлинади: коллонд кимёда эритмаларни компонентларнинг агрегат ҳолатларига қараб: қаттиқ модданинг суюқликдаги эритмаси, суюқликнинг суюқликдаги эритмаси, газларнинг суюқликдаги эритмасига бўлинади. Термодинамика нуқтан назаридан эритмаларни идеал эритмалар, ноидеал эритмалар ёки реал эритмаларга бўлинади.

Идеал эритмаларда ҳар қайси компонентнинг ички энергияси концентрацияга боғлиқ эмас ва компонентнинг парциал-моляр ҳажми эритилганида ўзгармайди деб фараз қилинади. Бунда компонентлар худди идеал газлар каби аралашади; идеал эритма ҳосил қилинганда энтропия кўпайишини идеал газлар аралаштирилганида қўлланилган формулалар асосида топиш мумкин. Идеал газлар аралашмасида заррачалараро таъсир этувчи кучлар «йўқ» деб ҳисобланади; лекин эритмада бундай аҳвол бўлиши эҳтимолдан ташқари, чунки суюқликда заррачалар зич жойлашган бўлади, моддалар бир-бири билан аралашганида иссиқ чиқмайди ҳам, ютилмайди ҳам. Бу айтилган шартлар масалани анча мураккаблаштиради. Шу сабабдан эритма идеал ёки ноидеал эканлигини аниқлаш учун эритма буғининг таркибини ўрганишдан фойдаланилади, чунки эритманинг буғини худди идеал газ деб қаралади.

Агар айни эритма барча концентрацияларда идеал эритма қонунларига бўйсунса, бундай эритма барк амол эритма деб аталади; агар айни эритма чексиз суюлтирилганида идеал эритма қонунларига бўйсунса, уни «чексиз суюлтирилган эритма» деб аталади. Эритма концентрацияси қанчалик кичик бўлса, у идеал эритмага шунчалик яқин туради. Катталик жиҳатидан бир-бирига яқин молекулаларга эга бўлган моддалар ўзаро идеал эритмалар ҳосил қила олади. Масалан, хлорбензол ва бромбензол, 1.1-дихлорэтилен-1, 2-дихлорэтилен, H_2O-D_2O ўзаро идеал эритмалар ҳосил қилиши мумкин.

Иккинчи томондан қутбли моддаларнинг (айниқса электролитларнинг) эритмалари ҳатто эритмада 10^{-6} га тенг моляр қисм электролит бўлганидаёқ идеал эритмадан сезиларли даражада фарқ қилади.

Идеал эритмаларнинг характерли хоссалари шундаки, улар Вант-Гофф ҳамда Рауль қонунларига аниқ бўйсунлади.

3-§. ГАЗЛАРНИНГ СУЮҚЛИКЛАРДА ЭРИШИ ВА ГЕНРИ ҚОНУНИ

Бирор берк идишга суюқлик солиниб, устига газ юборилса, газ суюқликда эрий бошлайди ва ниҳоят, суюқлик газга тўйинади. Газларнинг суюқликларда эрувчанлиги ўша газ ва суюқликнинг табиатига, босим ва температурага боғлиқ. Температура кўтарилган сари газнинг эрувчанлиги камай боради. Айни температурада газ эрувчанлигининг босим ўзгариши билан ўзгариши Генри қонунига бўйсунди. Бу қонун қуйидагича таърифланади: маълум ҳажм суюқликда эриган газнинг масса миқдори газ босимига тўғри пропорционал бўлади:

$\frac{C}{P} = K$ ёки $C = K \cdot P$. Бу ерда: C — суюқликда эриган газ массаси, P — газ босими, K — ўзгармас катталиқ. Газлар аралашмасининг суюқликда эрувчанлиги ўша газнинг аралашмадаги парциал (Генри-Дальтон қонуни) босимига мутаносиб бўлади. Эритувчи билан реакцияга киришадиган газлар (масалан, NH_3 , SO_2 , HCl) сувда эриганида Генри қонунига бўйсунмайди. Газнинг эритма устидаги босими камайганида газнинг эрувчанлиги пасаяди, ҳатто газ эритмадан пуфаклар шаклида ажралиб чиқа бошлайди.

Газларнинг суюқликларда эрувчанлиги ҳамма вақт иссиқлик ажралиб чиқиши билан содир бўлади. Температура кўтарилганида мувозанат эндотермик жараён томонга силжийди, шу сабабдан иситганда газнинг эрувчанлиги пасаяди, температура пасайганида аксинча ортади. Агар эритмада эриган газдан ташқари яна бошқа компонент иштирок этса, газнинг суюқликда эрувчанлиги пасаяди. Масалан, газлар электролитлар эритмасида сувдагига қараганда кам эрийди.

Кўпчилик ноэлектролитлар ҳам газнинг сувда эрувчанлигини пасайтиради.

Масала: $0^\circ C$ да кислороднинг сувда эриш коэффициенти 0,0489 га тенг. $0^\circ C$ да 1 л сувда ва $2,532 \cdot 10^6$ Па да қанча кислород эрийди?

Ечиш. $0^\circ C$ да ва 101325 Па босимда 1 л сувда 0,048 л O_2 эрийди. Генри қонунига мувофиқ эритувчининг ҳажм бирлигида эриган газнинг ҳажми босимга боғлиқ эмас. Бинобарин, босим $2,532 \cdot 10^6$ Па бўлганида ҳам ўшанча ҳажм газ эрийверади, бу ҳажм масала шартига кўра 0,0489 л га тенг. Бойль-Мариотт қонунига мувофиқ

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{P_0 T = \text{const}}{P_1 m = \text{const}} \text{ бўлганда } \frac{0,0489}{v} = \frac{1,01325 \cdot 10^5}{2,532 \cdot 10^5}$$

$$v_0 = \frac{0,0489 \cdot 2,532 \cdot 10^5}{1,01325 \cdot 10^5} = 1,224 \text{ л } O_2 \text{ эрийди.}$$

1 моль O_2 , яъни 32 г O_2 нормал шароитда 22,4 л келади.
 Демак: $V_0 = 1,224$ л. Бинобарин: 32 — 22,4 бундан:

$$1,224 x = \frac{32 \cdot 1,224}{22,4} x = - \frac{1,7462}{1,224}$$

кислород эрийди.

1 л эритувчида t^0 да ва P босимда эрий оладиган газнинг ҳажми унинг эрувчанлик коэффициентини ёки газнинг абсорбция коэффициентини дейилади. Жадвалда H_2 , O_2 ва CO_2 нинг сувда ва этил спиртида 0 ва 15^0 даги эрувчанлик коэффициентлари кўрсатилган. 0^0 да 1 л сувда 0,0489 л O_2 эриши 8-жадвалдан кўриниб турибди; босим 4 атм га кўтарилганда ҳам 1 л сувда 0,0489 л O_2 эрийверади. Лекин газнинг оғирлик миқдори 4 марта ортиқ бўлади.

8-жадвал

Газларнинг эрувчанлиги

Газлар	Сувда		Этил спиртида	
	0^0	15^0	0^0	15^0
H_2	0,0215 л	0,0190 л	0,0693 л	0,0773 л
O_2	0,0489 л	0,0342 л	0,2337 л	0,2232 л
CO_2	1,7130 л	1,0020 л	4,440 л	3,2800 л

Газ эритилган сувга электролитлар қўшилса, газнинг эрувчанлиги камаяди. Электролит қўшилганда газ эрувчанлигининг камайиш ҳодисаси «тузланиш» (туз воситаси билан сиқиб чиқарилиш) деб аталади. Масалан, 20^0 да 1 ҳажм босимда 1 г сувда 2,3 см³ хлор эрийди. Худди ўша шароитда 26% ли 1 г NaCl эритмасида 0,3 см³ хлор эрийди.

«Тузланиш» ҳодисасига тузнинг гидритланиши сабаб бўлади, дейиш мумкин. Бу вақтда сувнинг бир қисми туз билан бирикиб, эритувчилик родини бажара олмай қолади ва шунинг учун электролит қўшилганда газнинг бир қисми эритмадан ажралиб чиқади.

Машхур рус физиологи И. М. Сеченов газларнинг суюқликларда эрувчанлиги тўғрисида иш олиб борди. У қонда газларнинг эришига шароит қандай таъсир этишига қизиқиб, карбонат ангидриднинг турли тузлар эритмасида эрувчанлигини текширди (1873—1892 йиллар) ва қуйидаги формулани чиқарди:

$$S = S_0 \cdot e^{-\kappa c}$$

Бу ерда: S_0 — газнинг сувда эрувчанлиги; S — газнинг электролит эритмасида эрувчанлиги, c — электролит эритмасининг концентрацияси, κ — коэффициент.

4-§. СУЮҚЛИКЛАРНИНГ СУЮҚЛИКЛАРДА ЭРИШИ

Икки суюқлик бир-бири билан аралаштирилганда уч ҳолат кузатилади: 1) суюқликлар ўзаро исталган инсбатда аралашади (масалан, сув билан спирт); 2) суюқликлар ўзаро маълум чегарадагина аралашади (масалан, сув билан фенол); 3) суюқликлар ўзаро аралашмайди (масалан, сув билан смоб).

Бир-бирида мутлақо эринмайдиган суюқликлар бўлмайди, бир суюқлик иккинчи суюқликда озгина бўлса ҳам эрийди.

Бир-бирида маълум чегарагача эрийдиган суюқликлар билан танишайлик. Масалан, амил спиртга сув аралаштирсак, аралашма тингандан кейин, идишда устма-уст икки қават ҳосил бўлади. Устки қават сувнинг амил спиртдаги тўйинган эритмаси, пастки қават амил спиртининг сувдаги тўйинган эритмасидир.

Ўзаро маълум чегарагача эрийдиган суюқликларнинг эрувчанлиги температуранинг ўзгариши билан ўзгаради ва баъзан юқорироқ температурада икки суюқлик ўзаро чексиз эрий бошлайди. Бунга анилин билан сувни мисол қилиб олиш мумкин. Озгина анилинга сув қўшилса, анилин эриб кетади. Агар анилин миқдори оширилса, аралашма тингандан кейин, устма-уст икки қават ҳосил бўлади; устки қават анилиннинг сувдаги эритмаси бўлади (9-жадвалда бу қаватларнинг турли температурадаги таркиби кўрсатилган). Температура кўтарилган сари анилин қаватидаги сув ва сув қаватидаги анилин миқдорининг орта бориши жадвалдан кўриниб турибди. Температура 167° га етганда иккала қаватнинг таркиби бир-бирига деярли барабарлашади (48,6% анилин ва 51,4% сув, 9-жадвал).

Температура	20°	60°	100°	140°	160°	167°
Устки қават (100 г эрит- мадаги аниқтин миқдори)	3,1	3,8	7,2	13,5	24,9	48,6
Пастки қават (100 г эрит- мадаги сув миқдори)	5	5,8	8,5	11,9	28,8	51,4

Фенолнинг сувда эрувчанлиги ҳам температуранинг кўтариллиши билан ортади. Сувга озгина фенол қўшилса, эриб кетади. Фенол миқдори ошира борилса, тезда устма-сут икки қават ҳосил бўлади: агар температура ошириб борилса, 66° га етганда иккала қават аралашиб кетади. 66° дан юқорида фенол сувда чексиз эрийди. Демак, бу системанинг критик эриш температураси 66° га тенг экан. Углерод сульфид CS_2 ва метил спирт CH_3OH системасининг критик эриш температураси 40,5° га тенг.

Танишиб чиқилган системаларнинг критик температурасини топиш учун температурани оширишга тўғри келди. Бу ерда *юқори критик эриш температураси* аниқланди. Лекин баъзи системаларда, аксинча, паст температурада чексиз эрувчанлик рўй беради, лекин юқорида температурада суюқликлар икки қаватга ажралади, масалан, пиридин гомологи—коллидин $C_5H_2(CH_3)_3N$ 5,7° дан паст температурада сув билан чексиз аралашади, ундан юқорида эса маълум чегарага қадар аралашади. Бу ерда *паст критик эриш температурасини* кузатамиз.

Баъзи суюқ системалар ҳам юқори, ҳам паст критик эриш температурасига эга бўлади. Масалан, никотин билан сув аралашмасини олайлик (никотин тамакидан олинадиган алколонд бўлиб, таркиби $C_{10}H_{14}N_2$ билан ифодаланилади). Никотин сувда 61° гача чексиз эрийди. 61° дан юқорида сув билан никотин икки қаватда ажрала бошлайди. Температура 208° дан ошгач, никотин сувда яна исталган нисбатда эрий бошлайди. Демак, никотин ва сув учун паст критик эриш температураси 61° бўлиб, юқори критик эриш температураси 208° дир.

Суюқликларнинг критик эриш температурасидан фойдаланиб, амалда моддаларни анализ қилиш мумкин.

5-§. ТАҚСИМЛАНИШ ҚОНУНИ

Агар икки фазадан иборат системага бирор модда киритилса, умуман, бу модда иккала фазалараро тақсимланади. Агар иккала фазага тақсимланаётган модданинг молекуляр массаси иккала фазада бир хил қийматга эга бўлиб, унинг эритмаси оддий газ қонунарига бўйсунса, қуйидаги қонуният кучга киради:

икки фазалараро тақсимланаётган модданинг фазалардаги концентрациялари орасидаги нисбат ўзгармас температурада ўзгармас катталиқка тенг бўлади.

Бирор газ ўзининг бирор суюқликдаги эритмаси билан мувозанатда турган бўлсин. Бу ҳолда газнинг суюқликдаги концентрациясини C_1 ва газдаги концентрациясини C_2 билан ишораласак:

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{const} \quad (5.8)$$

га эга бўламиз.

$\frac{C_1}{C_2} = \kappa$ ифода тақсимланиш қонунининг формуласи бўлиб, ўзаро аралашмайдиган икки эритувчида учинчи модда (эрувчи)нинг тақсимланишини кўрсатади ва Неристнинг тақсимланиш қонуни деб аталади. Бу ифода фақат жуда юқори концентрацияда бўлмаган молекуляр эритмалар учун ўз кучини сақлаб қолади.

Агар қаватлардан бирида эрувчи модда диссоциланган (ёки ассоциланган) ҳолатда бўлса, бундай ҳолда, Нерист-Шиллов қонунига эга бўламиз:

$$C_1^n C_2 = K$$

Бу ерда n — эриган модданинг эритувчилардан бирида диссоциланиш (ёки ассоциланиш) ҳодисасини эътиборга олувчи коэффициент (айни моддалар учун ўзгармас қиймат).

Ўзаро аралашмайдиган икки суюқликдан бирида бирор модда яхши эриса-ю, иккинчисинда оз эриса, ўша модда бу икки қаватли эритувчилар системасига киритилганида, модда яхши эрийдиган эритувчи ёрдамида турли моддаларни аралашмалардан ажратиб олиш мумкин. Бу ҳодиса экстракция номи билан юритилади. Масалан, ўсимликлардан алкалондларни сувга ўтказиб, улар сувдан чиқариб олиш анча қийин иш бўлганидан, бу эритмага бензол қўшилса, алкалондлар бен-

зол қаватга ўтиб кетади. Сўнгра ажратувчи воронка ёрдамида бензол қават ажратиб олинади; кейин бензолни буғлатиб, алкалоидни тоза ҳолда йиғиш мумкин. Кўпчилик органик кислоталарни ҳам шу тарикка экстракция қилиш мумкин. Экстракция методи аналитик кимёда ҳам кенг қўлланилади. Пенциллин ва бошқа антибиотик моддаларни суюлтирилган эритмалардан сувни буғлатиш йўли билан ажратиб олиш жуда қийин, чунки бу жараён вақтида антибиотик модда парчланиб кетади. Агар антибиотик эритмасига бутил ёки этилацетат қўшилса, антибиотик бутилацетат қаватга ўтади.

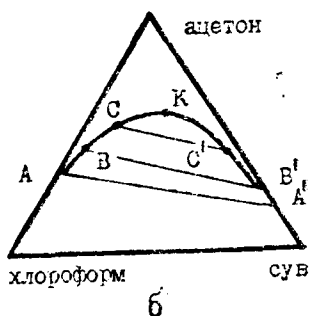
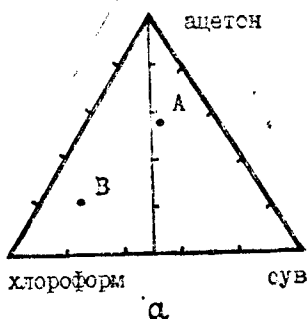
Экстракция сувдаги эритмалардан уран, торий, цирконий, гафний, тантал, ниобий, галлий каби металлларнинг бирикмаларини ажратиб олишда ҳам кенг қўлланилади.

6-§. УЧ КОМПОНЕНТЛИ СУЮҚ СИСТЕМАЛАРДА СОДИР БУЛАДИГАН МУВОЗАНАТЛАР

Эриган модда етарли юқори концентрацияда бўлса тақсимланиш қонуни ўз кучини йўқотади. Бунинг сабаби шундаки, эрувчи модда ўзаро аралашмайдиган икки суюқлик қаватига киритилганида, бу қаватларни бири-бири билан аралаштириб юбориши мумкин. Маълумки, сув билан хлороформ ўзаро аралашмайди: сувга хлороформ қўшилса, икки қаватли система ҳосил бўлади. Агар шу икки қаватли системага учинчи компонент— ацетон қўшилса, ацетон бу икки суюқликлараро тақсимланади. Агар ацетон миқдори оширилиб борилса, у ҳолда сув хлороформда, хлороформ эса сувда эрий бошлайди, бинобарин, ҳар қайси қаватда учтадан компонентли (сув хлороформ-ацетон) система ҳосил бўлади. Агар ацетондан етарли миқдорда қўшилган бўлса — иккала қават бузилиб уч компонентдан иборат (бир қават) гомоген система ҳосил бўлиши мумкин.

Уч компонентдан иборат эритма хоссаларини учбурчакли диаграмма кўринишида тасвирланади. Тенг уч ёқли учбурчак диаграмманинг ҳар қайси учига учта моддадан бири жойланган деб фараз қилинади. Бу расмдаги А нуқтанинг таркибида 30% сув, 20% хлороформ ва 50% ацетон, диаграмманинг В нуқтасида 30% сув, 60% хлороформ ва 10% ацетон борлиги кўрсатилган. Демак, учбурчакли диаграмма ичига жойлашган ҳар

қайси нукта—уч компонентли системанинг биргина таркибини кўрсатади. 18-расм, б даги AA' — ва BB' чизиқлар ўзаро мувозанат ҳолатида бўлган икки қават таркибини ифодалайди. Агар аралашма таркибида ацетон миқдори оширилса, мувозанат ҳолатдаги қаватларнинг таркиби K нуктага яқинлашади. K нуктада эса иккала мувозанат қаватларнинг таркиби бир-бирига тенглашиб, система гомоген ҳолатга ўтади. Учбурчак ичида AKA' чизиқ билан чегараланган ҳар бир нукта қўшалоқ қават таркибига мувофиқ келади. K нуктанинг уст қисмидан юқори соҳа—гомоген (бир жинсли) аралашмалар таркибини кўрсатади. K нуктадан наста жойлашган соҳалар эса икки қаватли мувозанат аралашмалар таркибига мувофиқ келади.



18-расм. Сув, хлороформ ва ацетондан иборат уч компонентли аралашманинг ҳолат диаграммаси.

7-§. ҚАТТИҚ МОДДАЛАРНИНГ СУЮҚЛИКЛАРДА ЭРУВЧАНЛИГИ

Қаттиқ моддаларнинг суюқликларда эрувчанлиги — эрувчи модда, эритувчи модда табиатига ва температурага боғлиқ бўлади. Қаттиқ модда суюқликда эритилганида, эритма маълум концентрацияга етганидан кейин қаттиқ жисм эришдан тўхтайти ва эритма билан қаттиқ модда орасида мувозанат қарор топади. Бу даражага келган эритма—тўйинган эритма деб аталади. Айни температурада ҳар қандай модданинг тўйинган эритмаси концентрацияси ўзгармас катталиқ

бўлиб, ўша қаттиқ модданинг эрувчанлигини характерлайди. Маълум шароитларда аини модданинг тўйиниши даражасидан юқори концентрацияга эга бўлган эритмасини тайёрлаш мумкин: бундай эритма ўта тўйинган эритма деб аталади. Лекин бундай эритмалар жуда беқарор бўлади; уларни чайқатилганида, силкитилганида ёки уларга бирор кристалл заррача тушиб қолганида ортиқча эриган қаттиқ моддани чиқариб юборилса, эритма тўйинган эритма ҳолатига ўтади. Эриш жараёни иссиқ чиқариш ёки иссиқ ютиш билан содир бўлади, чунки эриш вақтида икки жараён амалга ошади — бири кристалл панжаранинг емирилиши, иккинчиси сольватланиш, эритувчи сифатида сув бўлса, гидратланиш содир бўлади. Унда эриш иссиқлиги $Q_{\text{эриш}}$ икки катталиқдан иборат бўлади:

$$Q_{\text{эриш}} = Q_{\text{сольватланиш}} + Q_{\text{крист. панж. емирилиши}}$$

(ёки $Q = Q_1 + Q_2$); Q_1 жараёнда иссиқлик чиқади, Q_2 да иссиқлик ютилади.

Агар $Q_1 > Q_2$ бўлса, жараён экзотермик, $Q_1 < Q_2$ бўлса, жараён эндотермик бўлади.

И. Ф. Шредер кўрсатишига мувофиқ қаттиқ модданинг суюқликда эрувчанлиги тахминан

$$\left(\frac{\partial \ln N_2}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_c}{RT^2}$$

тенглама билан ифодаланади; бу ерда N_2 — эрувчи модданинг моляр қисми, ΔH_c — модданинг суюқланиш энтальпияси, Шредер тенгламасининг интегралланган шакли

$$Lg N_2 = \frac{L_{\text{суюқ}} (T - T_0)}{2.303 RT_0 T_0},$$

бу ерда L — 1 моль модданинг сублиматланиш иссиқлиги.

Шредер тенгламасидан фойдаланиб эрувчанликнигина эмас, балки маълум концентрациядаги эритманинг қотиш температурасини ҳам ҳисоблаб чиқариш мумкин.

8-§. РАУЛЬ ҚОНУНИ

Француз олими Ф. М. Рауль қонунига мувофиқ, ўзгармас температурада эритувчининг эритма устидаги тўйинган буг босимининг ишбий пасайиши эриган модданинг эритмадаги моль қисмига тенгдир:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \quad (5.9)$$

бу ерда: P_1^0 — тоза эритувчининг айни температурадаги тўйинган буғ босими; P_1 — эритувчининг эритма устидаги буғ босими; $P_1^0 - P_1$ эритувчи буғ босимининг абсолют пасайиши.

$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$ — эритувчи буғ босимининг нисбий пасайиши, N_2 —

эриган модданинг моляр қисми, $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ — эритувчининг моллар сони, n_2 — эриган модданинг моллар сони.

(5.9) тенгламадаги N_2 ўрнига $(1 - N_1)$ ни қўйсақ, Рауль қонунини

$$P_1 = P_1^0 \cdot N_1 \quad (5.10)$$

шаклида ёзиш мумкин. Демак, эритувчининг эритма устидаги буғ босими P_1^0 нинг N_1 га (яъни эритувчининг моляр қисми) кўпайтмасига тенгдир. (Учмайдиган моддалар учун P_1 нинг қиймати P_1^0 га тенг.) Рауль қонунига бўйсунадиган эритмалар *идеал эритмалар* деб аталади. Эритма қанчалик кўп суюлтирилган бўлса, у шунчалик идеал эритмага яқин бўлади.

Мисол. 6,4 г нафталин ($C_{10}H_8$) 90 г бензол (C_6H_6)-да эритилган. $20^\circ C$ да тоза бензолнинг буғ босими 9953,82 Па га тенг. Эритма устидаги бензол буғининг $20^\circ C$ даги босими топилсин.

Ечиш. Эритма деярли суюқ. Масалани ечиш учун

$$P_1 = P_1^0 \cdot N_1$$

тенгламадан фойдаланамиз. $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}$

$$n_1 = \frac{90}{78} = 1,1539, \quad n_2 = \frac{6,4}{128} = 0,05 \text{ (нафталин учун)}$$

$$C_6H_6 \text{ учун } N_1 = \frac{1,1539}{1,1539 + 0,05} = \frac{1,1539}{1,2039} = 0,9587;$$

$$P_1^0 = 9953,92 \text{ Па}$$

$$P_1 = P_1^0 \cdot N_1 = 9953,82 \cdot 0,9587 = 9541 \text{ Па.}$$

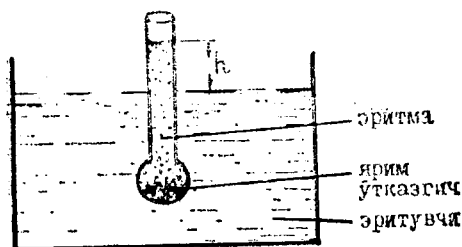
9-§. ЭРИТМАЛАРДА СОДИР БУЛАДИГАН ДИФФУЗИЯ ВА ОСМОС ҲОДИСАЛАРИ

Агар бирор шиша цилиндр тагига бирор модданинг, масалан, калий бихроматнинг қуюқ эритмаси солишиб, унинг устига эҳтиётлик билан сув қуйилса, модда заррачалари вақт ўтиши билан аста-секин юқорига кўтарилиб, бутун суюқлик ҳажмига барабар тарқала бошлайди. Модда заррачалари гарчи сув заррачаларидан оғир бўлса ҳам, улар юқорига кўтарилаверади. Бу ўзаро аралашини жараёни бутун ҳажмда модданинг концентрацияси бир хил бўлгунча давом этади: бунда д и ф ф у з и я ҳодисаси содир бўлади.

Лекин, эритмадаги диффузия газлардаги диффузияга қараганда секин боради. Аммо суюқликлардаги ва газлардаги диффузиянинг сабаби битта, у ҳам бўлса, заррачаларнинг тартибсиз ҳаракатидир.

Осмос. Агар эритма билан эритувчи орасига эритувчи молекулаларини ўтказадиган, лекин эриган модда молекулаларини ўтказмайдиган ярим ўтказгич парда (мембрана) қўйилса, у вақтда диффузия бир тарафлама бўлади. Эритувчининг ярим ўтказгич парда орқали ўз-ўзинча эритмага ўтиш ҳодисаси осмос деб аталади. Бу жараён ўсимликлар ҳаётида жуда муҳим роль ўйнайди. Осмосни дастлаб 1748 йилда француз черковининг попи Нолле кашф этган. Унинг тажрибаси 19-расмда кўрсатилган (сув ярим ўтказгич парда орқали эритмага ўтиб, суюқлик сиртини h баландликка қадар кўтаради).

Осмосни вужудга келтирадиган кучнинг ярим ўтказгич парда сатҳига нисбати осмотик босим деб аталади. Бу босим осмос ҳодисасини тўхтатиш учун, яъни эритувчи молекулаларини мембранадаги ўтказмас-



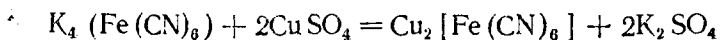
19-расм. Осмотик босимни ўлчаш учун қўлланиладиган асбоб схемаси.

лик учун эритмага бериш керак бўлган ташқи босимга тенгдир.

Осмотик босимнинг келиб чиқиши сабаби шундаки, эрувчи модда молекулалари, худди газ молекулалари каби доимо ҳаракатда бўлади ва бутун эритувчи ҳажмининг эгаллашга интилади. Лекин ярим ўтказгич парда эригани модда молекулаларининг эритувчига ўтишига йўл бермайди, фақат эритувчи молекулаларигина ярим ўтказгич пардадан ўтиб кетиб, эритма сиртини h баландликка қадар кўтарди. Бундан кўрамизки, тоза эритувчининг изобар потенциални (Гиббс энергияси) унинг эритмадаги изобар потенциалидан каттадир.

Ярим ўтказгич парда сифатида мол пуфаги, пергамент қоғоз, коллодий пардалар ва сунъий йўл билан тайёрланган асбоблар қўлланилади.

1877 йилда Пфеффер осмотик босимни ўлчаш учун махсус асбоб тайёрлади. Бунинг учун сирланмаган чинни (ёки сопол) цилиндрни CuSO_4 эритмаси билан тўлдириб, уни сариқ қон тузи эритмаси солинган идишга туширдди. Цилиндр деворларидаги майда-майда тешикларда:



реакция содир бўлиб, тешикларга $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ тузи чўкиб, натижада жуда яхши ярим ўтказгич парда ҳосил бўлди. Бу цилиндр идиш манометрга уланганида осмометр асбоби тайёрланди. Бу идиш (цилиндр) ичига эритма солиниб, идишнинг ўзини стаканга ботириб қўйилди. Манометр турли эритмалар учун h баландлик турлича эканлигини кўрсатди. Бунда қуйидаги ҳолатлар намоён бўлди.

Агар стакандаги эритма концентрациясини C_2 билан, цилиндрдаги эритма концентрациясини C_1 билан ишораласак:

1) агар $C_1 > C_2$ бўлса, эритувчи стакандан цилиндрга ўтади. Манометр босим борлигини кўрсатади. Бу ҳолда цилиндр ичидаги эритма (стакан ичидаги эритмага нисбатан) *гипертоник эритма* деб аталади;

2) агар $C_1 = C_2$ бўлса, манометр ҳеч қандай босим кўрсатмайди, чунки ярим ўтказгич пардага икки томондан таъсир қилаётган кучлар бир-бири билан бараварлашади; бундай эритмалар *изотоник эритма* деб аталади;

3) агар $C_1 < C_2$ бўлса, стакан ичидаги эритманинг осмотик босими цилиндрдаги эритманинг осмотик босимидан ортиқ бўлади. Эритувчи цилиндрдан стаканга ўта бошлайди. Бу ҳолда цилиндрдаги эритма стакандаги эритмага нисбатан *гипотик* эритма деб аталади.

10-§. ОСМОТИК БОСИМ ҚОНУНЛАРИ

Пфеффер қанд эритмаларининг осмотик босимини ўлчаб, у концентрация ва температурага боғлиқлигини аниқлади.

1884 йилда ботаник Де-Фриз ўсимликлар ҳужайрасида бўладиган осмос ҳодисасини текширди. Ўсимликлар ҳужайраси қаттиқ парда билан ўралган бўлиб, бу парда ярим ўтказгич вазифасини бажаради. Ҳужайра ичидаги протоплазма пардага ёпишиб туради. Унинг ичида ҳужайра эритмаси бўлади. Бунни кўриш учун Де-Фриз ўсимликни тузнинг қуюқ эритмасига туширади. Бу вақтда сувнинг ҳужайрадан эритмага ўтиши сабабли ҳужайра қисқариб, ўсимлик пардаси буришиб қолади. Бу ҳодиса *плазмоллиз* деб аталади. Эритма концентрацияси секин камайтирилиб, плазмоллиз ҳодисаси кузатилмайдиган эритма олиш мумкин бўлади. Бундай эритманинг осмотик босими ҳужайра ичидаги эритманинг осмотик босимига тенг бўлади. Демак, икки эритма ўзаро изотопик бўлади. Де-Фриз ана шундай изотопик эритмаларини тайёрлаш натижасида қуйидаги қонуни топди: *бир хил температурада турли моддаларнинг бир хил моляр концентрацияда олинган эритмалари бир хил осмотик босимни кўрсатади. Бошқача айтганда, эквимолекуляр эритмалар ўзаро изотопик бўлади.*

1886 йилда Вант-Гофф Пфеффер натижаларини Бойль-Мариотт ва Гей-Люссак қонунларига ўхшашлигини кўрсатди. Ана шу ўхшашликка асосланиб, Вант-Гофф эритмаларнинг осмотик назариясини яратди. Бу назарияга мувофиқ эриган модда эритма ичида худди газ ҳолатига ўхшаган ҳолатда бўлади. Пфеффернинг натижаларидан фойдаланиб, Вант-Гофф эритмаларнинг осмотик босими учун Менделеев-Клапейрон тенгламасига ўхшаш қуйидаги тенгламани таклиф қилди:

$$PV = nRT, \quad (5.11)$$

бу ерда P — эритманинг осмотик босими; V — эритманинг ҳажми; n — эриган модданинг грамм молекулалари

сонин; R — газ константасин; T — эритманинг абсолют температурасин. Шу билан у Авогадро қонунини эритмаларга татбиқ этилиши мумкинлигини кўрсатди. Масалан, 1 л эритмада 1 моль эрувчи модда бўлса, бундай эритманинг осмотик босими 22,4 атм га тенг бўлиши керак, чунки $P = \frac{n}{V}RT = 0,082 \cdot 273 = 22,4$ атм, бу тенгламада

$\frac{n}{V} = C$ — моляр концентрация эканлигини эътиборга олсак:

$$P = cRT \text{ ёки}$$

$$P = \frac{m}{V}RT \quad (5.12)$$

формула келиб чиқади.

Вант-Гофф ўз назариясини тубандаги қонун тарзида таърифлади: *агар эриган модда эритма температурасида газ ҳолатида бўлиб, эритма ҳажмига тенг ҳажмни эгаллаганда эди, бу газнинг босими эритманинг осмотик босимига барабар бўлар эди.* Бу қонун эритмаларнинг осмотик босими концентрация ва абсолют температурага боғлиқ бўлиб эрувчи модда табиатига боғлиқ эмаслигини кўрсатади.

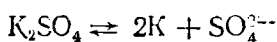
Электролитлар эритмаларининг осмотик босими ҳар доим Вант-Гофф қонунини бўйича ҳисоблаб чиқариладиган осмотик босимдан катта бўлади, чунки электролитлар эритмада ионларга парчаланadi. Тажрибада топилган осмотик босимнинг Вант-Гофф формуласи бўйича ҳисоблаб чиқарилган осмотик босимга нисбатини

$$\frac{\pi_{\text{амалий}}}{\pi_{\text{Вант-Гофф}}} = i \text{ ҳарфи билан ишораласак: } \pi_{\text{амалий}} = icRT \quad (5.13)$$

тенглама келиб чиқади. Бу ерда $i > 1$ бўлиб, уни Вант-Гоффнинг изотоник коэффициентини деб аталади. Агар электролит диссоциланганида иккита ион ҳосил бўлса, $i = 1 + \alpha$ (бу ерда α диссоциланиш даражаси). Агар электролитнинг битта молекуласи n та ионга диссоциланса $i = 1 + (n - 1)\alpha$. Бундан: $\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$ бўлади.

Масала. 0,01 K_2SO_4 нинг $18^\circ C$ даги осмотик босими ҳисоблансин. K_2SO_4 нинг диссоциланиш даражаси 87%.

Ечиш. Биринчи навбатда K_2SO_4 нинг диссоциланиш тенгламасини ёзамиз:

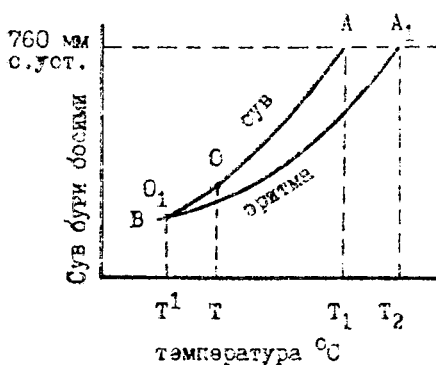


Демак, $n = 3$; i ни топамиз: $i = 1 + (n - 1) a = 2,174$,
 $T = 18 + 273 = 291$. Осмотик босим: $P = iCRT = 2,174 \cdot 0,005 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 291 = 33150$ Па

11-§. ЭРИТМАЛАРНИНГ КРИСТАЛЛАНИШ ВА ҚАЙНАШ ТЕМПЕРАТУРАСИ

Эритмада учмайдиган (эриган) модда иштирок этиши сабабли эритувчининг буғ босими пасаяди ва бу пасайиш эритмаларнинг кристалланиш ва қайнаш температураларига таъсир қилади. Маълумки, суюқликнинг қайнаш температурасида унинг буғ босими ташқи босимга тенг бўлиши керак. Кристалланиш температурасида эса суюқлик устидан буғ босими ўша модданинг кристалл ҳолати устидаги буғ босимига барабар бўлиши керак. Буғ босимининг пасайиши туфайли эритма устидаги буғ босими тоза суюқлик қайнайдиган буғ босимга етказиш учун эритмани кучлироқ қиздиришга тўғри келади. Шундай қилиб кўрамизки, учмайдиган моддаларнинг эритмалари тоза эритувчининг қайнаш температурасидан юқорида температурада қайнайди; лекин эритма тоза эритувчининг кристалланиш температурасидан пастроқ температурада музлайди. Суюлтирилган эритма музлаш температурасининг пасайиши айни миқдор эритувчига тўғри келадиган эрувчи модданинг моль сонига мутаносиб бўлади. Худди шунга ўхшаш ибора эритманинг қайнаш температураси учун ҳам айтилиши мумкин (20-расм).

Агар 1000 г эритувчида 1 моль ($6,02 \cdot 10^{23}$ молекула) модда эритилган бўлса, бу эритма музлаш температурасининг пасайишини айни эритувчига хос «криоскопик



20-расм. Муз, сув ва эритма буғлари босимининг температура ўзгариши билан ўзгариши.

константа» деб аталади. Сувнинг криоскопик константаси — $1,86^\circ\text{C}$ га тенг. Бу иборанинг маъноси шундаки, 1000 г сувга киритилган $6,02 \cdot 10^{23}$ га заррача сувнинг музлаш температурасини $1,86^\circ\text{C}$ га қадар пасайтиради. Криоскопик константани яна «молекуляр пасайиш» ёки «молекуляр депрессия» деб ҳам аталади.

1000 г эритувчида 1 моль эрувчи моддаси бўлган эритманинг қайнаш температурасининг кўтарилиши шу эритувчининг эбуллиоскопик константаси деб аталади (сув учун бу қиймат $0,52^\circ\text{C}$ га тенг).

Агар бирор модданинг молекуляр массаси M га тенг бўлиб, унинг g грами 1000 г сувда эриган бўлса, сувнинг музлаш температураси Δt қадар пасайса $K(-1,86^\circ\text{C}$ ва $g)\Delta t$ дан фойдаланиб, эриган модданинг молекуляр массаси M ни ҳисоблаб чиқариш мумкин:

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{B \cdot \Delta t}, \quad (5.14)$$

бу ерда B — эритувчининг миқдори, $K=1,86$ (криоскопик константа)

Мисол. Этил спиртнинг 20 г сувдаги миқдори 0,0874 г га тенг. Бу эритма учун $\Delta t_{\text{муз}} = 0,177^\circ\text{C}$ бўлса, этил спиртнинг молекуляр массаси топилсин.

Ечиш. Айни масалада $\Delta t = 0,177^\circ$, бинобарин:

$$M = \frac{0,0874 \cdot 1,86 \cdot 1000}{0,177 \cdot 20} = 46.$$

Бу қиймат этил спиртнинг назарий молекуляр массасига тенг.

12-§. СУЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМАЛАРНИНГ ҚАЙНАШ ТЕМПЕРАТУРАСИ

Юқорида эритма тоза эритувчининг қайнаш температурасига қараганда юқорироқ температурада қайнайди, дейилган эди. Эритманинг қайнаш температураси билан тоза эритувчининг қайнаш температураси орасидаги фарқ *эритма қайнаш температурасининг кўтарилиши* деб аталади.

Маълумки, ҳар қайси суюқлик тўйинган буғининг босими атмосфера босимига тенг бўлгандагина қайнайди. Тоza эритувчининг тўйинган буғ босими T_1^0 да 760 мм га етади. Шунинг учун тоза эритувчи T_1^0 да қайнайди. Эритманинг тўйинган буғ босими ҳамма вақт

тоза эритувчнникдан кичик бўлгани сабабли, унинг буғ босимини 760 мм га етказиш учун уни T_1^0 гача эмас, балки T_2^0 гача қыздириш керак. Демак, эритма T_2^0 да қайшайди.

Клаузиус-Клапейрон тенгламаси билан Рауль қонунини татбиқ этиб, эритма қайнаш температурасининг кўтарилишини аниқлаш учун қуйидаги формула топилган.

$$T_2 - T_1 = \frac{RT_1^2}{1000\lambda} g, \quad (5.15)$$

бу ерда: $T_2 - T_1$ — эритма қайнаш температурасининг кўтарилиши, R — газ константаси, T_1 — тоза эритувчининг қайнаш температураси, λ — 1 г тоза эритувчининг қайнаш температурасидаги буғланиш иссиқлиги, g — эса 1000 г эритувчида эриган модда миқдори. Агар:

$$T_2 - T_1 = \Delta T \quad \text{ва} \quad \frac{RT_1^2}{1000\lambda} = E \quad \text{бўлса,}$$

у ҳолда $\Delta T = E \cdot g$ (5.16) формулага эга бўламиз. Бу формулада E — эритувчининг эбуллиоскопик константаси. E нинг физик маъноси шундан иборатки, у 1000 г эритувчида 1 моль модда эриганда ҳосил бўлган эритманинг қайнаш температураси эритувчининг қайнаш температурасига қараганда неча градус ортиқ эканлигини кўрсатади. Унинг қиймати фақат эритувчига боғлиқ бўлиб, эриган моддага боғлиқ эмас. Ҳар қайси эритувчи ўзига хос эбуллиоскопик константага эга. Масалан, сув учун E ни ҳисоблаб чиқарамиз, маълумки, 1 г сув 100°C да буғга айланганда 539 кал иссиқлик ютилади. Демак:

$$E = \frac{RT_1^2}{1000\lambda} = \frac{1,987 \cdot 373^2}{1000 \cdot 539} = 0,516 \text{ бўлади.}$$

Агар (θ) грамм эритувчида (a) грамм модда эриган бўлса, қайнаш температураси ортишини топиш учун қуйидаги пропорцияни ёзиш мумкин: модданинг молял концентрацияси $\frac{M}{1000}$ бўлганда, қайнаш температурасининг кўтарилиши E бўлса, концентрация $\frac{a}{b}$ бўлганда қайнаш температурасининг кўтарилиши ΔT бўлади:

$$\frac{M}{1000} \text{ ————— } E$$

$$\frac{a}{b} \text{ ————— } \Delta T$$

бундан:

$$\Delta T = \frac{E \cdot a \cdot 1000}{b \cdot M}$$

келиб чиқади; бу ерда: M — эриган модданинг молекуляр массаси. 10-жадвалда бир неча эритувчи учун E нинг қийматлари кўрсатилган.

10-жадвал

Эритувчиларнинг эбулиоскопик константалари

Эритувчилар	E°	Эритувчилар	E°
Сув	0,516	Хлороформ	3,88
Этил эфир	2,12	Ацетон	1,50
Этил спирт	1,14	Бензол	2,57
Углерод (IV)-сульфит	4,88	Анилин	3,69

13-§. ҚАТТИҚ МОДДАНИНГ СУЮҚЛИҚДА ЭРУВЧАНЛИГИ

Қаттиқ модданинг суюқликдаги тўйинган эритмасини кўздан кечирайлик. Агар айни температурада қаттиқ модданинг буғ босими шу модданинг эритмаси устидаги буғ фазанинг босимига тенг бўлса, система мувозанат ҳолатида бўлади.

Рауль қонунига мувофиқ, $P_S = P_S^0 H_2$.

P_S — қаттиқ модданинг берилган шароитдаги буғ босими (бу босим эритма устидаги парциал босимга тенг), P_S^0 — қаттиқ модданинг суюқлантирилган ва ўта совиган ҳолатларидаги (айни температурадаги) буғ босимига тенг; N_2 — қаттиқ модданинг эритмадаги моль қисми.

Клаузиус-Клапейрон тенгламасига мувофиқ,

$$\frac{d \ln P_S^0}{dT} = \frac{Z_f}{RT^2},$$

бу ерда Z_f — суюқлантирилган модданинг буғланиш энсиплиги.

Шу сингари $\frac{d \ln P_S^0}{dT} = \frac{Z_S}{RT^2},$

бу ерда Z_s — ўша қаттиқ модданинг сублиматланиш, яъни унинг қаттиқ ҳолатдан газсимон ҳолатга ўтиш иссиқлиги. Z_f — унинг буғланиш иссиқлиги.

$$d \ln \frac{P_s}{P_s^0} = \frac{Z_s + Z_f}{RT^2} = \frac{Z}{RT^2};$$

Юқорида келтирилган тенгламалардан айирма олсак, қуйидаги муносабатга эга бўламиз.

$$\frac{P_s}{P_s^0} = N_2; \quad \frac{d \ln N_2}{dT} = \frac{Z}{RT^2} \quad (5.18)$$

(5.18) тенгламани тўйинган эритма турган температура (T) дан то қаттиқ модданинг суюқланиш температураси (T_m) га қадар интеграллаймиз. Температура $T - T_m$ бўлганида:

$$\ln N_2 = -\frac{Z}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right); \quad \ln N_2 = \frac{Z(T - T_m)}{RT \cdot T_m} \quad (5.19)$$

Бундан кўрамизки, борган сари қаттиқ модданинг эрувчанлиги ортиб боради; бу вақтда ($T - T_m$) айирманинг абсолют қиймати камаяди; шу билан бирга $\ln N_2$ нинг қиймати ҳам камаяди; лекин $N_2 < 1$ бўлгани учун $\ln N_2$ манфий ишорага эга; унинг камайиши N_2 нинг ўсишига мувофиқ келади. Шу каби мулоҳаза асосида, T_m қанчалик катта бўлса, N_2 шунчалик кичик бўлади, яъни суюқланиш температураси юқори бўлган модда кам эрувчанлик намоён қилади. Модданинг суюқланиш иссиқлиги катта қийматга эга бўлса ҳам, унинг эрувчанлиги кичик бўлади. Z_s нинг қиймати катта бўлган модда қийинлик билан эрийди.

14-§. КРИОСКОПИК ФОРМУЛА

Эритманинг музлаш температураси деганда қаттиқ модда билан мувозанат ҳолатида турган эритма температурасини тушунмоқ керак. Фараз қилайлик, берилган эритманинг музлаш температураси тоза эритувчининг музлаш температурасидан ΔT қадар паст бўлсин.

Эритманинг миқдорий таркиби билан ΔT орасида боғланишни топайлик. Аввал ҳосил қилинган формула (5.19) ни, яъни

$\ln N_1 = -\frac{LAT}{RT^2}$ ни, эритмадан тоза қаттиқ эритувчи ажралиб

чиқиши учун татбиқ қилайлик. У вақтда T_m ни тоза қаттиқ эритувчининг суюқланиш температураси деб қараш мумкин; L — эса

бу модда (1 моль миқдори) нинг суюқланиш моляр иссиқлиги эканини эслатамиз.

N_2 —эса эритувчининг моль қисми деб танилади, у ҳолда (агар $T_m - T$ айрма кичик бўлса) $\ln N_1 = \frac{Z \cdot \Delta T}{RT^2}$ бўлади, суюлтирилган эритмалар $N_2 < 0,02$ учун ($T_m - T$) айрма ҳақиқатан кичик қийматга эга. Бу тенгламанинг унн томонига минус ишора қўйилганлигининг бойси шундаки, $\Delta T = T_m - T$ кўринишида ёзилса T_m нинг қиймати T дан каттадир.

N_2 кичик бўлган ҳолларда

$$\ln N_1 = \ln(1 - N_2) \approx -N_2; N_2 = \frac{L \cdot \Delta T}{RT^2}$$

ёки

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{RT^2}{L}$$

Суюлтирилган эритмалар учун маҳраждаги $\frac{n_2}{n_1}$ ни (яъни эрувчи модданинг моль сонини) ташлаб юбориш мумкин: у ҳолда

$$\Delta T = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{RT^2}{L} \quad (5,20)$$

(бу ерда n_1 — эритувчининг моль сони)

Агар эритмада g грамм эрувчи модда, B грамм эритувчи бўлса, эрувчининг молекуляр массаси B/M_2 ва эритувчиники M_2 бўлса:

$$n_2 = \frac{g}{M_2}, n = \frac{b}{M} \text{ лардан фойдаланиб } \Delta T = \frac{RT^2}{L} \cdot \frac{gM_1}{BM_2}$$

ни оламиз.

Энди (5.20) дан l — эритувчининг солиштирма суюқланиш иссиқлигини юқоридаги тенгламага киришиб

$$L = lM_2, \Delta T = \frac{RT^2}{l} \cdot \frac{g}{BM_1}$$

га эга бўламиз; агар 1000 г эритувчи олинган деб фараз қилсак: $B=1000$ ва

$$\Delta T = \frac{RT^2}{1000 \cdot C} \cdot \frac{g}{M_1} \quad (5,21)$$

бунда, агар 1000 грамм эритувчи ишлатиладиган бўлса, эрувчи моддадан B грамм олнш керак. Тенглама (5.21) криоскопик формуланинг айни ўзидир.

Криоскопик константа $K = \frac{RT^2 M_2}{L B}$ эритувчи музлаш температурасининг моляр пасайишини кўрсатади.

15-§. ИККИ КОМПОНЕНТДАН ИБОРАТ СУЮҚ СИСТЕМАЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЕВИЙ АНАЛИЗИ

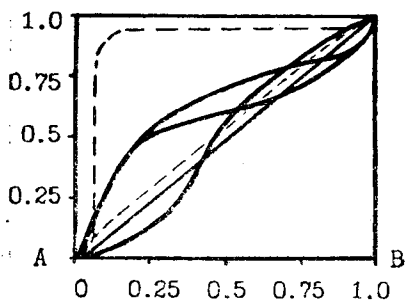
Агар эритманинг иккала компоненти тоза ҳолда учувчан моддалар бўлса, эритма устидаги буғда иккала компонент бўлиши мумкин. Лекин буғда компонентлар миқдори, умуман олганда, суюқликдаги нисбий миқдордан фарқ қилади. Оддий системалар учун эритма таркиби ва у билан мувозанатдаги буғ таркиби орасидаги боғланишни топиш қийин эмас. Агар $P_A^o = P_B^o$ бўлса, у ҳолда, эритма устидаги буғ таркиби эритма таркибига тенг бўлади.

Қолган ҳолларда буғ таркиби эритма таркибидан фарқ қилади ва бу фарқланиш даражаси тоза компонентларнинг буғ босими орасидаги айирманинг катта-кичиклигига боғлиқ бўлади. Оддий системаларда тоза ҳолда буғ босими каттароқ бўлган компонент эритма устидаги буғда ҳамма вақт нисбатан кўп миқдорда учрайди. Бу компонентни бундан кейин биз «В компонент» деб атаймиз. Буғ таркиби билан эритма таркиби орасидаги боғланишни ифодаловчи типавий эгри чизиқлар 21-расмда пунктир чизиқ билан тасвирланган. Расмдаги квадратнинг диагонали буғ таркиби эритма таркибига тенг бўлган системани кўрсатади. Тоза компонентларнинг буғ босимлари орасидаги айирма қанчалик катта бўлса, диаграммада ҳосил бўлган чизиқ диагонал чизиқдан шунчалик узоққа жойлашади.

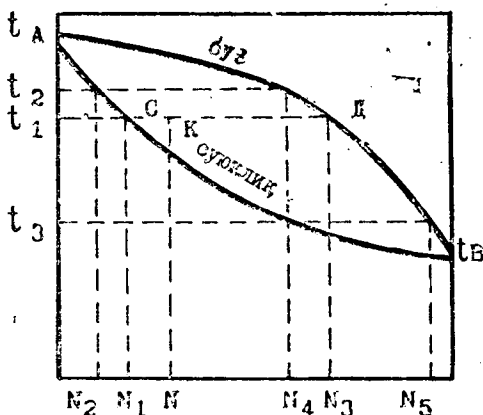
Буғ таркиби билан эритма таркиби ва умумий буғ босими орасидаги боғланишлар биз юқорида баён этган. Д. П. Коноваловнинг иккита қонуни билан ифодаланади.

Энди, устидаги буғ босими бир-бирига тенг бўлган эритмаларни таққослаб чиқамиз. Агар бир хил температурада икки суюқликдан бирининг буғ босими каттароқ бўлса, бу суюқлик пастроқ температурада қайнайди. Биз уни яна В ҳарфи билан ишоралайлик.

Қайнаш температура-



21-расм. Эритма умумий буғ босимининг буғ қисми ва эритма қисми орасидаги боғланиш.



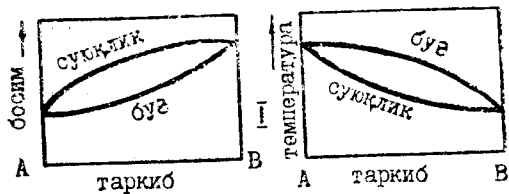
22-расм. Аралашманинг қайнаш температураси билан унинг таркиби орасидаги боғланиш.

сининг таркибига боғлиқлигини ифодаловчи, яъни «таркиб — қайнаш температура» (22-расм) диаграммада икки эгри чизиқ чизилади: булардан бири «суюқ фаза таркиби билан қайнаш температураси», иккинчиси «буғ фаза таркиби билан қайнаш температура»си орасидаги боғланишларни тасвирлайди. Пастки эгри чизиқ («Суюқлик чизиғи») — суюқлик таркиби билан қайнаш температураси, юқоридаги эгри чизиқ («буғ чизиғи») эса буғ таркиби билан қайнаш температураси орасидаги боғланишни кўрсатади. Таркиби N_1 бўлган эритма t_1 да қайнайди, шу эритма билан мувозанатда турган буғнинг таркиби N_3 билан ифодаланади.

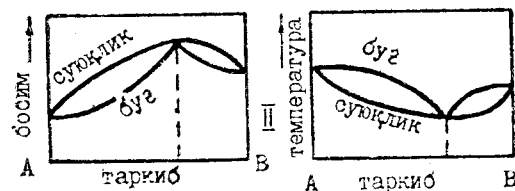
Шу каби диаграммалар уч тур бўлишини қуйида келтирилган 23, 24, 25-расмлар билан кўрсатиши мумкин.

«Буғ босим» диаграммасида максимумга эга бўлган системалар «Қайнаш температура» диаграммасида минимум кўрсатади ва аксинча. Бу диаграммаларда максимум ва минимум нуқталарга мувофиқ келадиган эритмаларнинг таркиби мувозанатдаги буғ таркиби билан айнан бир хил бўлади (бу ҳолат Коноваловнинг II қонунида акс этади).

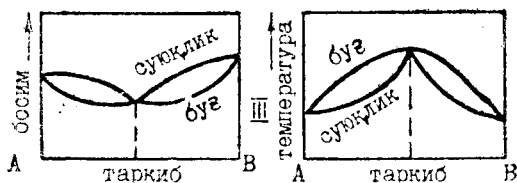
Эритмани таркиб қисмларга ажратиш учун ҳайдаш ёки дистиллаш жараёнларидан фойдаланилади. Бу



23-расм. А ва тўйинган буғ Б таркибининг босимнинг қайнаш температурасига боғлиқлиги.



24-расм. Азеотроп эритмаларда максимум ва минимум буғ босими.



25-расм. Азеотроп эритмаларни кетма-кет ҳайдаш.

метод ўзаро мувозанатда турган сууқликлар таркиби билан буғ таркиби орасида фарқ борлигига асосланади.

Мувозанат ҳолатидаги буғ ва сууқлик таркиб жиҳатидан бир-биридан қанчалик кўп фарқ қилса, эритмани таркиб қисмларга ажратиш шунчалик осон кўчади. Ажратилиш даражасини аниқлаш учун ажратилиш коэффициенти α дан фойдаланилади:

$$\alpha = \frac{1-Nb}{\frac{NB}{1-N'B}} \quad (5.22)$$

«Таркиб — қайнаш температура» диаграммалари жиҳатидан уч турга бўлинган системалар дистиллаш

йўли билан ажратилишида бир-биридан кескин фарқ қилади. I тур системага тааллуқли таркиби N_1 бўлган эритма температура t_1 га етганида қайнай бошлайди. Шу эритма билан мувозанатда турувчи буғнинг таркиби N_3 билан ифодаланади. Бу буғда В компонент суюқ эритмадагига қараганда кўпроқ бўлганлиги сабабли, буғланишдан кейин қолган эритмада (қолдиқда) А компонент миқдори ортади, унинг таркиби N_2 бўлиб қолади. Бу эритма температура t_2 га етганда қайнайди. Бу эритма билан мувозанатда турган буғ таркиби N_1 бўлади; унда ҳам В компонент кўп бўлади. Температура кўтарилган сари аста-секин қолдиқда тоза компонент қолади, қайнаш температураси t_A га етади.

Агар эритмадан ажралиб чиққан N_3 таркибидаги буғни суюқликка (конденсатга) айлантирилса, конденсат дистилланганида у t_3 да қайнайди; унинг буғида В компонент кўп (таркиби N_5 га тенг) бўлади. Конденсатлаш ва дистиллаш жараёсларининг кетма-кет алмаштира бориш натижасида амалда тоза В компонентни бағамом ажратиш олиш мумкин.

Бундан шундай хулосага келамизки, I тур системаларда ҳар қандай аралашмани дистиллаш йўли билан тоза компонентларга ажратиш мумкин.

II ва III тур системаларда эритма компонентларини бу йўл билан ажратиш мумкин эмас.

Системанинг умумий таркибининг аниқлаш керак бўлганда фазалараро мувозанатга онд миқдорий ҳисобларни ўтказишда (фазалар ўзаро нисбий миқдорда олинганида) ричаг қондасидан фойдаланилади. 22-расмда кўринадики, системанинг суюқ таркибига суюқлик чизиги тагидаги соҳа мувофиқ келади. Буғ чизиги устидаги соҳа умуман олганда системанинг буғсимон ҳолатига мувофиқ келади. Суюқлик ва буғ чизиқлари орасидаги ясиқсимон соҳа — системанинг гетероген ҳолатига мувофиқ келади. Температура t_1 бўлганида суюқлик таркиби С нуқтага мувофиқ келади. Буғ таркибининг эса D нуқта аниқлайди. Агар иккала фаза бир хил миқдорларда олинган бўлса, системанинг нуқтаси С билан D нинг айнан ўртасига жойланган бўлади. У умумий ҳолда, агар буғ ва суюқлик миқдорлари $n_{буғ}$ ва $n_{суюқлик}$ га тенг бўлса, СК ва КD чизиқларининг нисбати К нуқтадаги гетероген соҳада

$$\frac{СК}{КD} = \frac{n_{буғ}}{n_{суюқлик}}.$$

$$\frac{n_{\text{буғ.}}}{n_{\text{суёқ.}}} = \frac{N_2 - N_1}{N_3 - N} \quad (5.23)$$

га тенг бўлади; ундан фойдаланиб, рычаг қондасини таърифлаш мумкин:

Икки компонентли гетероген система таркибини ифодаловчи нуқта, ўзаро биргаликда мавжуд фазаларга оид нуқталарни бирлаштирувчи чизиққа жойлшади; бу нуқта, бирлаштирувчи чизиқни икки кесмага шундай ажратадики, бу кесмаларнинг катталиклари орасидаги нисбат мавжуд ҳар қайси фаза миқдорига тескари пропорционал бўлади.

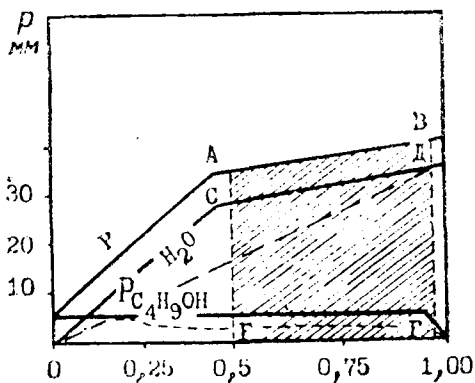
Диаграммалар тузишда фазалар таркибини огирлик қисмлар ёки фазалар билан ифодаланади. Бу ҳолда ҳар қайси фаза миқдори огирлик бирликларида ўлчанади. Агар фазаларнинг таркиби диаграммада моль қисмлар билан ифодаланган ҳолда қўйилган бўлса, ҳар қайси фазанинг миқдори моль сонлар билан олинади.

16-§. РЕКТИФИКАЦИЯ, ЭКСТРАКЦИЯ

Эритмаларни қайнатиш ёки конденсатлаш усуллари билан турли температураларда ажралиб чиққан тоза компонентларни айрим-айрим ҳолда йиғиб олиш жараёнлари фракцион ёки майдалаб ҳайдаш деб аталади (ҳайдашни бир неча марта қайтариш мумкин). Бу метод жуда мураккаб ва қийин бўлганлиги учун саноатда деярли ишлатилмайди. Саноатда автоматик жараён — ректификация қўлланилади. Бунинг амалга ошириш учун ректификацион колонналардан фойдаланилади.

Инсон амалиётида кўпинча ўзаро қисман аралашадиган ва бир-бирида маълум чегарага қадар эрийдиган суюқликлар ишлатилади. Бундай системалар учун умумий ва парциал тўйинган буғ босим диаграммалари мавжуд. Булардан бири 26-расмда нормал бутил спирт ва сувдан иборат система учун (25° С да) келтирилган. Бу температурада бутил спирт билан сув маълум чегарага қадар аралашади.

Сувнинг миқдори 51,2% дан кам бўлганида (чизиқлар билан тўлган соҳанинг чап томонида) системада қаватланиш рўй бермайди. Чизиқларга тўла соҳанинг ўнг томонидаги аралашмаларда (яъни спиртнинг миқ-



26-расм. H_2O ва $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ учун умумий ва парциал тўйинган буғ босими диаграммаси.

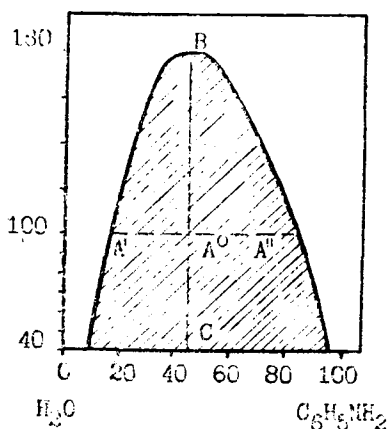
дори 1,882% дан кам бўлганда) ҳам қаватланиш рўй бермайди.

Босим шароитида қайнаш жараёни давомида унинг қаватларидан бири йўқолиб кетмагунча қайнаш температураси ўзгармайди. Кейинчалик, ҳайдаш давомида унинг температураси кўтарила бошлайди.

Агар суюқликлар бир-бирида ҳеч эримайдиган бўлса, аралашмадаги ҳар қайси суюқликнинг буғ босими суюқликдан қанча миқдор борлигидан қатъи назар ўзининг тоза ҳолатидаги буғ босимига тенг бўлаверади. Бир-бирида эримайдиган икки суюқликдан иборат системанинг буғ босими бу суюқликларнинг тоза ҳолдаги буғ босимлари йиғиндисига тенг бўлади. Бундай системадаги барча аралашмаларнинг қайнаш температураси (иккала суюқ фазадан ҳатто кичик миқдорда бўлса ҳам) тоза компонентларнинг қайнаш температурасидан паст бўлади.

Компонентлари бир-бирида деярли сира эримайдиган суюқ системалар жумласига сув—керосин, сув—симоб ва бошқалар кирди. Масалан, сув—анилин, сув—фенол, метил спирт—н-гексан маълум чегарага қадар ўзаро эрийдиган системалар жумласига кирди.

Ташқи муҳит ўзгарганида суюқ системалар таркиби ҳам ўзгаради; умуман температура ортганида суюқликларнинг ўзаро эрувчанлиги ортади. Масалан, сув ва анилиндан иборат системани қиздириш натижасида суюқликлар бир-бирида тўлиқ равишда эриб кетишини



27-расм. Сув ва анилиннинг ўзаро эрувчанлиги.

зиқлар В қаватлини эри чизиқлари деб аталади.

Баъзи системаларда (масалан, сув — диэтиламин системасида) суюқликларнинг ўзаро эрувчанлиги температура пасайиши билан орта боради. Қайси температурадан пастда суюқ компонентлар бир-бирида батамом эриб кетса, бу температуранинг пастки критик эриш температура дейилади.

Агар ўзаро мувозанатда турган икки суюқликдан иборат икки компонентли системага озроқ миқдорда учинчи компонент киритилса, бу модда мувозанат қарор тоғанидан кейин, иккала фазага тарқалиб кетади. Агар учинчи компонентнинг концентрацияси юқори бўлмаса, иккала фазада бу модда молекулалари массаси деярли бир хил бўлса, системага учинчи компонентнинг қўшилиши натижасида иккала фазада учинчи компонент концентрацияси пропорционал равишда ортади.

Бунга асосланиб тақсимланиш қонунини қуйидагича таърифлаш мумкин: *мувозанат ҳолатидаги иккита суюқ фазага тақсимланган учинчи компонентнинг бу фазалардаги концентрациялари орасидаги нисбат айни температурада ўзгармас катталиқдир.*

Тақсимланиш қонунини эритмадан бир эриган моддани бошқа эритувчи ёрдамида ажрати олиш учун кенг миқёсда қўлланилади (экстракция).

Агар экстракцияланувчи модданинг молекуляр мас-

кузатиш мумкин бўлди. Қайси температурада системада ўзаро чегарасиз эриш намоён бўлса, шу температура — ўша модданинг критик эриш температураси дейилади (27-расм).

Бир-бирида маълум чегарага қадар эрийдиган суюқлик қаватларининг таркиби билан температура орасидаги боғланиш графикда гомоген ва гетероген системалар соҳаларини ажратиш турувчи эри чизиқлари билан тасвирланади. Бу эри чизиқлари

саси нккала эритувчида бир хил қийматга эга бўлса ва у кимёвий реакцияга киришмаса, у ҳолда, тақсимланиш қонуни ёрдамида бир эритувчидан иккинчи эритувчига ажралиб чиқадиган модда миқдорини ҳисоблай оламиз. Фараз қилайлик, экстракция қилинувчи модданинг g_0 грамм, v_1 ҳажмдаги эритмаси, v_2 — эритма билан қайта ишлангани (яъни v_1 , мл эритмага v_2 — мл эритувчи қўшиб чайқатилсин); тақсимланиш коэффициенти $\frac{C_1}{C_2} = K_1$, 1 марта ишланган экстракция қилинувчи модда миқдорининг эритмада қолган қисми g грамм бўлсин. У ҳолда $C_1 = \frac{g_1}{V_1}$; $C_2 = \frac{g_0 - g_1}{V_2}$

$$\frac{K_1 V_2}{v_1(g_0 - g_1)} = K \text{ га } g_1 = g_0 \cdot \frac{K_1 V_2}{K_1 V_1 + V_2}$$

2-марта экстракция қилгандан кейин биринчи эритмадан қолган модда миқдори эса

$$g_2 = g_1 \cdot \frac{K_1 V_1}{K_1 V_1 + V_2} = g_0 \left(\frac{K_1 V_1}{K_1 V_1 + V_2} \right)^2 \text{ га тенг бўлади.}$$

Умумий ҳолда n — мартаба экстракция қилинганда

$$g_n = g_0 \left(\frac{K_1 V_1}{K_1 V_1 + V_2} \right)^n \quad (5.25)$$

бўлади.

Биринчи эритувчида қолиб кетган модда миқдори $g_1 = g_0 - g_a$ бўлгани учун:

$$g_1 = g_0 \left[1 - \left(\frac{K_1 V_1}{K_1 V_1 + V_2} \right)^n \right] \quad (5.26)$$

Мисол. 2 л сувдаги эритмада 0,02 г йод бор бўлса, унга 50 мл CS_2 қўшиб экстракция қилинса: 1) агар (50 мл) CS_2 ни бир йўла қўшиб экстракция қилсак, дастлабки эритмада қанча йод қолади? 2) Ихтиёримиздаги 50 грамм CS_2 билан ҳар сафар 10 мл дан қўшиб 5 марта экстракция қилсак, дастлабки эритмада қанча йод қолади? Йоднинг тақсимланиш коэффициенти: K_1 :

$$K_1 = \frac{C_{j_2}(H_2O)}{C_{j_2}(CS_2)}$$

Ечиш. $g_1 = g_0 \cdot \frac{K_1 V_1}{K_1 V_1 + V_2}$ формула бўйича барча J_2 ни бир йўла қўшиб экстракция қилганда дастлабки эритмада қан-

ча йод қолганлигини ҳисоблаб кўрамиз. $g_1 = g_0 \cdot \frac{K_1 \cdot v_1}{K_1 v_1 + v_2}$

$$g_1 = 0,02 \cdot \frac{0,00167 \cdot 2000}{0,00167 \cdot 2000 + 50} = 0,00125 \text{ г}$$

бу миқдор дастлабки йоднинг 6,3% ни ташкил қилади.

Бошқа формула $g_n = g_0 \left(\frac{K_1 V_1}{K_1 V_1 + V_1} \right)^n$ билан ҳисоблаб 5 марта экстракция қилинганда дастлабки эритмада қанча йод қолганлигини ҳисоблайлик:

$$g_5 = 0,02 \left(\frac{0,00167 \cdot 2000}{0,00167 \cdot 2000 + 10} \right)^5 = 0,0000195 \text{ г}$$

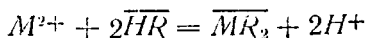
Бу миқдор дастлабки эритмадаги йод миқдорининг 0,1% ни ташкил қилади, бошқача айтганда биринчи ҳолда қолган миқдордан 65 марта кам қолади. Демак, иккинчи усул билан ишлаш тўғри экан.

Экстракция жараёнларида қарши оқим методидан кенг фойдаланилади; бу методни қўллаш учун экстракция қилувчи эритувчининг солиштирма массаси экстракцияланувчи эритманинг солиштирма массасидан катта бўлиши керак.

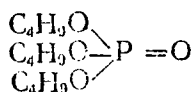
Энди сийрак-ер элементларни экстракция қилиш, цирконийни гафнийдан ажратишда бу методдан қандай фойдаланиш кераклигини қараб чиқамиз.

Бу элементларни концентрлаш ва ажратиш учун шу моддаларни сувдаги эритмаларига органик эритувчилар (экстрагентлар) қўшиб, керакли моддаларни сувдаги эритмалардан ажратиб олинади.

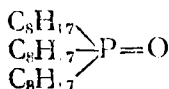
Энг оддий мисол тариқасида металл катионларни кислоталар ёрдамида ажратиш қуйидаги реакцияга асосланган, масалан:



Металларнинг тақсимланиш ва ажралиб чиқиш коэффициентлари экстрагент табиатига ҳамда муҳим харақатига боғлиқ. Масалан, нитрат кислотали ва хлорид кислотали муҳитда трибутил фосфат (ТБФ) фақат цирконий бирикмаларини ажратиб олишга имкон беради, лекин гафний бирикмалари сувдаги эритмада қолаверади. Сийрак-ер элементларни бирикмаларини ажратиб олишда, цирконийни гафнийдан ажратишда ва бошқа металларни сувдаги эритмалардан ажратишда трибутил фосфат

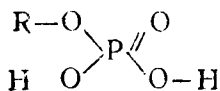


Три-*n*-октилфосфиноксид (ТОФО)

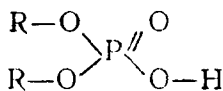


ишлатилади. Катион-алмаштирувчи экстрагентлар жумласига кирувчи реагентлар ўз таркибида, масалан, кар-

боксил группа $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ ёки фосфор группа $>\text{P} \begin{array}{l} // \\ \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ га эга:

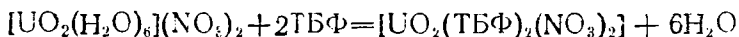


моноалкилфо-фат
кислота



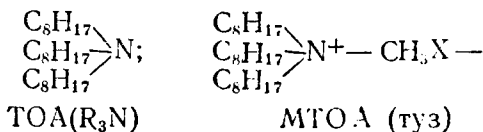
диалкил фосфат
кислота

Бу иккала модда экстрагент сифатида кенг қўлланилади. Улар экстракция вақтида металлнинг тузлари билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Масалан, уранил нитрат ТБФ билан экстракция қилинганда бир уранил нитрат молекуласи билан иккита ТБФ молекуласи қуйидаги реакция асосида бирикади:

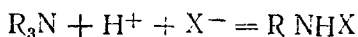


Қўрамизки, экстракция вақтида ТБФ молекуласи сув молекулаларини ҳайдаб чиқариб, комплекснинг ички сферасида уранил иони билан бирлашади. Бунда иккита бидентат нитрат ион билан биргаликда уранил иони билан фосфорил группа $\text{P}=\text{O}$ орқали ТБФ нинг икки молекуласи бирикади.

Анион алмаштирувчи экстрагентлар жумласига энг кўп тарқалган три-*n*-октиламин (ТОА) ва метил — три-*n*-октиламмоний тузлари (МТОА) ҳам киради.



Аминларни кислоталар билан бириктириш орқали аминларнинг тузлари ҳосил қилинади:



Икки эритувчи орасида турли моддаларнинг тақсимланишини А. А. Яковкин, Н. А. Шилов ва бошқа олимлар муфассал текшириб, бу соҳага ўз ҳиссаларини қўшдилар. Н. А. Колосовский турли органик кислоталарнинг сув билан органик эритувчилар орасида тақсимланиш ҳодисаларини катта концентрациялар орасида текшириб, зарур ҳулосалар чиқаришга муваффақ бўлди. Х. Р. Раҳимов, С. Н. Набихўжаев, Ж. Алламурадов ва бошқа олимлар алкалоидларнинг сув ва органик эритувчилар орасида тақсимланиш ҳодисасини ва бу ҳодисага турли электролитлар таъсирини текшириб, электролитларнинг алкалоидларни экстракция қилишдаги ролини кўрсатдилар.

17-§. АРАЛАШМАЛАР БУҒИНИНГ ТАРҚИБИ

Агар икки компонентли аралашмадаги ҳар бир модданинг моль қисмини абсцисса ўқиға, унинг буғ босимини ордината ўқиға қўйиб диаграмма ҳосил қилинса, бу диаграммада буғ босимнинг моль қисмларга боғлиқлиги тўғри чизиқ билан тасвирланади. Фараз қилайлик, берилган моддалар А ва В бўлсин. Уларнинг моль қисмларини N_A ва N_B билан ишоралайлик. Рауль қонунига мувофиқ: $P_A = P_A^0 \cdot N_A$; $P_B = P_B^0 \cdot N_B$ бўлади, бу ерда P_A^0 , P_B^0 тоза ҳолатдаги А ва В моддаларнинг буғ босимлари. Агар координата ўқиға буғ босими ва моль қисмлар қўйилган бўлса, бу формулалар тўғри чизиқни ифодалайди. Буғнинг таркиби суюқлик таркибидан фарқ қилади, чунки буғда моль қисмлар N_A ва N_B орасидаги нисбат аралашмадаги компонентларнинг парциал босимлари орасидаги нисбат P_A/P_B га тенгдир; суюқликдаги моль қисмлар орасидаги нисбат эса—Рауль қонунига мувофиқ $P_A \cdot P_B^0 / P_B \cdot P_A^0$ га барабардир. Шу сабабдан буғда аралашманинг кўпроқ учувчан компоненти органик бўлади (бошқача айтганда буғ учувчанроқ компонентга бой бўлади).

Қўпинча $P_A = P_A^0 \cdot N_A$ ва $P_B = P_B^0 \cdot N_B$ билан тасвирланадиган тўғри чизиқли боғланиш мураккаблашади ва диаграммада тўғри чизиқ ўрнида эгри чизиқ ҳосил бўлади. Бу ҳолат аралашма компонентлари орасида ўзаро тортишув кучлари мавжуд бўлган ҳоллардагина учрайди.

Агар айни компонент молекулалари бошқа компонент молекулаларидан кўра ўзининг молекулалари билан кўпроқ тортишса, аралашма устидаги кузатиладиган ҳақиқий парциал буғ босим Рауль қонуни асосида ҳисоблаб топилган парциал босимга қараганда каттароқ бўлади (бунда Рауль қонунидан мусбат четга чиқиш кузатилади). Агар турли компонентларнинг молекулалари бир-бирини кучлироқ тортса, буғда компонентларнинг парциал босими Рауль қонуни асосида ҳисоблаб топилган қийматдан кичик бўлади (бу ҳолда Рауль қонунидан манфий четга чиқиш кузатилади).

Баъзи ҳолларда Рауль қонунидан четга чиқиш шу қадар катта бўладики, диаграммада умумий буғ босим чизиғи максимум ёки минимумларни босиб ўтади; бинобарин, системада (бошқа аралашмаларга қараганда) максимал ёки минимал температураларда қайнайдиган аралашмалар мавжуд бўлади.

Д. П. Коновалов 1881 йилда эритма устидаги буғнинг таркиби ва умумий буғ босими билан эритма таркиби орасидаги боғланишлар ҳақида иккита қонун кашф қилди.

Коноваловнинг биринчи қонуни суюқлик ва буғ орасидаги ўзаро муносабатни ва эритмага у ёки бу компонентдан қўшилганида умумий буғ босим қандай ўзгаришини кўрсатади.

Коноваловнинг биринчи қонуни қуйидагича таърифланади.

Суюқ аралашмага умумий буғ босимни орттирадиган компонент қўшилса, буғда ўша компонентнинг миқдори ортади.

Коноваловнинг иккинчи қонунига мувофиқ, *буғ босими билан буғ ва суюқлик таркиблари орасидаги диаграммада учрайдиган максимум ва минимум нуқталарга тўғри келадиган аралашмаларнинг таркиби улар буғ ҳолда бўлганда ҳам, суюқ ҳолатда бўлганда ҳам бир хил бўлаверади.*

Ўзгармас температурада ва ўзгармас таркибда қайнайидиган эритмалардан ажралиб чиқадиган буғнинг таркиби (максимум ва минимум нуқталарда) худди суюқлик таркиби каби бўлади; бундай эритмалар *азеотроп эритмалар* деб аталади. Улар моддаларни қайнатиб ҳайдаш жараёнида муҳим аҳамиятга эга.

Мисол. 175,0 г сувсиз рух хлорид $ZnCl_2$ ни 20° сувда эритиб, ҳажми 370,0 мл эритма ҳосил қилинган.

Эритманинг зичлиги 1,35 г/см. Шу эритманинг 1) моляр, 2) нормал, 3) моль қисмлар ва моль % лари, 4) оғирлик бўйича % лари, 5) моляр концентрацияси, 6) шу эритмадаги сувнинг моль қисмлари ҳисоблаб топилсин. Рух хлориднинг молекуляр массаси 136,3, сувники 18,01.

Ечиш. 1) Эритманинг моляр концентрацияси 1 л эритмада бўлган эрувчи модданинг моль сонлари билан аниқланади. 370 мл эритмада $\frac{175,0}{136,3}$ моль $ZnCl_2$ борлиги учун эритманинг молярлиги

$$\frac{175,0 \cdot 1000}{136,3 \cdot 370,0} = 3,47 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \text{ бўлади.}$$

2) Рух хлориднинг моль-эквиваленти $\frac{136,3}{2}$ га тенг, бинобарин, унинг нормаллиги:

$$\frac{175,0 \cdot 2 \cdot 1000}{136,3 \cdot 370,0} = 6,94 \frac{\text{моль экв}}{\text{л}} \text{ га тенгдир.}$$

3) $ZnCl_2$ нинг эритмадаги моль сони $\frac{175,0}{136,3} = 1,285$ моль ни ташкил қилади.

Сувнинг эритмадаги моль сонини топиш учун $1,35 \cdot 370 = 499,5$ дан 175 ни айириб ташлаймиз; сувнинг массаси $499,5 - 175 = 324,5$ г бўлади. $\frac{325,0}{18,01} \approx 18,05$ моль.

$ZnCl_2$ нинг моль қисми:

$$\frac{1,285}{1,285 + 18,05} = 0,0665$$

Бинобарин, $ZnCl_2$ нинг моль % = 6,65% бўлади.

4) $ZnCl_2$ нинг массаси (% билан)

$$\frac{175,0}{175,0 + 325,0} \cdot 100 = 35,00\% \text{ бўлади.}$$

5) Эритманинг молярлиги 1000 г эритувчида эриган модданинг моль сони билан аниқланади; бинобарин, рух хлориднинг эритмадаги молярлиги:

$$\frac{175,0 \cdot 1000}{136,3 \cdot 325} = 3,95 \text{ моль 1000 г эритувчида.}$$

Сувнинг моль қисмини топиш учун 1 дан $ZnCl_2$ нинг моль қисмини айириб ташлаймиз:

$$1 - 0,0665 = 0,9335.$$

18-§. ЭРУВЧАНЛИКНИНГ
ТЕМПЕРАТУРАГА
БОҒЛИҚЛИГИ

Ўзгармас босимда газларнинг эрувчанлиги кўпинча, температура ортиши билан камайди. Бу қонуният Рауль ва Генри қонунларидан келиб чиқади.

Буни расм билан изоҳлаш мумкин. $P_2^0 (1_2^0)$

катталик температура

ортиши билан ортади. Шунинг учун газнинг парциал босим чизиги (идеал, парциал босим чизиги) температура ортиши билан камайди. Натижада берилган босимда газнинг эрувчанлиги пасаяди (28- расм).

Газ эрувчанлигининг температурага боғлиқлигига доир миқдорий муносабатларни кимёвий потенциалларнинг эритма ва газда бир хил қийматга эга эканлигидан толиш мумкин:

$$M_{2_{\text{эритма}}} = M_{2_{\text{газ}}}$$

Бу тенглик ($P = \text{const}$) бўлганида юқори температура-ларда ҳам сақланиб қолади.

Бу тенглама дифференциалланса:

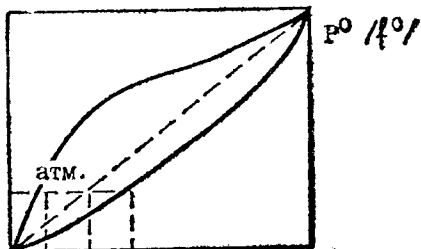
$$\left(\frac{d\mu_{2_{\text{эритма}}}}{dT}\right)_{P_1, X} dT + \left(\frac{\nu_{n_{2_{\text{эритма}}}}}{\nu_X}\right)_{P_1, X} dx = \left(\frac{\nu_{2_{\text{газ}}}}{\nu_I}\right)_{P_1, X} dT \quad (5.27)$$

келиб чиқади. Айни ҳолда умуман эритмани характерловчи ўзгарувчан параметрлардан учтаси (P , T ва X) нинг функцияси бўлган эритма кимёвий потенциали, фақат температура (T) ва эрувчанлик (X) ка боғлиқ; эрувчанликнинг ўзи ҳам ўзгармас босимда ($p = \text{const}$) температурага боғлиқ катталикдир.

Идеал ва маълум даражага қадар суюлтирилган эритмалар учун эрувчанликнинг температурага боғлиқлигини ифодаловчи интеграл тенглама қуйидаги кўри-нишга эга:

$$\ln \frac{x''}{x'} = \frac{\bar{Q}_2(T'' - T')}{RT' \cdot T'}, \quad (5.28)$$

бу ерда \bar{Q}_2 — газнинг тўйинган эритмада эришга оид парциал иссиқлик; бу катталик доимий қийматга эга.



28- расм. Газнинг моль билан ифодаланган концентрацияси.

Газлар эритмасида учинчи компонент иштрок этса, газнинг эрувчанлиги ўзгариб кетади. Масалан, газларнинг тузли эритмаларда эрувчанлиги уларнинг тоза сувда эрувчанлигига қараганда кичик қийматга эга бўлади.

Тузларнинг сувдаги эритмаларида газнинг эрувчанлиги билан туз концентрацияси «С» орасидаги боғланиш И. М. Сеченов формуласи орқали ифодаланади:

$$\lg \frac{x}{x_0} = -RC \quad (5.29)$$

бу ерда X ва X_0 — газнинг (концентрацияси «С» бўлган) туз эритмасида ва тоза сувдаги эрувчанликларини кўрсатувчи моль қисмлардир. R — аини туз учун характерли константа.

Қаттиқ модда суюқликда тўлиқ эримайди, аини босим ва температурада эритма концентрацияси маълум қийматга етганидан сўнг қаттиқ модда эришдан тўхтайдди. Эритма билан қаттиқ модда орасида мувозанат қарор топади.

Эриган модданинг тўйинган эритмадаги кимёвий потенциали $\mu_{\text{тўйин.}}$ ва қаттиқ моддадаги кимёвий потенциали $\mu_{\text{қаттиқ}}$ бир-бирига тенг бўлади.

$$\mu_{\text{тўйин.}} = \mu_{\text{қаттиқ}} \quad (5.30)$$

Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги қуйидаги тенгламага мувофиқ аниқланади:

$$\left(\frac{\sqrt{p}x}{\sqrt{I}}\right)_{P_{\text{тўйинг.}}} = \frac{\bar{Q}_3}{RT^2 \left(\frac{\sqrt{p}x_2}{\sqrt{I}x}\right)_{P_{\text{қаттиқ}}}} \quad (5.31)$$

Идеал эритмалар учун

$$\left(\frac{\sqrt{p}x}{\sqrt{I}}\right)_{P_{\text{тўйинг.}}} = \frac{\bar{Q}_2}{PT^2}, \quad (5.32)$$

бу ерда x — қаттиқ модданинг эрувчанлиги, \bar{Q}_2 — бир моль модданинг тўйинган эритмада эриш иссиқлиги; буни аниқлаш учун $\bar{Q}_2 = Q_{n-n} Q_1^{-1}$ тенгламадан фойдаланилади; (чексиз суюлтирилган эритмада $Q_2 = Q_{n=\infty} = -423$ ва деярли тўйинган эритмада ($n = 10$) $Q_2 = 3160$ кал. га тенг). (5.32) тенглама бошқачароқ шаклда И. Ф. Шредер томонидан кам эрувчан моддаларнинг эрувчанликларини ҳисоблаш учун таклиф қилинган эди. Уни Шредер логарифмикаси деб аталади.

Модданинг идеал эрувчанлиги эритувчи табиатига боғлиқ эмас. Реаль эритмаларда эрувчанлик идеал эрувчанликдан кескин фарқ қилади. Қимёвий табиати жиҳатидан бир-бирига ўхшаш моддалар турли эритувчиларда кўпинча бошқа-бошқа эрувчанлик кўрсатади.

Эритмаларга оид масалалар ечиш

1. Эритмаларда концентрацияларнинг ифодаланиши

1. 500 г сувда 50 г қанд эритилган. Эритманинг масса улушлар ва % лар билан ифодаланган концентрацияси топилсин.

Ечиш. Масса улуш билан ифодаланган концентрация

$$C = \frac{a}{a+b} \quad (\text{бунда } a \text{—эрувчи массаси, } b \text{—эритувчи массаси})$$

$$C = \frac{50}{50+500} = \frac{50}{550} = 0,091 \text{ масса улуш (қанд),}$$

$$\%C = \frac{a \cdot 100}{a+b} = \frac{50 \cdot 100}{50+500} = \frac{50 \cdot 100}{550} = 9,091\% \text{ (қанд)}$$

2. Масса улуши 0,005 (0,5%) бўлган NaCl эритмасининг молярлиги топилсин. Эритма зичлиги 1 г/см³ га тенг.

Ечиш $C_{\text{моляр}} = \frac{n}{v}$, бу ерда n — эрувчи моль сонлари
 v — эритма ҳажми (л лар билан)

$$n = \frac{0,005 \cdot 1000}{58,5} = \frac{5}{58,5} = 0,08557 \text{ моль NaCl}$$

$$\text{Моляр конц.} = \frac{n}{v} = 0,08557 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

3. Масса улуши 0,91 бўлган H₂SO₄ эритмасининг моляр, физ. нормал концентрациялари топилсин. Эритма зичлиги 1,885 г/см³.

$$\text{Ечиш 1. Молярлиги} = \frac{n}{v} = \frac{0,91 \cdot 1,825 \cdot 1000}{10 \cdot 0,98} = 16,93 \text{ М}$$

$$2. \%C = 0,91 \cdot 100 = 91\%$$

3. Моль концентрацияси

Буни ечиш учун қуйидаги пропорция тузамиз:

агар 9 г сувда 91 г сульфат кислота эриган бўлса,
1000 „—“ хг сульфат кислота эриган бўлади.

$$X = \frac{1000 \cdot 91}{9,98} = 103 \text{ моль H}_2\text{SO}_4 \text{ 1000 г сувда эриган бўлади.}$$

4. Нормал концентрацияси

$$C_{\text{нормал}} = \frac{n}{v \cdot 0,5} = \frac{2n}{v} = \frac{33,86}{1} \text{ нормал}$$

4. Масса улуши 0,1 (ёки 10%) бўлган сульфат кислота эритмасининг молял концентрацияси топилсин.

Ечиш. 100 г эритмада 10 г H_2SO_4 ва 90 г сув бор бўлса, 1000 г сувда қанча H_2SO_4 бўлади:

$$\frac{1000}{x} = \frac{90}{1000} \quad x = \frac{100 \cdot 1000}{90} = 111,11 \text{ г ёки } \frac{111,11}{98} = 1,13 \text{ моль}$$

7-жадвал

ЭРИТМАЛАР ҲАҚИДА КАШФИЕТЛАР ИЛЛНОМАСИ

1748 йил	Ж. Нолле осмос ҳодисасини кашф этди.
1788 йил	Ч. Б. Блегден эритувчи музлаш температурасининг пасайиши эриган модда миқдорига боғлиқ эканлигини кашф этди.
1800 йил	А. Карлейль, У. Николсон сувни электролитик парчалади.
1860—1865 йиллар	Д. И. Менделеев эритмалар ҳақида ўзининг гидратлар назариясини кашф этди.
1876 йил	В. Ф. Алексеев «Сууюқликларнинг ўзаро эрувчанликлари»га оид қоидаларни таърифлади.
1877—1897 йиллар	Н. А. Меншуткин эритмаларда содир бўладиган кимёвий реакцияларнинг тезлигига доир систематик илмий изланишлар олиб борди.
1882—1887 йиллар.	Ф. Рауль эритмалардан эритувчи музлаш температурасининг пасайиши, буғ босимининг пасайиши эриган модданинг миқдорига боғлиқ эканлигини аниқлади, музлаш температурасининг пасайиши асосида эриган модданинг молекуляр массасини топиш мумкинлигини кўрсатди. Рауль ўзининг қонунини таърифлади.
1884—1887 йиллар.	С. Аррениус электролитик диссоциланиш назариясининг асосий бандларини таърифлади. У. В. Оствальд билан ҳамкорликда кислота-асослар назариясини яратди.

1888—1889 йиллар	Э. О. Бекман криоскопик ва эбулиоскопик методларни киритди. Бу мақсадлар учун махсус термометр кашф этди.
1890 йил	И. Ф. Шредер идеал эритмалар ҳақида тушунча киритди.
1891 йил	В. Оствальд индикаторлар ҳақида кислота-асослар назариясини яратди.
1891 йил	И. В. Каблуков сольватланиш ҳақида тушунча киритди. Электролит ионларининг гидратланишини изоҳлаб берди.
1909 йил	П. Л. Серенсен рН — кўрсаткич ҳақида тушунча киритди.
1918 йил	Н. Бьеррум кучли ва кучсиз электролитлар ҳақида тушунча киритди.
1923 йил	П. Н. Бренстед кислота ва асосларнинг протон назариясини таърифлади.

VI б о б. ЭЛЕКТРОКИМЕ

1-§. ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИ

Электр токини (оқимини) ўтказувчи моддалар икки хил бўлади: бири — электрон ҳаракати туфайли ўтказувчилар (буларни — биринчи тур ўтказгичлар дейилади) ва иккинчиси — ионли ўтказгичлардир (уларни иккинчи тур ўтказгичлар дейилади). Биринчи турдагилар жумласига қаттиқ ва қотишма ҳолатидаги металлар, иккинчисига — тузлар, кислота-лар ва асосларнинг эритмалари кирди. Биринчи ўтказгичлар орқали электр токи ўтганида материалда кимёвий ўзгариш содир бўлмайди. Иккинчи тур электр ўтказгичларда эса электродларда кимёвий жараёнлар содир бўлади.

Электролиз жараёнида мусбат электрод анод номи билан, манфий электрод эса — катод номи билан юртилади. Манфий ионлар анод томон ҳаракат қилади; шу сабабдан улар анионлар дейилади, мусбат ионлар — катионлар деб аталади. Эритмада тўлиқ равишда ёки қисман ионлардан тузилган моддалар электролитлар деб аталади.

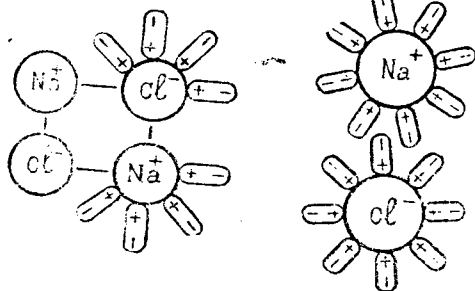
Электролиз назариясини яратиш йўлидаги уринишлар 1805 йилдан бошланган, бу вақтда Литва олими Гротгус қуйидаги фикрни илгари сурган: эриган модда

заррачалари мусбат ва манфий қисмлардан иборат бўлиб, улар электр майдони таъсирида ўзининг манфий қисмларини анодга, мусбат қисмларини катодга йўналтириб, худди занжир ҳалқалари каби ўзаро бирлашиб, маълум тартибда жойлашади. Электр токи таъсирдан электродга энг яқин заррача занжирдан узилиб ўзининг зарядини мувофиқ электродга беради.

Кейинчалик Р. Э. Лепц ва ундан сўнг Н. К. Каяндер Гротгус назариясига қўшимчалар киритишди; 1887 йилда электролитик диссоциланиш (гипотезаси) яратилди; бу гипотезани С. Аррениус таклиф қилди. Бу назарияга кўра туз, кислота ва асосларнинг молекулалари сувда ионларга диссоциланади. Бу вақтда кислота молекулалари мусбат зарядли водород ионларига ва манфий зарядли кислота қолдиғи ионларига парчаланadi. Асосларнинг молекулалари мусбат зарядли металл ионларига ва манфий зарядли гидроксид ионларга ажралади; тузлар эса мусбат зарядли металл ионига ва манфий зарядли кислота қолдиқларига парчаланadi.

Аррениус тахмини В. Оствальд, И. А. Каблуков, В. Нернст ва бошқа олимларнинг илмий тадқиқотлари натижасида ривожланиб, электролитик диссоциланиш назариясига айланди.

Валентлик ҳақидаги электрон назариядан фойдаланиб, ион боғланишли бирикмаларнинг молекулаларида ёки кристалларида элементларнинг нейтрал атомлари жойланмай, балки уларнинг ионлари жойланиши кўрсатилади. NaCl нинг сувдаги эритмаларида ҳам, унинг



29-расм. Натрий хлориднинг гидратланиши натижасида ионларга айланиш жараёни.

кристалларида ҳам Na^+ ва Cl^- ионлари мавжуддир. Ионларнинг эритмага ўтиш сабаби шундаки, ионлар эритувчи молекулалари билан ўзаро таъсирлашиш натижасида улар билан бирикади (ионлар сольватланади); агар эритувчи сифатида сув хизмат қилса, ионлар гидратланади (29-расм).

Электролит ионлари яратган электр майдонлар таъсирида эритувчининг қутбли молекулаларини (масалан, сув молекулаларини) ионлар ўзига тортади, ионлар атрофида сув молекулалари батартиб жойланиб, эриган моддадаги мусбат ва манфий ионлар орасидаги ўзаро тортишувни бўшаштиради.

Шу сингари йўл билан ионли кристаллдан ионлар узилиб кетади. Ионларнинг қайтадан қўшилиб молекулалар ҳосил қилишига ионларнинг гидратланиши қаршилик кўрсатади. Ионларнинг гидратланиш даражаси уларнинг катта-кичиклигига боғлиқ бўлади. Масалан, кристалл ҳолатдаги катионларнинг ион радиуслари Li^+ дан Cs^+ га ўтган сайин катталаниб боради; шунга кўра электр токни $LiCl$ кристаллари энг кучли ўтказади; $CsCl$ эса нисбатан энг кам ўтказади. Сувдаги эритмаларда бу манзаранинг тескарсиси кузатилади. Li^+ иони кичик радиусга эга бўлганлиги учун каттароқ даражада гидратланади; шу сабабдан $LiCl$ бошқа хлоридлар ($NaCl$, KCl) га қараганда электр токни кам ўтказади.

Электролитлар диссоциланиш хусусияти жиҳатидан кучли ва кучсиз электролитларга бўлинади.

Кучли кислота, кучли асос ва кўпчилик тузлар кучли электролит ҳисобланади; кучсиз электролитлар жумласига эса кучсиз кислота, кучсиз асос ва баъзи тузлар ($HgCl_2$, $Hg(CN)_2$ ва бошқалар) киради.

Кучсиз электролитларнинг диссоциланиш жараёни қайтар жараён бўлиб, барча қайтар жараёнлардаги каби, бунда ҳам, мувозанат ҳолати қарор топади ва бу ҳолат миқдор жиҳатида мувозанат константа билан характерланади (уни диссоциланиш константа K_g билан ишораланади). Масалан, B_2A_3 тиндаги электролит учун:

$$B_2A_3 \rightleftharpoons 2B^{3+} + 3A^{2-}$$

$$K_g = \frac{C_{B^{3+}}^2 \cdot C_{A^{2-}}^3}{C_{B_2A_3}}, \quad (6.1)$$

бу ерда $C_{B^{3+}}$, $C_{A^{2-}}$ ва $C_{B_2A_3}$ -- электролит ионлари ва унинг диссоциланмай қолган молекулалари концентрацияларидир.

(6.1) тенглама суюлтирилган эритмалар учун яхши қўлланилади, концентранган эритмалар (ва электролитлар) учун бу тенгламадаги концентрация ўрнига активликлар қўйишга тўғри келади; у ҳолда:

$$K_{g,a} = \frac{a_{B^{3+}}^2 \cdot a_{A^{2-}}^3}{a_{B_3A_3}} \quad (6.2)$$

бўлади, бу ерда $a_{B^{3+}}$, $a_{A^{2-}}$ ва $a_{B_3A_3}$ — электролит ионлари ва диссоциланмай қолган молекулалари активликларини ифодалайди.

Активликлар орқали аниқланадиган диссоциланиш константани термодинамик диссоциланиш константаси деб аталади.

Диссоциланиш реакцияларида изобар потенциалнинг ўзгариши кимёвий реакциянинг изотерма тенгламаси билан ифодаланади:

$$-\Delta G_g = RT \left(\ln K_{g,a} - \ln \frac{a_{B^{3+}}'^2 \cdot a_{A^{2-}}'^3}{a_{B_3A_3}'} \right)$$

эритма таркибига боғлиқ бўлиб, стандарт шароитда

$$a_{B^{3+}}' = a_{A^{2-}}' = a_{B_3A_3}' = 1$$

$$\Delta G_g^0 = -RT \ln K_{g,a}$$

га тенгдир.

Кучсиз электролитлар диссоциланиш константадан ташқари, яна диссоциланиш даража α билан ҳам характерланади. α — қуйидаги нисбатга тенг:

$$\alpha = \frac{\text{диссоциланган молекулалар сони}}{\text{эритма молекулалар сони}}$$

Электролитнинг диссоциланиш константаси айни электролит учун хусусий катталиқ ҳисобланади. Ўзгармас температурада ва айни эритувчида электролитнинг диссоциланиш константаси ўзгармас катталиқдир. Электролитнинг диссоциланиш даражаси эса электролитнинг фақат айни эритмадаги ҳолатини характерлайди, концентрация ўзгариши билан ўзгариб кетади. Қонцентрация ошганида диссоциланиш даража камаяди. Бунинг сабаби шундаки, концентрация ошганида ионлар орасидаги ўзаро таъсир кучайиб, диссоциланмаган молекулаларнинг ҳосил бўлиши тезлашади.

Диссоциланиш даража α билан диссоциланиш константа K орасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$K_D = \frac{d^2}{1-d} \cdot C. \quad (6.3)$$

бунда

$$C_{B^{3+}} = C_{A^{2-}} = \alpha C$$

$$C_{B, A_0} = (1 - \alpha) \cdot C$$

бўлиши керак. Тенглама (6.3) Оствальднинг суюлтириш қонуни номи билан юртилади.

2-§. КУЧЛИ ЭЛЕКТРОЛИТЛАР

Электролит диссоцилланиш назариясининг кучли электролитлар учун қўлланилиши ҳақидаги масалани ўрганиш натижасида кучли электролитлар фақат суюлтирилган эритмалардагина эмас, балки хийла юқори концентрациядаги эритмаларда ҳам фақат ионлар ҳолатида мавжуд бўлади, деган хулоса келиб чиқди.

Кучли электролитлар назариясида ҳар бир ионга уни қуршаб олган мушбат ва манфий ишорали барча ионлар кўрсатадиган ҳамма таъсиротлар ҳисобга олинади. Шундай қилиб, кучли электролитнинг ҳар қайси иони бошқа ионлар уюми билан қуршалган, дсб фараз қилинади.

Кучли электролитлар эритмаларида ионлар юқори концентрацияда бўлиши сабабли ионлараро электростатик таъсир каттароқ аҳамият касб этади. 1923 йилда Дебай ва Хюккель ионлар орасида ўзаро таъсир мавжудлиги эритманинг турли хоссаларида акс этишини кўрсатишга ҳаракат қилдилар. Бу назария ион атмосфера радиуси билан электролит концентрацияси орасида миқдорий боғланиш борлигини исботлашга, ионлар ҳаракати натижасида бузилиб кетган ион атмосферанинг қайта тикланиш тезлигини аниқлашга имкон яратади. Бироқ, бу назарияда ионларнинг сольватланиш жараёнлари эътиборга олинмаган. Унда айрим ионларнинг бир-бирига таъсир этишини назарга олиш ўрнида айрим ион билан (уни қуршаб олган) ион атмосфера орасидаги ўзаро таъсирга эътибор берилган, ҳолос. Ундан ташқари, бу назарияда бошқа камчиликлар ҳам топилди.

Шунинг учун бу назария фақат жуда кичик концентрациядаги кучли электролит эритмалари учунгина қўлланила олади.

Кучли электролитлар эритмаларининг хоссаларини термодинамика жиҳатидан ҳисоблашларда электролит (ёки электролит ионлари) активликлари катталигидан фойдаланилади. Электролит тўлиқ диссоциланган ва унинг ионлари орасида ҳеч қандай ўзаро таъсир намоён бўлмайдиган ҳолат — кучли электролит

нинг эритмадаги стандарт ҳолати деб қабул қилинади.

Эриган электролитнинг эритмадаги кимёвий потен-

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (6.4)$$

циални формулага мувофиқ аниқланади (бунда, $\mu_0 =$ эритмада $a=1$ бўлган шароитдаги кимёвий потенциал).

Кўпинча активлик ўрнида активлик коэффициенти λ — катталигидан фойдаланилади; у молял концентрациядаги эритма учун $\gamma_m = \frac{a}{m}$ нисбатидан топилади; бу ерда m — эритманинг молял концентрацияси.

У ҳолда кимёвий потенциал

$$\mu = \mu_0 + RT \ln m + RT \ln \gamma$$

тенглама билан ифодаланади.

Чексиз суюлтирилган эритмалар учун $\gamma = 1$ дир.

Кучли электролитлар эритмаларининг хоссаларини ўрганишда ион кучи J нима эканлигини билиш керак бўлади. Бу катталиқ эритмадаги барча ионлар концентрацияларининг ионлар зарядлари n нинг квадратига кўнайtmалари йиғиндисини иккига бўлинган қийматига тенгдир:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i n_i^2 \quad (6.6)$$

ёки

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

Масалан, эритмада 1000 г сувга 0,01 моль CaCl_2 ва 0,1 моль Na_2SO_4 тўғри келса, бу эритманинг ион кучи:

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33$$

Кучли даражада суюлтирилган эритмалар учун ион кучи қонидаси мавжуд: *эритмада айни ионнинг активлик коэффициенти фақат эритманинг ион кучига боғлиқ бўлиб, ион кучлари бир хил бўлган эритмалар учун* (эритмада мавжуд бўлган электролит кўринишидан қатъи назар) *ўзгармас қийматини сақлаб қолади.*

Дебай ва Хюккель назарияси электролитнинг активлик коэффициенти билан эритманинг ион кучи орасида қуйидаги боғланиш борлигини кўрсатади:

$$\ln \gamma = - A \cdot \sqrt{I} \quad (6.7)$$

бу формуладаги

$$A = \frac{1,823 \cdot 10^3 n_{e_1} \cdot n_{e_2}}{(\varepsilon T)^{3/2}}$$

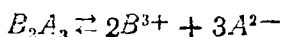
бу ерда n_{e_1} ва n_{e_2} — ионларнинг заряди, ε — муҳитнинг диэлектрик ўтказувчанлиги; T — температура (К ҳисобида).

Бинар электролит (KCl , $NaCl$ ва ҳоказо) учун ион кучи $L = m$ дир. Бу ерда m — эритманинг молял концентрацияси. Агар жуда суюлтирилган эритманинг диэлектрик ўтказувчанлиги сувникидан кам фарқ қилади, деб фараз қилсак, $25^\circ C$ учун $\varepsilon = 78,5$ эканлигини эътиборга олиб, қуйидаги формулага келамиз:

$$g_1 = -0,508 \sqrt{m} \quad (6.8)$$

Бу формула Дебай ва Хюккелнинг чегара (лимит) қонуни деб аталади.

Агар кучли электролит B_2A_3 нинг тўйинган эритмаси ўзининг кристаллари билан мувозанат ҳолатида бўлса, қуйида келтирилган тенглама ўз кучини сақлаб қолади:



Унинг мувозанат константаси:

$$K_{g^*a} = \frac{a_{B^{3+}}^2 \cdot a_{A^{2-}}^3}{a_{B_2A_3}}$$

бу ерда,

$a_{B^{3+}}$, $a_{A^{2-}}$ — ионларнинг эритмадаги активликлари, $a_{B_2A_3}$ — электролитнинг чўкмадаги активлиги. $a_{B_2A_3}$ — берилган ҳар қайси температурада доимий катталиқ бўлганлиги учун мувозанат константа ифодасининг махражи ҳам ўзгармас қийматдир у ҳолда;

$$a_{B^{3+}}^2 \cdot a_{A^{2-}}^3 = a_{B_2A_3} \cdot K_{g^*a} = I_a \quad \text{бўлади.}$$

Ўзгармас қиймат I_a — эрувчанлик кўпайтмаси деб аталади.

Бинар электролит $AgCl$ учун

$$I_a = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \quad (6.9)$$

Агар эритмада Ag^+ ва Cl^- ионларни ҳосил қиладиган бошқа электролит бўлмаса, у ҳолда

$$a_{Ag^+} = a_{Cl^-} = \sqrt{I_a}$$

бўлади.

Агар тамомила бошқа электролитлар ҳам бўлмаса, у ҳолда активликлардан концентрацияларга ўтиш мумкин. Унда

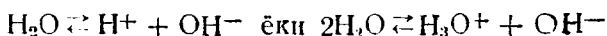
$$C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-} = I \quad (6.10)$$

у ҳолда

AgClнинг эрувчанлиги $C_{Ag^+} = C_{Cl^-} = \sqrt{I}$ га тенг бўлади.

Бундан кейин умумий кимёдан сизларга маълум бўлган баъзи тушунчалар керак бўлади. Булар жумласига сувнинг ион кўпайтмаси, водород ионлар активлиги, гидролиз константаси ва бошқалар киради.

Сув ниҳоятда оз даражада бўлса ҳам ионларга диссоциланади:



Сувнинг диссоциланиш константаси:

$$K_{g^*a} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}},$$

тоза сув учун:

$$K = \frac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O}}.$$

Сувнинг диссоциланиш даражаси ниҳоятда кичик бўлганлиги сабабли a_{H_2O} ёки c_{H_2O} ни доимий қиймат деб олиш мумкин. Бу доимий қийматни диссоциланиш константага кўпайтмасини $K_{сув}$ билан ишораласак:

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{сув} \quad \text{ёки} \quad c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_{сув}$$

ни олаемиз; бунда

$$K_{сув} = K_{g^*a} \cdot a_{H_2O} \quad (\text{ёки} \quad K_{сув} = K_{g^*a} \cdot c_{H_2O}) \quad (6.11)$$

Бу ўзгармас қиймат сувнинг ион кўпайтмаси деб аталади.

25°C да сувнинг ион кўпайтмаси $K_{сув} = 1,008 \cdot 10^{-14}$

Тоза сувда ва ҳар қандай неграл муҳитда

$a_{H^+} = a_{OH^-}$ (ёки $c_{H^+} = c_{OH^-}$) бўлганлиги учун 25°C да

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{K_{сув}} = 1,004 \cdot 10^{-7}$$

га тенг.

Сувнинг диссоциланиш даражаси

$$\alpha = \frac{a_{H^+}}{55,5} = \frac{1,004 \cdot 10^{-7}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-9}$$

бу ерда $55,5 = C_{H_2O}$, яъни $25^\circ C$ даги 1 л сувнинг моль сони: $\frac{1000}{18} = 55,5$.

Амалда a_{H^+} дан фойдаланилмайди, фақат водород кўрсаткич pH дан фойдаланилади:

$$pH = - \lg a_{H^+}$$

ёки

$$pH = - \lg C_{H^+} \quad (6.12)$$

Кучли кислота билан кучсиз асос орасида содир бўладиган нейтралланиш реакцияларидан ҳосил бўлган тузларнинг гидролиз константаси сувнинг ион кўпайтмасининг кислота диссоциланиш константасига бўлинганга тенг:

$$K_r = \frac{K_{суб}}{K_{кисл.}} \quad (6.13)$$

Кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузларнинг гидролиз константаси:

$$K_r = \frac{K_{суб}}{K_{асос}} \quad (6.14)$$

Кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузларнинг гидролиз константаси

$$K_r = \frac{K_{суб}}{K_{кисл.} \cdot K_{асос}} \quad (6.15)$$

Гидролиз реакциясининг (айни концентрациядаги) мувозанатини характерлаш учун гидролиз даражаси α дан фойдаланилади:

$$K_r = \frac{\text{тузнинг гидролизланган молекулалари сони}}{\text{умумий эритилган туз молекулалари сони}}$$

Биз кўрдикки, водород ионларнинг активлигини (ёки концентрациясини) характерловчи катталиқ — водород кўрсаткич pH водород ионлар активлигининг (концентрациясининг) манфий ўнлик логарифмига тенгдир.

$25^\circ C$ да нейтрал муҳит учун $pH=7$, кислотали муҳит учун $pH < 7$, ишқорий муҳит учун $pH > 7$ дир.

Кўпинча барқарор водород кўрсаткичга эга бўлган эритмаларни ишлатишга тўғри келади. Буларни буфер эритмалар дейилади. Бу эритмаларда водород ионлари концентрацияси барқарор қийматга эга бўлади; бинобарин, бу эритмаларда pH қиймати эритма суюлтирилганида жуда кам ўзгаради, бу эритмага оз миқдорда

кучли кислота ва кучли ишқор қўшилганида ҳам рН кам ўзгаради. Бундай эритмаларни ҳосил қилиш учун кучсиз кислотага (ёки кучсиз асосга) шу моддаларнинг тузларидан қўшиб аралашма тайёрланади. Масалан, сирка кислотага натрий ацетат CH_3COONa , борат кислотага бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ қўшиб, ацетатли ва бур али буфер эритмалар тайёрланади.

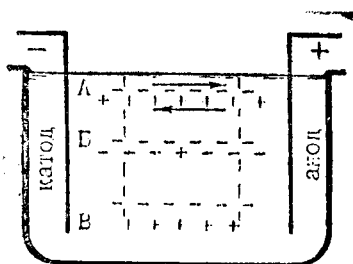
3- §. ЭЛЕКТРОЛИТЛАР ЭРИТМАЛАРИНИНГ ЭЛЕКТР УТҚАЗУВЧАНЛИГИ

Электр оқими эритма ҳажми орқали ўтадиган ҳолатни қараб чиқайлик; бунда эритмадаги ионлар ҳаракати (электр оқим ўтиши сабабли) маълум тартибга тушади. Ионларнинг тартибсиз ҳаракати давом этаётган эритмага ташқаридан электр кучланиш берилса, ионларнинг ҳаракат йўналишларидан бири афзалликка эга бўлиб қолади; потенциал градиенти (яъни потенциалнинг 1 см масофада пасайиши) қанчалик катта бўлса, бу йўналишдаги афзаллик шунчалик кучли ифодаланади.

Ионнинг ҳаракат тезлиги деганда ионларнинг афзал йўналишдаги бирор электрод томон м/сек ёки см/сек лар ҳисобида содир бўладиган ҳаракат тезлигини тушуномқ керак.

Ионлар ҳаракатининг тезликларини таққослаб кўриш учун Вольт/см ҳисобида ўлчанадиган потенциал градиентлар катталигидан фойдаланилади; ион тезлигининг потенциал градиентга нисбати ионнинг абсолют тезлиги деб аталади. Ионнинг абсолют тезлиги ўлчами $\frac{\text{см}^2}{\text{Вольт} \cdot \text{сек}}$ лар билан ифодаланади. Бу тезликлар кичик

қийматлар (0,0005—0,0030 $\frac{\text{см}^2}{\text{Вольт} \cdot \text{сек}}$ ларга эга. Водород ҳамда гидроксил ионлар энг катта тезлик билан ҳаракатланади (30-расм). Бунинг сабаби шундаки, ҳаракат вақтида сув молекулалари ўзларининг водород ионларини H_3O^+ ионининг водород ионларига алмаштиради; шунингдек гидроксил ионларидаги водородга ҳам алмаштиради.



30- расм. Ташини сонини аниқлаш схемаси.

Катион ва анионларнинг ҳаракат тезликлари v_+ ҳамда v_- катта бўлмаганлигини назарда тутиб, ионларнинг ҳар қайси турн электрнинг қанча қисмини ташишда иштирок этишини билиш аҳамиятга сазовордир. Бу катталиклар ташиш сонлар деб аталади ва t_+ ҳамда t_- лар билан ишораланади. Уларни аниқлашда қуйидаги формулалардан фойдаланилади:

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-}; \quad t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-} \quad (6.16)$$

Агар электродлар орасидаги фазони: катод фазо, анод фазо ва эритманинг ички ҳажмини ўрта қисм деб аталувчи уч қисмга бўлсак, бу учала қисмда эритма концентрацияси дастлаб (электр оқими ўтмасдан аввал) бир хил бўлади: анионларнинг абсолют тезлиги катионларникидан уч марта ортиқ деб фараз қилсак, эритма орқали электр оқими ўтганида қуйидаги ҳодисалар рўй беради:

1. Электр оқими юборилганида катионлар қаторига қараганда анионлар қатори уч марта тез силжий бошлайди; шу вақтнинг ўзида катод фазога фақат битта янги катион, анод фазога учта янги анион киради (расмдаги *Б* ҳолат).

2. Шу вақтнинг ўзида анод фазодан биттагина катион чиқиб кетади, катод фазодан эса учта анион чиқиб кетади. (Эритманинг ўрта қисмида концентрация ўзгармайди). Катод фазонинг ортиқча катионлари — катодда, анод фазонинг ортиқча анионлари — анод фазода зарядланади.

3. Оқибатда эритманинг учала қисми ўзининг нейтраллигини йўқотмайди. Лекин электролитнинг концентрацияси анод ва катод фазоларда ўзгаради; анод фазодаги концентрация катод фазодаги концентрациядан фарқли бўлиб қолади (расмдаги *В*-ҳолат). Катод фазода концентрация ўзгариши $\Delta C_{\text{кат.}}$, анод фазода концентрация ўзгариши $\Delta C_{\text{анион}}$ ларни аниқлаб, ионларнинг электрни ташиш сонларини топиш мумкин:

$$\frac{\Delta C_{\text{кат.}}}{\Delta C_{\text{анион}}} = \frac{v_-}{v_+}$$

Модданинг электр ўтказиш хусусиятини электрўтказувчанлик билан ёки электр ўтишига қаршилиқ билан характерлаш мумкин. Уzunлиги 1 см, кўндаланг кесими 1 см² бўлган модда устунининг қаршилиги солиштирма қаршилиқ деб аталади; уни ρ ҳарфи би-

лан ишоралаймиз. Агар ўтказгич узунлиги 1 см, кўнда-ланг кесмаси S см² ва умумий қаршилиги R бўлса, солиштира қаршилиқ $\rho = \frac{R \cdot S}{l}$ (ом. см) бўлади. $L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}$ — электр ўтказувчанлик Z дир.

Одатда, солиштира қаршилиқ ўрнида солиштира электр ўтказувчанликдан фойдаланилади ва унинг (каппа) ҳарфи билан ишораланади:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \text{ ом}^{-1}, \text{ см}^{-1}$$

Эритмада ионлар концентрацияси қанчалик юқори ва уларнинг абсолют тезликлари қанчалик катта бўлса, эритманинг солиштира электр ўтказувчанлиги шунчалик катта бўлади. Агар $l = 1$ м, $S = 1$ м² бўлса, $L = \kappa$ бўлади.

κ — узунлиги 1 м, кесма юзи 1 м² бўлган эритма устуни қаршилигига тескари пропорционал катталиқдир.

Ленц эквивалент электр ўтказувчанлик тушунчасини киритди:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \cdot 100 \quad (6.17)$$

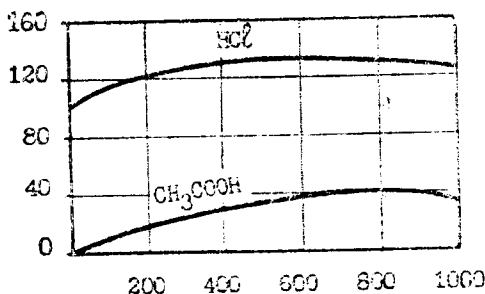
λ — эквивалент электр ўтказувчанлик.

Унинг ўлчамлиги м²·ом⁻¹·эқв⁻¹ дан иборат. Тенгламадаги $V_c = \frac{1}{c}$ концентрацияга тескари катталиқ; Уни эритманинг суюлтирилиши деб аталади, бу катталиқ ўзида 1 г-эқв моддаси бўлган эритма ҳажмини кўрсатади.

C — эритманинг нормал концентрацияси, яъни 1 литрида 1 г экв эриган моддаси бўлган эритманинг концентрацияси.

Эквивалент электр ўтказувчанлик бир-биридан 1 см узоқда бўлган икки параллел электрод орасига солинган ва ўзида 1 г-эқв электролити бўлган эритманинг электр ўтказувчанлигидир.

Электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги эритманинг суюлтирилиши ошишига (яъни эритма концентрациясининг камайишига) пропорционал равишда ортиб боради, ниҳоят ўзининг чегара қийматига эришади. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг чегара қиймати унинг чексиз суюлтиришдаги электр ўтказувчанлиги деб аталади; λ_{∞} (ёки λ_0) билан ишораланади. У электролит хоссаларини характерловчи муҳим катталиқ ҳисобланади. 31, 32-расмларда турли электро-



31-расм. Эритмаларда эквивалент электр ўтказувчанликнинг суюлтиришга боғлиқлиги.

литларнинг электр ўтказувчанлиги келтирилган. Кучсиз электролитлар учун эквивалент электр ўтказувчанлик диссоцилланиш даражасига боғлиқ.

Шунинг учун $\frac{\lambda_V}{\lambda_\infty} = \frac{\alpha_V}{\alpha_\infty}$, лекин $\alpha_\infty = 1$ бўлганлигидан

$$\lambda_V = \alpha_V \cdot \lambda_\infty \quad (6.18)$$

Кучли электролитларнинг суюлтирилган эритмалари учун λ_∞ билан C орасидаги боғланиш мавжуд:

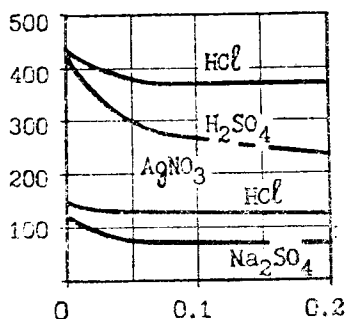
$$\lambda = \lambda_\infty + a\sqrt{C}, \quad (6.19)$$

бу ерда, a — эмпирик константа.

Чексиз суюлтиришдаги электр ўтказувчанлик — катионлар ҳаракати туфайли юзага чиққан эквивалент ўтказувчанлик билан маъфий ионлар ҳаракатидан пайдо бўлган эквивалент электр ўтказувчанлик йиғиндисига тенгдир:

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_- \quad (6.20)$$

6.20-тенгламадаги λ_+ ва λ_- ион электр ўтказувчанлик ёки ионларнинг ҳаракатчанлиги деб аталади. Уларнинг ўлчамлиги худди λ кабудир (яъни $\lambda \text{ см}^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1}$ билан ифодаланади). Унинг қиймати 1 г-экв. ион учун ифодаланган катталиқдан иборат.



32-расм. Эритмалар эквивалент электр ўтказувчанлигининг концентрацияга боғлиқлиги.

(6.20) тенглама куйидагича таърифланади: электролитнинг чексиз суюлтиришдаги эквивалент электр ўтказувчанлиги мусбат ва манфий ионлар ҳаракатчанликлари (электр ўтказувчанликлари) йиғиндисига тенгдир.

Бу қонун — суюлтирилган эритмаларда ионлар ҳаракатининг мустақиллик қонуни деб аталади. Уни яна чексиз суюлтирилган эритмалар электр ўтказувчанлигининг аддитивлик қонуни деб ҳам юритилади. Бу қонун яна Кольрауш қонуни деб аталади.

Катион ва анион ҳаракатчанликлари (λ_+ ва λ_-) ионлар ҳаракатининг абсолют тезликлари v ҳамда v_- га боғлиқ эканлигини, яъни

$$\lambda_+ = Fv_+; \lambda_- = Fv_- \text{ эканлигини кўрамиз,}$$

бу ерда $F = 96493,1$ кулонга тенг. Уни *Фарадей ссчи* дейишлади. (6.20) тенгламани

$$\lambda_0 = F(v_+ + v_-) \quad (6.21)$$

шаклда ёзиш ҳам мумкин: бинобарин, эритма чексиз суюлтирилганида электролитнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги анион ва катион абсолют тезликлари йиғиндисининг *Фарадей сонига* кўпайтмасига тенг.

Ионларнинг ҳаракатчанлиги температурага ва эриувчи табиатига боғлиқ.

Кучли электролитлар электр ўтказувчанлигининг концентрация ўзгариши билан ўзгариш сабабини изоҳлашга ўтамиз. Ҳақиқатда 1 г-экв электролитга эга бўлган эритма ҳажми бу муолажада ўзгармай қолганлиги сабабли экв-электр ўтказувчанлик ўзгаришининг концентрацияга боғлиқ эканлигини фақат ионларнинг ҳаракат тезликлари ўзгариши билан изоҳлаш мумкин.

Эритмада ҳар бир ион ўзига яқин, лекин қарама-қарши ишорали ионлар атмосфераси қуршовида бўлади. Ион ташқи майдон кучланиши таъсирида ҳаракатланганида бу қуршовдан қисман чиқиб кетади ва унинг атрофида янги-янги қуршовлар (ион атмосфера) ҳосил бўлади; бинобарин, ион атмосфера яна тикланади. Ион атмосферанинг (янги жойда) тикланиш тезлиги релаксация тезлиги деб аталади. Релаксация тезлиги етарли даражада суюлтирилган эритмаларда

концентрацияга ва ион валентлигига тескари пропорционал бўлади. Бир валентли электролитнинг $0,1 \text{ N}$ эритмаси учун релаксация вақти $4,6 \cdot 10^{-9}$ секундга тенг; $0,001 \text{ N}$ эритма учун $0,6 \cdot 10^{-7}$ секундни ташкил этади.

Бундан шундай хулоса чиқариш мумкинки, ион атмосферанинг қайта тикланиши бир лаҳзада амалга ошмайди. Бинобарин, ион ҳаракатланганида унинг кетидаги қарама-қарши ишорани ионлар сопи унинг олдидаги ана шундай ионлар сонидан ортиқ бўлади. Ана шундай й носимметриклик натижасида ионнинг ҳаракати секинлашади. Бу секинлашувни релаксация (ёки носимметриклик) эффекти деб аталади.

Электрофоретик ёки катафоретик эффект шундан иборатки, айни ион ва ионлар атмосфераси қарама-қарши зарядга эга, шунинг учун улар ўзларининг сольватловчи эритувчи молекулалари билан биргалликда қарама-қарши томонга йўналган ҳолда ҳаракат қилади, натижада айни ион маълум тўсқинликка учрайди ва унинг ҳаракати секинлашади ва бундай секинлашувни катафоретик ёки электрофоретик қаршилиқни ташкил қилади. Бу қаршилиқ натижасида эквивалент электр ўтказувчанликнинг камайиши концентратсиянинг квадрат илдизига пропорционал бўлади. Масалан, бир валентли электролитларнинг жуда суюлтирилган эритмаларида эритма электр ўтказувчанлигининг ҳақиқий концентрацияга боғлиқлиги Онзагер теңгилмасига мувофиқ келади:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty}) \sqrt{C}, \quad (6.22)$$

бу ерда, C — концентрация ($\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ ҳисобида), A ва B — эритувчи турига ва температурага боғлиқ константалар:

$$A = \frac{82,4}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad \text{ва} \quad B = \frac{8,20 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}}$$

(бунда ϵ — муҳитнинг диэлектрик константаси, π — муҳит қозушоқлиги).

Кучли электролитнинг етарли даражада суюлтирилган эритмасининг ҳақиқий ион концентрацияси амалда электролит эритманинг аналитик концентрациясига баравар бўлади.

Кучсиз электролит эритмаларининг эквивалент электр ўтказувчанлигининг концентрацияга боғлиқлигини аниқ-

лаш учун (6.3) тенглама, яъни $K_g = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C$ дан фойдаланамиз. Бундаги λ ўрнига $\alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty}$ ни қўйсак, у ҳолда,

$$K_g = \frac{\lambda_V^2 \cdot C}{\lambda_\infty^2 \left(1 - \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty}\right)} = \frac{\lambda_V^2 \cdot C}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_V)}$$

(6.2) тенглама диссоцилланиш константаси билан электр ўтказувчанлик орасида боғланиш борлигини кўрсатади. Бу тенглама Оствальд томонидан топилган бўлгани учун уни Оствальднинг суюлтириш қонуни деб аталади. Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги кондуктометрик усуллар билан аниқланади. Кондуктометрик усуллар ичида кондуктометрик титрлаш, яъни эритмадаги электролит концентрациясини титрлаш вақтида электр ўтказувчанлигини ўлчаш орқали аниқлаш муҳим аҳамиятга эга.

Мисол. Тўйинган кумуш хлорид эритмасининг 25°C даги солиштирма электр ўтказувчанлиги $3,14 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}^{-1}$ га тенг. Тоза сувнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги ўша температурада ўтказилган тажрибада $1,60 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ га тенг. Ионларнинг ҳаракатчанликларидан фойдаланиб (уларни жадваллардан олиш мумкин), кумуш хлориднинг эрувчанлиги ва 25°C даги эрувчанлик кўпайтмаси топилсин.

Ечиш. Эритманинг электр ўтказувчанлиги унинг таркибидаги AgCl ва сувнинг электр ўтказувчанликларидан таркиб топади. Кумуш хлорид тўйинган эритмасининг солиштирма электр ўтказувчанлигини топамиз:

$$\kappa_{\text{AgCl}} = 3,14 \cdot 10^{-6} - 1,60 \cdot 10^{-6} = 1,54 \cdot 10^{-6}$$

Эритманинг чексиз суюлтиришдаги электр ўтказувчанлигини $\lambda_\infty = \lambda_{+} + \lambda_{-}$ асосида ҳисоблаймиз:

$$\lambda_\infty = \lambda_{\text{Ag}^{+}} + \lambda_{\text{Cl}^{-}} = 61,92 + 76,34 = 138,26 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{г} = \text{экв}^{-1} \text{ ёки}$$

$$C = 1000 \cdot \frac{\kappa}{\lambda_\infty} = \frac{1000 \cdot 1,54 \cdot 10^{-6}}{138,26} = 1,11 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Бундан, $C_{\text{Ag}^{+}} \cdot C_{\text{Cl}^{-}} = L$ (эрувчанлик кўпайтма) ни ҳисоблаб топиш мумкин. Эрувчанлик эса

$$L_{\text{AgCl}} = C_{\text{Ag}^{+}} \cdot C_{\text{Cl}^{-}} = (1,11 \cdot 10^{-5})^2 = 1,23 \cdot 10^{-10}$$

Иккинчи мисол. 1. Оғирлик бўйича 72% H_2SO_4 га эга бўлган эритманинг T-291 К даги зичлиги $1,6146 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ га, солиштирма электр ўтказувчанлиги $\kappa = 0,2157 \cdot 10 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ га тенг. Шу эритманинг эквивалент ва моляр электр ўтказувчанликлари топилсин.

$$\text{Ечилиш: } \lambda_V = \frac{\kappa}{C}; C = \frac{\kappa \cdot \text{ЭКВ}}{\text{м}^3}$$

$$C = \frac{d \cdot 0,72}{\text{м}_{H_2SO_4}} = \frac{1,6146 \cdot 10^3 \cdot 0,72}{98,08} = 23,046 \frac{\text{К} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{м}^3}$$

$$\lambda_V = \frac{0,2157 \cdot 10^2}{23,046} = 0,936 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{К} \text{ ЭКВ}$$

$$\lambda_V = 2 \text{ л} = 1,872 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{К} \text{ моль}$$

4-§. ЭЛЕКТР ЮРИТУВЧИ КУЧЛАР. ЭЛЕКТР ОҚИМИНИНГ КИМӨВИЙ МАНБАЛАРИ

Электрокимёвий жараёнини қайтар шаронгда амалга ошириш натижасида кимёвий реакциянинг максимал ишини аниқлаш, жараёнларнинг термодинамик характеристикасига эга бўлиш мумкин.

Электрод жараёнлар гальваник элементларда ҳам, электролизда ҳам ҳар доним атом (ион) ва атомлар гуруҳларининг зарядлари ўзгарши билан содир бўлади, бошқача айтганда бу жараёнлар оксидланиш-қайтарилиш реакциялардан иборатдир.

Электр оқим ҳосил қилиш учун оксидланиш-қайтарилиш реакциясини шундай шаронгда ўтказиш керакки, оксидланиш ва қайтарилиш жараёнлари бир-биридан ажралган ҳолда содир бўлиб, реакция ниҳоясида электродларнинг электр потенциаллари бир-биридан фарқ қилсин.

Агар металл (масалан, темир) парчаси сувга ботирилса, кучли қутбга эга бўлган сув молекулалари таъсиридан темир ионлари металл сиртига ёпишиб турган сув қаватига ўта бошлайди. Бунинг натижасида металл парчаси манфий ва сув қавати мусбат (яъни қарама-қарши) зарядга эга бўлади, лекин улар орасида вужудга келган ўзаро тортишув бу жараённинг янада давом этишига қаршилик кўрсатади: системада мувозанат ҳолат қарор тонади. Металл ва уни қўришаб олган сув муҳити орасида потенциаллар айирмаси вужудга келади. Бу вақтда қарор топган мувозанат динамик характерга эга, чунки металлнинг эриши мувозанат қарор топган

нида ҳам тўхтамайди. Турли металлларнинг ўзидан ташқи муҳитга ион бериш хусусиятлари турлича бўлганлиги сабабли уларнинг гидратланиш хусусиятлари ҳам турличадир; шунинг учун металл билан эритма чегарасида қарор топган мувозанат турли металлларда турлича потенциаллар айирмасига мувофиқ келади; потенциаллар айирмасининг қиймати эритмада бўлган аини металл ионлари концентрациясига ҳам боғлиқ. Мувозанат ҳолати металлдан ион чиқариш учун зарур бўлган энергия (металлдан ион чиқарилиш иши қиймати) билан ионнинг эритмага берадиган гидратланиш энергияси орасидаги айирма катталигига боғлиқ бўлади.

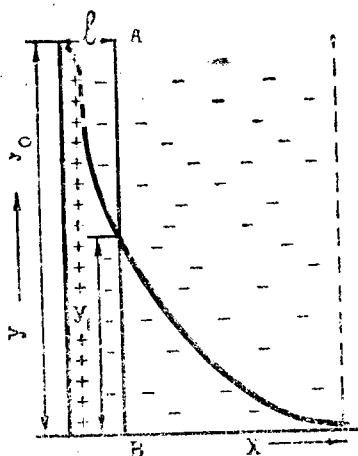
Металл сувга ботирилганда содир бўладиган жараёнга ўхшаш ҳодиса металл эритмага ботирилганда ҳам содир бўлади. Фараз қилайлик, аини металл парчаси шу металл ионлари мавжуд бўлган эритмага ботирилган бўлсин. Агар бу металлнинг эритмага ион бериш хусусияти деярли кучли бўлса, (бу металл эритмага ботирилганда), манфий зарядга эга бўлиб қолади. Агар металлнинг ион бериш хусусияти кучсиз бўлса, бундай металл эритмага ботирилганда мусбат зарядга эга бўлади.

Агар металл манфий зарядланган бўлса, эритмадаги катионлар металлга тортилади, натижада металл яқинидаги эритма (металл зарядига) қарама-қарши зарядланади. Оқибатда қўш

электр қават ҳосил бўлади (33-расм).

Эритмада қўш электр қаватнинг қалинлиги эритма концентрациясига ва температурага боғлиқ бўлади. Бу қават эритмада диффуз тузилишга эга, яъни катионларнинг ортиқча концентрацияси ва анионларнинг танқислиги металл сиртидан узоқлашган сари аста-секин камайиб боради.

Шундай қилиб кўрамизки, металл сувга ёки шу металлнинг ионлари мавжуд бўлган эритмага

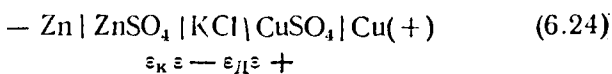


33-расм. Қўш электр қават схемаси.

ботирилганида металл билан эритма чегарасида қўш электр қават ҳосил бўлиб, металл ва эритма орасида потенциаллар айирмаси вужудга келади.

Агар ихтиёримиздаги системада ўзларининг масалан, Mn , Cu ва Zn бўлиб, улар бир-биридан диафрагма билан ажратилган эритмаларига ботирилган бўлса, масалан, рухнинг эритмага ион бериш хусусияти мисникидан юқори бўлганлиги сабабли рух юқори манфий зарядга эга бўлади. Рух ва мис парчаларини (пластинкаларини) бир-бирига сим орқали уланганида электронлар рух пластинкадан мис пластинкага ўтади. Натижада рух пластинка эриб кетади, мис ионлари мис пластинкада ажралиб чиқади. Бу тавсифланган жараён — электр оқим ҳосил қилишда асосий манба бўлган гальваник элементда содир бўладиган асосий жараёндир. Ҳар қандай гальваник элемент (занжир) асосини (оксидланиш манфий электродда, қайтарилиш мусбат электродда) оксидланиш-қайтарилиш реакцияси ташкил этади.

Гальваник элементнинг электр юритиш кучи, яъни электродлар орасидаги потенциаллар айирмасининг энг юқори қиймати электродлар орасидаги айрим потенциаллар айирмаларининг алгебраик йиғиндисига тенгдир (бу электродлар гальваник элементни ташкил этувчи қаттиқ фазалар билан эритмалар орасидаги чегараларга жойлашган бўлади). Гальваник элемент қуйидагича тавсифланади. Масалан:



ε_{κ} — потенциалларнинг контакт айирмаси ёки контакт потенциал;

ε_{Δ} — диффузион потенциал ёки диффуз потенциаллар айирмаси.

Электрод потенциалли билан эритмаларнинг потенциаллари $\varepsilon -$ ва $\varepsilon +$ орасидаги айирма потенциаллар айирмаси номи билан юритилади.

Занжирнинг электр юритиш кучи

$$E = \varepsilon_{+} + \varepsilon_{-} + \varepsilon_{\kappa} + \varepsilon_{\Delta} \quad (6.25)$$

Жараёнларнинг қайтарлиги ҳақидаги умумий термодинамик шартлар гальваник элементларга жорий этилганида қуйидагича таърифланади: гальваник элемент икки шарт мавжуд бўлганидагина қайтар тарзда ишлайди: 1. Унинг ЭЮК (электр юритиш кучи) унга

ташқаридан берилган ва қарама-қарши йўналишга эга бўлган ЭЮК дан чексиз кичик миқдор қадар ортиқ бўлиши керак (гальваник элементларнинг қайтар ишлаш шарт).

2. Айни гальваник элементга унинг ЭЮК дан чексиз кичик миқдор катта бўлган ташқи ЭЮК берилганида айни гальваник элементда содир бўлаётган кимёвий реакция батамом тескари йўналишда кетиши керак (электр занжирнинг қайтарлик шарт). (6.24) тенглама билан ифодаланган занжир қайтар занжир ҳисобланади, чунки у юқорида баён қилинган иккинчи шартга мувофиқ келади. Агар иккала электрод мис сульфат эритмасига ботирилган бўлса, бундай занжир қайтмас занжир учун мисол бўла олади.

Гальваник элементнинг ишлаш шароити унинг қайтарлигига қандай таъсир кўрсатишини қараб чиқайлик. Маълумки, ўзгармас температура ва ўзгармас босимда қайтар тарзда содир бўлаётган реакциядан олинadиган максимал иш — айни реакциянинг максимал фойдали иши ΔG дир. Гальваник элементда ана шундай шароитда бажарилган иш гальваник элементнинг ЭЮК E нинг элемент орқали ўтган электр миқдорига кўпайтмасига тенгдир. Барча катталикларни кимёвий элементнинг бир грамм атомга тааллуқли деб қабул қилайлик. У ҳолда гальваник элемент орқали ўтган электр миқдори $neF = 96493$ га тенг бўлади (бу ерда ne нон заряди). Бинобарин, гальваник элемент бажарган иш миқдори

$$A'_{\max} = -\Delta G = ne \cdot F \cdot E \quad (6.26)$$

Гальваник элементнинг электр юритиш кучи (ЭЮК) системада айни кимёвий реакция содир бўлганида ҳосил бўлиши мумкин бўлган максимал фойдали иш миқдорини кўрсатади.

(6.26) тенглама кўрсатадики, E ва ΔG ёки A'_{\max} ҳар қандай температурада ҳам, ҳар қандай материалдан тайёрланган электродлар ишлатилганида ҳам, ҳар қандай реакция амалга оширилганида ҳам бир-бирига пропорционал катталиклардир: фақат гальваник элемент қайтар тарзда ишлаши шарт. Шундай қилиб кўрамизки, қайтар тарзда ишлайдиган гальваник элементнинг ЭЮК гальваник элементда реакция бажарган максимал ишнинг (реакция изобар потенциалнинг) ўлчами бўла олади.

Агар F кулонлар билан ифодаланса, A'_{\max} ва ΔG жоуллар ҳисобида ифодаланади: A'_{\max} жоуллар ҳисобида $= -\Delta G = (\text{Жоуль ҳисобида}) = 96493,1 \text{ ne} \cdot E$ (6.27)

бўлади.

Бу катталикларни калорияга айлантириш учун 4.18401 га (1 кал неча Жоуль эканлигини кўрсатадиган сонга) бўлиш керак:

$$A_{\max}(\text{кал}) = -\Delta L(\text{кал}) = 23062,4 \text{ ne} E \quad (6.28)$$

$$bB + dD \rightleftharpoons gG + rR$$

реакция учун E ни:

$$-\Delta G = RT \left(\ln K_a - \ln K_a - \ln \frac{a'_y \cdot a'_r}{a'_b \cdot a'_d} \right)$$

тенглама (яъни реакция изотермаси) асосида топиш мумкин, чунки (6.26) тенгламага мувофиқ:

$$E = \frac{A'_{\max}}{nc \cdot F} = -\frac{\Delta G}{ne \cdot F} = \frac{RT}{neF} \left(\ln K_a - \ln \frac{a'_y \cdot a'_r}{a'_b \cdot a'_d} \right) \quad (6.29)$$

га тенгдир. Гальваник элементнинг стандарт шароитдаги, яъни $a'_b = a'_d = a'_y = a'_r = 1$ даги ЭЮК ини E° билан ифодаласак,

$$E^\circ = \frac{RT}{neF} \ln K_a \quad (6.30)$$

га эга бўламиз. E° — гальваник элементнинг нормал (ёки стандарт) ЭЮК и деб аталади. Энди (6.29) тенглама қуйидаги шаклни олади:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{neF} \cdot \ln \frac{a'_y \cdot a'_r}{a'_b \cdot a'_d} \quad (6.31)$$

ёки оксидланиш-қайтарилиш реакцияси учун

$$E = E^\circ - \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{Z \cdot 96500} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

шаклда ёзилиши мумкин.

$$\text{Бу ерда } R = 8,314 \frac{\text{н} \cdot \text{м}}{\text{моль} \cdot \text{к}}, \quad T = 298 \text{ К.}$$

Z — жараёнда иштирок этган электронлар сони, E° — стандарт электрод потенциал. Масалан, $Zn^{2+} + Cu^{+} =$

$Zn^{2+} + Cu^{\circ}$ реакция учун (қаттиқ ҳолатдаги рух ва миснинг активликлари ўзгармас қийматлари эканлигини назарда тутиб) қуйидаги ифодани ҳосил қиламиз:

$$A'_{\text{max}} = -\Delta G = RT \left(\ln K'_a - \ln \frac{a'_{Zn^{2+}}}{a'_{Cu^{2+}}} \right),$$

бу ерда $a'_{Zn^{2+}}$ ва $a'_{Cu^{2+}}$ — рух ва мис ионлари Zn^{2+} , Cu^{2+} нинг эритмадаги активликлари. 1 у гальваник элементнинг ЭЮК и:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a'_{Zn^{2+}}}{a'_{Cu^{2+}}} \quad (6.32)$$

га тенг бўлади;
бунда

$$E^{\circ} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln K'_a, \quad (6.33)$$

яъни E° — айни гальваник элементнинг стандарт шароитдаги

$$a_{Zn^{2+}} = 1, a_{Cu^{2+}} = 1$$

ЭЮК и дир.

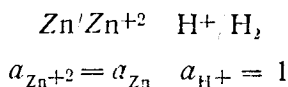
5- §. ЭЛЕКТРОД ПОТЕНЦИАЛЛАР ВА ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ ЭЮК

Ҳар қандай гальваник элемент иккита ярим элементдан иборат, ҳар қайси ярим элементда биттадан электрод бўлади. Амалий мақсадлар учун турли электродларнинг стандарт сифатида қабул қилинган бирор электрод потенциалига нисбатан қийматларини библиш керак бўлади. Иккала ярим элементнинг ана шундай шартли электрод потенциаллари маълум бўлса, булардан тузилган занжирнинг ЭЮК ини ҳисоблаб топиш қийин эмас.

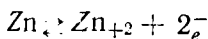
Ҳозирги замонда таққослаш учун стандарт электрод сифатида нормал водород электрод қабул қилинган. Водород электродни характерловчи шартли катталик сифатида бирор электрод ҳамда водород электроддан иборат гальваник элемент тузиб, унинг ЭЮК и аниқланади. Топилган қийматни айни электроднинг потенциали деб аталади ва E ҳарфи билан ишораланади (водород электроднинг потенциали стандарт шароитда нолга тенг, деб фараз қилинади). Электрод потенциал ишорасини

аниқлашда икки системадан фойдаланиш мумкин. Электрод потенциал E катталигининг эритмадаги ионлар концентрациясига боғлиқлигини рух электрод мисолида аниқланади. Бунинг учун рух ионлар активлиги a_z бўлган эритмага рух таёқча тушириб ЭЮК аниқланади. Электрод потенциал электр юритувчи кучининг хусусий кўриниши эканлигини назарда тутиб (6.29) ва (6.33) тенгламалар бу жараёнга татбиқ этилади.

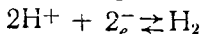
Рухдан иборат ярим элемент ҳамда нормал водород электродлардан тузилган гальваник занжирларни кўздан кечирайлик.



Гальваник элемент ишга тушганида рух электродда:



реакция содир бўлади. Водород электродда эса



реакция боради.

Бинобарин, рух электрод манфий зарядга эга бўлади.

Айни гальваник элемент ишга тушганида содир бўладиган йиғинди реакция тенгламасини $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + \text{H}_2$ кўринишда ёзиш мумкин.

Рух электроднинг электрод потенциали ана шу гальваник элемент ЭЮК ининг тескари ишорасига эга. Бундан фойдаланиб (6.31) тенгламани ва рух металлнинг активлиги a_{Zn} , газсимон водород активлиги $P = 1$ атм. да a_{H_2} нормал водород электродда водород ионлар активлиги a_{H^+} , $a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}^+} = 1$ асосида 1 га тенг эканлигини ҳисобга олиб, рух электрод потенциалининг эритмадаги рух ионлар активлигига боғлиқлигини қуйидаги тенглама

$$E = E^\circ + RT/neF \cdot \ln a_+ \quad (6.34)$$

кўринишида ёзиш мумкин. Бу ерда E° —эритмада рух ионлар активлиги $a_{\text{Zn}^{+2}} = 1$ бўлганидаги потенциали; уни рухнинг стандарт потенциали деб ағалади. Бу катталик айни температурада рух металлининг харақтерли константаси ҳисобланади.

Айни электроднинг стандарт электрод потенциали деганда, унинг электрод жараёида иштирок этадиган ионларининг активлиги 1 га тенг бўлгандаги потенциални тушуниш керак. Етарли даражада суюлтирилган эритмалар учун (6.34) тенгламадаги активликлар ўрнига концентрациялардан фойдаланиш мумкин. Ана шундай тенглама Нернст тенгламаси деб аталади.

Стандарт электрод потенциалларнинг 25°C даги қийматлари жадвалларда берилади. Агар бирор электрод стандарт водород электродга нисбатан манфий заряд касб этса ва гальваник элемент ишлаганида ўша элемент эритмага ўтиб кетса, унинг электрод потенциали манфий ишорага эга бўлади.

Электрод стандарт водород электродга нисбатан 25°C да манфий зарядланса ва гальваник элемент ишлаганида металл ионлари электроддан эритмага ўтса, бундай металлнинг электрод потенциали манфий қийматга эга бўлади.

Агар айни электрод стандарт водород электродга нисбатан мусбат зарядланса, яъни гальваник элемент ишлаганида металл ионлари эритмадан электродга ўтса, бундай электроднинг стандарт потенциали мусбат қийматга эга бўлади. Гальваник элементнинг ЭЮК (агар диффузион потенциал эътиборга олинмаса) иккала электрод потенциаллари орасидаги айирмага тенг бўлади:

$$E = \left(E_2^{\circ} + \frac{RT}{ne_2F} \ln a_2 \right) - \left(E_1^{\circ} + \frac{RT}{ne_1F} \ln a_1 \right) \quad (6.35)$$

ёки

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2^{\frac{1}{2}}}{a_1^{ne-1}}, \quad (6.36)$$

бу ерда $E = E_2^{\circ} - E_1^{\circ}$ эритмада ионлар активлиги $a = 1$ ва $a_2 = 1$ бўлган ҳолатдаги ЭЮК ига тенг. E° — айни гальваник элементнинг стандарт ЭЮК и деб аталади.

Агар ионларнинг валентликлари бир-бирига тенг бўлса, (6.36) тенглама қисқаради; унда:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{ne \cdot T} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (6.37)$$

бўлади.

(6.24) дан иборат занжир (гальваник элемент) учун стандарт электрод потенциалларининг қийматлари қуйидагича:

$$E_1^{\circ} = E_{Zn^{+2}}^{\circ} = -0,763B$$

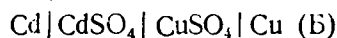
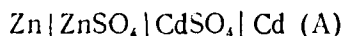
$$E_2^{\circ} = E_{Cu^{+2}}^{\circ} = 0,34B$$

Бинобарин, гальваник элемент ЭЮК

$$E^{\circ} = 0,34 - (-0,763) = +1,103B$$

га тенг бўлади.

Агар битта электродлари бир хил, иккинчи электродлари бошқа-бошқа бўлган икки гальваник элементнинг (занжирнинг) ЭЮК лари маълум бўлса, бу ЭЮК лар орасидаги айирма ўша бошқа-бошқа электродлардан тузилган гальваник элемент ЭЮК га тенг бўлади. Масалан,



ларнинг ЭЮК лари

$$E_a = E_{Cd^{+2}} - E_{Zn^{+2}} \text{ ва } E_b = E_{Cu^{+2}} - E_{Cd^{+2}}$$



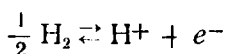
бўлса, унинг ЭЮК:

$$E_b = E_a + E_c = E_{Cu^{+2}} - E_{Zn^{+2}} \quad (6.38)$$

бўлади.

(6.38) тенгламадан турли гальваник элементларнинг ЭЮК ларини аниқлашда фойдаланилади ва бу тенгламанинг мавжудлигини шартли нол электрод киритишнинг афзаллиги, деб қараш мумкин.

Водород электрод. Бу электрод водород ионлари бўлган эритмага туширилган ва сирти платина билан қопланган платина пластинкадан иборат бўлиб, бу эритма орқали муттасил газсимон водород ўтказиб турилади. Водород электродда:



тенглама билан ифодаланган реакция содир бўлиб туради. Платина бу системада инерт ярим ўтказгич ролини бажаради; унинг ўрнида палладий, иридий, олтин ва бошқа металллар ишлатилиши ҳам мумкин.

Бундай электроднинг потенциали водороднинг эритмадаги концентрациясига ҳамда газсимон водород босими ва температурага боғлиқ бўлади. Узгармас босим $P_{H_2} = 1$ атм шароитида

$$E_{H^+} = E_{H^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \alpha_{H^+} \quad (6.39)$$

ва бошқа босим P_{H_2} да эса:

$$E_{H^+} = E_{H^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \left(\ln \alpha_{H^+} - \frac{1}{2} \ln P_{H_2} \right) \quad (6.40)$$

бўлади.

Водород электрод газсимон водород ҳар қандай босимга эга бўлганида ҳам, эритмадаги водород ионлар концентрацияси ҳар қандай бўлганида ҳам ва ҳар қандай температурада ҳам қўлланила олади.

Потенциали нолга тенг деб олинadиган стандарт водород электрод сифатида эритмада водород ионлар активлиги $a_{H^+} = 1$ ва газ фазада газсимон водород босими айни температурада 1 атм га тенг бўлган шароитда водород электрод қабул қилинади.

$$E_{H^+}^{\circ} = 0 \text{ бўлганида тенглама} \quad (6.41)$$

$$E_{H^+} = \frac{RT}{F} \left(\ln \alpha_{H^+} - \frac{1}{2} \ln P_{H_2} \right) \quad (6.42)$$

ва

$$P_{H_2} = 1 \text{ атм да } E_{H^+} = \frac{RT}{F} \cdot \ln \alpha_{H^+} \quad (6.43)$$

кўринишларга эга бўлади.

(6.42) тенгламага $\frac{RT}{F}$ ва a_{H^+} нинг сон қийматларини қўйиб, ўнлик логарифмларга ўтилганида водород электрод потенциали қуйидагича ифодаланади:

$$E_{H^+} = 1,984 \cdot 10^{-4} T \left(\lg \alpha_{H^+} - \frac{1}{2} \lg P_{H_2} \right) \quad (6.44)$$

$P_{H_2} = 1$ бўлганида

$$\left. \begin{aligned} E_{H^+} &= 1,984 \cdot 10^{-4} T \lg a_{H^+} \\ E_{H^+} &= -1,984 \cdot 10^{-4} T (\text{pH}) \end{aligned} \right\} \quad (6.45)$$

га тенг бўлади.

Хусусан

$$25^{\circ}\text{C} \text{ эа } P_{H_2} = 1 \text{ атм.}$$

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{H}^+} &= 5.915 \cdot 10^{-2} \lg a_{\text{H}^+} \\ E_{\text{H}^+} &= - 5,915 \cdot 10^{-2} \end{aligned} \right\} \quad (6.46)$$

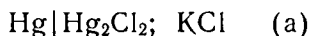
бўлади.

Суюлтирилган эритмаларда активликлар ўрнида концентрациялардан фойдаланиш мумкин.

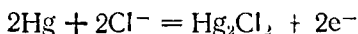
Водород электрод ниҳоятда сезгир ва аниқ ишлайди: унинг ишлашидан олинадиган қайта-қайта ўлчашлар аниқлиги 0,0001 В га тенг. Лекин унинг сезгирлиги у билан ишлашни бирмунча мураккаблаштиради.

Шунинг учун ишда, потенциали стандарт водород электродга нисбатан аниқ бўлган электродлардан фойдаланилади. Иш системасида потенциални бундай электродларга нисбатан аниқлаб (ўлчаб) олинганидан кейин, (6.38) тенгламани ҳосил қилишда қўлланилган ҳисоблаш усулидан фойдаланиб, система потенциалини стандарт водород электродга нисбатан топиш керак. Бундай таққослаш электродлардан энг муҳими *каломель электрод* эканлиги аниқланган.

Агар бирор металл электрод сиртини шу металлнинг сувда эримайдиган туз қавати билан қоплаб, уни ўша туз аниони бўлган эритмага ботирилса, бу электрод ўша анионга нисбатан қайтар тарзда ишлайдиган электрод бўлиб қолади. Ана шундай электродлар жумласига каломель электрод ҳам кириди. Каломель электродга жойланган симоб ва каломель Hg_2Cl_2 дан тайёрланган паста KCl эритмасига ботирилади; унинг тузилишини



кўринишида ёзилади. Каломель электродда борадиган реакция тенгламаси:



дан иборат.

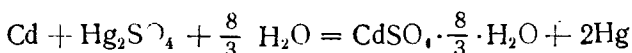
Унинг потенциали

$$E = E_{\text{кал}}^\circ - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (6.47)$$

тенглама билан аниқланади.

У аслида хлор электрод бўлиб, унга хлор газсимон хлордан эмас, балки қаттиқ каломелдан келиб туради. Симоб билан ишлаш киши сиҳатига зарарли бўлганлиги туфайли унинг ўрнида кумуш хлоридли, хингидронли, сурьмали, шишали ва бошқа электродлардан фойдаланилади.

ЭЮК ни ўлчашда кўпинча ЭЮК аниқ ва барқарор бўлган ёрдамчи гальваник элемент зарур бўлиб қолади. Бу мақсад учун Вестон яратган нормал гальваник элемент қўллаилади. Вестон элементининг манфий электроди сифатида — кадмий сульфатнинг кристалл-гидрати $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ га нисбатан тўйинган кадмий сульфат эритмасига ботирилган кадмий амальгама хизмат қилади. Унинг мусбат электроди сифатида Hg_2SO_4 га нисбатан тўйинган кадмий сульфат эритмасига туширилган симоб ва $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ пастаси (бўтқаси) ишлатилади. Бу гальваник элемент ишлаганида қуйидагича реакция содир бўлади:



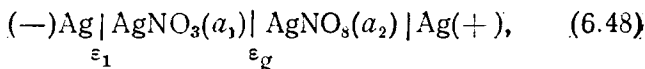
Вестон элементининг ЭЮК 20°C да $E = 1,01830 \text{ В}$, 25°C да $E = 1,01807 \text{ В}$; бошқа температураларда қуйидаги формула асосида топилади:

$$E = 1,01830 [1 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 + 1 \cdot 10^{-8}(t - 20)^3] \text{ В}$$

Концентрацион элементлар. Электрохимёда электр оқими ҳосил қилиш учун концентрацион занжирлардан фойдаланилади. Бундай гальваник элементларда занжирнинг турли қисмларидаги концентрациялар тенглашуви ҳисобига электр оқими келиб чиқади.

Бундай занжирларнинг типавий вакиллари иккита: биринчисида биргина металлнинг иккита электроди бошқа-бошқа концентрацияга эга бўлган иккита эритмага ботирилади; иккинчисида бир металлнинг турли концентрациясида тайёрланган бошқа-бошқа таёқчалари бир хил таркибли икки эритмага ботирилади.

Биринчи тур концентрацион элемент учун мисол тариқасида қуйидаги кўринишда ёзилган занжирни келтириш мумкин:



бу ерда $a_1 < a_2$ электрод потенциал (6.35) тенглама асосида ҳисобланади:

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_1 \quad \text{ва} \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_2$$

Агар диффузион потенциал эътиборга олинмаса, концентрацион занжирнинг ЭЮК.

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (6.49)$$

формула билан ҳисобланади.

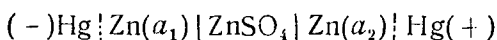
Иккинчи тур занжирлар жумласига газлардан иборат ёки амальгамали электродлар киради. Масалан, бири стандарт водород электроддан, иккинчиси $a_{H^+} = 1$, лекин $P_{H_2} \neq 1$ атм. водород олишида ишлайдиган электроддан иборат занжир шу тоифага киради. Унинг электрод потенциали (6.42) тенгламага мувофиқ қуйидаги формула

$$E = - \frac{RT}{2F} \cdot \ln P_{H_2} \quad (6.50)$$

билан ифодаланади.

Амальгамали концентрацион занжирларда электродлар сифатида бир металлнинг турли концентрацияларда тайёрланган амальгамалари ишлатилади, улар биргина тузнинг бир хил концентрациялардаги эритмаларига ботирилган бўлади.

Масалан,



Фараз қилайлик, бундай занжирлардаги рух амальгамаларининг активликлари (бир-бирига тенг бўлмасдан) бири a_1 , иккинчиси a_2 бўлсин. Бунда, агар $a_1 > a_2$ бўлса, бундай занжир рухнинг юқорироқ концентрациядаги амальгамасидан пастроқ концентрациядаги амальгамасига ўтиши ҳисобига амалга ошади.

1 моль-атом рухнинг қайтар тарзда ўтиши учун ба-жариладиган иш миқдори

$$A = RT \ln \frac{a_1}{a_2} \text{ га тенг, бунда:}$$

$$E = \frac{RT}{ne \cdot F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (6.51)$$

бўлади.

Бундан кўрамызки, агар эритма концентрацияси иккала электрод учун бир хил бўлса, иккинчи тур концентрацион занжирнинг ЭЮК эритма концентрациясига боғлиқ бўлмайди.

Юқорида келтирилган барча занжирларнинг ЭЮК ни ҳисоблашда биз диффузион потенциални эътиборга олмадик. Умуман олганда диффузион потенциал у қадар

катта қийматга эга эмас, унинг қиймати 0,03 В дан ортиқ бўлмайди. Диффузион потенциалнинг келиб чиқиш сабаби — турли ионларнинг ҳаракатчанлиги орасида айирма борлигидан, турли хил ионларнинг диффузия тезликлари бир-бирдан фарқ қилишидандир.

Эриган модда турлари ёки концентрациялари жиҳатидан бир-бирдан фарқ қиладиган эритмаларнинг чегара сиртлари орасида вужудга келадиган потенциаллар айирмаси — *диффузион потенциал* деб аталади.

Энди (6.50) тенгламага қайтайлик:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{ncF} \cdot \ln a$$

AgNO_3 нинг юқорироқ концентрацияли эритмадан пастроқ концентрацияли эритмага ўтиши катион Ag^+ ва NO_3^- анионларининг диффузияси туфайли амалга ошади. Лекин NO_3^- ионининг ҳаракатчанлиги Ag^+ нинг ҳаракатчанлигидан ортиқдир. Шунинг учун чегара сирт орқали аввал NO_3^- ионлари Ag^+ ионларга қараганда кўпроқ миқдорда диффузияланади. Шу сабабли эритма потенциаллари орасида кескин фарқ вужудга келади, суяюроқ эритма — манфий, концентрацияси юқорироқ эритма эса — мусбат ишора билан зарядланади. Бу ҳодиса NO_3^- ионларнинг ўтишига халал беради; оқибатда иккала хил ион бир хил тезлик билан ҳаракатланади, лекин потенциаллар айирмаси ўз қийматини сақлаб қолади.

Барча гальваник элементларнинг электродларида оксидланиш ва қайтарилиш реакциялари содир бўлади.

Электродларнинг материаллари ўзгармайдиган, фақат электродлар сиртида оксидланган ёки қайтарилган моддалар олган ёхуд йўқотган электродлар учун манба ёки қабул қилувчилик хизматини бажарадиган электродлар оксидланиш-қайтарилиш (ёки редокс) электродлар деб аталади. Бундай электрод учун мисол сифатида ўзида FeCl_2 ва FeCl_3 ларни тутувчи эритмага туширилган платина пластинкани кўрсатиш мумкин. Шу электрод бошқа бирор электрод билан бирлаштирилганида гальваник элемент ҳосил бўлади; бу асбобда Fe^{+2} оксидланиб Fe^{+3} ўтади, ёки Fe^{2+} қайтарилиб Fe^{+3} га ўтади.

Бундай электроднинг электрод потенциали системада бораётган реакциянинг максимал ишига, яъни

$$A'_{\max} = E \cdot n e F$$

га тенг бўлиб, реакциянинг мувозанат константаси билан қуйидаги тенгламалар орқали боғлангандир:

$$E_{\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}} = \frac{RT}{nF} \ln K_a + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a'_{\text{Fe}^{+3}}}{a'_{\text{Fe}^{+2}}} \quad (6.52)$$

ёки

$$E_{\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{Fe}^{+3}}}{a'_{\text{Fe}^{+2}}} \quad (6.53)$$

Занжирнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали гальваник элементда амалга ошириладиган реакциянинг изобар потенциали учун ўлчам ҳисобланади. Кўпчилик оксидланиш-қайтарилиш реакциялари водород ионлар иштирокида содир бўлади ва уларнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари водород ионлар концентрациясига боғлиқ бўлади. Ана шундай системаларда оксидланиш-қайтарилиш потенциалларини ўлчашдан фойдаланиб кўпчилик ҳолларда системадаги рН ни аниқлаш мумкин.

Оксидланиш-қайтарилиш системаларини органик бирикмалар иштирокида ҳам тузиш мумкин. Улар жумласига рН ни аниқлашда кенг қўлланиладиган хингидрон электродни кўрсатамиз. Хингидрон-гидрохинон ва хинондан иборат кристалл модда, гидрохинон — икки атомли (гидроксими иккита) фенол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, хинон эса — кетон, формуласи $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, улар орасида мувозанат:



қарор топиши мумкин.

Агар эритмага тўйиниш даражаси қарор топгунча гидрохинон қўшилса, бу эритма хинон ва гидрохинондан иборат бўлиб, уларнинг эквивалентларига мувофиқ ўзгармас концентрацияли эритма ҳосил бўлади. Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг мувозанати водород ионлар активлигига боғлиқ бўлганлиги учун оксидланиш-қайтарилиш потенциалларни ўлчаш орқали муҳитдаги рН қийматини аниқлаш мумкин. Ўлчаш вақтида эритмага шундай миқдорда хингидрон қўшиш керакки, унинг бир қисми ўзгармай қолсин. Хингидрон $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ тезда парчаланиб хинон ва гидро-

хиноннинг тўйинган эритмаларини ҳосил қилади. Платина бундай эритмада зарядланиб, ўзини худди водород электрод каби тутати. Аралашмага туширилган платина электроднинг потенциали:

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{гидрохинон}]}{[\text{H}^+]^2[\text{хинон}]} \quad (6.54)$$

Тўйинган эритмада хинон ва гидрохинон концентрациялари орасидаги нисбат доимий қиймат (K) га эга бўлганлиги учун

$$E_x = E_x^\circ + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] = E_x^\circ + 0,0577 \log[\text{H}^+] \quad (18^\circ\text{C}) \quad (6.55)$$

тенгламани ҳосил қиламиз, бу ерда E_x° — водород ионлар иштирокида хингидрон электроднинг платина пластинка кўрсатадиган потенциали; $[\text{H}^+] = 1$ Бўлганида 18°C да эритмада хингидрон электрод потенциали $0,7044$ В га тенг. Водород ионлар концентрациясини аниқлаш учун текшириляётган эритмага хингидрон қўшиб, шу суюқликка платина пластинка ботирилади, сўнгра эритмани KCl ли сифон ёрдамида каломель электродга уланади, бу ерга KCl эритмали сифон қўйишдан мақсад диффузион потенциални йўқотишдан иборат.

Ҳосил қилинган занжирнинг ЭЮК ўлчаб олинади; ЭЮК қийматидан фойдаланиб pH ни топиш қийин эмас.

Фараз қилайлик, каломель электроднинг потенциали $0,2503$ В га тенг бўлсин, у ҳолда E_x қийматини топиш учун ўлчаб олинган ЭЮК қийматига $0,2503$ қўшилади:

$$E_x = \varepsilon + 0,2503$$

натижда

$$pH = -\log[\text{H}^+] = \frac{E_x^\circ - E_x}{0,0577} = \frac{0,7044 - \varepsilon - 0,2503}{0,0577};$$

$$pH = \frac{0,4541 - \varepsilon}{0,0577} \quad (6.56)$$

Гальваник элемент ЭЮК нинг температурага боғлиқлигини аниқлаш учун (6.26) тенгламани Гиббс-Гельмгольц тенгламаси

$$A'_{\text{max}} = \bar{Q}_p + T \left(\frac{\partial A'_{\text{max}}}{\partial T} \right)_p$$

га қўйиш керак. У қўйилганидан кейин:

$$E = \frac{\bar{Q}_p}{n_e \cdot F} + T \frac{dE}{dT} \quad (6.57)$$

келиб чиқади, бу ерда \bar{Q}_p — айни гальваник элемент-да содир бўлаётган реакциянинг иссиқлик эффекти. Агар (6.26) ва (6.50) тенгламаларда ЭЮК лар вольтлар билан ифодаланган бўлса, энергетик катталиклар

$$\frac{\text{Жоуль}}{\text{моль}} \left(\frac{\text{Ват-секунд}}{\text{моль}} \right)$$

ҳисобида келиб чиқади. 1 калория 4,18401 Жоульга тенг бўлганлиги учун A ва ΔH ни калориялар билан ифодалаш учун тенгламалардаги F ўрнига $\frac{96,493,1}{4,18401} = 23002,4$ га тенг кўпайтирувчи киритиш керак. У ҳолда:

$$A = 23062,4 \cdot n \cdot E \quad (6.58)$$

$$E = I \cdot \frac{dE}{dT} = - \frac{\Delta H}{23062,4n} = - \frac{\Delta H}{23060,1}$$

$$E = T \frac{dE}{dT} = - \frac{\Delta H}{23062,4ne} = - \frac{\Delta H}{23062,4ne}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$$

$$\text{ва} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

ва (6.50) тенгламаларга мувофиқ энтропия ўзгаришини киритмоқ керак, у эса:

$$\Delta S = 23062,4 \cdot n \cdot \frac{dE}{dT} \quad (6.59)$$

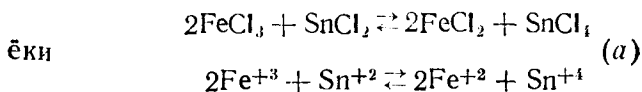
га тенгдир.

Гальваник элементларнинг ЭЮК ни ўлчашдан фойдаланиб системаларнинг хоссаларини ўрганиш ишлари — потенциометрик аниқлашлар деб аталади. Потенциометрик методлар кимёвий реакцияларнинг термодинамик параметрларини аниқлашда кенг қўлланилади: кам эрувчан электролитларнинг эрувчанликларини аниқлаш, рН ни аниқлаш, потенциометрик титрлаш ишларида ҳам улар кенг қўлланилади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг турли термодинамик параметрларини потенциометрик ўлчашлар йўли билан аниқлаш мумкин. Айни реакциянинг изобар

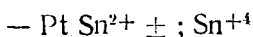
потенциалини ва мувозанат константасини аниқлаш жуда муҳим аҳамиятга эга. (6.26) ва (6.29) тенгламалар бу катталикларнинг занжир ЭЮК и билан бевосита боғланишини кўрсатади. Агар реакция учун ΔE ни аниқлаш керак бўлса, у ҳолда айти реакцияга мувофиқ бўлган гальваник элементнинг ЭЮК ини ўлчаш билан бу мақсадга эришиш мумкин.

Масалан, Fe^{+3} ни қалай билан қайтарилиш реакцияси:



учун оксидланишни электродлардан бирида (манфий электродда) ўтказиб, қайтарилишни эса (мусбат) электродда амалга ошириб, оксидланиш-қайтарилиш жараёнларни икки қисмга ажратиш мумкин.

Манфий электродда



система учун

$$E = E_- \pm \frac{RT}{2F} \ln \frac{a' Sn^{+4}}{a' Sn^{+2}} \quad (б)$$

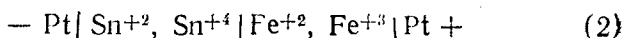
Мусбат электродда эса:

$$+ Pt \ Fe^{+3}, Fe^{+2}$$

$$E_+ = E_+ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a' Fe^{+3}}{a' Fe^{+2}} \quad (в)$$

ларга эга бўламиз.

Диффузион потенциални эътиборга олмасак, гальваник элемент:



нинг ЭЮК электрод потенциаллар айирмасига тенг бўлиб, эритмадаги барча ионлар концентрациясига боғлиқ деб айтиш мумкин.

Агар гальваник элемент қайтар шароитда ишласа, унинг ЭЮК (6.26) тенгламага мувофиқ реакциянинг изобар потенциали билан

$$\Delta G = - n \cdot F \cdot E \quad (д)$$

орқали боғланган бўлади (бу ерда E — занжирнинг ЭЮК)

Гальваник занжир «г» учун:

$$E = \frac{RT}{2F} \left(\ln K_a - \ln \frac{a'_{\text{Sn}^{+4}} \cdot a'_{\text{Fe}^{+3}}}{a'_{\text{Sn}^{+2}} \cdot a'_{\text{Fe}^{+3}}} \right) \quad (\text{e})$$

бўлади.

Бу системадаги барча ионларнинг активликлари

$$a_{\text{Sn}^{+2}} = a_{\text{Sn}^{+4}} = a_{\text{Fe}^{+2}} = a_{\text{Fe}^{+3}} = 1$$

бўлганида бундай занжир электродларининг нормал потенциаллари мувозанат ҳолатга мувофиқ келади.

Бу шароитда айни система учун жадваллардан 25°C да

$$E_{\text{Sn}^{+2}, \text{Sn}^{+4}}^\circ = 0,153 \text{ В} \quad \text{ва} \quad E_{\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}}^\circ = 0,751 \text{ В} \quad (\text{ж})$$

эканлигини олиб, занжир (г) нинг стандарт ЭЮК ни стандарт электрод потенциаллар айирмасини ҳисоблаймиз:

$$E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln K_a = E_{\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}}^\circ - E_{\text{Sn}^{+2}, \text{Sn}^{+4}}^\circ = 0,618 \text{ в} \quad (\text{з})$$

ЭЮК нинг бу қийматини ва (г) тенгламадан фойдаланиб (а) реакциянинг стандарт изобар потенциали ва мувозанат константасини ҳисоблай оламиз:

$$\Delta G^\circ = 2 \cdot 23062,4 \cdot 0,618 = 28,50 \text{ ккал ёки } 119,24 \text{ кЖ} \quad \text{ва}$$

$$\lg K_a = \frac{2FE^\circ}{2,303RT} = \frac{2 \cdot 23062,4 \cdot 0,618}{2,303 \cdot 1,987 \cdot 298,16} = 20,9$$

эканлигини топамиз.

$$K_a \approx 1 \cdot 10^{27}$$

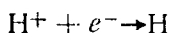
Потенциометрик метод кислоталарнинг умумий концентрациясини аниқлаш учун кенг равишда қўлланилади. Бу метод потенциометрик титрлаш методиди деб аталади.

6-§. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электр энергияси таъсирида содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари электролиз деб аталади. Электролиз жараёни асосида анодда оксидланиш, катодда қайтарилиш жараёнлари ётади.

Фараз қилайлик, HCl эритмаси электролиз қилинсин. Бунда H^+ ионлар катодга, Cl^- ионлар анодга томон ҳаракат қилади. Анодда Cl^- ионлар ўзларидаги

ошиқча электронларни электродга бериб, нейтрал ҳолатдаги хлор атомларига айланади: $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl} + e^-$. Катодда водород ионлари катоддан электронлар қабул қилиб, водород атомларига айланади:



Нейтрал атомлар бирлашиб Cl_2 ва H_2 молекулаларни ҳосил қилади; булар эса анод ва катоддан ажралиб чиқади (34-расм).

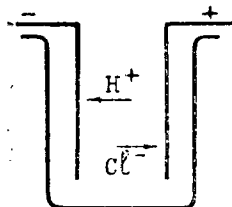
Электролиз жараёнлари Фарадей қонунларига бўйсуннади. Фарадейнинг I қонунига мувофиқ, *электролиз вақтида электродда ҳосил бўладиган модда миқдори эритмадан ўтган электр миқдорига тўғри пропорционалдир.*

Фарадейнинг иккинчи қонунига биноан, *турли электрөлитлар эритмалари орқали бир хил миқдорда электр ўтказилса, электродларда кимёвий ўзгаришга йўлиқадиган моддалардан ҳар бирининг оғирлик миқдорлари ўша моддаларнинг кимёвий эквивалентларига мутаносиб бўлади*, ҳар қандай модданинг 1 моль-эквивалентини ажратиб олиш учун система орқали $F = 96493,1$ ёки 96500 кулон электр ўтказиш керак бўлади. Ҳар қандай кимёвий элементларнинг 1 моль атомида бир хил сонда $N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$ атом борлиги сабабли бир зарядли ион эга бўлган электр миқдори $\frac{96493,1}{6,02 \cdot 10^{23}}$ кулонга тенгдир, агар ион икки зарядли бўлса, бу рақамни иккига кўпайтириш керак бўлади ва ҳоказо. Маълумки, электр бутун (яҳлит) сондаги улушлар шаклида бир моддadan бошқа моддага ўтади ва бу улушнинг энг кичик миқдори — биз зарядли иондаги электр миқдорига тенгдир. Унинг катталиги $4,80223 \cdot 10^{-10}$ электростатик заряд бирлигига ёки $1,601864 \cdot 10^{-19}$ кулонга баравардир.

Учта доимий катталиклар, яъни F_1 , N_0 ва e^- ўзаро жуда содда тенглама билан боғланган катталиклардир:

$$F = N_0 e^- \quad \text{ёки} \quad N_0 = \frac{F}{e^-} \quad (6.60)$$

Электролиз жараёни амалга оширилганида электродлар орасида маълум катталикка эга бўлган потенциаллар айрмаси вужудга келади ва



34-расм. Водород-хлориднинг электролизи.

бу айирма потенциалнинг йўналиши системага ташқаридан берилган электр потенциал йўналишига қарама-қарши бўлади. Бу ҳодиса **қутбланиш** деб аталади.

Қутбланишлар икки турга бўлинади: биринчиси — кимёвий қутбланиш ва иккинчиси — концентрацион қутбланиш номлари билан юритилади. Кимёвий қутбланишнинг келиб чиқиш сабаби шундаки, электролиз маҳсулотлари ажралиб чиққанида қарши электр юритиш куч берадиган гальваник занжир ҳосил бўлади. Концентрацион қутбланишнинг келиб чиқиш сабаби шундаки, электролиз давом этган сари моддаларнинг анод ва катод фазолардаги концентрациялари бир-биридан фарқли бўлиб қолади. Иккала турдаги қутбланишларни у ёки бу усуллар билан камайтириш мумкин, бу жараёнларда қутбсизланиш амалга оширилади. Концентрацион қутбланиш эритмани қаттиқ (кучли) аралаштириш воситаси билан камайтирилади.

Кимёвий қутбланишни камайтириш учун қутбланишни рўёбга чиқарадиган моддалар билан реакцияга кириша оладиган моддалар қўшишдан фойдаланилади.

Турли деполяризаторлар ишлатиш билан электролизни керакли даражага қадар олиб бориш мумкин.

Электр оқими зичлигининг системага берилган кучланишга боғлиқлигини ифодаловчи диаграмма чизиқлари — **поляризация чизиқлари** деб аталади. Бу чизиқларнинг шаклига қараб, ташқи кучланиш ўзгариши билан электроддаги қутбланишнинг ўзгариши ҳақида фикр юритиш мумкин.

Қутбланиш чизиқларининг аниқланишига — **электрометрик анализ методи** — **полярография** асосланади. Сирти узлуксиз янгиланиб турадиган симоб катодда пайдо бўладиган қутбланиш жараёнларидан фойдаланишга асосланган электрометрик анализ методи — **полярография** анализ методи деб аталади.

Қутбланиш чизиқлари (полярограммалар) ҳосил қилиш учун полярографик методда катод сифатида маълум катталикдаги тешикдан томчилар ҳолида узлуксиз чиқиб турадиган симоб оқимидан фойдаланилади; анод сифатида катта сиртга эга бўлган электрод (одатда яна симоб) қўлланилади. Полярографияда жуда кучсиз электр оқими (10^{-6} амперга яқин) ишлатилади.

Анод катта сиртга эга бўлганлиги сабабли қутбланимайди. Шунга кўра ташқаридан бериладиган кучланиш

фақат катод қутбланиши ва электрнинг эритма орқали ўтиши учун сарфланади. Турли кучланишлар берилганда ток кучини ўлчаш орқали катоддаги қутбланишни аниқлаш мумкин.

Ҳар қайси ион катодда ўзига хос потенциалда қайтарилиш хоссасига эга бўлганлигини эътиборга олиб, турли (кислотали, нейтрал ёки ишқорий) муҳитлар яратиб, деярли барча тур ионларнинг эритмадаги (ҳатто жуда кичик) концентрацияларини топа оламиз.

Назарий жиҳатдан қараганда электролизда содир бўладиган жараёнлар гальваник элементларнинг ишлаш жараёнларига тескари (қарама-қарши) бўлганлиги учун бу икки тур жараёнларнинг термодинамик характеристикаси (жараёни қайтар тарзда ўтказишда) бир-бириникига мос келиши керак. Лекин амалда электролиз жараёни қайтар тарздан четланади, бунда турли қўшимча ҳодисалар содир бўлиши туфайли қайтариувчанлик бузилади.

Электролизда ток кучи ташқаридан электродларга берилган кучланишга (потенциаллар айирмасига) боғлиқ бўлади. Бу айирма оширилса, ток кучи катталашади, айирма камайтирилса ток кучи пасаяди. Электролиз амалга оширилиши учун ташқаридан бериладиган потенциаллар айирмаси айни жараёнга хос бўлган маълум қийматдан кам бўлмаслиги керак. Айни электролиз жараёнининг содир бўлиши учун керак бўлган минимал потенциаллар айирмаси — айни модданинг **парчаланиш потенциали** (ёки емирилиш кучланиши) деб аталади.

Парчаланиш потенциали ҳеч қачон гальваник элементнинг ЭЮК дан кичик бўлмайди, балки электролизда қўшимча жараёнлар содир бўлиши туфайли ҳар доим гальваник заңжир ЭЮК дан ортиқ бўлади.

Моддаларнинг парчаланиш потенциаллари $E_{\text{парч}}$. (баъзи электролитларнинг I н эритмалари учун) жадвалларда келтирилади.

Фақат электролитнинг парчаланиш потенциалнигина эмас, балки уни ташкил қилувчи айрим электродларнинг емирилиш потенциалларини ҳам аниқлашга имкон берадиган услублар мавжуд. Айрим электродларга оид ажралиш потенциаллари — ажралиб чиқиш (ёки эриш) потенциаллари деб аталади. Ажралиб чиқиш потенциали шу электроднинг гальваник элементдаги мувозанат жараёндаги потен-

циалидан кичик бўла олмайди. Электролизда қўшимча жараёнлар бўлмаган тақдирда ажралиб чиқиш потенциали электроднинг мувозанат потенциалига барабар бўлиши мумкин. Лекин кўпчилик ҳолларда у каттароқ бўлади. Бу ҳодиса электродларда содир бўладиган ўта кучланиш деб аталади.

Ўта кучланиш атамаси электролиз жараёнига батамом тааллуқли бўлиб (бу ҳолда уни электролиздаги ўта кучланиш деб аталади), айрим электродларга ҳам тааллуқлидир (бу ҳолда уни электродлардаги ўта кучланиш дейилади). Бу қийматлар ўта кучланишнинг характеристикаси сифатида хизмат қилади.

Электролиздаги ўта кучланиш ташқаридан электродларга берилган кучланиш билан шу моддалар иштирокида ишлайдиган гальваник элементда содир бўладиган реакция тескари йўналишда борганида ҳосил бўладиган ЭЮК орасидаги потенциаллар айирмасига тенгдир. Ток зичлиги жуда кичик бўлганда η_0 (яъни ўта кучланиш) парчала ниш потенциали $E_{\text{парч.}}$ билан мувофиқ гальваник элементнинг ЭЮК орасидаги айирмага тенгдир:

$$\eta_0 = E_{\text{парч.}} - E \quad (6.61)$$

Ток зичлиги жуда ҳам кичкина бўлганда электроддаги ўта кучланиш η_0 модданинг электродда ажралиб чиқиш (ёки эриш) потенциали билан аynи электроднинг мувозанат потенциали орасидаги айирмага тенгдир:

$$\eta_0 = E_{\text{ажрат}} - E_{\pm} \quad (6.62)$$

$E_{\pm}, E + \text{ёки } E -$

Таърибалар кўрсатишига қараганда, металлларнинг (Ag, Zn ва бошқаларнинг) ажралиб чиқиш потенциаллари ток зичлиги у қадар юқори бўлмаган шароитда шу металлларнинг аynи концентрациядаги эритмага боштирилган ҳолатларида намоён бўладиган электрод потенциаллар қийматига жуда яқин бўлади. Бунга асосланиб, шу металллар учун ўта кучланиш у қадар катта эмас, деган хулоса чиқариш мумкин.

Баъзи металлларнинг тузлари эритмаларини тез электролиз қилиб, металллар олишда кузатиладиган ўта кучланиш деярли катта қийматга эга бўлади.

Масалан, 1 н темир сульфат тузи эритмасидан электролиз туфайли темир ажралиб чиқишида ўта кучланиш 0,23 В га, кобальт учун 0,28 вольтга тенгдир.

Ток зичлиги U ошганида ҳар доим ўта кучланиш ҳам анчагина ортади. Масалан, водород учун η билан U орасида боғланиш Тафель тенгламаси

$$\eta = a + b \ln I \quad (6.63)$$

билан ифодаланади (бу ерда a ҳамда b — ўзгармас температурада эритма таркиби ва электрод материали ва унинг сирти ўзгармаганида ўз қийматларини сақлаб қоладиган эмпирик константалар).

Гальваник элемент ишлаш вақтида кўпинча металл коррозияга учрайди; бу ҳодиса — электркимёвий характердаги ўзаро таъсирлардан келиб чиқади. Металл сувга текканида, электролит эритмасига текканида, металл нам ҳавода ёки нам газда қолганида умуман, металл сиртида юпқа нам қават пайдо бўлганида металл коррозияга учрайверади.

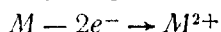
Лекин тоза металлнинг ёлғиз ўзи тоза сувга тегиб турганида коррозия содир бўлмайди. Икки металл бир-бирига тегиб турганида гальваник жуфт ҳосил бўлиши сабабли коррозия жараёни юзага чиқиб, кейинчалик у ўз-ўзича давом этиб кетади. Бу жараён ҳатто икки металлнинг микрокристаллчалари бир-бирига тегиб турганида ҳам (масалан, қотишмаларда ҳам) содир бўла олади.

Металлларнинг коррозиясига қарши курашни чоралари маълум, улар саноатда кенг қўлланилади. Бу чоралар — металл сиртини—лак-бўёқ билан мойлаш, металл сиртини бошқа металл билан қоплаш, анод ва катод қоплашлар, махсус легирланган пўлатлар яратиш, металл занглашини йўқ қилувчи — сусайтирувчи ингибиторлар ишлатишдан иборат.

Кимёвий коррозия жараёнида металл электр оқимини ўтказмайдиган муҳитларда оксидловчилар билан бевосита ўзаро таъсирлашади. Электркимёвий коррозия— ион ўтказувчанликка эга бўлган муҳитларда металллар орасида ўзаро контакт борлигидан келиб чиқади. Электркимёвий коррозияда оксидловчи модданинг катодда қайтарилиши натижасида активлиги юқорироқ металл активлиги пастроқ металл соҳасида анод коррозияга учрайди. Коррозия жараёнларида энг кўп тар-

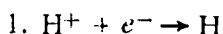
қалган оксидловчилар жумласига водород ионлари ҳамда молекуляр ҳолатдаги кислород киради.

Водород ажралиб чиқиши билан содир бўладиган коррозия бир неча босқичлардан иборат— анод жараён:



(бунда M — икки валентли деб фараз қилинган)

катод жараён:



дан иборат. 2. Водород атомларидан водород молекулалари ҳосил бўлишидан $H + H \rightarrow H_2$ ва ҳоказолардан иборат.

Агар анод потенциалли (φ_A) катод потенциалига қараганда манфийроқ бўлса ($\varphi_A < \varphi_K$ ёки $\varphi_M < \varphi_A$), водород ёки кислород чиқариш билан содир бўладиган коррозия амалга ошириши мумкин. Бир қатор металлларнинг коррозияси металлни пассивланишга олиб келади, чунки металл сиртида ҳимоя парда ҳосил бўлиб коррозия жараёнини (анод жараёнини тўхтатади ёки секинлаштиради) ва шу йўл билан металлнинг коррозияга бардошлигини оширади.

Биологик коррозия — металлларнинг тирик организмлар таъсиридан емирилиши натижасида вужудга келади.

VII б о б. КИМЁВИЙ КИНЕТИКА

1-§. КИНЕТИКА ТУҒРИСИДА ТУШУНЧА

Кимёвий кинетика кимёвий реакцияларнинг вақт мобайнида ривожланиш қонуниятлари ҳақида баҳс этади. Реакциялар тезлигига таъсир кўрсатувчи омилларни таҳлил қилиш, шунингдек реакция тезликлари константаларини ҳисоблаш — кимёвий кинетиканинг пойдеворини ва барча кимёвий (электркимёвий) ҳисоблашлар асосини ташкил қилади.

Кимёвий реакцияларда муҳим эътибор реакцияга киришаётган модда массасининг ўзгаришига қаратилади. Шунга кўра, реакция тезлиги вақт бирлиги ичида қанча модда (неча моль) реакцияга киришганлигини кўрсатиши керак. Вақт бирлиги ичида неча моль модда реакцияга киришаётганлиги реакция бошланган фур-

сатдан айни фурсатгача ўтган вақтнинг функцияси ҳисобланади. Шу сабабдан реакциянинг айни фурсатдаги ўртача тезлиги модда концентрациясининг вақт ўзгаришига нисбатан ўзгариши билан аниқланади.

$$v = \pm (C_2 - C_1) : (t_2 - t_1),$$

бунда C_1 ва C_2 — моддаларнинг t_1 ва t_2 вақтлардаги концентрациялари. Реакциянинг ҳақиқий тезлиги, яъни реакциянинг айни фурсатдаги тезлиги

$v_{\text{ҳақ}}^a \pm \frac{dc}{dt}$ билан ифодаланади, бу ерда „+“ белгиси модда миқдори вақт ўтиши билан ортишини, „→“ ишора эса камайишини кўрсатади. $\frac{dd}{dt}$ ўрнига $\frac{dn}{dt}$ ни ёзиш мумкин (бунда n — реакцияда модданинг моль сонлари ўзгаришини кўрсатади). $\frac{dn}{dt}$ нинг қиймати эса, модданинг моль сонлари қандай ҳажм учун ҳисобланаётганлигига боғлиқ бўлади. Реакция тезлиги бу реакция пробиркада бажарилганида ҳам бир хил қийматга эга бўлади. Шунга кўра — $\frac{dn}{dt}$ ни ҳажм бирлигида ўлчаб, $\frac{dn}{dt}$ ни V га бўлинади. Агар dn модда моль сонлари камайишини кўрсатса, $\frac{dn}{dt}$ ҳосила манфий ишоратга эга бўлади, буни ифодалаш учун мусбат сонлар олдига минус ишораси қўйилади.

Шу йўсинда реакциянинг ҳақиқий тезлик ифодаси қуйидагича ёзилиши мумкин:

$$v = - \frac{dn}{Vdt} \quad (7.1)$$

Агар системанинг ҳажми ўзгармас қийматга тенг бўлса, $\frac{dn}{dt}$ концентрация ўзгариши dc ни ифодалайди, у ҳолда реакция тезлиги

$$v = - \frac{dc}{dt} \quad (7.2)$$

кўринишида ёзилади.

Кимёвий кинетиканинг асосий қонуни массалар таъсири қонуни бўлиб, бу қонунга мувофиқ реакция тезлиги реакцияга киришаётган моддалар стехиометрик коэффициентлари даражаларига чиқарилган концентрацияларининг кўпайтмасига пропорционал бўлади. Ма-

салан, $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ реакциянинг тезлик ифодаси массалар таъсири қонунига кўра

$$v_{\text{ҳақ}} = -\frac{dc}{dt} \text{ ёки } v_{\text{ҳақ}} = K C_A^a \cdot C_B^b \quad (7.3)$$

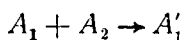
(чунки A ва B орасида бораётган реакция тезлиги A молекулаларининг B молекулалари билан айти шароитда тўқнашиш сонига мутаносиб бўлади. Агар A нинг концентрацияси n_1 марта, B нинг концентрацияси n_2 марта ўзгарса, улар орасидаги тўқнашувлар сони $n_1 \cdot n_2$ марта ўзгаради. Шунга кўра реакция тезлиги ортади ёки камаяди). Бу ерда K — реакциянинг тезлик константаси.

Моддаларнинг концентрациялари одатда моль/л лар билан ифодаланади.

$A_1 \rightarrow A'_1$ реакция учун массалар таъсири қонуни:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = K[A_1]$$

реакция



учун

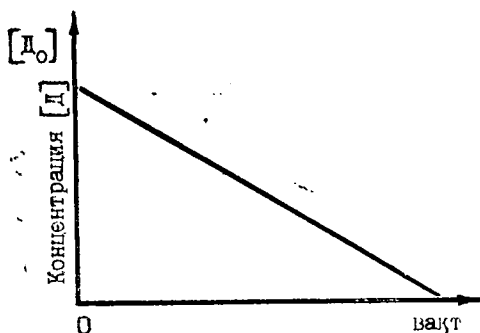
қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = K[A_1] \cdot [A_2].$$

Агар $A_1 = A_2$ бўлса, реакция $2A_1 \rightarrow A'_1$ нинг тезлиги $\frac{d[A_1]}{dt} = K[A_1]^2$ шаклида ифодаланади, бунда реакция тенгламасидаги стехиометрик коэффициентлар модда концентрацияси қандай даражага чиқарилиши кераклигини кўрсатади. Реакция тезлик константасининг сон қиймати реакцияга киришувчи моддалардан ҳар бирининг концентрацияси 1 га тенг бўлган шаронтдаги тезликка тенгдир.

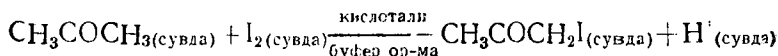
Реакциялар кинетик жиҳатдан синфларга қуйидагича бўлинади: 1. Нолинчи тартибли мономолекуляр реакциялар. 2. Биомолекуляр реакциялар. 3. Тримолекуляр реакциялар. 4. Полимолекуляр реакциялар (булар амалда деярли учрамайди).

Нолинчи тартибдаги реакциялар. Агар реакциянинг тезлиги реагентлар (яъни дастлабки моддалар) концентрациясига боғлиқ бўлмаса, бундай реакциянинг тартиби нолга тенг ҳисобланади. Бундай реакциянинг



35-расм. Нолинчи тартибдаги реакциянинг вақтга нисбатан графиги.

вақт бўйича тезлиги 35-расмда кўрсатилган. Нолинчи тартибдаги реакция учун I_2 билан ацетон $(CH_3)_2CO$ орасидаги реакцияни келтириш мумкин.



Бу реакция йодга нисбатан нолинчи тартибга эга. Газлар орасидаги содир бўладиган реакцияда реагентлардан бири идиш деворларига адсорбланган бўлса, бундай реакциянинг тезлиги адсорбланмаган газ молекулаларининг идиш деворига келиб урилиш тезлигига боғлиқ бўлади. Бундай нолинчи реакциянинг тезлиги адсорбланмаган реагент концентрациясигагина боғлиқ.

2-§. МОНОМОЛЕКУЛЯР РЕАКЦИЯЛАР

Бундай реакцияларда фақат биттагина заррача иштирок этади.

Модданинг молекуляр концентрацияси C билан ишоралайлик, у ҳолда I тартибдаги реакциялар учун реакция тезлиги:

$$-\frac{dc}{dt} = kt \quad (7.3)$$

бўлади, бу ерда R мутаносиблик константаси, уни реакциянинг тезлик константаси деб аталади; у ўзгармас P ва T да ўзгармас катталиқдир.

$-\frac{dc}{c} = k dt$ тенгламани интеграллаб $-\ln C = kt + \text{const}$ ни ҳосил қиламиз.

Агар $t=0$ бўлганида $C=C_0$ бўлса (бу ерда C_0 реакцияга киришадиган модданинг дастлабки концентрацияси), $\text{const} = -\ln C_0$ ёки

$$\ln C_0 - \ln C = kt; R = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C} \quad (7.4)$$

келиб чиқади. Бу тенглама асосида реакциянинг тезлик константасини ҳисоблаш мумкин:

$$K = \frac{1}{Rt} \ln \frac{C_0}{C}$$

ёки

$$K = \frac{2.303}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

Агар реакция бошланган вақтда a моль модда бўлиб, t вақт ўтгандан кейин у модданинг қолган миқдори $a-x$ га тенг бўлса (бу ерда x реакцияга киришиб кетган модданинг моль сонлари), у ҳолда

$C_0 = \frac{a}{v}$ ва $C = \frac{a-x}{v}$ (бу ерда v — системанинг ҳажми).

Бундан: $kt = \frac{1}{Rt} \ln \frac{a}{a-x}$ ёки $k = \frac{2.303}{t} \ln \frac{a}{a-x}$

келиб чиқади.

Реакция учун олинган модданинг ярми емирилиши учун кетган вақт модданинг ярим емирилиш даври деб аталади. Унда x ўрнига $\frac{a}{2}$ вақт t ўрнига $T_{1/2}$ қўйилади. Натичада

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

(бу ерда $T_{1/2}$ биринчи тартибдаги реакцияда ярим емирилиш даври).

3-§. БИМОЛЕКУЛЯР РЕАКЦИЯЛАР

Агар реакция тезлиги $V = R[A_1][A_2]$ тенглама билан ифодаланса, у ҳолда реакция тартиби $\varepsilon_{v1} = 2$ бўлади, бунда биз иккинчи тартибдаги бимолекуляр реакцияга эга бўламиз. Агар $v = R[A_1]^2$ бўлса, у ҳолда $\Sigma v_1 = 1$ ва реакция — биринчи тартибли бўлади.

Амалда учинчи тартибдан юқори тартибли реакциялар деярли сира учрамайди. Фараз қилайлик, $A+B=C+D$ реакция содир бўлаётган бўлсин. Реакция

тезлигини ифодалаш учун истаган модда A ёки B концентрацияси ҳосиласидан фойдаланиш мумкин. Моддалар концентрацияларини $\frac{[A]}{C_1}$ ва $\frac{[B]}{C_2}$ билан ифодалайлик, у ҳолда $-\frac{dc}{dt} = k' C_1 G_2$ (7.4) бўлади.

Фараз қилайлик, системанинг ҳажми V бўлиб, дастлабки фурсатда A моддадан a моль, B моддадан b моль олинган бўлсин. t вақт ўтгандан кейин A модданинг x моли B модданинг x моли билан реакцияга киришсин. У ҳолда

$$C_1 = \frac{a-x}{V}; \quad C_2 = \frac{b-x}{V} - \frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

ва

$$\frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = R' \left(\frac{a-x}{V} \right) \left(\frac{b-x}{V} \right)$$

ёки

$$\frac{dx}{dt} = \frac{R'}{V} (a-x)(b-x)$$

бўлади. $\frac{k'}{V}$ ни k билан ишораласэк ва бу катталиқ ҳажмга боғлиқ бўлиб, фақат $v = \text{const}$ бўлганида ўзгармас қиймат эканлигини назарда тутсак; $\frac{dx}{dt} = R(a-x)(b-x)$ бўлади, бу тенгликни қуйидаги шаклда ёзиш мумкин:

$$k dt = \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right);$$

буни интеграллаб:

$$kt = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] + \text{const}$$

ни ҳосил қиламиз. Агар $t_1=0$ бўлганида $x=0$ бўлади, у ҳолда

$$\text{const} = \frac{\ln b - \ln a}{a-b}.$$

Шундай қилиб,

$$kt = \frac{1}{a-b} \ln \left[\frac{(a-x)}{a} - \ln \frac{(b-x)}{b} \right]$$

ёки

$$k_2 = \frac{2.303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (7.5)$$

келиб чиқади. Бу ҳолда k концентрацияга боғлиқ бўлади. Агар дастлабки моддаларнинг концентрациялари $C_1 = C_2$ бўлса, K_2 учун $K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ нфодага эга бўламиз.

$$\text{Ярим емирилиш даври } T_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$$

Уч молекуляр реакциялар учун мисол сифатида $2N + O_2 = 2NO_2$ ни олиш мумкин. Учинчи тартибдаги реакциялар учун K_3 нинг нфодаси қуйидагича ёзилади:

$$K_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right],$$

бунда реакцияга киришувчи учала модданинг дастлабки концентрациялари бир-бириникига тенг бўлиши шарт.

Учинчи тартибдаги реакциялар учун ярим емирилиш даври

$$T_{1/2} = \frac{3}{2K_3 a^2}$$

4-§. РЕАКЦИЯ ТАРТИБИНИ АНИҚЛАШ

Реакция тартиби реакция тезлигининг қайси даражадаги концентрацияга боғлиқлигини кўрсатади, яъни реакция тезлиги концентрациянинг қандай даражага чиқарилганига боғлиқ бўлса, реакция тезлиги ўша даражани кўрсатувчи сонга тенг бўлади. Масалан,

$v = K C_1^n C_2^m$ бўлса, $n + m$ йнғинди реакциянинг тартибини билдиради. Реакциялар ноль, бир, икки, уч ва юқори тартибли бўлиши мумкин. Реакцияларнинг тартиби ҳатто касрли ҳам бўла олади.

Реакция тартибини аниқлаш учун бир неча тур экспериментал усуллар мавжуд:

1. Ярим-емирилиш вақти бўйича реакция тартибини аниқлаш. Биз бир неча дастлабки моддалардан ҳар бирининг миқдори a га тенг шароитда тажриба ўтказамиз. Ярим емирилиш вақтларни ҳисоблаб чиқарамиз.

Олинган натижаларни мономолекуляр $\frac{T_1}{2} = \frac{1}{k} \ln 2$ бимолекуляр:

$$\frac{T_1}{2} = \frac{3}{k \cdot a^2}$$

тримолекуляр

ҳамда поли (қўп) молекуляр $\frac{T_1}{2} = \frac{2^n \cdot 1 - 1}{(n - 1)ka^{n-1}}$ (умумий

тенглама) реакцияларнинг ярим емирилиш тенгламаларига қўйиб ҳисоблаб чиқамиз. Бу натижалар қайси бирини қаноатлантирса, реакция ўша тартибга эга бўлади. Бу усулда графикдан фойдаланиш ҳам мумкин. Агар ординаталар ўқига T_1 , нинг қиймати, абсциссалар ўқига эса a нинг мувофиқ даражаларга кўтарилган қийматлари қўйилса, тўғри чизик ҳосил бўлиши керак. Масалан, реакция биринчи тартибли бўлса, абсциссалар ўқига параллел тўғри чизик ҳосил бўлиши, яъни ҳамма дастлабки концентрациялар учун бир хил қиймат чиқиши керак. Реакция иккинчи тартибли бўлса, абсциссалар ўқига a^{-1} нинг қийматлари қўйилганда координаталар бошидан бошланган тўғри чизик ҳосил бўлади. Агар реакция учинчи тартибли бўлса, абсциссалар ўқига a^{-2} нинг қийматлари қўйиб чиқилганида тўғри чизик ҳосил бўлади ва ҳоказо.

2. В а н т-Г о ф ф у с у л и. Бу усул билан реакция тартибини аниқлаш учун реакция икки хил a_1 ва a_2 дастлабки концентрацияларда олиб борилади. Реакция тезлиги концентрациянинг даражаси (n) га пропорционал бўлганлигидан, бу икки тажрибада кузатилган тезликлар қуйидагича бўлади:

$$-\frac{da_1}{dt} = Ka_1^n; \quad -\frac{da_2}{dt} = ka_2^n, \quad (2)$$

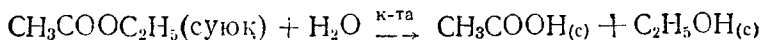
бу ерда, n — реакциянинг тартиби. Энди биринчи тенгламани иккинчи тенгламага бўлиб, логарифмласак:

$$n = \frac{\lg \frac{a_1}{dt} - \lg \frac{da_2}{dt}}{\lg a_1 - \lg a_2}$$

келиб чиқади.

5-§. БИРИНЧИ ТАРТИБДАГИ РЕАКЦИЯЛАР

Каталлизатор сифатида кислота қўшилганида содир бўладиган мураккаб эфирнинг гидролизланиш реакцияси, масалан,



реакцияси учун сув жуда катта миқдорда олинган (қўшилган) бўлса, бу реакцияда сувнинг жуда оз миқдори сарфланади. Бинобарин, сувнинг концентрацияси ўз-

гармай қолади, шунда сувнинг концентрациясини доимий қиймат деб қабул қилиш мумкин, у ҳолда мураккаб эфирнинг гидролизланиш тезлиги фақат этилацетат концентрациясига боғлиқ бўлади:

$$v = - \frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

Бу реакция сувга нисбатан ноличчи тартибга эга.

6-§. ГЕТЕРОГЕН РЕАКЦИЯЛАР КИНЕТИКАСИ

Агар реакция гетероген муҳитда турли фазалардаги моддалар орасида содир бўлса, гомоген реакцияларга оид оддий қонулардан фойдаланиб бўлмайди.

Гетероген реакцияларнинг кинематик кинетикаси массанинг узатилиши ва диффузия қонуллари билан яқин боғланишга эга.

Гетероген жараёнларда стационар ҳолат қарор топади, чунки реакция маҳсулотлари ортиши оқибатида диффузия кучайиб маҳсулот реакция муҳитдан чиқиб кета бошлайди. Стационар ҳолатда реакцияда иштирок этувчи моддалар концентрацияларининг реакция зона ва ташқи муҳит бўйича тақсимланиши вақт ўзгариши билан ўзгармайди. Стационар ҳолатда модданинг диффузион оқими модданинг ташқи муҳитдаги ва реакция зонадаги концентрациялари орасидаги айирмага мутаносиб бўлади.

Агар модданинг ташқи муҳитдаги концентрациясини C_0 билан, реакция зонасидаги концентрациясини C_x билан ишораланса, у ҳолда диффузия оқимининг тезлиги

$$v = \beta (C_0 - C_x) \quad (7.6)$$

га тенг бўлади. Тенгламадаги β коэффициент масса узатилиш коэффициентини деб аталади. Бу коэффициент — диффузия коэффициентининг диффузия содир бўладиган қават қалинлигига бўлган нисбатига тенг.

Реакция тезлиги модданинг берилган концентрацияси билан унинг мувозанат ҳолатидаги концентрацияси орасидаги айирмага мутаносиб бўлади. Агар дастлабки A модда реакциянинг охириги B маҳсулотига ўтадиган бўлса, у ҳолда реакция бошланишида реакциянинг тезлиги A нинг концентрацияси C_x га мутаносиб бўлади:

$$v = RC_x \quad (7.7)$$

Стационар ҳолат қарор топиши учун A оқим маълум вақт оралиғида реакция зонага олиб келтирадиган A модданинг миқдори ана шу вақт оралиғида реакция тўғрисида реакция зонадан чиқиб кетадиган A модда миқдорига айнан тенг бўлиши керак. Шунга кўра қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:

$$k C_x = \beta(C_0 - C_x) \quad (7.8)$$

Бу тенгламадан C_x ни топиб, уни реакция тезлиги тенгламасига қўйсак:

$$v = \frac{k\beta}{k + \beta} \cdot C_0 \quad (7.9)$$

тенглама келиб чиқади.

$\frac{1}{\beta}$ диффузион қаршилиқ деб аталади, $\frac{1}{k}$ эса — реакциянинг кимёвий қаршилиги дейилади.

Умумий қаршилиқ кимёвий ва диффузион қаршилиқлар йиғиндисига тенгдир.

Гетероген жараёнинг тезлиги ҳақидаги масалани ўрганишда айни реакция қайси соҳада диффузион соҳадаги ёки кинетик (кимёвий) соҳада содир бўлишини аниқ билиш керак. Жараёнинг кинетик соҳада боришига кўпинча паст температуралар муносиб келади, чунки паст температурада диффузияга қараганда кимёвий реакция тезлиги кўпроқ даражада пасаяди. Шундай ҳоллар ҳам учрайдики, фазалар чегарасининг бир қисмида реакция кинетик соҳада, иккинчи қисмида эса диффузион соҳада содир бўлади. Кинетик соҳада содир бўладиган реакцияларнинг тезликларини ҳисоблаш учун кўпинча Лэнгмюр тенгламасидан фойдаланилади. Реакция тезлиги (қаттиқ жисм сиртида газ абсорбциясини ҳисобга олган ҳолда) қуйидаги тенглама билан тавсифланади:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kPA}{1 + BABA} \cdot \frac{PA}{1 + B_bP_b} \quad (7.10)$$

7-§. КИМӨВИЙ РЕАКЦИЯНИНГ МЕХАНИЗМИ ҲАҚИДА НАЗАРИЙ ТАСАВВУРЛАР

Активланиш энергияси. Иккита молекула ўзаро реакцияга киришишлари учун улар бир-бири билан тўқнашуви лозим. Лекин тўқнашувлар сонини ҳисоблаш

кўрсатишича, ҳар қандай тўқнашув оқибатида реакция содир бўлавермайди.

Аррениус молекулалар орасидаги барча тўқнашувлар эмас, балки фақат актив молекулалар орасидаги тўқнашувлар реакцияни амалга ошириш хусусиятига эга, деб тахмин қилди. Бу иборанинг маъноси шундаки, тўқнашувда кимёвий реакция содир бўлиши учун тўқнашаётган молекула системадаги барча молекулаларнинг ўртача энергияларига қараганда ортиқроқ энергияга эга бўлиши керак. Бу ортиқча энергия активланиш энергияси деб аталади. Активланиш энергияси қанчалик катта бўлса, айти температурада кимёвий реакция шунчалик секин боради, активланиш энергиясининг пасайиши натижасида реакция тезлиги ортади.

Одатда (кўпинча) температура 10° кўтарилганида (Вант-Гоффнинг тахминий қондасига мувофиқ) реакциянинг тезлиги 2—4 марта ортади. Агар $t+10$ даги реакциянинг тезлик константаси (k_{t+10}) нинг t_0 даги константасига нисбатини x билан белгиласак, $\gamma = k_{t+10}$; k_t у ҳолда Вант-Гофф қондаси $k_{t_1} : k_{t_2} = \gamma^{10^{t_2-t_1}}$ формула билан ифодаланади. Аррениус реакциянинг тезлик константаси билан температура орасидаги боғланишини

$$\ln k = \frac{A}{T} + B \quad (7.11)$$

тенглама билан ифодалайди, бунда A ва B айти реакция учун характерли константалар.

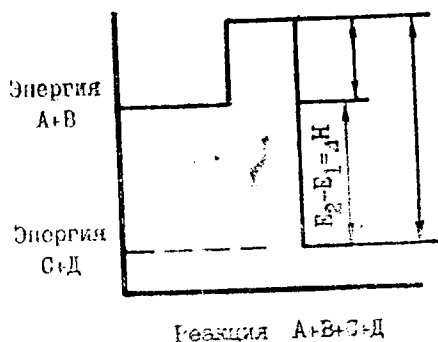
Иккинчи томондан, тўғри ва тескари реакциялар тезлик константаларининг нисбатига тенг реакция мувозанати константаси ҳам температура ўзгариши билан қуйидаги тенгламага мувофиқ ўзгаради:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (7.12)$$

Бундан:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (7.13)$$

келиб чиқади (бунда ΔH реакция иссиқлиги) ўзгармас босимдаги реакциянинг иссиқлик эффектини тўғри ва тескари реакцияларнинг активланиш энергиялари ора-



36-расм. Аррениус тушунчасининг график ҳолатда кўриниши.

қолда (7.14) тенгламани интеграллаб $\ln k = -\frac{E}{RT} + B$

ни оламиз;

бу ерда, B — интеграллаш константаси.

Бинобарин:

$$R = e^{-\frac{E-B}{RT}} = e^B \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7.15)$$

ёки

$$R = R_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Бу ерда

$$R_0 = e^{\frac{B}{RT}}$$

(7.14) тенглама жуда муҳим бўлиб, реакциянинг тезлик константаси билан активланиш энергияси ва температура орасидаги боғланишини кўрсатади.

Реакциянинг активланиш энергиясини аниқлаш учун тезлик константа логарифми $\ln k$ билан температура-нинг тескари қиймати $\frac{1}{T}$ орасида боғлиқлик диаграммаси тузилади. Агар текширилаётган системада Аррениус қонуни бажарилса, тўғри чизикли диаграмма ҳосил бўлади. Дарҳақиқат,

$$\ln k = \ln R_0 - \frac{E}{RT} = A - \frac{B}{T} \quad (7.16)$$

$\ln k - \frac{1}{T}$ координаталарида тўғри чизик ҳосил қилади

сидаги айирма деб қараш мумкин. Дарҳақиқат, 36-расмдаги диаграммага қарасак, $E_2 - E_1 = -a_p = \Delta H = (H_2 - H_1)$ ва $\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}$ эканлигини кўрамиз. Умуман, тахмин қилиш мумкинки:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + C \quad (7.14)$$

Аррениус $C = 0$ эканлигини исботлади. Бундай

(37-расм). Тўғри чизиқ оғиш $\text{tg}\psi$ бурчагининг тангенси:

$\text{tg}\psi = -B$

ёки

$$\text{tg}\psi = \frac{E}{R}; E = -R\text{tg}\psi \text{ ёки } E = -2,303R\text{tg}\psi$$

бўлиб, ординаталар ўқида кесиб ўтилган нуқта турган сралиқ $\ln K_0$ га тенгдир. Активланиш энергиясини аналитик усулда ҳам ҳисоблаш мумкин. Бунинг учун реакциянинг тезлик константасини икки хил температурада T_1 ва T_2 да ўлчанади ва $\ln K$ га оид ифоданинг алгебраик йиғиндиси ҳисобланади:

$$\ln k_1 = \ln R_0 - \frac{E}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln R_0 - \frac{E}{RT_2}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (7.17)$$

.....

Масалалар ечишда биз ўнлик логарифмлардан фойдаланиб, (7.17) тенгламани қуйидаги шаклда ёзамиз:

$$2,303 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{\text{акт}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (7.18)$$

бундан

$$E_{\text{акт}} = 2,303 \cdot R \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}$$

Активланиш энергиясининг физикавий табиатини ўрганиш натижасида қуйидаги хулоса чиқарилди: молекуланинг активлиги фақат унинг илгариланиш ҳаракат тезлиги катта бўлишига боғлиқ эмас, молекула ўз таркибидаги атомларнинг юқорироқ тебраниш даражага кўтарилганида ҳам, электронларнинг ғалаёнланиши натижасида юқорироқ энергия даражасига кўтарилганида ҳам активланиш содир бўлиши мумкин.

Қўпинча активланиш сабабини актив тўқнашувлардан келиб чиқади дейилади; актив тўқнашувларда тўқнашаётган молекулаларнинг йиғинди энергияси оддий тўқнашувларнинг ўртача энергиясидан ортиқ бўлади.

Активланишнинг бошқа сабаби электр учқуни, ультратовуш таъсири, валент боғланишларнинг емирилиши ва ҳоказолар бўлиши мумкин.

Активланиш энергияси E кичик температуралар оралиғида олиб бориладиган ҳисоблашларда E ни боғлиқ бўлмаган катталиқ деб қабул қилинади.

Активланиш энергиясини ҳисоблаш учун мисол.

Бир реакция учун тезлик константанинг икки қиймати берилган: бири 447°C да $0,00670$, иккинчиси 497°C да $0,0687$. Шу реакциянинг активланиш энергияси ҳисобласкин.

Ечиш. Мисолни ечиш учун

$$E_{\text{акт.}} = \frac{2,303R \cdot T_1 \cdot T_2 \lg \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}$$

тенгламадан фойдаланамиз.

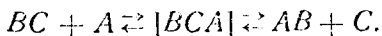
$$T_1 = 716 \text{ K}; T_2 = 770 \text{ K}.$$

$$E_{\text{акт.}} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 716 \cdot 770}{770 - 716} \lg \frac{0,0687}{0,00670} = 197400 \frac{\text{Ж}}{\text{моль}}$$

8-§. УТАР ҲОЛАТ НАЗАРИЯСИ

1953 йилда Эйриш ва Поляни яратган ўтар ҳолат назариясига мувофиқ реакцияга киришувчи молекулалар дастлаб бир-бири билан бирлашиб актив комплекс деб аталадиган оралиқ бирикма ҳосил қилади. Сўнгра бу оралиқ бирикма реакция маҳсулотларига ажралади. Тўқнашиш ва ўтар ҳолат усулларини бир-бирига қарама-қарши қўйиш номақбулдир. Бу усуллар бир ҳодисани назарий ҳал қилишга иштилади ва бир-бирининг камчилигини тўлдиради.

Агар BC ва A моддалар реакцияга киришиб, AB ва C моддаларни ҳосил қилса, реакциянинг боришини қуйидагича ифодалаш мумкин.



Актив комплекс кўп жиҳатдан оддий молекулага ўхшайди, лекин айирма шундаки, актив комплексда узлуксиз равишда парчланиш ва барқарор заррачалар ҳосил қилишга интилиш ҳаракати тўхтамайди.

Қимёвий реакция жараёни шундай равишда содир бўладигани, бунда атом ядролар электронларга қараган-

да деярли анча суст ҳаракатланади, шу сабабдан электронлар реакция мобайнида мувофиқ янги даражаларни эгаллаб олади.

Бу тахмин аднабатик шарт деб аталади. Бу назария ҳисоблашларни енгиллаштиради ва ядролар ҳаракатини тасаввур этишда классик назариядан фойдаланиш имконини яратади.

Актив комплексларнинг ҳосил бўлиши молекулаларнинг Максвелл Больцман қонунига мувофиқ тезлик ва импульс жиҳатидан тақсимланишига зид эмас.

Оралиқ ҳолат назариясининг энг муҳим томони шундаки, унинг ёрдами билан реакциянинг эҳтимоли энг катта йўли аниқланадиган диаграммалар («топографик хариталар») тузиш имконияти яратилади.

Квантмеханик ҳисоблашлар, масалан, Н—Н ва Вг дан иборат системанинг турли вазиятларида потенциал энергияларини тақрибий равишда ҳисоблаб топишга имкон беради. Бундан келиб чиқадиган хулоса шундан иборатки, реакция E активланиш энергиянинг энг кичик қийматига мувофиқ келадиган йўлда содир бўлади, чунки бу йўл системадаги «энергетик говни» энгишда энг яқин йўл ҳисобланади (яъни у энг осонлик билан реакция бора оладиган йўлдир).

Максвелл-Больцманнинг статистик механикасига асосланган усулдан фойдаланиб, реакциянинг ўртача тезлигини ва унинг тезлик константасини ҳисоблаш учун зарурий ифодалар ҳосил қилиш мумкин бўлди. Масалан, $A + B \rightarrow X \rightarrow C + D$ типдаги бимолекуляр реакция учун $k = x \frac{RT}{n} k^*$ ифодаси топилди (бу ерда x — трансмиссион коэффицент, k — универсал газ доимийлиги, n — Авогадро сони, k^* реакциянинг тезлик константаси, дастлабки моддалар ва актив комплекс орасидаги мувозанат константаси). k^* ни қуйидаги тенглама асосида ҳисоблаб топилади:

$$k^* = \frac{f_x}{f_A \cdot f_B} e^{\frac{E_0}{RT}} \quad (7.19)$$

Бунда E_0 температура $T=0$ бўлган ҳолатдаги активланиш энергияси. ΔH энтропия факторни ҳисобга олувчи константа. Кўпчилик жараёнлар учун реакциянинг активланиш энергияси 50—250 $\frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$ миқдорида бўлади. Активланиш энергияси атом ва радикаллар ораси-

да содир бўладиган реакциялар учун $50 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$ дан анча кичик бўлади, нонлар орасидаги ўзаро таъсир учун активланиш энергияси 0 атрофида бўлади.

9-§. ЗАНЖИР РЕАКЦИЯЛАР

Валентликлари тўйинмаган актив заррачалар (эркин атом, радикал ва ғалаёнланган молекулалар) иштирокида кетма-кет босқичлар билан борадиган реакциялар *занжир реакциялар* дейилади.

Ениш, портлаш ва жуда кўп фотохимёвий реакциялар занжир реакциялар жумласидандир. Бу реакцияларнинг тезлик тенгламалари оддий реакцияларникига қараганда анча мураккаб бўлади.

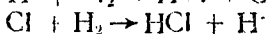
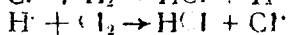
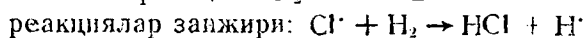
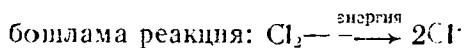
Занжир реакцияларнинг мавжудлигини биринчи марта 1905 йилда Н. А. Шилов, сўнгра 1913 йилда Боденштейн HCl нинг ёруғлик таъсирида ҳосил бўлиш реакцияси мисолида кўрсатдилар. 1923 йилда Христиансен Крамерслар занжир реакциялар ҳақидаги тасаввурни оддий иссиқлик реакциялар ҳақидаги тасаввур билан алмаштиришга урилиб кўрдилар. Занжир реакцияларнинг умумий назарияси XX асрнинг 30-йилларида акад. Н. Н. Семенов томонидан яратилди. Уларнинг механизми Н. Н. Семёнов ва С. П. Хиншельвуд томонидан муфассал текширилди. Занжир реакциялар тезлиги идиш диаметрига, реакцион аралашмада бошқа моддаларнинг бор-йўқлигига боғлиқ. Занжир реакциялар, баъзан тез бошланмай, бир оз вақт ўтгач бошланади.

Н. Н. Семёновнинг занжир реакциялар назариясига кўра занжир реакция бошланиши учун биринчи шарт актив марказларнинг ҳосил бўлишидир. Актив марказлар вазифасини валентликлари тўйинмаган атом ва радикаллар бажаради. *Актив марказнинг (атом ёки радикалларнинг) ҳосил бўлиши занжирнинг вужудга келиш реакцияси деб юритилади.* Актив марказлар занжирнинг узилиш, занжирнинг тармоқланиш ва занжирнинг давом этиш реакцияларига кириша олади.

Занжир реакцияни уч қисмдан иборат деб қараш мумкин: 1) *занжирнинг ҳосил бўлиши ёки «бошлама реакция»,* 2) *реакциялар занжири (занжирнинг давом этиши ва тармоқланиши)* ва 3) *занжирнинг узилиши.*

Н. Н. Семёнов назарияси бир қанча тажрибалар билан узиш-кесил исботланди. Мисол тариқасида водород

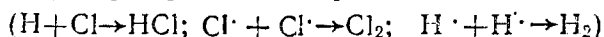
ва хлордан водород хлорид ҳосил бўлишини кўриб чиқиш мумкин. Бу реакция қуйидаги схема бўйича болади:



ва ҳоказо.

Демак, дастлаб хлор молекулалари нур (ёки бошқа энергия) ютиб, актив атомларга ажралди. Ҳосил бўлган актив атомлар водород молекулалари билан реакцияга киришиб, водород хлорид молекулаларини ва актив водород атомларини ҳосил қилади. Реакциялар занжирини ташкил этувчи ҳар қайси реакцияни «*занжирнинг бўғини*», яъни «*звеноси*» деб қараш мумкин. Улар ҳар бирида биттадан актив заррача реакцияга киришиб, унинг ўрнига битта бошқа актив заррача ва бир молекула HCl ҳосил бўлади. Бу ерда битта актив заррача ҳосил бўлаётгани учун тармоқланмаган занжир реакция вужудга келади. Агар «бўгин» реакцияда бир актив заррача йўқолиб, унинг ўрнига иккита, учта ва ҳоказо актив заррача ҳосил бўлса, бу ҳолда тармоқланган занжирга эга бўламиз.

Занжир реакциянинг муҳим хусусиятларидан бири занжир узунлигидир. *Занжир реакцияда бир актив марказ вужудга келтирган оддий реакцияларнинг (зеноларнинг) сони занжирнинг узунлиги дейилади.* Актив заррачалар бир-бири билан бирикканида

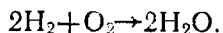


реакциялар занжири узлиши мумкин. Актив заррачалар идиш деворига урилганида ҳам занжир узил олади. Лекин занжирлар бениҳоя тармоқланганида ва иссиқлик реакция муҳитдан четланишга улгура олмаган ҳолларда портлаш рўй беради.

Портлаш ниҳоятда тез борадиган экзотермик реакциядир.

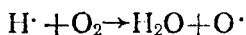
10-§. ТАРМОҚЛАНГАН ЗАНЖИР РЕАКЦИЯЛАР

Водороднинг оксидланиш тенгламаси



фақат реакциянинг бошланиш ва тугашишигина кўрса-

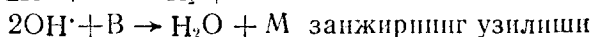
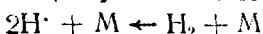
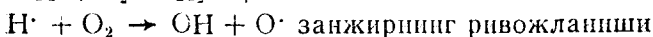
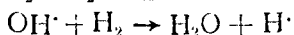
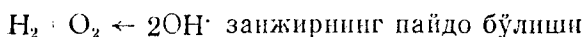
тади, лекин реакциянинг механизми (яъни унинг босқичлар билан бориши) ҳақида маълумот бермайди. Айни мисолда занжир реакция H_2 ва O_2 ларнинг валентлик жиҳатидан тўйинган молекулалари орасидаги ўзаро таъсиридан бошланади, буни амалга ошириш учун системани қиздириш ёки электр разряд таъсир эттириш қисқа тўлқинли нур ёғдириш каби воситалар керак бўлади. Бундай нур ёғдирилганида актив эркин OH° радикаллар ҳосил бўлади: $H_2 + O_2 \rightarrow OH^\circ + OH^\circ$ улар водород молекулаларига таъсир этиб, актив водород атомларини ҳосил қилади: $OH^\circ + H_2 \rightarrow H_2O + H^\circ$ Эркин водород атомлари кислород молекулаларига таъсир этиб кислороднинг эркин икки валентли атомларини ҳосил қилади:



Демак, дастлабки иккита OH радикалнинг биттасидан битта O радикали ҳосил бўлади; иккинчисининг ўзи активлигича қолади; бинобарин, бир бўғиндан иккита бўғин (OH° ва O° радикаллар) бунёдга келади, жами бўлиб учта радикал OH° , OH° ва O° хизмат қилади. Ҳосил бўлган радикаллар занжир реакцияни давом эттиради. Актив марказлар сони ниҳоятда ортиб кетади. Реакция яшини характерини касб этади, портлаш рўй беради, идиш деворига урилиши ва актив заррачаларнинг ўзаро тўқнашини натижасида занжир узилиши мумкин; юқори босим шаронтида бу ҳодиса тез юз беради. Идиш деворида борадиган реакциялар портлашга қарши реакциялардир. Портлашга қаршилик кўрсатиш мақсадида реакцион муҳитга тетраэтил қўрғошин киригилади. Бу модда реакцион муҳит ичида девор ролини ўтайдиган майда қўрғошин чанглариини ҳосил қилади, қўрғошин заррачалари сиртида актив радикаллар адсорбланиши туфайли портлашни юзага чиқарадиган занжирлар узилади. Ана шунинг учун ҳам бензин ва ҳаво аралашмаси ўт олиб кетмаслиги мақсадида бензинга тетраэтил қўрғошин ёки темир карбонил қўшилади.

Фақат портлаш реакциялари эмас, балки бошқа реакциялар (углеводларнинг оксидланиши, полимерланиш реакциялари, биологик жараёнлар, атом ядроларнинг парчаланиши) ҳам занжир реакциялар механизмига эга.

Юқорида айтилган мулоҳазаларни қисқа шаклда фойдаласак, қуйидаги манзарага эга бўламиз:



Бу ерда M — бирор қаттиқ жисм ёки идиш девори. Занжир ҳосил бўлиши учун юқори ҳароратда водород билан кислороднинг бевосита ўзаро таъсирланиши кифоя қилади. Занжирнинг ривожланиш хусусияти шундаки, битта $\text{OH}\cdot$ радикал ютилиб бир гуруҳ реакцияларни бунёдга келтиради, натижада учта янги радикал ($\text{OH}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{O}\cdot$) ҳосил бўлади.

2. Эритмада 1 моль қалай (II)-хлорид 2 моль темир (III)-хлорид билан реакцияга киришади. Реакция тенгламаси



0,65 моль SnCl_2 реакцияга киришиб бўлганда тўғри реакция тезлиги неча марта камаяди?

$$\text{Ечиш: } V_1 = K [\text{SnCl}_2] \cdot [\text{FeCl}_3]^2$$

0,65 моль SnCl_2 сарфланганида унинг 0,35 моли қолади.

FeCl_3 нинг концентрацияси ҳам 0,35 молга тенг бўлиб қолади.

$$\text{Энди } V_2 = K [0,35 \cdot \text{SnCl}_2] \cdot [0,35 \cdot \text{FeCl}_3]^2 =$$

$$K \cdot 0,35 [\text{SnCl}_2] \cdot 0,35 \cdot 0,35 [\text{FeCl}_3]$$

$$V_2 = K \cdot 0,042875 \cdot [\text{SnCl}_2] \cdot [\text{FeCl}_3]^2$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k \cdot [\text{SnCl}_2] \cdot [\text{FeCl}_3]^2}{k \cdot 0,042875 [\text{SnCl}_2] [\text{FeCl}_3]^2} = \frac{1}{0,042875} = 23,3$$

Бинобарин, чапдан ўнгга бораётган реакция тезлиги 23,3 марта камаяди.

3. Агар торий изотопи ${}_{90}^{231}\text{Th}$ нинг 81 соату 45 минутдан кейин 10% дастлабки миқдори қолган бўлса, унинг емирилиш константаси ва ярим емирилиш даври топилсин.

Ечиш. Масалани ечиш учун $k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$ ҳамда

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{k} \text{ формуладан фойдаланамиз:}$$

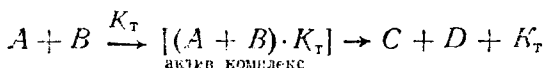
Аввал k_1 ни топамиз: $a - x = 0,1a$, $t = 81,75$ соат

$$k_1 = \frac{2,303}{81,75} \lg \frac{a}{0,1a} = \frac{2,303}{81,75} \lg 10 = 0,0282$$

Энди $T_{1/2}$ ни ҳисоблаймиз: $T = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{0,0282} = 24,6$ соат.

11-§. КАТАЛИТИК ЖАРАЁНЛАР ВА КАТАЛИЗАТОРЛАР

Катализ. Реакцион системага қўшилган баъзи модда таъсирида кимёвий реакциянинг тезланишини катализ деб аталади, лекин ўша қўшилган модданинг таркиби ва массаси реакция охирида ўзгармай қолади. Реакциянинг тезлигини ўзгартирадиган, лекин ўзи реакция натижасида кимёвий жиҳатдан ўзгармайдиган модда катализатор деб аталади, реакцияни секинлаштирувчи модда эса ингибитор номи билан юрнтилади.



(K_T — катализатор)

Каталитик реакциялар туташ ёки индукцияланган (яъни бири иккинчиси бўлмаганида бора олмайдиган) реакциялардан фарқ қилади (туташ реакциялар асосини ташкил этган ҳодиса — индукция деб аталади). Катализаторнинг кимёвий реакция тезлигига таъсири асосан реакцияни каталитик бўлмаган реакциянинг активланиш энергиясидан паст активланиш энергиясига эга бўлган жараёнга айлантиришдан (бошқача айтганда реакциянинг активланиш энергиясини пасайтиришдан) ва жараённи паст активланиш энергияли йўлда боришини амалга оширишдан иборат.

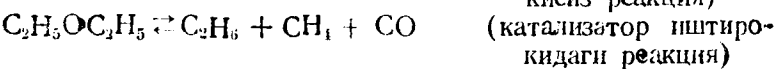
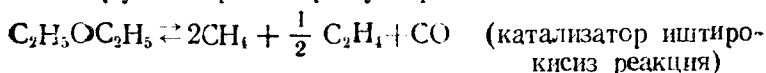
Айни реакциянинг катализатор иштирокидаги ва катализатор ишлатилмаган жараёндаги активланиш энергиялари E_2 ва E_1 маълум бўлса, катализатор таъсирида реакциянинг тезланиши — (V) ни қуйидаги тенглама асосида ҳисоблаб топиш мумкин:

$$v = \frac{\text{каталитик реакция тезлиги}}{\text{нокаталитик реакция тезлиги}} = \frac{e^{-\frac{E_2}{RT}}}{e^{-\frac{E_1}{RT}}}$$

Катализатор термодинамик жиҳатдан бориши мумкин бўлган реакцияни тезлаштиради, лекин унинг ҳақи-

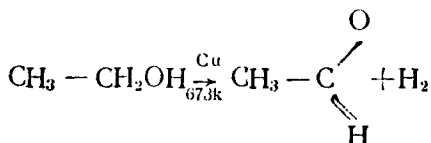
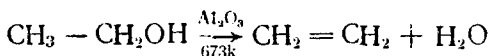
қий мувозанат ҳолатига таъсир кўрсатмайди, яъни му-
везанат константаси қийматини ва термодинамик муво-
занат концентрацияларини ўзгартирмайди. Биз била-
мизки, ҳарорат кўтарилганида жараён тезлашади ва
мувозанат силжийди. Катализатор фақат мувозанат
қарор топишини тезлаштиради, лекин уни силжитмайди.
Катализатор қанчалик актив бўлса, мувозанатнинг қа-
рор топиш вақти шунчалик кичик бўлади.

Диэтил эфирнинг парчаланиш реакцияси катализа-
тор (йод) иштирокида 10000 марта тезлашади; натижа-
да маҳсулот таркиби ҳам ўзгаради:



Қар бир катализатор фақат маълум (ўзига хос) ре-
акцияларни тезлатади, яъни катализатор таъсир этади.

Масалан,



Қўрамизки, аини катализатор бир моддадан бошқа-
бошқа маҳсулотлар ҳосил қилиши мумкин.

Катализаторнинг ишлаш даври икки омилга боғлиқ:
биринчиси, катализаторнинг заҳарланиши бўлса; иккин-
чиси, унинг эскиришидир. Катализаторнинг заҳарлани-
ши каталитик заҳарлар (H_2S , CS_2 , $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ (тиофен),
 HCN , CO галогенлар, симоб ва унинг бирикмалари —
 HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, фосфор бирикмалари, мишьяк би-
рикмалари, қўрғошнинг бирикмалари ва бошқа моддалар)
таъсирдан келиб чиқади. Заҳарлар катализаторнинг
актив марказлари билан мустаҳкам бирикмалар ҳосил
қилиб, катализаторни ишдан чиқаради. Катализатор
бир неча сабабларга кўра эскиради. Булар жум-
ласига ниҳоятда яхши майдаланган, термодинамик жи-
ҳатдан барқарор, актив кристаллардан қайта кристал-
ланиш жараёнида барқарор йирик кристалл тузиллиши-

нинг ҳосил бўлиши, катализатор сиртига реакция маҳсулотларининг ёпишиб қолиши, каталитик ёювчилар, тузилиши ва таркибининг ўзгариши каби ҳодисалар киради.

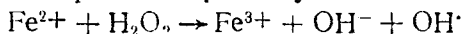
Каталитик ёювчи сифатида писта кўмир, кокс, силикагель, асбест, пемза, шиша, фосфор, барий сульфат ва бошқа моддалар ишлатилади. Ёювчилар туфайли катализатор тежаллади, ундан ташқари ёювчи катализаторнинг иссиқдан қовжираб кетишига йўл қўймайди (яъни катализатор сиртини камайиб кетишдан сақлайди).

12- §. КИСЛОТА-АСОСЛИ ВА ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШЛИ КАТАЛИЗАТОРЛАР

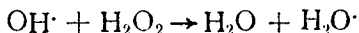
Кислота — асосли катализда актив комплекснинг келиб чиқиши — протоннинг катализатордан реагентга ўтиши туфайли ёки аксинча, протоннинг реагентдан катализаторга кўчиши натижасида содир бўлади. Протон катализаторнинг қайта тикланишида аксинча реагентдан катализаторга, яъни тескари йўналишда ҳаракатланади. Масалан, мураккаб эфирларнинг гидролиз жараёни кислоталар иштирокида кучаяди, бинобарин, бу ҳолда биз кислотали катализга эга бўламиз.

Оксидланиш — қайтарилишли катализаторлар иштирокида реакцияларда актив комплекс электронларнинг катализатордан реагентга ёки реагентдан катализаторга ўтиши туфайли ҳосил бўлади. Масалан, водород пероксиднинг емирилиши темир ионлари иштирокида тезлашади. Бу ерда мураккаб ва бир неча босқич билан содир бўладиган жараён амалга ошади.

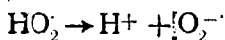
Биринчи босқич натижасида — ўзида битта жуфтлашмаган электронни бўлган ниҳоятда реакцияга хусусиятли гидроксил радикал ҳосил бўлади:



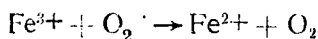
Бу радикал водород пероксиднинг бошқа радикали билан реакцияга киришиб янги бошқа радикал HO_2° ни ҳосил қилади:



Бу радикал эса парчаланиб протон ва кислород аниони радикалига айланади:



Қислород анион радикали темир (III) иони қайтариб, ўзи қислород молекуласига айланади:



Шундай қилиб, кўрамизки, темир иони оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг ниҳояси туфайли жараён оқибатида ўзининг дастлабки ҳолатига қайтади.

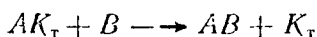
13-§. ГОМОГЕН ВА ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИЗ

Катализатор ва реагентларнинг қандай фазадаги ҳолатига қараб катализни гомоген ва гетероген турларга бўлилади. Гетероген катализда кимёвий реакция катализатор билан реагентлар орасида ҳосил бўлган фазалар чегарасида содир бўлади. Гомоген катализда катализатор ва реагентлар фақат биргина фазани ташкил қилади. Энг кўп тарқалган гомоген катализаторлар жумласига кислота ва асослар ҳамда органик металлларнинг ионлари, комплекслари, ферментлар (энзимлар) деб аталадиган биологик катализаторлар киради.

Гомоген реакцияларда катализатор бир фазанинг ўзида реакцияга хусусиятли актив органик маҳсулот ҳосил қилади. Масалан,

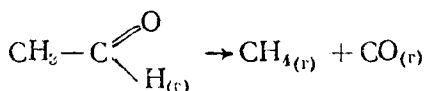


реакция катализатор (K_T) иштирокида содир бўлса, тезда актив комплекс AK_T мавжудлиги туфайли икки босқич билан амалга ошадиган жараён

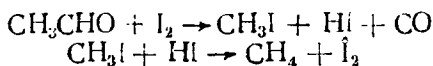


бунёдга келади.

Бундай катализ учун мисол тариқасида сирка альдегиднинг емирлиш реакцияси:

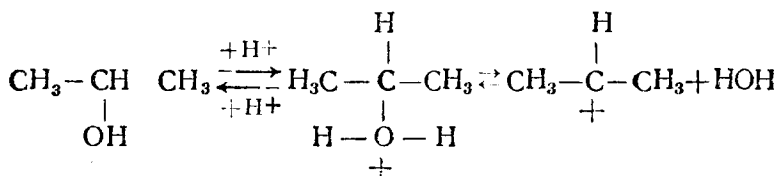


ни келтириш мумкин. Бу реакциянинг активланиш энергияси $E_a = 190 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$. Бу реакция катализатор йод буғи иштирокида икки босқичда боради:

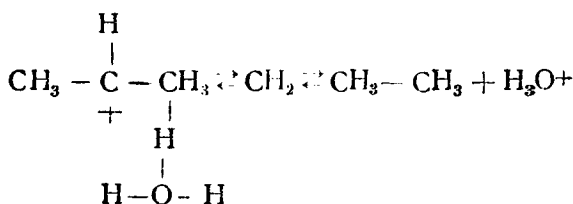


Реакциянинг активланиш энергияси $54 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$ га қадар пасаяди (реакция 10^5 марта тезлашади).

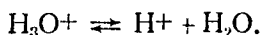
Гомоген катализнинг энг кўп тарқалган тури кислотали катализдир. Спиртларнинг дегидратланиш реакцияси суғ боради: агар системага протонлар манбаи өзгина кислота (масалан, H_2SO_4) қўшилса, реакция тезлашади, агар протон спирт молекуласига қўшилса, бу ҳолда спирт таркибидаги углерод — кислород боғлавишининг узилиши тезда амалга ошади:



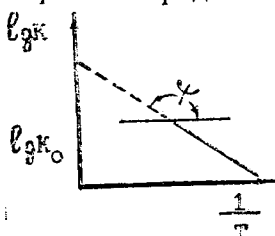
Карбокатион тезда нейтралланиб олефин ҳосил қилади:



Катализатор ролини бажарган протон реакция охирида гидроксоний—ион H_3O^+ ҳолида ажралиб чиқади:



Автокатализ. Агар реакция ўзининг маҳсулотларидан бири таъсирида тезлашса, бу ҳодиса **автокатализ** деб аталади. Демак, баъзи жараёнларда катализатор реакция боришида ҳосил бўлар экан. Автокатализда реакция тезлиги аввал кичик бўлиб, кейин жуда тезлашиб кетади.

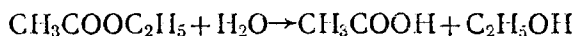


37- расм. Реакциянинг активланиш энергиясини аниқлаш.

Кўпчилик катализаторлар энергетик ғовни, яъни активланиш энергиясини камайтириб, реакцияни тезлатади (37- расм).

1- мисол. Автокатализ учун

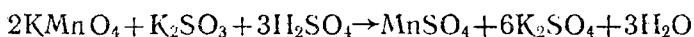
этилсирка эфирнинг нейтрал муҳитда совунланиш реакцияси:



реакцияни келтириш мумкин, бунда ҳосил бўлган CH_3COOH катализаторлик вазифасини ўтайди.

2- мисол. Моддаларнинг перманганат билан оксидланиш реакцияларида ҳосил бўладиган Mn^{2+} ионлари катализаторлик вазифасини ўтайди.

Масалан:



реакциядан ҳосил бўлган MnSO_4 автокатализатор вазифасини ўтайди, чунки MnSO_4 диссоциланганида Mn^{2+} ионлар ҳосил бўлади.

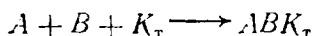
14-§. ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИЗ

Бундай системада катализатор ва дастлабки моддалар бошқа-бошқа фазаларни ташкил қилади; улар турли агрегат ҳолатларда бўлади. Масалан, катализатор қаттиқ ҳолатда, дастлабки, моддалар газ ёки суюқ ҳолатда бўлади. Бундай ишлатиладиган катализаторлар жумласига эркин металллар, металлларнинг оксидлари, тузлари ва бошқа бирикмалари киради. Катализаторнинг—бу ҳолларда адсорбланиш жараёни билан боғланган бўлади. Гетероген катализининг самарадорлиги катализатор сиртининг катта-кичиклигига боғлиқ. Актив модда — катализатор сиртини катталаштириш мақсадида катализатор ёювчи (инерт модда) сиртига чўктирилади. Баъзан катализаторни пресслаб, унга шар, цилиндр ва таблетка шакллари берилади.

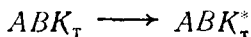
Катализаторни кўпроқ актив қилиш учун, унинг активлигини тезда йўқолиб кетишдан ҳимоялаш мақсадида унга каталитик активликни оширадиган моддалар (ванадий ва бошқа металллар) қўшилади. Бундай моддалар *промоторлар* деб аталади. Каталитик активликни пасайтирадиган модда каталитик заҳарлар дейилади.

Катализатор иштирок этмаган шаронда борадиган биомолекуляр реакция $A + B \longrightarrow AB^* \rightarrow$ маҳсулотлар катализатор иштирокида тезлашса, лекин маҳсулотлари таркиби ўзгармай қолса, бундай жараёнинг содир бўлишини қўйидагича тасаввур қилиш керак:

1. Дастлабки моддалар катализатор сиртига адсорбланади:

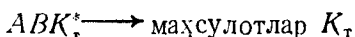


2. Адсорбланган ҳолат актив ҳолатга айланади:

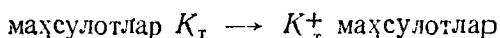


Бу жараён маълум миқдор энергия сарф қилишни талаб этади. Бу энергия гетероген каталитик реакциянинг ҳақиқий активланиш энергияси деб аталади.

3. Адсорбланган ҳолатда реакция содир бўлиб, маҳсулотлар адсорбланган ҳолатда ҳосил бўлади:



4. Реакция маҳсулотлари десорбланиб катализатор ўзининг эски ҳолига қайтади:



Гетероген катализ мураккаб ва кўп босқичли жараён бўлганлиги сабабли у шу вақтга қадар ягона назарияга эга эмас. Лекин бу соҳада қуйидаги назариялар мавжуд: актив марказлар назарияси (Г. Тейлор), мультиплет назария (Баландин), актив ансамбллар назарияси (Кобозев), электрон назария (Волкенштейн ва Писаржевский, С. З. Рогинский) ва бошқалар.

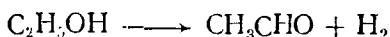
Г. Тейлорнинг актив марказлар назариясига кўра катализатор сиртида (атомлар кристалл панжара билан бўшгина боғланган жойларида) актив марказлар пайдо бўлади, деб тахмин қилинади. Бундай марказ катализ сиртида кам жой олиб, сиртнинг 0,1% ини ташкил қилади.

А. А. Баландиннинг мультиплет назарияси ўзгарган молекуладаги атомлараро масофа билан катализатордаги заррачалараро масофа (ва бу заррачаларнинг геометрик жойланиши) орасида қонуний боғланишлар борлигини назарда тутди. Бу назарияда (1929 йилда) гетероген катализаторнинг актив марказлари таркибини ўрганишга биринчи марта эътибор берилган.

Ҳар бири битта металл атоми, деб фараз қилинган адсорбиловчи актив марказлар сони турли реакциялар учун турлича бўлади; катализаторнинг ҳар қайси актив марказида уларнинг сони 2, 3, 4, 6 ва ундан кўп бўла олади. Ана шундай актив марказлар дублет, триплет, квадруплет ва умуман мультиплетлар деб аталади.

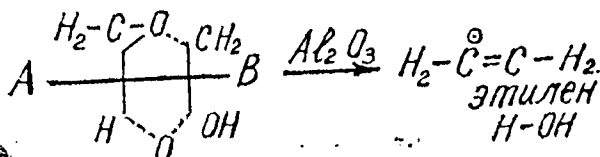
Масалан, этил спиртнинг дегидратланиши, мультиплетлар назариясига кўра дублетда содир бўлади; бунда дублетнинг бир атомига водород атомлари, CH_2 ва

ОН группалар тортилади, иккинчи атомга эса кислород атоми, CH_2 группанинг углерод атоми ёпишади. Шу жараён натижасида $\text{C}-\text{H}$ ва $\text{O}-\text{H}$ боғлар узилиб, уларнинг ўрнига $\text{H}-\text{H}$ ва $\text{C}=\text{O}$ боғлар пайдо бўлади; бу эса сирка альдегид ҳамда водород ҳосил бўлишига мувофиқ келади:



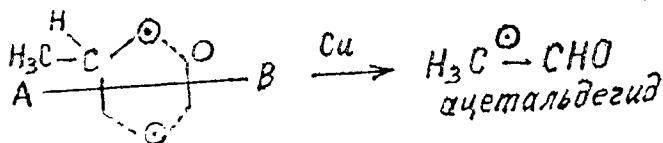
Мультиплетлар назариясига кўра, геометрик мувофиқлик қондаси кўрсатишича, қаттиқ жисм катализатор бўлишлиги учун унинг сиртида актив марказларнинг жойланиши (реагентлар молекулаларида атомларнинг жойлашишига) геометрик жиҳатдан мувофиқ келиши керак.

Масалан, этанол Al_2O_3 таркибли катализаторда H_2O чиқариш билан парчланади; лекин Cu дан ясалган катализаторда парчаланганида H_2 ҳосил бўлади, чунки Al_2O_3 нинг актив марказлари дублетлардан иборат; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ молекулалари Al_2O_3 сиртига адсорбиланганда катализатор сиртида мультиплет комплекс ҳосил бўлиб, иккита C атомларга дублетнинг иккинчи атомга ёпишади:



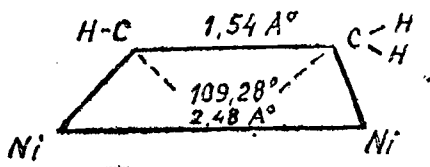
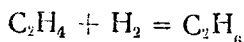
($\text{A}-\text{B}$ чизиғи бўйлаб CO ва CH_2 боғланишлар узилади).

Мис катализатор сиртида ҳам дублетлар ҳосил бўлади, лекин унинг кимёвий хоссалари ва атомлараро масофалари бошқачароқ бўлади. Шунга кўра мис катализатор сиртида бошқа тур мультиплет комплекс келиб чиқади.



Мультиплетлар назарияси катализаторнинг сайлаб таъсир этишини шу тарзда изоҳ қилади.

Реагентлар молекулаларида кимёвий боғланишларнинг жойланиши билан мультиплет комплексда атомлараро масофалар ўртасида мувофиқлик бўлиши зарурлигини этиленининг Ni катализатори иштирокида гидрогениланиш реакцияси



мисолида кўриб чиқамиз.

Мультиплет комплекс ҳосил бўлишида $H_2C=CH_2$ даги қўшбоғ яқка боғга айланади; иккита бўшаб қолган валентликларга иккита углерод атоми қўшилиб Ni атомидаги иккита дублетга ёпишади.

Схемадан кўриниб турибдики, Ni — Ni ning узунлиги C—C ning узунлигидан 1,61 марта каттадир.

Н. И. Кобозевнинг каталитик актив ансамбллар назарияси, мультиплет назариядан фарқли бўлиб, катализаторнинг кристаллик панжараси таркибига кирмаган атомлардан иборат актив марказ борлигини эътироф қилади. Мисол тариқасида силикагелга адсорбланган Pt дан иборат катализаторни қараб чиқамиз. Бу ерда ишлатилган ёювчи қаттиқ кристалл модда бўлиб, у кўп миқдордаги участкалардан, яъни бир-биридан геометрик ва энергетик тўсиқлар билан ажралган миграция соҳалардан иборат. Ёювчи сиртига жуда кам миқдор металл n ётқизилганида унинг ҳар қайси миграция соҳасига жуда кам сон металл атомлари келиб жойлашади. Иссиқлик ҳаракати туфайли металл атомлари миграция соҳалар ичида бир жойдан иккинчи жойга кўчишлари мумкин, лекин орадаги тўсиқдан ўтишолмайди.

Миграция соҳаси ичидаги бир неча металл атомлари ансамбль номи билан аталади. Фақат маълум сон n га тенг металл атомларига эга бўлган ансамблларгина каталитик таъсир кўрсата олади. Бундай ансамбллар актив ансамбллар деб аталади.

Актив ансамбллар назарияси кристалл катализаторлар учун қўлланила олмайди.

15-§. ФЕРМЕНТАТИВ КАТАЛИЗ

Ферментлар оқсил туридаги биологик катализаторлар бўлиб, барча тирик организмларда учрайди. Ферментлар кимёвий реакцияларга каталитик таъсир қилиб, уларни суъий катализаторлар билан текширишда амалга ошириш учун мумкин бўлмаган жуда катта тезликларда содир бўлишга мажбур қилади. Ферментларнинг таъсири ниҳоятда ўзига хос жараён бўлиб, ферментлар бир моддани парчаласа ёки унга бошқа таъсир кўрсатаётган бўлса, бошқа жараёнларга каталитик таъсир кўрсатмайди. Демак, ферментлар ниҳоятда танлаб таъсир этади.

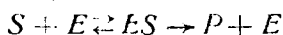
Масалан, сўлакда бўладиган фермент амилаза — крахмални осонгина парчалайди, лекин сахароза парчаланишига каталитик таъсир кўрсатмайди. Ферментларнинг энг характерли хусусияти — уларнинг таъсири реакция содир бўлаётган муҳитдаги рН га боғлиқлигидир. Кўпчилик ферментлар системадаги рН қиймати 7 атрофида бўлганида максимал активлик намён қилади. Муҳитдаги рН нинг қиймати каттагина ўзгарганида фермент беқарор бўлиб қолади. Ферментнинг емирилиши рН қиймати ошиб кетганида ҳам, рН камайиб кетганида ҳам содир бўлаверади.

Ферментларнинг активлигига системадаги рН катталигининг таъсир этиш сабаби бир ёки бир неча модданинг (шу жумладан ферментнинг ҳам) диссоциланиш даражаси ўзгаришидир, деб айтилса тўғри бўлади. Фермент молекуласида турли кимёвий группалар мавжуд: уларнинг диссоциланиш даражаси муҳитнинг кислотали ёки ишқорли бўлишига қараб ўзгариб туради. Бинобарин, айна фермент бир неча ионланган шаклларда мавжуд бўлиши мумкин ва бу шакллар муҳитдаги рН ўзгариши билан бир-бирига ўтиб туради.

Юқорида айтиб ўтилганидек, ферментларнинг ўзига хослиги уларнинг характерли хоссаларидир. Масалан, фар аз қилайлик, фермент Е нинг каталитик таъсиридаги биологик реакция субстрати S реакция оқибатида маҳсулот Р ни ҳосил қилсин. Тажрибада исбот қилинганки, агар фермент концентрация ўзгармас шароитда субстрат концентрацияси оширилса, реакция тезлиги субстратнинг концентрациясига мутаносиб равишда ортиши тажрибада исботланган. Субстрат концентрацияси янада ошириб борилганида шундай бир пайт кела-

дики, бунда субстрат концентрацияси оширилса ҳам реакция тезлиги ўзгармай қолади. Бунинг сабаби шундаки, маълум пайтга келиб, ферментдаги барча актив марказлар банд бўлиб қолади.

Катализ механизмига мувофиқ, субстрат S фермент E билан ўзаро таъсирлашганида фермент — субстрат комплекс ES ҳосил бўлади:



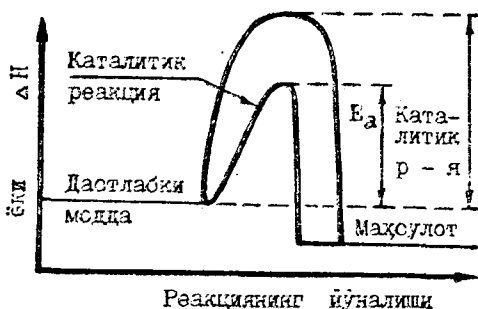
Бу реакциянинг тезлиги U субстрат концентрациясига боғлиқлиги тенглама

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + K_s/m}$$

га мувофиқ келади. Бу ерда v_{\max} субстрат S катта миқдорларда бўлган ҳолдаги реакциянинг максимал тезлиги, K_m — Михаэлис константаси (яъни фермент — субстрат комплекснинг ҳосил бўлиш реакциясида комплекснинг диссоциланиш константаси) (38-расм).

$v = \frac{1}{2} v_{\max}$ бўлганида v_{\max} нинг қиймати $S = K_m$ га тенг бўлади.

Михаэлис константаси муҳим аҳамиятга эга, чунки у фермент билан субстрат орасидаги кимёвий мойилликнинг ўлчамидир, бу икки модда орасида комплекс бирикма ES ни ҳосил қилиш хусусияти қанчалик катта бўлса, K_m шунчалик кичик бўлади ва аксинча, Михаэлис константаси фермент табиатига (агар у бир неча субстратга таъсир этса), субстратлар концентрациясига ҳам боғлиқ бўлади.



38-расм. Каталитик ва покаталитик реакцияларнинг энергетик ўзгариши.

Ферментлар табиатини ўрганиш шунни кўрсатадики, ферментлар таркибида оқсиллардан ташқари яна бошқа бирикмалар ҳам бордир. Масалан, оксидланиш реакцияларини тезлатувчи ферментлар таркибида темирнинг органик бирикмалари борлиги аниқланган. Агар темирнинг комплекс бирикмаси (ГЕМ) ни оқсилдан ажратилса, гем ҳам, оқсил ҳам ферментлик хоссаларини йўқотади. Баъзи ферментларда темирдан бошқа металлар (Cu, Zn, Mn, Cr ва бошқалар) нинг борлиги аниқланган.

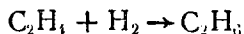
Бундай ферментлар реакция йўлидаги энергетиктовини пасайтириб реакцияни сезиларли даражада тезлатади.

Масалан, H_2O_2 нинг темир Fe^{2+} иштирокида активланиш энергияси $42 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$ га тенг, лекин шу реакциянинг — катализа молекулалари иштирокидаги активланиш энергияси $7,1 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$ га тенгдир.

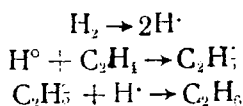
Ҳозирги замонда катализатор сифатида комплекс бирикмалардан фойдаланишга алоҳида аҳамият берилмоқда.

Маълумки, оралиқ металларнинг ташқи қобикларидаги *S* ва *p*-орбиталлари шу металл атомларининг ташқи қаватдан олдинги *d*-орбиталарига ўз хоссаларини жиҳатидан яқин туради. Бу ҳолат электронларнинг *S*- ва *p*-орбиталардан *d*-орбиталарга кўчишини енгиллаштиради. Оралиқ металл атомлари (ёки ионлари) бошқа моддаларнинг ионлари (ёки молекулалари) билан бирикиб, металлнинг (бир ёки бир неча) лигандларга эга бўлган комплексларини ҳосил қила олади, бунда лигандларнинг орбиталари оралиқ металл (ёки комплекснинг марказий атоми) орбиталари билан ўзаро қопланади. Айни лиганднинг металл атоми билан боғланиш қуввати (муштақамлиги) яна бошқа лигандлар борлигига ҳам боғлиқ, баъзи қўшни лиганд боғланишни кучайтиради, баъзилари сусайтиради.

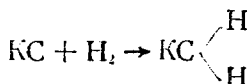
Масалан, этилен молекуласи ўзига водородни қўшиб олиш реакцияси:



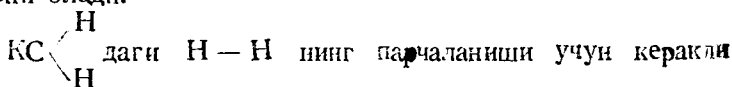
катализатор иштирок этмаган шароитда суст боради, чунки бу реакция амалга ошиши учун учта босқич реакциялар



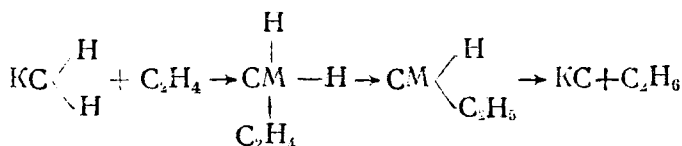
содир бўлиши керак. Бу босқичларнинг биринчиси амалга ошиши учун катта миқдор энергия талаб қилинади. Агар бу системага катализатор сифатида родий металининг комплекси $\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{I})$ қўшилса, реакция тезлашиб кетади (бу ерда P — фосфор атоми, Ph — фенол молекуласи, Rh (I) бир валентли родий иони); бу катализаторни КС шаклида ишораласак, I босқич реакция:



тусни олади.



энергия водород атомларининг металлга бирикшиш энергиясига тенг. Шу сабабли куйида ёзилган реакция осонгина амалга ошади:



Кўрамизки, водород атомлари этиленга қўшилиб, C_2H_6 ни ҳосил қилади. Комплекс катализаторларнинг энг муҳим афзаллиги шундаки, комплекс катализаторда бир хил лигандларни бошқа лигандларга алмаштириш натижасида зарурий бошқа комплекс катализатор тайёрлаш мумкин.

Контрол саволлар

1. Катализатор қўлланилганида реакциянинг тезлиги ортади. Мувоzanат константага катализатор қандай таъсир кўрсатади?

2. Нима учун ишлаб чиқаришда, масалан, аммиак синтезида катализатор ишлатилади?

3. Турли заҳарлар катализатор активлигига қандай таъсир кўрсатади?

4. Гетероген катализнинг хусусиятлари нимадан иборат? У билан ферментатив катализ орасида қандай айирма бор?

5. Нима учун реакциянинг активланиш энергияси 20—50 кЖ/моль қадар камайганида каталитик реакция тезлиги 10^2 — 10^5 марта ортади?

6. Промоторнинг активлигини оширишда промотор таъсири нимадан иборат.

7. Баландлиқнинг мультиплет назарияси нимадан иборат?

8. Гетероген катализда ҳал қилувчи босқич нимадан иборат?

9. Катализ ҳақида қандай назариялар сизга маълум?

10. Қайтар кимёвий реакция тезлигига катализатор қандай таъсир кўрсатади?

11. Турли катализаторлар (Al_2O_3 мис ва бошқалар) иштирокида содир бўладиган реакциялар учун мисоллар келтириш.

VIII б о б. ФОТОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР

1-§. КИРИШ

Ёруғлик таъсирида вужудга келадиган реакциялар *фотокимёвий реакциялар* дейилади. Фотокимёвий реакцияларга фотосинтез, фотокимёвий полимерланиш, фотокимёвий изомерланиш, фотокимёвий оксидланиш-қайтарилиш реакциялари, расм олишда бўладиган ва бошқа реакциялар киради. Булардан энг муҳими фотосинтез реакциясидир. Чунки қуёш нури таъсирида ўсимликда фотосинтез натижасида турли органик бирикмалар — углеводлар (крахмал, сахароза, глюкоза, клетчатка) ҳосил бўлади.

Фотокимёвий реакциялар газ, суюқлик ва қаттиқ ҳолатдаги системаларда содир бўлади. Фотокимёвнинг асосий қонунаридан бирини литваллик кимёгар Ф. Х. Гротгус кашф этган. Бу қонунга кўра, *жисмдан ўтган ва жисм сиртидан қайтган нурлар ҳеч қандай кимёвий реакцияни юзага чиқармайди, фақат модда томонидан ютилган нургина кимёвий ўзгаришга сабаб бўлади.*

Немис физиги Планк назариясига мувофиқ, ёруғлик яхлит нарса эмас, балки фотонлар ёки ёруғлик квантларидан иборат бўлиб, квант энергияси $E = h \cdot \nu$

тенглама бўйича ҳисобланади (бу ерда $h = 6,623 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек).

Фотокимёвий жараён вақтида ёруғлик ютилиб, молекуланинг ички энергияси ортади. Нурнинг ютилиши туфайли юзага келадиган фотокимёвий реакциялар бирламчи реакция ҳисобланади ва натижада модда қўзғалган ҳолатга ўтади. Модда заррачалари ўзаро реакцияга киришганда иккиламчи фотокимёвий жараён содир бўлади. Фотокимёвий реакцияларга аммиакнинг H_2 ва N_2 га парчаланиши, H_2 ва Cl_2 нинг бирикиши, баъзи органик моддаларнинг полимерланиши, ўсимликлардаги фотосинтез жараёни ва бошқа бир қатор жараёнлар мисол бўлиши мумкин. Реакцияга киришувчи моддалар томонидан ютилмайдиган нурлар таъсирида ҳам фотокимёвий реакциялар боради. Бунда реакцияга киришувчи моддаларга *сенсбилизаторлар*— бегона моддалар аралашган бўлади. Сенсбилизаторлар аралашмага тушаётган ёруғликни ютиб, унинг энергиясини реакцияга киришувчи моддаларга беради. Масалан, хлорилл заррачалари ўсимликлар баргларидаги фотокимёвий реакцияларда сенсбилизаторлик ролини ўтайди.

Фотокимёвий эквивалентлик қонуни. Ёруғликнинг неча кванти ютилса, ўшанча дона молекула ёки атомда бирламчи фотокимёвий ўзгариш содир бўлади.

Бу қонун 1908 йилда А. Эйнштейн томонидан таърифланган. Агар ютилган квантлар сонини Q билан, бирламчи фотокимёвий ўзгаришга учраган молекулалар сонини N_1 билан белгиласак, фотокимёвий реакциянинг квант унуми қуйидаги формула билан ифодаланади: $\varphi = \frac{N_1}{Q}$, φ — бирламчи фотокимёвий реакциянинг квант унуми деб юритилади. Идеал ҳол учун $\varphi = 1$ га тенг. Бу қонун фақат бирламчи жараён учун тўғри келади. Иккиламчи жараёнлар туфайли квант унуми бу қонун кўрсатадиган қийматдан ортиқ ёки кам бўлиши мумкин. Лекин кўпинча бирдан ортиқ бўлади. Реакцияда квант унумининг 1 дан кам бўлишини қуйидагича тушунтириш мумкин: активланган молекулалар ўзларининг активлик ҳолатини ниҳоятда қисқа муддат (10^{-6} — 10^{-7} с) сақлаб туради; агар актив молекула ана шундай қисқа вақт ичида реакцияга кириша олмай қолса, у ўзининг активлигини йўқотиб ноактив бўлиб қолади.

Квант унумининг 1 дан ортиқ бўлиши шу билан ту-

шунтириладикки, ёруғлик нури таъсиридан юзага чиққан актив марказлар бошқа молекулаларни ҳам активлаб, кўпинча узлуксиз (занжир) жараёни ҳосил қилади.

Масалан, водород ва хлордан иборат аралашма ёритилганида реакциянинг квант унуми $10^4 - 10^6$ га етади. Яна шунни айтиб ўтиш керакки, баъзи фотохимёвий реакциялар охирига қадар боради, баъзилари эса мувоzanат ҳолатига келади.

2-§. ЁРУҒЛИҚНИНГ ЮТИЛИШ ҚОНУНЛАРИ

Бир хил тўлқин узунликка эга бўлган (монохроматик) ёруғлик оқими бирор модданинг бир жинсли қаватига тушса, ёруғликнинг бир қисми жисмдан қайтади, бир қисми жисмга ютилади ва қолган қисми жисмдан ўтиб кетади. Жисмга тушган ёруғликнинг дастлабки интенсивлиги (яъни бир секундда 1 см^2 кесма юздан ўтадиган ёруғлик энергияси) I_0 жисмдан қайтган интенсивлик I моддага ютилган интенсивлик I_a ва моддадан чиқиб кетган ёруғликнинг интенсивлиги I_t бўлсин. Энергиянинг сақланиш қонунига мувофиқ:

$$I_0 = I_r + I_a = I_t$$

Лекин I_a ва I_t га нисбатан I_r қийматини „йўқ“ деб ҳисоблаш мумкин. У ҳолда $I_0 = I_a + I_t$ га эга бўламиз.

Ёруғлик эритмалардан ўтганида эриган рангли моддаларнинг молекула ва ионлари ёруғликни ютади, лекин рангсиз эритувчилар (сув, спирт, бензол ва бошқалар) ютмайди.

Ёруғликнинг ютилиши ҳақида иккита қонун бор:

Д. Ламберт қонунига мувофиқ, бир жинсли қаватдан ўтган ёруғлик нури интенсивлигининг камайиши даражаси ёруғликни ютаётган модда табиатига боғлиқ ва ўша қаватнинг қалинлиги h га пропорционалдир.

$$D = I_r \frac{I_0}{I_t} = \alpha \cdot h,$$

бу ерда, $\lg \frac{I_0}{I_t} = \alpha \cdot h$ — эритманинг оптик зичлиги ёки эритманинг оптик ютиши ёки экстинкцияси номи билан юригилади ва у D ҳарфи билан ишораланади; α — экстинкция коэффициентини деб аталади.

А. Беер қонунига мувофиқ, ёруғлик эритмадан ўтганида экстинкция коэффициенти эриган модданинг концентрациясига пропорционал бўлади. Бу ерда, e — про-

порционаллик коэффициенти, C — эритманинг концентрацияси.

Бу иккала қонуни умумлаштириб Ламберт-Беер қонунини қуйидагича таърифлаш мумкин: *эритманинг оптик зичлиги ёруғликни юта оладиган модда концентрацияси билан эритма қавати қалинлиги кўпайтмасига пропорционалдир:*

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot h \cdot C$$

Тенгламадаги пропорционаллик коэффициентини ε — ёруғликни ютаётган модда табиатига ва ёруғликнинг тўлқин узунлигига боғлиқ константа бўлиб, у модданинг моляр экстинкция коэффициентини номи билан юритилади.

Ламберт-Беер қонуни колориметриянинг асосида ётади; бундан фойдаланиб, колориметрияда концентрацияси номаълум эритма маълум концентрацияли эритма билан ранг жиҳатдан солиштириб кўриш орқали номаълум концентрация аниқланди. Агар иккала эритманинг экстинкция коэффициентлари бир-бирига тенг бўлса, бир хил рангга эга бўлган иккита эритма қавати учун $C_1 \cdot h_1 = C_2 \cdot h_2$ бўлади, бу ерда C_1 — биринчи эритма концентрацияси, h_1 — биринчи эритма қаватининг қалинлиги, C_2 — иккинчи эритма концентрацияси, h_2 — иккинчи эритма қаватининг қалинлиги.

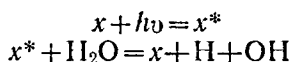
3- §. ФОТОСИНТЕЗ

Углероднинг ўсимликлар томонидан ассиляция қилиниш жараёни фотосинтез — фотохимёвий жараёнлар жумласига киради. Фотосинтез қуёш энергияси ҳисобига содир бўлади. Ўсимликнинг яшил қисмида қуёш энергияси химёвий энергияга айланади. К. А. Тимирязев тадқиқотлари ёрдамида фотосинтез жараёнида қуёш энергияси ва хлорофиллнинг ролини аниқлади. У қуёш спектридаги нурлардан ўсимлик қизил ва зангори нурни ютишини ва нурлар билан ёритилган ўсимликда фотосинтез яхши боришини тажрибада исботлади.

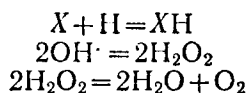
Табиатда маълум бўлган фотохимёвий жараёнлардан муҳими фотосинтездир. Фотосинтез туфайли ўсимликлар ўзида органик моддаларни тўплайди, бу органик моддалар одам ва ҳайвонлар томонидан истеъмол қилинади.

Бутун ер шаригаги ўсимликлар ҳар йили 120 миллиард тонна органик модда тўплайди. Бунинг 10 миллиардини инсоният (2,5 миллиард гектар ерга экин экиб) ишлаб чиқаради. К. А. Тимирязев биринчи марта фотосинтез жараёни энергиянинг сақланиш ва айланиш қонунига бўйсунганини аниқлади. Тимирязев яна хлорофиллнинг сенсibiliзаторлик ролини ҳам кўрсатиб берди. Фотосинтез жуда мураккаб жараён. Яшил ранг юзасида қуёш энергияси таъсирида бир қанча фотохимёвий жараёнлар амалга ошади, натижада сув ва CO_2 минерал тузлардан крахмал, клетчатка, оқсиллар, ёғлар ва органик моддалар ҳосил бўлади. Фотосинтез кўп босқич билан борадиган мураккаб ҳодиса бўлиб, бунда ферментлар ҳам иштирок этади.

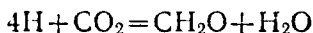
Фотосинтез жараёнининг бир қисми ёруғлик нури таъсирида, иккинчи қисми эса қоронғиликда боради. Ёруғлик таъсирида хлорофилл заррачалари ёруғлик квантини ютиб, қўзғалган ҳолатга ўтади, сув молекуласини H^\cdot ва OH^\cdot радикалларига парчалайди:



X — хлорофилл молекуласи, X^* — хлорофиллнинг актив ҳолати. Хлорофилл молекуласи H атомини бириктириб, қайтарилди, OH^\cdot радикаллари жуфтлашиб, водород пероксид H_2O_2 ҳосил қилади. H_2O_2 эса ўз навбатида

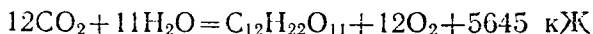


Кейинги жараёнлар қоронғида боради. Хлорофилл молекуласи мувофиқ ферментлар таъсирида водородни CO_2 молекуласига бериб, углеводлар ҳосил қилади:



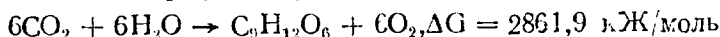
ва ниҳоят фотосинтез маҳсулоти $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ҳосил бўлади.

Углерод (IV)-оксиднинг ассимиляция реакциясини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

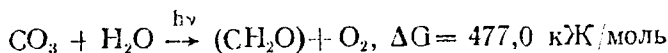


Бу реакция жуда кўп босқичлар билан амалга ошади. Унинг натижасида кислород ва углеводлар ҳосил бўлади.

Углеводлар ҳосил бўлиш реакцияси



Агар фотосинтез реакция тенгламасини умумий тарзда ёзсак, у қуйидаги кўринишга эга бўлади:



сасол ва топишиқлар

1. Ёруғлик ютилиши (ёки абсорбцияси) нима?
2. Фотокимёвий реакция деб қандай реакцияларга айтилади?
3. Модданинг ёруғликни ютиш хусусияти билан экстинкция ўр-тасида қандай боғланиш бор?
4. Экстинкция коэффициентининг ўлчамини қайд этинг.
5. Фотокимёвий реакцияларни катализ деб қараш мумкинми?
6. Фотокимёвий эквивалент деб нимага айтилади? Фотокимёвий эквивалентлик қонуни қандай таърифланади?
7. Қандай ҳолда фотокимёвий реакциянинг квант унуми 1 дан кичик бўлади?
8. Сенсбилизатор нима?
9. Молекуляр водород тўлқин узунлиги 2537 А° бўлган ёруғлик билан ёритилганида атомларга парчаланмайди, ваҳоланки бу нурнинг энергияси водород молекулаларининг парчаланиш энергиясидан ортиқ. Агар молекуляр водородга озроқ симоб буғлари ара-лаштирилса, тезда парчаланиш содир бўлади. Бу ҳодисани қандай тушунтириш мумкин?
10. Фотосинтезнинг йиғинди реакция тенгламаларини ёзинг.

IX б о б. СИРТ ҲОДИСАЛАР ВА АДСОРБЦИЯ

1-§. АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАР

Бир-биринга тегиб турган фазалари чегарасидаги ҳо-лати унинг ўша фазалар ичкарасидаги ҳолатидан фарқ қилади; бунинг сабаби шундаки, турли фазаларда мо-лекулаларнинг куч майдонлари турличадир. Бу фарқ туфайли фазалар чегарасидаги сиртда алоҳида сирт ҳо д и с а л а р пайдо бўлади; масалан, суюқлик би-лан газ ёхуд суюқлик билан суюқлик чегара сиртида сирт т а р а н г л и к кузатилади.

Бу ерда асосий тушунчалар жумласига сорбция, ад-сорбция, хемосорбция, капилляр конденсация тушун-чалари кирди. Уларнинг таърифлари қуйидагича:

Газ, буғ ва эриган моддаларнинг қаттиқ жисмга ёки суюқликка ютилиши *сорбция* дейилади. Ютувчи модда *сорбент*, ютилувчи модда — *сорбтив*, сорбцияга тескари жараён — *десорбция* деб юртилади.

Адсорбция — сорбтивнинг сорбент сиртига ютилиши, *абсорбция* — сорбтивнинг бутун сорбент ҳажмига ютилишини ифодалайди.

Агар сорбент билан сорбтив орасида кимёвий ўзаро таъсир содир бўлса, бу жараён *хемосорбция* деб аталади. Абсорбцион хемосорбция ва адсорбцион хемосорбция деган тушунчалар ҳам мавжуд. Абсорбцион хемосорбцияда кимёвий реакция модданинг бутун барча ҳажмида, адсорбцион хемосорбцияда — фақат сиртда содир бўлади. Абсорбция аслида бир модданинг бошқа моддада эришни кўрсатади. Масалан, завод шаронтида HCl нинг сувда эритилишини абсорбция деб юритилади, газ аралашмаларидаги газларни бир-биридан ажратишда ҳам абсорбция термини ишлатилади.

Хемосорбция учун мисол тариқасида CO_2 (ёки SO_2) нинг NaOH (ёки $\text{Ca}(\text{OH})_2$) эритмаларига ютилишини кўрсатиш мумкин. Хемосорбцияда ҳам худди одатдаги кимёвий реакциялардаги каби иссиқлик чиқishi ёки ютилиши мумкин. Капилляр конденсация бугсимон сорбтивларнинг қаттиқ жисм ғовақларида конденсатланиш ҳодисасидан иборат. Бу конденсатланиш температурага, буг босимига, капилляр диаметри катта-кичиклигига, қаттиқ модданинг (суюқ ҳолатидаги) қўлланилишига боғлиқ.

Адсорбланиш — фазалар (қаттиқ — суюқ, суюқ — суюқ, қаттиқ — газсимон, суюқ — газсимон ҳолатлардаги) чегараларда моддаларнинг концентрациясини оширишидан иборат. Қайси модда сиртда адсорбланиш содир бўлса — у модда — адсорбент деб аталади. Ҳажмий фазадан адсорбентга ютиладиган модда эса адсорбат номи билан юритилади. Адсорбентнинг сирти қапчалик кўп ривожланган бўлса, у ҳажмий фазадан шунчалик кўп модда ютади. 1 г адсорбентга мувофиқ келадиган сирт катталиги солиштирма сирт деб аталади. Турли адсорбентларнинг солиштирма сиртлари турлича бўлади. Солиштирма сирт $\frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ лар (яъни 1 г адсорбентнинг сирти неча квадрат метр эканлиги) билан ифодаланади. Ғовак бўлмаган жисмларнинг солиштирма сирти бир неча $\frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ дан то бир неча юз $\frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ қадар бўлади; улар жумласига пигментлар ва тўлдиргичлар киради.

Қаттиқ жисм сиртининг катта эканлик сабаби — қаттиқ жисмда майда-майда ғоваклар борлиги билан изоҳланади. Ана шундай юқори даражадаги ғовак қўп моддалар учун — активланган кўмир, силикагель, кўзанакли цеолит кристаллари мисол бўла олади; уларнинг солиштирма сиртлари бир неча юз, баъзан бир неча минг $\frac{m^2}{г}$ билан ўлчанади; ғовак цеолит кристаллари молекуляр ғалвирлар (элаклар) сифатида ишлатилади.

Адсорбланиш ҳодисаси XVIII аснинг иккинчи ярмида Францияда Фонтана томонидан кашф этилган. Т. Е. Ловиц 1789 йилда кўмирни адсорбент сифатида ишлатган. Н. Д. Зелинский газ ниқоб яратишда (1915 йилда) газларнинг актив кўмирга адсорбланишидан фойдаланган, М. С. Цвет эса 1903 йилда адсорбланишни аналитик мақсадларда қўллаган.

Адсорбат молекулалари билан адсорбент орасидаги ўзаро таъсир турли характерга эга. Адсорбланиш вақтида кўпинча, адсорбат молекулалари билан адсорбент сиртидаги атомлар гуруҳи ёки ионлар орасида водород боғланиш ҳосил бўлади. Масалан, сиртида гидроксил гуруҳлари бўлган адсорбентларга сув, спирт, эфир ва ҳоказо моддаларнинг молекулалари адсорбланганда водород боғланишга эга бўлган молекуляр комплекслар ҳосил бўлади. Донор-акцептор ўзаро таъсирга қобилиятли адсорбентлар сиртига электрон-донор ва электрон-акцептор марказларга эга бўлган молекулалар адсорбланганда кўпинча адсорбент билан адсорбат орасида донор-акцептор боғланиш юзага келади. Бундай адсорбентлар учун ярим ўтказгичлар, апротон кислотали марказлари бўлган моддалар мисол бўла олади. Адсорбция қайтар жараёнлар жумласига киради: адсорбция-десорбция.

Қаттиқ жисм сиртида газнинг адсорбланишини миқдор жиҳатдан характерлаш учун ё газ босимининг камайиши, ёки адсорбент массасининг ортиши ўлчанади.

Адсорбентнинг сирт бирлигига ($1 m^2$ га) ютилган модданинг моль миқдори *солиштирма адсорбция* дейилади. Солиштирма адсорбцияни топиш учун адсорбцион мувозанат вақтида ютилган модда миқдорини (моль ҳисобида) адсорбент сиртига бўлиш керак:

$$\Gamma = \frac{X}{S} \quad (10.1)$$

бу ерда, Γ — солиштирма адсорбция, x — ютилган модда миқдори; S — адсорбент сирти.

Лекин қаттиқ ғовак адсорбентларнинг (кўмир, силикагель ва ҳоказоларнинг) сиртини ўлчаш жуда қийин бўлгани учун амалда солиштирма адсорбцияни топишда ютилган модда миқдори адсорбент массасига бўлинади:

$$\Gamma = \frac{x}{m} \quad (10.2)$$

бу ерда x — ютилган модданинг грамм ҳисобидаги массаси; адсорбентнинг граммлар ҳисобида олинган массаси. Ҳар қандай адсорбент маълум (ўзига хос) миқдордан ортиқ моддани юта олмайди. Модданинг сирт бирлиги (1 м^2) га ютилиши мумкин бўлган энг кўп миқдори *максимал солиштирма адсорбция* дейилиб, Γ_{∞} билан ишораланади.

Қаттиқ жисмларда бўладиган адсорбция ҳодисасини текшириш натижасида қутбланган адсорбентлар қутбланган моддаларни ва ионларни яхши адсорблаши, қутбланмаган адсорбентлар эса қутбланмаган моддаларни яхши адсорблаши аниқланган.

Қутбланмаган адсорбент сиртида COOH , OH , NH_2 ва шулар каби қутбланган группаси бўлган органик моддалар эритмалардан адсорбланса, бу молекулаларнинг қутбланмаган радикаллари адсорбентга йўналган ҳолда молекуланинг қутбланган группалари қутбланган суюқликка томон йўналади. Агар ютилувчи моддаларда адсорбент таркибидаги атом ёки атомлар группаси бўлса, у модда яхши адсорбланади. Қутбланган ва гетероген адсорбентларнинг сирти сувни яхши, лекин бензолни ёмон адсорблайди, булар *гидрофиль адсорбентлар* жумласига киради. Аксинча, адсорбент сувни ёмон, лекин бензолни яхши адсорблаган бўлса, у *гидрофоб* (ёки *лиофоб*) *адсорбент* дейилади. Масалан, кўмир гидрофоб адсорбентларнинг типик вакили, силикагель эса гидрофиль адсорбентларнинг вакилидир.

2-§. ФРЕЙНДЛИХ ФОРМУЛАСИ

Узгармас температурада қаттиқ адсорбент сиртига ютилган газ ёки эриган модда миқдори билан адсорбент массаси орасидаги боғланиш Фрейндлихнинг ад-

сорбция тенгламаси дейилади ва у қуйидаги эмпирик формула билан ифодаланлади:

$$\frac{x}{m} = KC^{\frac{1}{n}}, \quad (10.3)$$

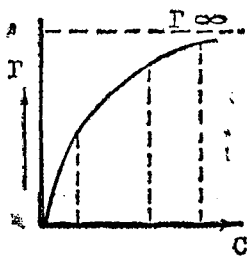
бу ерда, x — ютилган модда миқдори, m — адсорбентнинг массаси, C — эритманинг адсорбцион мувозанат вақтидаги концентрацияси, K ва n — тажрибадан топиладиган ўзгармас қийматлар. K — адсорбцияланувчи модда табиатига боғлиқ. Агар $C=1$ ва $m=1$ бўлса, $K=x$ бўлади, n нинг қиймати 1,5 билан 5 орасида бўлади.

Ўзгармас температурада адсорбланган модда миқдорининг концентрацияга (C) ёки босимга (P) боғлиқлигини кўрсатувчи графиклар адсорбция изотермалари дейилади.

39-расмда адсорбция изотермасининг графиги кўрсатилган; бунда абсциссалар ўқига эритманинг концентрацияси, ординаталар ўқига тажрибада топилган солинтирма адсорбция қўйилган.

Эритма концентрацияси паст бўлганда адсорбциянинг тез ортиши графикдан кўриниб турибди; концентрация катталашганида адсорбция кам ортади, ниҳоят, маълум бир концентрациядан кейин гарчи концентрация ортиб борса ҳам адсорбция ўзгармай қолади.

Фрейндлих формуласи асосида адсорбцияни ҳисоблашдан аввал бу формулага кирган K ва n — константаларнинг сон қийматларини топиш керак. Уларни топиш учун кўпинча график усулдан фойдаланилади. K ва n ни график усулда топиш учун Фрейндлих формуласини логорифмик шаклда ёзамиз:

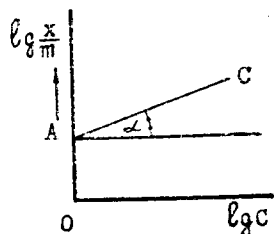


39- расм. Адсорбция изотермаси.

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C \quad (10.4)$$

Сўнгра абсциссалар ўқига $\lg C$ ни, ординаталар ўқига эса $\lg \frac{x}{m}$ ни қўйиб Фрейндлих формуласининг логарифмик координаталарда чизилган графигини ҳосил қиламиз: $\lg C$ ва $\lg \frac{x}{m}$ тажриба йўли билан топилади. Фрейндлих формуласини логарифмик шакли биринчи даражали тенг-

лама бўлганлиги учун $\lg \frac{x}{m}$ ва $\lg C$ орасидаги боғланиш графикда АС тўғри чизиги билан ифодаланилади (40-расм). Графикда ОА чизиги $\lg K$ га тенг бўлади: графикдан $\lg K$ топилгандан кейин K ни топиш қийин эмас. Графикдаги α бурчакнинг тангенсини $\frac{1}{n}$ га тенг. Шундай қилиб, бир неча концентрацияларда $\frac{x}{m}$ ни аниқлаб, $\lg C$ ва $\lg \frac{x}{m}$ нинг графикдаги K ва n ни топа оламиз.



40-расм. Фрейндлих формуласининг логарифмик координатларда чизилган графиги.

Фрейндлих формуласи ўртача концентрация учунгина тўғри натижалар беради, лекин кичик ва катта концентрациялар, шунингдек катта босим учун тўғри натижалар бермайди.

3-§. ЛЭНГМЮРНИНГ АДСОРБЦИЯ ИЗОТЕРМАСИ ТЕНГЛАМАСИ

1916 йилда Лэнгмюр адсорбция изотермаси учун янги назария таклиф қилди. Унинг назариясига мувофиқ:

1. Газ ёки эриган модда молекулалари қаттиқ жисмининг ҳамма жойларига эмас, балки унинг адсорбцион марказларига адсорбланади: бошқача айтганда, адсорбцион марказ мувозанатланмаган кучга эга, барча адсорбцион марказлар энергетик жиҳатдан бир-бирига тенг таъсир кўрсатади.

2. Адсорбцион кучлар фақат бир молекула ўлчамга тенг масофада ўз таъсирини кўрсата олади: шунинг учун бу атом газ фазадан ёки эритмадан ёлғиз битта атом битта молекулани тортиб олиши мумкин (мономолекуляр адсорбция).

3. Молекулаларнинг адсорбиланиш тезлиги уч омилга боғлиқ:

а) молекулаларнинг 1 секундда сиртга келиб урилиш сони;

б) сиртда тасодифан ушланиб қоладиган молекулалар сони;

в) сиртнинг молекулалар билан банд бўлмаган қисми, десорбция тезлиги эса молекулаларнинг банд жой-

лардан кетиш тезлигига боғлиқ; адсорбцион мувозанат қарор топганида адсорбиланиш тезлиги десорбиланиш тезлигига тенг бўлади.

4. Адсорбиланган молекулалар бир-бирига таъсир кўрсатмайди. Адсорбент билан адсорбиланган молекулалар орасида таъсир этувчи кучларнинг табиати кимёвий кучларга яқин бўлади. Шу назария асосида чиқарилган Лэнгмюр формуласи (қаттиқ жисмга газ адсорбиланган тақдирда) қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = a \cdot \frac{bp}{1 + bp}, \quad (10.5)$$

бу ерда Γ — адсорбиланган газ миқдори; a ва b — шу изотермага хос ўзгармас катталиклар; p — газ босими.

Лэнгмюр тенгламаси Фрейндлих формуласидаги камчиликлардан холидир. Бу тенглама катта ва кичик босимларда бўладиган адсорбцияни тўғри акс эттиради. Дарҳақиқат, босим жуда кичик бўлса, Лэнгмюр формуласининг махражидаги қиймат бирдан жуда кичик бўлади, ушн ҳисобга олмаслик мумкин, у ҳолда Лэнгмюр формуласи $\Gamma = a \cdot v \cdot p$ шаклини олади; бу формула адсорбциянинг газ босимига тўғри пропорционал равишда ўзгаришини кўрсатади. Диаграмманинг $\Gamma = a \cdot v \cdot p$ қонунига бўйсунадиган қисми ва адсорбциянинг Генри соҳаси дейилади, чунки Генри қонунига мувофиқ, маълум ҳажм суюқликда эриган газнинг оғирлик миқдори газ босимига тўғри пропорционалдир:

$$m = K \cdot p, \quad (10.6)$$

бу ерда m — газнинг оғирлик миқдори, p — газ босими. K — пропорционаллик коэффиценти.

Агар абсциссалар ўқига газ босими, ординаталар ўқига айни ҳажм суюқликда эриган газ миқдори қўйилса, тўғри чириқдан иборат диаграмма ҳосил бўлади. Адсорбциянинг паст босимга тегишли соҳасида ҳам адсорбиланган модда миқдори босимга тўғри пропорционалдир: $\Gamma = a \cdot v \cdot p$. Шу сабабли паст босим шароитида содир бўладиган адсорбция Генри соҳасидаги адсорбция деб юритилади.

Тажрибадан ҳам худди шу натижа келиб чиқади. Газ босими катта бўлганда формуланинг махражидаги bp ни ҳисобга олмай бўлмайди, чунки у бирдан катта; бу ҳолда 1 ни назарга олмаслик мумкин, шунинг учун Лэнгмюр формуласи босим катта бўлганида $\Gamma = a$ шак-

лини олади. Бу ифода адсорбциянинг босимига боғлиқ эмаслигини кўрсатади. Дарҳақиқат, газ босими катта бўлганда адсорбция максимумга етгандан кейин босим ортса ҳам ўзгармай қолади.

Эритмаларда содир бўладиган адсорбция учун Лэнгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{Ck}{1 + kC}, \quad (10.7)$$

бу ерда Γ — солиштирма адсорбция; Γ_{∞} — максимал солиштирма адсорбция; C — эритманинг адсорбцион мувозанат вақтидаги концентрацияси; k — константа.

Баъзан бу формула қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{b + c}. \quad (10.8)$$

бу ерда $b = \frac{2}{k}$.

Бу формуладаги b нинг физик маъносини топиш учун

$\Gamma = \frac{1}{2} \Gamma_{\infty}$ бўлган ҳолни олайлик. Бу ҳол учун $\Gamma_{\infty} = 2\Gamma$. Бунда Лэнгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = 2\Gamma \frac{C}{b + c}, \quad (10.9)$$

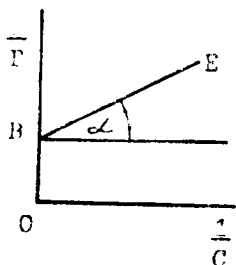
бундан $b = C$ келиб чиқади. Демак, солиштирма адсорбция максимал адсорбциянинг ярмига тенг бўлганда (яъни адсорбент сиртида барча актив марказларни ярми банд ва ярми бўш бўлганда) b эритманинг концентрациясига барабар бўлади.

Лэнгмюр тенгламасидаги константаларни (яъни b ва Γ_{∞} ни) аниқлаш учун график усулдан фойдаланилади. Бунинг учун Лэнгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

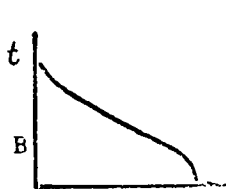
$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{b}{\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{C} \quad (10.10)$$

Тажрибада топилган $1/C$ қийматлар абсцисслар ўқига, $1/\Gamma$ қийматлар ординаталар ўқига қўйилади. У вақтда 41-расмдаги график ҳосил бўлади. Бу графикдаги ОВ чизиги $1/\Gamma_{\infty}$ га тенг: бундан Γ_{∞} ни топиш мумкин. Графикдаги α бурчакнинг тангенси $\frac{b}{\Gamma_{\infty}}$ га тенг. Γ_{∞} ва $\tan \alpha$ маълум бўлгандан кейин b ни ҳисоблаб чиқариш мумкин.

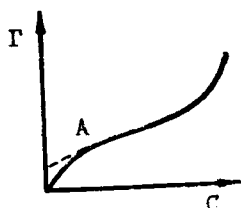
Лэнгмюр ўз формуласини текис сиртли моддалардан (шиша, слюда) иборат адсорбентларга газларнинг юти-



41-расм. Лэнгмюр тенгламасининг графиги.



42-расм. Полимолекуляр адсорбцияни характерловчи изотерма чизиги.



43-расм. Характеристик диаграмма.

лиши мисолида текшириб кўрди. Лэнгмюр тажрибала-ридан олинган натижалар унинг формуласи бўйича топилган қийматларга барабар бўлиб чиқди. Лэнгмюр назарияси газларнинг адсорбланиши натижасида мономолекуляр қават ҳосил бўлишини кўзда тутди ва сирт-ни текис деб қарайди. Лэнгмюр назарияси эритма билан газ орасида бўладиган адсорбция учун яхши натижалар берган бўлса-да, қаттиқ жисм сиртида газнинг адсорбланишини тўла талқин қила олмади.

42-расмдаги диаграмманинг А нуқтасида Лэнгмюр изотермаси кескин равишда юқори кўтарилади. Бинобарин адсорбтивнинг адсорбентга ютилиши мономолекуляр қават ҳосил бўлганидан кейин ҳам тўхтамайди. Бундай изотермаларнинг шаклини фақат капилляр конденсатланиш содир бўлиши билан талқин қилиб бўлмайди; ғовак бўлмаган адсорбентлар ишлатилганида ҳам (яъни капилляр конденсатланиш содир бўлмаган ҳолларда ҳам) 43-расмдагига ўхшаш адсорбцион изотермалар (характеристик диаграммалар) ҳосил бўлаверади.

Бу ҳодисани тушунтириш учун 1926 йили Поляни полимолекуляр адсорбция назариясини илгари сурди.

4-§. ПОЛЯНИНИНГ ПОЛИМОЛЕКУЛЯР АДСОРБЦИЯ НАЗАРИЯСИ

Лэнгмюр назариясига кўра, биринчидан, адсорбцион кучлар маълум атомлар атрофида уюшган бўлиб, уларнинг табиати кимёвий кучлар табиатига яқин, иккинчидан, адсорбент сиртига ютилган модда мономолекуляр қават ҳосил қилади. Лекин адсорбцион кучлар бир мо-

лекула ўлчамидан катта масофаларда ҳам ўз таъсири-
ни кўрсата олса, ундай ҳолларда полимолекуляр ад-
сорбцион қаватлар ҳосил бўлиши мумкин.

Полянининг полимолекуляр адсорбция назарияси қуйидагиларга асосланади: 1. Адсорбцион кучлар атом-
лар атрофида локалланган Ван-дер-Ваальс кучлари ка-
би соф физикавий кучлардан иборат. 2. Адсорбент
сиртида актив марказлар йўқ, адсорбцион кучлар ад-
сорбент сирти яқинида таъсир этади ва ўз таъсирини
кўрсата оладиган потенциал майдон юзага чиқади, ле-
кин сиртдан жуда узоқ масофада бу потенциалнинг
таъсири нолга тенг бўлиб қолади. 3. Адсорбент сиртида
адсорбцион кучлар адсорбтивнинг битта молекуласи
ўлчамларига қараганда каттароқ масофада таъсир эта-
ди ва полимолекуляр қават ҳосил қилади; шу сабабли
адсорбент устида (адсорбция вақтида) адсорбтив моле-
кулалар билан банд бўладиган адсорбент сиртига тор-
тилиши адсорбцион фазада бошқа молекулаларнинг
бор-йўқлигига боғлиқ эмас. 4. Адсорбцион кучлар тем-
пературага боғлиқ эмас, бинобариин температура ўз-
гарганида адсорбцион ҳажм ўзгармайди.

Адсорбцион потенциал 1 моль адсорбтивни майдон-
нинг айни нуқтасидан газ фазага кўчириш учун сарф-
лаш зарур бўлган ишдан иборат. Адсорбцион потен-
циал адсорбент ва адсорбцион ҳажм орасидаги чегара-
да максимал қийматга эга адсорбцион ҳажм билан газ
чегарасида нолга тенг. Адсорбцион ҳажм кичиклашиши
билан адсорбцион потенциалнинг камайиши 45-расмда
келтирилган. Бу диаграмманинг кўриниши температура
ўзгариши билан ўзгармайди, шунинг учун ҳам уни По-
ляни х а р а к т е р и с т и к д и а г р а м м а деб атади.

Лэнгмюрнинг мономолекуляр адсорбция ҳамда По-
лянининг полимолекуляр адсорбция назариялари би-
ринчи қарашда бир-биринга зиддек туюлади, аслида бу
икки назария бир-бирини тўлдирди, баъзи моддалар
учун Лэнгмюр тенгламаси тажрибага тўғри келадиган
натижалар берса, бошқа моддалар учун Поляни наза-
рияси яхши натижаларга олиб келади. Поляни наза-
рияси фақат соф физикавий адсорбция ҳодисаси содир
бўладиган ҳоллар учун татбиқ этила олади. Лэнгмюр
назариясидан эса озгина хато билан ҳам физикавий,
ҳам кимёвий адсорбция ҳодисаларида фойдаланиш мум-
кин. Лекин майда ғовакли адсорбентларда ғоваклар-
нинг ички юзасида содир бўладиган адсорбцияни тал-

қин қилиш учун Лэнгмюр назариясини қўллаб бўлмайди, чунки адсорбентнинг майда говакларида полимолекуляр адсорбция содир бўлади.

5-§. Б. Э. Т. НАЗАРИЯСИ

Брунауэр, Эммет ва Теллер (БЭТ) 1935—1940 йилларда Лэнгмюр ва Поляни тасаввурини умумлаштириб ва кенгайтириб, буғларнинг адсорбиланишига доир янги назария яратдилар.

БЭТ назариясига кўра, адсорбланган фаза алоҳида молекулалар занжиридан иборат комплекслардан ташкил топади: биринчи қаватдаги молекулалар адсорбент билан бевосита бирикади; бир молекуляр занжир бошқа молекуляр занжирга энергетик жиҳатдан таъсир кўрсатмайди (44-расм).

БЭТ назариясининг юқорида келтирилган барча қондаларини шартли мулоҳазалар деб қараш мумкин. Ундан ташқари БЭТ назариясига мувофиқ суюқликнинг ҳар бир молекуласи фақат икки молекулага—тепасидаги ва пастидаги қўшни молекулага таъсир кўрсатиши мумкин. Ҳақиқий суюқликларда эса ҳар бир молекулага атрофидаги барча молекулалар таъсир кўрсатади. БЭТ назариясида худди Лэнгмюр назариясидаги каби, адсорбция изотермаси характерловчи тенглама чиқаришга муваффақ бўлинган.

Гиббс тенгламаси. Суюқлик сиртидаги адсорбция билан суюқликнинг сирт таранглиги орасидаги миқдорий боғланиш борлигини 1876 йилда В. Гиббс топди. Гиббс тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (10.11)$$

бу ерда, Γ — эриган модданинг суюқлик сирт бирлигига ютилган миқдори; C — эритма концентрацияси; R — газ константаси; T — абсолют температура; $\frac{d\sigma}{dC}$ — концен трация ўзгарганда сирт таранглигининг ўзгариши.



44-расм. БЭТ назариясида қабул қилинган полимолекуляр адсорбция схемаси.

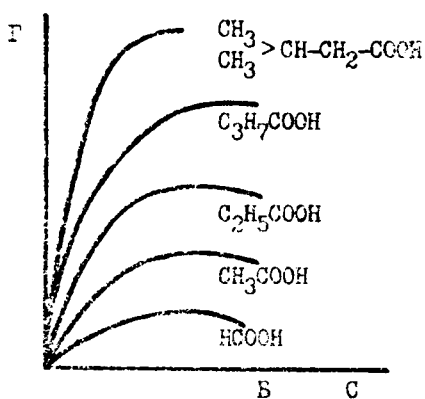
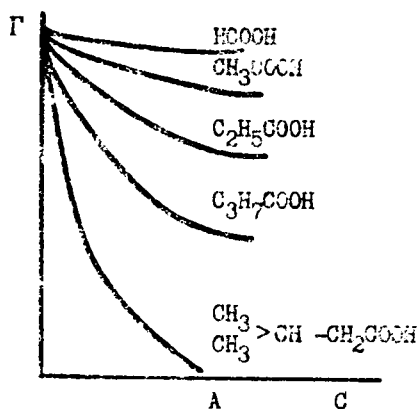
$\frac{d\sigma}{dC}$ ни П. А. Ребендер *сирт активлик* деб атади.

Эритма концентрацияси (C) ўзгарганда сирт таранглиги σ камайса, $\frac{d\sigma}{dC}$ манфий, лекин адсорбция (Γ) бу ҳол учун мусбат қийматга эга бўлади. Бошқача, айтганда, модда суюқлик сиртига адсорбланади. Агар эритма концентрациясининг ортиши билан суюқликнинг сирт таранглиги кўлайса, $\frac{d\sigma}{dC}$ мусбат қийматга эга бўлади, унда адсорбция содир бўлмайди, бундай эритмада эриган модданинг концентрацияси суюқликнинг сирт қаватида унинг ички қаватларидагига қараганда кам бўлади. Жуда кичик концентрацияларда C ни ΔC га тенг деб фараз қилиб, $\frac{d\sigma}{dC}$ ни $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ га алмаштирсак, и б тенгламаси $\Delta\sigma = -RT\Gamma$ шаклида ёзилади. Масалалар ечишда^a) Гиббс формуласининг тақрибий шакли $\Gamma = -\frac{(C_2 RT)(\sigma_2 - \sigma_1)}{C_2 - C_1}$ дан фойдаланиш мумкин. Сирт актив моддалар учун манфий ишорани чиқариб юбориш мумкин; агар Γ ўрнига $1/S$ ни қўйсақ,

$$S \cdot \Delta\sigma = R \cdot T \quad (10.12)$$

тенглама ҳосил бўлади. Бу тенглама худди газнинг ҳола тенгламасига ўхшайди. Лэнгмюр бундан фойдаланиб, турли сирт-актив моддаларнинг эритмалари билан ўтказган тажрибалари асосида газ константаси R ни аниқ ҳисоблай олди. Демак, эритма концентрацияси ниҳоятда кичик бўлганида сирт-актив модданинг молекулалари эритманинг сирт қаватида «газ» ҳолатига ўхшаш ҳолатда бўлади, дейиш мумкин.

Суюқликка сирт-актив моддалар адсорбиланганда суюқликнинг сирт таранглиги анчагина камаяди. Масалан, сувга органик кислота HCOOH , CH_3COOH ва ҳоказо қўшилганда сувнинг сирт таранглиги камаяди. 44-расмда сувнинг сирт таранглигига турли кислоталарнинг таъсирини кўрсатувчи диаграммалар тасвирланган: улардан бири (45-расм, А) сувнинг сирт таранглиги (σ) кислота концентрациясининг ортиши билан камайишини кўрсатади, иккинчиси (45-расм, Б) кислота концентрациясининг ортиши билан Γ нинг ўзгаришини кўрсатади. Диаграммадан кўринишича, чумоли кислота бошқа органик кислоталарга қараганда сувнинг сирт таранглигини энг кам пасайтиради. Чумоли



45- расм. А — сувга турли кислота-лар қўшганда сув—сирт таранглигининг кислота таркибига қараб камайиши. Б — сувга турли кислоталар қўшганда кислота концентрацияси ортиши билан адсорбциянинг ўзгариши.

кислота ҳамма кислоталарга қараганда кам адсорбланади, лекин валериана кислота, аксинча, сувнинг сирт таранглигини энг пасайтиради, демак, у энг кўп адсорбланади. Сирка кислота, пропион кислота, ёғ кислоталар адсорбция жиҳатидан олганда, бу иккала кислота орасида туради.

Эритмаларнинг сирт таранглиги билан уларнинг концентрациялари орасидаги боғлиниш Б. А. Шишковский тенгламаси билан ифодаланади:

$$\sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + A \cdot C), \quad (10.13)$$

бу ерда, δ_0 — тоза эритувчининг сирт таранглиги, δ эритманинг сирт таранглиги, A ва B эмпирик константалар. Киевлик олим Б. А. Шишковский бу тенгламани эмпирик равишда 1909 йилда, Лэнгмюрдан 8 йил аввал кашф этган.

Лэнгмюр, Гиббс ва Шишковский формулаларидан фойдаланиб, Шишковский тенгламасидаги B константанинг

$$B = RT\Gamma_\infty \quad (10.14)$$

эканлигини топамиз. Бу формула эритманинг сирт таранглигини турли концентрацияларда ўлчаш йўли билан B топиладигандан кейин чексиз солиштирма адсорбция Γ_∞ ни ҳисоблаб чиқаришга имкон беради. Γ_∞ маълум бўлгач тўйинган эритма сиртида битта молекула банд қилган жойни ва адсорбцион қаватнинг қалинлигини ҳисоблаш мумкин.

Адсорбиланган молекулаларга тўйинган 1 см^2 сиртдаги молекулалар сони N_0 ни топиш учун Γ_∞ ни (яъни 1 см^2 сиртга ютилган модданинг грамм-молекулалар сонини) Авогадро сонига кўпайтириш керак:

$$N_0 = \Gamma_\infty \cdot N$$

Бундай адсорбцион қаватда битта молекула эгаллаган сирт:

$$q = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot M} \text{ бўлади.}$$

Агар Γ_∞ ва эриган модданинг солиштирма массаси (d) ҳамда унинг молекуляр массаси (M) маълум бўлса, адсорбцион қаватнинг қалинлигини (яъни молекулалар мономолекуляр қават шаклида жойлашганлиги учун ҳар қайси молекуланинг узунлигини) ҳисоблаб чиқариш мумкин. Агар адсорбцион қават қалинлигини d десак, 1 см^2 сиртда адсорбцияланган модданинг миқдори $h \cdot d$ бўлади. Иккинчи томондан, бу миқдорни топиш учун Γ_∞ ни модданинг молекуляр массасига кў-

$$h \cdot d = \Gamma_\infty \cdot M,$$

пайтириш керак:
бундан

$$h = \frac{M\Gamma_\infty}{d}$$

Бир қанча текширишларнинг кўрсатишича, бу усулда топилган q — айна сирт-актив моддадаги гидрофиль группаларни характерлайди, лекин молекуланинг бошқа қисмлардаги атомлар сонига боғлиқ бўлмайди. Масалан, пальмитин кислота $C_{15}H_{31}COOH$ ва стеарин кислота $C_{17}H_{35}COOH$ учун топилганнинг қийматлари бир-бирига тенг, яъни: $q=22A^\circ$.

Лекин адсорбцион қаватнинг қалинлиги (яъни молекуланинг узунлиги) кислота таркибида CH_2 группанинг кўпайиши билан ортиб боради. Кислота таркибидаги CH_2 группа битта ошганда адсорбцион қаватнинг қалинлиги 1,3—1,5 A° ортади.

Суюқликда кўпик ҳосил бўлган вақтда масалан, сувга совун қўшилганда унинг сирт таранглиги пасаяди.

6-§. ИККИ СУЮҚЛИК ЧЕГАРАСИДА БУЛАДИГАН АДСОРБЦИЯ

Агар бензой кислота эриган сувга бензол аралаштирсак, бензой кислота молекулаларининг адсорбцион қавати ҳосил бўлади.

Бу вақтда бензой кислотанинг қутбланган гуруҳи— $COOH$ сувга томон, қутбланмаган радикали C_2H_5 эса бензолга томон қараган бўлади. Натижада, икки суюқлик чегарасида бензой кислота молекулаларининг барқарор қавати ҳосил бўлади.

Агар сув ва бензол аралашмасига қутбланмаган радикали ва $COOH$, OH , NH_2 (ва ҳоказо) каби қутбланган гуруҳлари бўлган органик моддалар қўшилса, бу модда молекулаларининг қутбланган гуруҳлари сувга, углеводород радикаллари эса бензолга томон қараб жойлашади.

Адсорбиланган молекулалардан иборат қаватнинг ҳосил бўлиш ҳодисаси эмульсиялар олишда ва эмульсияларнинг барқарор бўлишида катта аҳамиятга эга. Бир-бири билан аралашмайдиган икки суюқликка озгина сирт-актив модда (масалан, совун) қўшиб чайқатилса, ҳар қайси томчи сиртида сирт-актив модданинг мустаҳкам адсорбцион қавати ҳосил бўлади ва бу қават томчиларнинг бир-бири билан бирлашиб йирик томчи ҳосил қилишига йўл қўймайди, чунки ҳар бир томчи сиртидаги адсорбцион қаватда сирт-актив модда молекуласининг қутбланган суюқликка томон, қутбланма-

ган қисми эса қутбланмаган суюқликка томон қараган бўлади.

Ионлар адсорбцияси. Эритмалардан фақат нейтрал молекулаларгина эмас ионлар ҳам адсорбланади. Кучли электролитларнинг қаттиқ ва адсорбент сиртига адсорбланиши — ионлар адсорбцияси деб аталади. Ионлар адсорбланганида қисман хемосорбция жараёни ҳам содир бўлади. Реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулотлар қаттиқ жисмнинг сирт қаватида қолаверади: қаттиқ фаза ҳажмига ўтмайди. Ионлар адсорбцияси худди бошқа тур адсорбциялар каби танлаб содир бўлади, асосан эритмадаги ионларнинг бири танланади; бу ҳодиса адсорбент сирти табиатига ва электролит хоссаларига (яъни ионларнинг заряди ва радиусига) боғлиқ бўлади.

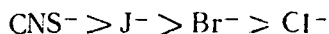
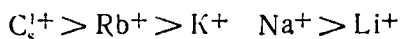
Ионларнинг танлаб адсорбланишига оид муҳим қонда Фаянс ва Песков томонидан таърифланган:

Бирор сиртга асосан ўша сирт таркиби билан умумий атом гуруҳларига эга бўлган ионлар устивор равишда адсорбланади.

Масалан, $\text{AgNO}_3 + \text{KJ} \rightarrow \text{AgJ} + \text{KNO}_3$, реакция оқибатида AgJ чўкма ҳосил бўлган бўлса, бу сиртга K^+ ва NO_3^- ионлар эмас, асосан Ag^+ ёки J^- ионлари адсорбланади.

Фаянс ва Песковнинг иккинчи қондасига мувофиқ: *агар айни ионнинг заряди қаттиқ жисм зарядига қарама-қарши бўлса ва ютилиш жараёни оқибатида шу ион билан адсорбент сиртида кам эрувчан бирикма ҳосил бўлса, асосан ана шу ион адсорбланади.*

Катион ва анионларнинг адсорбцияга бўлган муносабати мукамал текширилиб, улар бўйсунадиган ЛИОТРОП қаторлар тузилган. Мисол тариқасида ана шундай иккита қаторни келтирамыз:



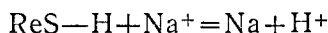
адсорбентга катион ва анионнинг ютилиши ионларнинг радиусига ва гидратланиш даражасига боғлиқ бўлади. Ион заряди қанчалик катта бўлса, у ион шунчалик кўп ютилади. Бир хил зарядли ионлар аралашмасидан радиуси энг катта бўлган ионлар энг кўп ютилади, чунки бундай ионнинг гидратланиш даражаси энг кичик қийматга эгадир.

Юқорида айтилган Фаянс — Песков қондаларига му-

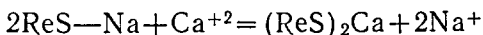
вофиқ, эритмадаги ионлардан қайси ион қаттиқ модданинг кристалл панжараси таркибида бор бўлса ёки қайси ион кристалл панжарадаги бирор ион билан кам эрувчан бирикма ҳосил қиладиган бўлса, ўша ион ани кристалл қаттиқ жисмга адсорбланади. К. К. Гейдройц (1933 йилда) тупроқдаги ионлар алмашилиш ҳодисасини текшириб, ионлар алмашинуви аниқ эквивалент нисбатларда содир бўлишини топди; бинобарин, тупроқ ўзига бирор ионни ютса (ўздан эквивалент миқдорда) бошқа ионни чиқариб юборади. Масалан, тупроқ ўзига ўғитлардан K^+ ҳамда NH_4^+ ионларини ютиши мумкин (чунки бу ионлар ўсимлик учун овқат сифатида зарур); шу вақтда тупроқ ўздан эквивалент миқдорда Ca^{+2} ва Mg^{+2} ионларни чиқариб юборади. Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} каби анионларни тупроқ ўзига сингитмайди.

Ион алмаштириш фақат тупроқдагина эмас, бошқа табiiй ва синтетик силикатларда ҳам содир бўлади. XX асрнинг охириги ўн йилликларида ион алмаштирувчи чирклар — ионитлар синтези амалга оширилади. Алмашилиш жараёнида қайси ион иштирок этишига қараб барча ионитлар анионит ва катионитларга бўлинади. Катионитлар катионларни, шулар жумласидан водород ионларни ҳам алмаштириш хусусиятига эга, анионитлар эса анионларни (шу жумладан гидроксил ионларни ҳам) алмаштиради. Ионитлар ишлаб чиқаришда минераллардан озод бўлган сув ҳосил қилишда, сийрак ва тарқоқ элементларни, мис ва бошқа металлларни ажратиш олишда кенг миқёсда ишлатилади.

Ион алмаштирувчи чиркнинг ўзи сувда ҳам, ишқор, кислота ва тузлар ҳамда органик моддалар эритмасида ҳам эримайдиган қаттиқ моддалардир. Улар сунъий ва табiiй кўринишларда учрайди. Масалан, $ReS-H$ (бу ерда, ReS — ионит ўзаги) қуйидаги алмашилиш реакцияси билан тасвирланадиган тенглама бўйича ўзидаги водород ионни Na^+ га алмаштира олади:

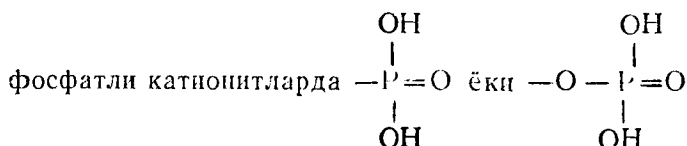
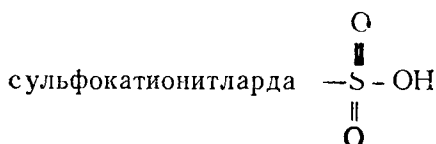
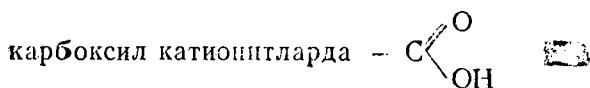


$ReS-Na$ даги натрий ионлари эса бошқа металл ионларига алмашина олади, масалан:

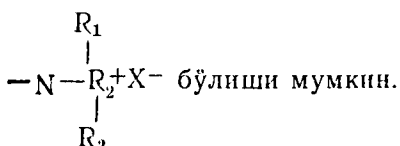


у ёки бу ионларни сувдаги эритмалардан ионитлар ёрдами билан ажратиш олишда дастлаб ионит таркибида

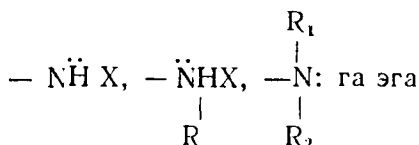
Бўлган ионлар эритмага ўтади; уларнинг ўрнини эквивалент миқдорда аввал эритмада бўлган ионлар тўлатади. Катион алмаштирувчи нонитлар таркибида кислотали ионоген группалар бўлади; масалан:



группалар бўлади. Анион алмаштирувчи нонитлар таркибида эса, ион алмаштирувчи группа сифатида, масалан, тўртламчи аммоний асос тузи



Бу ерда $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ углеводород радикаллар, X — туз аниони ёки бирламчи, иккиламчи, учламчи аминогруппалар:



Таркибида тўртламчи азот атоми бўлган анионитлар ўз анионларини ҳатто ишқорий муҳитларда ҳам алмаштира олади.

7-§. ГАЗ ХРОМАТОГРАФИЯ

Газ хроматография — хроматографиянинг турларидан бири ҳисобланади. Уни аралаш моддаларни бир-

бирдан ажратишда қўлланилади. Бу метод 1903-йилда М. С. Цвет томонидан кашф этилган бўлиб, рангли органик компонентлардан иборат суюқ эритмаларни қаттиқ адсорбент билан тўлатилган най (колонка) дан ўтказиб, улардаги компонентларни бир-бирдан ажратиш мумкинлигини кўрсатди. Эритмадаги турли рангга эга бўлган компонентлар қаттиқ адсорбентга турлича ютилиши туфайли най ичида турли рангдаги зоналар ҳосил бўлишини кўриш мумкин. Шунга асосланиб М. С. Цвет бу янги анализ методини хроматографик ажратиш методи деб, қаттиқ адсорбент билан тўлатилган найни хроматографик колонка ва най ичида ҳосил бўлган турли рангдаги компонентлар зоналарини — хроматограмма деб атаган.

Хроматографик ажратишни турли усуллар билан амалга ошириш мумкин. Биринчи усул — колонкага ўзгармас концентрациядаги газ аралашма киритишдан иборат. Бу ҳолда адсорбентга энг қийин ютиладиган компонент най охиридан биринчи бўлиб чиқа бошлайди, ундан кейин ана шу компонент билан бирга сал яхшироқ ютиладиган компонент чиқади, булардан кейин иккинчи чиққан компонент билан бирга ундан кўра адсорбентга кўпроқ ютиладиган компонент аралашиб чиқади ва ҳоказо. Энг охирида дастлабки таркибдаги газлар аралашмаси чиқиб кетади. Хроматографик ажратишнинг бу методи фронтал анализ деб аталади. Бу методнинг камчилиги шундаки, унинг ёрдами билан фақат биргина компонентни тоза ҳолда ажратиш олиш мумкин.

Хроматографик ажратишнинг иккинчи усули ювиш ёки элюцион метод деб аталади. Учинчи методи эса — сиқиб чиқариш анализ методи номи билан юритилади.

Мураккаб аралашмаларни компонентларга ажратишда, технологик жараёнларни автоматик бошқаришда ва физик-кимёвий текширишларда ювиш методидан энг кўп фойдаланилади. Газ хроматографияда содир бўладиган асосий физик-кимёвий жараён адсорбция ва десорбциядан иборат бўлганлиги учун бу ерда кучли ютиш хоссасига эга бўлган адсорбентлардан фойдаланиб бўлмайди, чунки бундай адсорбентлар десорбция ҳодисасини бўғиб қўяди.

8-§. СИРТ ТАРАНГЛИК. ҲУЛЛАНИШ ҲОДИСАСИ

Гетероген системада сиртда турган суюқлик, ҳажмнинг бошқа қисмларидаги суюқликка қараганда бошқачароқ, ўзига хос шаронтда бўлади. Суюқлик ичидаги молекулани қуршаган бошқа молекулалар уни ҳар томондан бир хил куч билан тортиб туради. Бунда барча кучлар, бир-бирини мувозанатлайди, молекула ҳамма томондан баробар тортилади. Лекин суюқлик сиртидаги молекула газ билан суюқлик чегарасида турганида бу молекулани суюқликнинг бошқа молекулалари кучлироқ, газ фазадаги молекулалар уни кучсизроқ тортади. Шу сабабли газ билан суюқлик чегарасида турган молекулалар мумкин қадар суюқлик ичига кўпроқ киришга интилади: бунинг натижасида суюқлик ўз сиртини мумкин қадар камайтиришга ҳаракат қилади. Суюқлик ҳажми ичидаги молекулани ҳажмдан сиртга чиқариш учун энергия (F) талаб қилинади. Бу энергия 1 молекулани суюқлик ҳажмидан унинг сиртига чиқариш учун сарф қилиш керак бўлган иш миқдори δ_1 ни ҳажмдан сиртга кўчган молекулалар сони n га кўпайтмасига тенг:

$$F = n \cdot \delta_1.$$

Агар бу иш мувозанатли изотермик шаронтда амалга оширилса, у ҳолда F катталиқ *эркин сирт энергия* деб аталади. Эркин сирт энергиянинг суюқлик сирт бирлигига нисбатан олинган миқдори суюқликнинг сирт таранглиги деб аталади:

$$\delta = F/S.$$

Бунда δ — суюқликнинг сирт таранглиги ($\frac{\text{Ж}}{\text{м}}$).

F — сирт энергия, S — сирт юзаси катталиги.

Суюқликнинг сирт таранглиги суюқлик сирт текислигига уринма бўйлаб таъсир этадиган (узунлик бирлигига тааллуқли) куч бўлиб, бу куч суюқлик сиртининг катталашувига қаршилик кўрсатади.

Сирт тарангликни топиш учун суюқлик томчиси капиллярдан ажралаётган вақтдаги томчи массасини ўлчашдан фойдаланиш мумкин. Капиллярдан томаётган бир дона томчининг массаси капилляр диаметрига ва сирт таранглигига боғлиқ бўлади. Бу усулда ҳисоблашни олиб бориш учун

$$\sigma = mg, (2\pi r)$$

тенгламадан фойдаланилади, бунда r — капилляр радиуси, δ — сирт таранглик, g — Ер тортиш кучининг тезланиши.

Бир дона томчининг массасини топиш учун

$$m = v \cdot d / n$$

тенгламадан фойдаланилади; бу ерда n — ҳажми v га тенг бўлган суюқликдаги томчилар сони, d — суюқлик зичлиги. У ҳолда

$$\sigma = v \cdot d \cdot g \cdot (2\pi r u).$$

Ҳозирда сирт тарангликни ўлчаш учун П. А. Ребиндер усулидан кенг фойдаланилади.

Г. Н. Антонов (1970 йил) қондасига мувофиқ, ўзаро мувозанат ҳолатида турган икки суюқликлараро сирт таранглик, ўша суюқликларнинг ўзаро буғлари билан чегараланган ҳолатидаги сирт тарангликлари айирмасига тенг:

$$\sigma_{ab} = \sigma_a - \sigma_b,$$

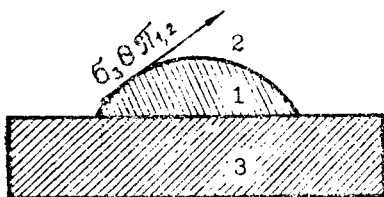
бу ерда, σ_{ab} — икки суюқликлараро сирт таранглик; σ_a — суюқлик a нинг ўз буғи билан чегараланган ҳолатидаги сирт таранглиги, σ_b — суюқлик b нинг ўз буғи билан чегараланган ҳолатидаги сирт таранглиги. Уч фаза чегарасида юзага чиқадиган сирт тарангликлар орасидаги боғланиш бирмунча мураккаб манзараги эга (46-расм).

Агар қаттиқ жисм сирти (3) га бир томчи сув (1) қуйилса ва иккала сирт газ (2) билан чегара сиртлар ҳосил қилса, у ҳолда, томчи қаттиқ жисм сирти билан ҳўлланиш чегара бурчагини ҳосил қилади. Сайланма ҳўлланиш жиҳатидан барча қаттиқ жисмлар қуйидаги уч асосий гуруҳга бўлинади:

1) гидрофилъ ёки олеофоб материаллар. Булар сув билан яхши ҳўлланади, масалан, кальцит, кварц, кўпчилик силикатлар ва оксид шаклидаги минераллар, ишқорий металлларнинг галогенидларидан иборат;

2) гидрофоб (олеофилъ) материаллар; улар кутбсиз суюқликлар билан яхши ҳўлланади, улар жумласига графит, тефлон ва битумлар кирди.

Учинчи гуруҳга сирт таранглиги концентрация



46-расм. Уч фаза чегарасида ҳўллаш.

ортиши билан ўзгарадиган моддалар киради. Эритувчига қўшилганида эритувчининг сирт таранглигини камайтирадиган моддалар *сирт-актив моддалар* деб аталади. Сирт таранглик қийматига таъсир кўрсатмайдиган моддалар — *сирт ноактив моддалар* деб аталади.

Бундай сирт ноактив моддалар жумласига аорганик электролитлар — кислота, асос ва тузлар киради. Сирт актив моддалар жумласига эса — таркибида қутбли группалари бўлган баъзи органик бирикмалар — спиртлар, тўйинган органик кислоталар, аминлар, совулар киради.

Контрол саволлар

1. Нима учун адсорбция адсорбентнинг актив марказларида содир бўлади?

2. Физик адсорбция жараёнлари қайтар жараёнлар жумласига киради. Адсорбция кўринишларидан қайси бирининг адсорбцияси қайтмас жараёндан иборат?

3. Нима учун системада янги сирт ҳосил қилиш учун иш бажариш талаб қилинади?

4. Сирт — актив модда заррачаси эритмадан фазалар чегарасига ўтиши учун қандай фактор асосий ролни ўйнайди?

5. Нима сабабдан сиртнинг гидрофиль ва ёки гидрофоб эканлиги сиртнинг сувда ва бензолда ҳўлланишига боғлиқ бўлади?

6. Ион алмашилиш жараёнларига адсорбция ҳақидаги назариялардан қайси бири тўғри келади?

7. Адсорбция миқдор жиҳатидан қандай бирликларда ўлчанади?

8. Фрейндлих, Лэнгмюр, БЭТ назарияларига таъриф беринг.

9. Гиббс тенгламасининг тақрибий шакли асосида ечиладиган бирор масала тузинг.

X б о б. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ ОЛИНИШ УСУЛЛАРИ

1-§. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ СИНФЛАРГА БУЛИНИШИ

Коллоид кимё курсида юқори дисперс гетероген системалар ва юқори молекуляр бирикмалар ўрганилади. Барча дисперс системалар гетероген системаларнинг кўринишидан иборат; улар энг камида иккита фазадан ташкил топган. Уларни ташкил этувчи узлуксиз фаза — дисперсион муҳит, узлукли фаза эса — дисперс фаза деб аталади. Коллоид кимё мазмунини ташкил этган барча дисперс системаларни дисперс фазаниннг кинетик

хоссаларига қараб яна икки синфга ажратилади: уларнинг бирида дисперс фаза заррачалари эркин ҳаракат қилса, иккинчиларининг заррачалари амалда ҳаракатсиз бўлади; биринчиларни «эркин дисперс системалар», иккинчиларни «боғланган дисперс системалар» деб аталади. Лекин коллоид кимёда қўлланиладиган асосий классификация — дисперс фаза заррачаларининг катта-кичиклигини асос қилиб олган классификация ҳисобланади. Бу белги бўйича коллоид системалар ультрамикрөгетероген (буларда дисперс заррачаларининг ўлчамлари 1—100 нм ни ташкил қилади), иккинчиси микрогетероген системалар бўлиб, буларда дисперс заррачаларининг ўлчами 100—10000 нм (яъни 0,1—10,0 мкм) дан иборат, учинчиси дағал дисперс системалар деб аталади, улардаги заррачаларининг ўлчами 10 мкм дан катта бўлади (1 мкм = 10^{-4} ом ёки 10^{-6} м). СИ система-сида дисперс система заррачаларининг ўлчами қуйидагича ифодаланади:

Ҳақиқий эритмаларда заррача диаметри 10^{-9} м дан кичик.

Коллоид системаларда 10^{-9} — 10^{-7} м оралиғида.

Дағал дисперс системаларда 10^{-7} — 10^{-5} нм атрофида бўлади.

Агар ультрамикрөгетероген системада дисперсион муҳит суюқликдан иборат бўлса, у система «лизозоль» номи билан юритилади; дисперсион муҳит сув бўлса — «гидрозоль», дисперсион муҳит эфир бўлса «этерозоль», дисперсион муҳит спирт бўлса, «алказоль», агар дисперсион муҳит ҳаво бўлса, у ҳолда бу система «аэрозоль» деб аталади. Ультрамикрөгетероген системаларнинг заррачаларини оддий оптик микроскопда кўриб бўлмайди. Уларнинг заррачаларини ультрамикроскопда ва электрон микроскопда кўриш мумкин.

Микрогетероген системалар (суспензия ва эмульсиялар) ни оптик микроскоп билан кўриш мумкин.

Ҳақиқий эритмаларда заррача диаметрлари 1 нм дан кичик бўлганлиги учун уларни «дисперс системалар» жумласига киритилмайди. Дисперс система заррача диаметрлари катталигининг пастки чегарасини тахминан 1 нм дейиш мумкин. Агар дисперслик даража бундан ҳам юқори (яъни заррача диаметри янада кичик) бўлса, бу ҳолда системада чегара сирт пайдо бўлиб, системанинг сирт энергияси кескин камайиб боради.

Дисперс системалар — дисперс фаза ва дисперсион муҳитнинг агрегат ҳолатларига қараб ҳам синфларга бўлинади. Шартлинишига кўра, бу классификацияда биринчи ўринга дисперс фазанинг агрегат ҳолати, иккинчи ўринга — дисперсион муҳитнинг агрегат ҳолати қўйилган. Масалан, қаттиқ жисм суюқлик ичида майда-майда ҳолатда тарқалган бўлса, у Қ—С билан ишораланади, агар суюқлик заррачалари газ ичига тарқалган бўлса, у С—Г билан тасвирланади. Шу тарзда барча дисперс системалар учун 8 та синф (шартли ишора) ҳосил бўлади.

2-§. КОЛЛОИД КИМЕ ТАРИХИ ҲАҚИДА ҚИСҚАЧА МАЪЛУМОТ

Коллоид кимёнинг фан сифатида келиб чиқишига инглиз олими Т. Грэм асос солган. Дарҳақиқат, бу олим 1861 йилдан бошлаб коллоид эритмаларга доир текширишлар олиб борди ва ўзидан олдин ишлаган олимларнинг қўлга киритган натижаларини умумлаштирди. Коллоид кимёнинг рўёбга келишида муҳим аҳамиятга эга бўлган илмий текширишлари жумласига М. В. Ломоносовнинг рангли шишалар ва ёқут ҳосил қилишга доир текшириш ишларини ҳам киритиш керак, шунингдек К. Шееле ва Ф. Фонтан томонидан газларнинг кўмирга адсорбланишига доир ишларини рус олими Т. Ловицанинг моддаларни эритмалардан адсорбланишига доир (1885 йилда бажарилган) ишларини Москва университетининг профессори физик Ф. Рейснинг электроосмос ва электрофорез ҳақидаги кашфиётини И. Берцелиуснинг коллоид эритмаларнинг барқарорлиги ҳақидаги ишларини М. Фарадейнинг олтин коллоид ва кумуш коллоид ҳосил қилишга доир ишларини ҳам киритиш керак.

Т. Грэм моддаларнинг сувдаги эритмалари диффузиясини текшириб, барча моддаларни қуйидаги икки гуруҳга ажратиш мумкинлигини кўрсатди: қанд, натрий хлорид, магний сульфат каби яхши кристалланидиган ва катта тезлик билан диффузияланадиган моддаларни биринчи гуруҳга, желатин, тухум оқсили каби суст диффузияланадиган моддаларни иккинчи гуруҳга киритди.

Т. Грэм яна бир муҳим хулосага келди: яхши диффузияланадиган моддалар — ҳайвон пуфаги ва ўсимлик-

лардаги мембраналардан тез ўтади, иккинчи гуруҳдаги (желатина, тухум оқсили, крахмал, елим каби) моддалар пуфак ва мембранада ушланиб қолади. Бундай моддаларни Т. Грэм лотинча *елим сўзи «colla»*— асосида коллоидлар деб атади, биринчи гуруҳдаги моддаларга эса кристаллидлар номини берди.

Россияда коллоид кимёнинг асосчиси И. Г. Боршов 1869 йилда коллоидлар ҳам кристалл мураккаб заррачалардан иборат эканлигини кўрсатди. П. П. Веймарн ХХ асрнинг бошланишида (Санкт-Петербургда) катта экспериментал материални текшириб, ҳар қандай модда шароитга қараб ҳам «коллоид», ҳам «кристаллоид» ҳолатда бўла олишини кўрсатди. Шундай қилиб, модданинг «коллоид» ёки «кристаллоид» ҳолати ҳақида фикр юритиш мумкин, деган хулоса чиқарилди.

4-жадвал

Дисперс системаларнинг агрегат ҳолатлари бўйича синфларга бўлиниши

Дисперс фаза	Дисперсион муҳит	Шартли ишораси	Система тури	Мисол
Қаттиқ	Қаттиқ	Қаттиқ/қаттиқ	Қаттиқ коллоид эритмалар	Минераллар, рангли шишалар, ёқут туپроқ, марварид
Суюқ	Қаттиқ	Суюқ/қаттиқ	Капилляр системалар, гел-л	Пемза, активланган кўмир
Газсимон	Қаттиқ	Г—Қ	Қўзанакли ва капилляр система (золлар, суспензиялар)	Металлларнинг золлари, балчиқ, пульпалар, муаллақлар сут, майонез,
Суюқ Газсимон	Суюқ Суюқ	С—С Г—С	Эмульсиялар кўпиклар, газсимон эмульсиялар	Совун кўпиги, ўт ўчириш кўпиклари
Қаттиқ	Газсимон	Қ—Г	Аэрозоллар	Тамәки тутун, чанг
Суюқ	Газсимон	С—Г	Гуманлар	Булут, фармакологик аэрозоллар

П. П. Веймарн ва В. О. Оствальд дисперс системалар хоссаларини фақат дисперслик даража нуқтан назари асосида синфларга бўлиш кераклигини кўрсатдилар, лекин улар системанинг гетерогенлик хоссасига

этибор бермадилар. Коллоид эритмаларнинг хоссалари ҳақида тўлиқроқ (умумийроқ) тасаввур Н. П. Песков томонидан яратилди. У барча коллоидларни қуйидаги икки гуруҳга бўлишни таклиф қилди, биринчи гуруҳга эритувчида ўз-ўзича дисперс ҳолатга ўтиб коллоид эритма ҳосил қиладиган моддаларни киритди. Агар ана шундай системада коагуляция содир қилинса, коагулянтда жуда кўп эритувчи бўлади. Н. П. Песков таъбирича иккинчи синфга типавий коллоидлар киради, бу моддалар дисперсион муҳитга нисбатан инерт бўлади. Таажжубки, дастлаб фан тарихида «коллоидлар» номи олмаган моддалар (елим, оқсил, крахмал) аслида «ҳақиқий» коллоид моддалар эмас экан. Уларнинг сувдаги эритмалари типавий коллоидлардан фарқли бўлиб, улар — юқори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) макромолекулаларининг ҳақиқий эритмаларидан иборат экан. Бу макромолекулаларнинг эритувчи билан ўзаро таъсири худди эритувчи билан ҳақиқий эритма ҳосил қилувчи қуйи молекуляр моддаларнинг молекулалари каби эритувчига таъсир кўрсатар экан. Юқори молекуляр моддаларни чўкмага тушириш учун анчагина миқдорда электролит қўшишга тўғри келади. Бу электролитларнинг таъсири натижасида эритувчи электролит билан боғланиб ЮМБ чўкма ҳолида ажралиб чиқади. Шу сабабдан бу ерда «коагуляция» термини ўрнида «тузланиш» термини қўлланилади. Ундан ташқари ЮМБ макромолекулалари ўзларининг катта-кичикликлари жиҳатидан коллоид заррачаларга ўхшаш бўлади. Макромолекулалар электрофорез, мембранада ушланиб қолиш, опалесценция ҳодисаларда худди коллоид эритма заррачалари каби қатнашади. Бинобарин, ЮМБ ларнинг эритмалари ҳақиқий эритмаларнинг хоссаларини ҳам, коллоид эритма хоссаларини ҳам намоён қилади. Шу туфайли ЮМБ эритмалар учун коллоид кимёдан «макон» бериш мақсадга мувофиқ бўлди, шунинг учун ҳам улар коллоид кимё курсида ўрганиладиган бўлди. Фан тарихида ЮМБ эритмалар «лиофиль коллоидлар» номи билан юритилиб келди; ҳақиқий коллоид системалар эса (яъни, Песков «иккинчи гуруҳга киритган коллоид системалар») «лиофоб коллоидлар» деб аталиб келди. Бироқ, бу терминлар, аввал кўп ишлатилиб келган бўлса-да, эндиликда бу системалар хоссаларини аниқ акс этмайди; шу сабабдан эндиликда бу терминлар ишлатилмайдиган бўлди.

Б. В. Қаргин, П. А. Ребиндер, Б. В. Дерягин, И. И. Жуков, А. В. Думанский ва бошқалар коллоид кимё ривожланишига катта ҳисса қўшганлар.

Коллоидлар ҳақидаги фаннинг ривожланиши биология, агрокимё, тупроқшунослик, метеорология, материалшунослик каби қўшни фанларнинг ривожланишига ҳам катта таъсир кўрсатди. Озиқ-овқат, тери-чарм ишлаб чиқариш, тўқимачилик, резина, фармацевтика, анилин-бўёқ, металлургия ва кимё саноатининг турли соҳаларида коллоидлар ҳақидаги фаннинг ривожланиши катта фойда келтирди.

3-§. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ

Коллоид эритмалар Қ—С туридаги ультрамикрөгетероген системалар бўлиб, улар қаттиқ жисмнинг суюқликда майдаланган (дисперс фаза ҳолатига келтирилган) кўринишидир. Коллоид эритмадаги заррачаларнинг диаметрлари 1—100 нм чегарасида бўлади. Коллоид эритмаларда дисперслик даража шу қадар юқори бўлганлиги сабабли коллоид эритмадаги гетерогенликни оддий оптик микроскоп ёрдамида кўриб бўлмайди. Коллоид эритмада гетерогенлик мавжуд бўлганлиги сабабли улар ёруғликни ёйиб юбориш хоссасига эга. Агар коллоид эритманинг тикка томондан нур бериб унинг уст томонидан қаралса, тамомила ёппа манзарани кўрамиз. Лекин нур эритманинг ён томонидан берилганида, қоронғу фонда ёруғлик изларини кўришга муваффақ бўламиз. Ёруғлик нурлари коллоид эритма томонидан ҳамма тарафга ёйилади, хусусан кузатувчи киши кўзига ҳам тушади. Агар тўрт қиррали шиша идишга (кюветага) коллоид эритма солиниб, идишни қора парда олдига қўйилса, ёруғлик манбан билан коллоид эритмаси орасига икки сирти дўнг (қабарик) линза қўйилиб, линзага параллел нурлар (масалан, проекцион фонарь ёрдамида) ёғдирилса, системани ёруғлик нури йўналишига нисбатан бирор бурчак билан қараганимизда коллоид эритма ичида ёруғ конусни кўрамиз. Бу ҳодиса Тиндаль-Фарадей эффекти деб аталади. Коллоид эритмаларда электрофорез (яъни дисперс фаза заррачаларининг электр майдонида кўчиш) ҳодисаси ҳам учрайди. Бу ҳодисанинг моҳияти шундаки, ташқаридан коллоид эритмага потенциаллар айирмаси берилганида коллоид эритмадаги заррачаларнинг барчаси

электр қутблардан биттасига томон ҳаракатланади. Бу тажриба аини коллоид эритмадаги барча дисперс фаза заррачалари бир хил (ёки мусбат, ёки манфий) зарядга эга эканлигидан дарак беради. Барча заррачаларда бир хил электр заряд борлиги туфайли заррачалар бири-бирига ёнишиб кетмайди, балки заррачалар бир-бири билан итаришиб туради. Агар итарилиш кучи ўзаро тортилиш кучидан ортиқ бўлса, заррачалар ўзаро бирлашиб йириклаша олмайди. Натижада коллоид эритманинг агрегатив барқарорлиги таъминланади. Коллоид заррачада заряд пайдо бўлишининг сабаби шундаки, коллоид заррача эритмадан ионларни адсорблайди. Қайси ион коллоид заррача таркибига кирган элемент атомининг иони бўлса, ўша ионнинг адсорбланиши устун туради. Коллоид заррача қисман диссоциланганида ҳам заррачалар зарядга эга бўлиб қолиши мумкин.

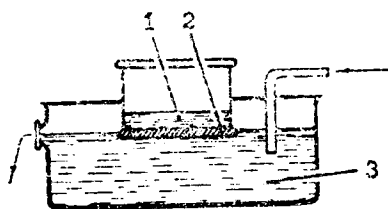
Коллоид заррачанинг ўлчами (диаметри) ниҳоятда кичик бўлганлиги учун коллоид заррачалар фильтр қозғондан тезда ўтиб кетади. Коллоид эритмалар худди ҳақиқий эритмалар каби филтрланади. Лекин ҳайвонлардан олинган пуфақлар — мембраналар коллоид заррачаларни ушлаб қолади.

Коллоид эритмалар ниҳоятда кичик қийматга эга бўлган осмотик босим намоён қилади, ҳатто кўпчилик ҳолларда коллоид эритмаларнинг осмотик босимини ўлачаб олиш ҳам қийин.

Коллоид эритмага озроқ миқдорда электролит қўшилса, бу эритмада коагуляция содир бўлади; коагуляция оқибатида коллоид эритманинг кинетик барқарорлиги йўқолиб, ниҳоят седиментация (идиш тубига чўкиш) кузатилади. Коллоид эритмага электролит қўшилганида коллоид заррачаларнинг зарядлари пасаяди, лекин электролит концентрацияси камайтирилганида табиий ҳолда, коллоид эритманинг агрегатив барқарорлиги ортади.

Коллоид эритмаларни электролитлардан тозалаш учун коллоид заррачаларнинг мембраналарда ушланиб қолиш хоссасидан фойдаланилади. Бу мақсадда ишлатиладиган асбобни диализатор, тозалаш жараёнининг ўзини эса — диализ деб аталади. Бундай асбоб схемаси 47-расмда кўрсатилган.

Якка молекулалар ва ионлар мембранада ушланиб қолмасдан, диффузия туфайли эритувчига ўтиб кетади.



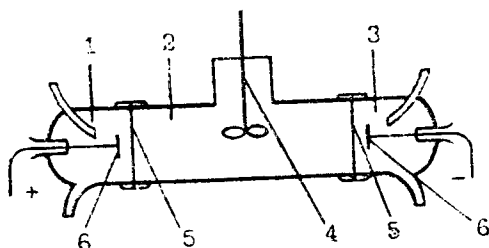
47-рasm. Диализлаш схемаси.

Эритувчини тез-тез янгилаб туриш керак бўлади. Шу сабабдан диализатор ичидаги коллоид эритмада айрим молекула ва ионлар бўлмайди. Уларнинг концентрацияси идиш 1 ичида нолга яқин бўлади. Шу билан диффузиянинг узлуксиз содир

бўлиши таъминланади. Идиш 1 да коллоид заррачалар концентрацияси амалда ўзгармай қолади. Диализ тезлигини ошириш мақсадида турли аралаштиргичлардан фойдаланилади. Коллоид эритмани электролитлардан тозалаш тезлигини ошириш мақсадида ташқаридан кучланиш бериб, эритмада электр майдон яратилади; бундай майдон таъсирида ионларнинг маълум қутбга томон ҳаракат тезлиги ошиб миграция содир бўлади. Бундай жараён электродиализ, асбоб эса электродиализатор деб аталади (38-рasm).

4-§. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИ ТАЙЁРЛАШ МЕТОДЛАРИ

Коллоид эритмалар тайёрлашда биз икки усулдан фойдаланамиз. Булардан бири йирикроқ заррачаларни майдалашдан (диспергатлашдан), иккинчиси — молекула ёки ионлардан йирикроқ заррачалар ҳосил қилишдан (конденсатлашдан) иборат. Икки ҳолда ҳам натижада коллоид дисперс даражага эга бўлган заррачалар ҳосил бўлиши лозим. Бундан ташқари коллоид эритмалар пептизация деб аталадиган усулда ҳам олинади. Пептизацияни амалга ошириш учун коллоид чўк-



48-рasm. Электродиализлаш схемаси.

мага бирор электролит қўшиб эритувчи билан аралаштирилади.

Диспергация усулида қаттиқ заррачалар механикавий ёки электрик воситалар ёрдамида майдаланади. Лаборатория шаронтида баъзи қаттиқ материалларни коллоид дисперс даражага қадар майдалаш учун яхши силлиқланган агат ёки пўлат ҳовончаларда туйиб, эзгилаб майдаланади. Эзгилаш жараёнида майда заррачалар бир-бирига ёпишиб қолиб, қайтадан йириклашувини тўхтатиш мақсадида системага қўшимча суюқ стабилизатор қўшишга тўғри келади; бу модда заррачалар сиртини ҳўллаб, заррачаларнинг ўзаро ёпишиб қолишига (агрегациясига) қаршилиқ кўрсатади. У қадар юқори бўлмаган дисперслик даражасидаги (диаметри 100—300 нм) майда заррачалар ҳосил қилиш учун шарли тегирмондан фойдаланилади.

Электрик усул бир вақтнинг ўзида ҳам диспергация, ҳам конденсация методларини амалга ошира олади. Ундан фойдаланиб асл металлларнинг (олтин, платина, кумуш ва ҳоказолар) коллоид эритмаларни тайёрланади. Бунинг учун коллоид эритмаси олиниши керак бўлган металдан ясалган иккита сим дисперсион муҳитга туширилиб, уларнинг бири электр манбанинг мусбат қутбига, иккинчиси эса манфий қутбига уланади; симлар бир-бирига теккизилиб электр ёйи ҳосил қилинади, сўнгра улар (электродлар) бир-биридан бироз узоқлаштирилади. Суюқлик ичида юқори ҳарорат пайдо бўлиб, металл буғланади, унинг атомлари суюқликка ўтиб аралашади. Бу вақтда конденсатланиш содир бўлади. Оқибатда металлнинг коллоид дисперс даражасидаги майда кристаллари ҳосил бўлади.

Конденсатланиш усуллари икки хил бўлади. Улардан бири — физик, иккинчиси — кимёвий конденсатланишдан иборат. Физик конденсатланишда газсимон фазадан қаттиқ модда ҳосил бўлади. Кимёвий конденсатланишда эса қаттиқ фаза кимёвий реакция оқибатида ҳосил бўлади. Иккала ҳолда ҳам конденсатланиш жараёнини шундай шаронгда олиб бориш керакки, оқибатда майда заррачалар пайдо бўлсин.

Конденсатланишнинг эҳтимолга сазовор механизмларидан бири шундан иборатки, аввал кристалл куртак ҳосил бўлади, кейин кристаллнинг чизиқли ўлчамлари катталаша боради. Майда ўлчамга эга бўлган кристаллар ҳосил бўлиши учун кристалл куртакларнинг ҳосил

бўлиш тезлиги катта бўлиши, чизиқли ўлчамларнинг ўсиши кичик бўлмоғи лозим. Эритманинг ўта тўйиниш даражаси қанчалик юқори бўлса (ёки конденсатланувчи газсимон фазанинг ўта совиш даражаси қанчалик катта бўлса), кристалл куртакларнинг ҳосил бўлиш тезлиги шунчалик юқори бўлади. Кристалланаётган модданинг концентрацияси ва температураси қанчалик юқори бўлса, кристаллларнинг чизиқли ўсиш тезлиги шунчалик катта бўлади. Бундан, коллоид дисперслик даражадаги кристаллар ҳосил қилиш учун эритма катта тўйиниш даражасига эга бўлиши зарур, деган хулоса келиб чиқади. Амалда эримайдиган моддалар учун бундай талабни қондириш қийин эмас.

Конденсатланиш усулида коллоид система ҳосил қилиш учун мисол тариқасида кумуш йодиднинг коллоид эритмаси ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз.

Бунинг учун AgNO_3 ва KI (калий йодид) нинг суюлтирилган (0,001 н.) эритмаларини тайёрлаб, улар бири билан аралаштирилади. Кимёвий реакция оқиба-тида ёмон эрувчан бирикма AgI ҳосил бўлади (унинг эрувчанлиги $3 \cdot 10^{-6}$ г/л га тенг). Бу вақтда кристалланувчи модданинг концентрацияси жуда кичик бўлган шароитда юқори даражадаги ўта тўйиниш амалга ошади. Натижада AgI нинг коллоид дисперслик даражадаги майда кристаллари ҳосил бўлади. Агар AgI ҳосил қилиш AgNO_3 дан KI га қараганда кўпроқ қўшилган бўлса, AgI нинг коллоид эритмасида Ag^+ ионлари ортиқроқ бўлади, агар KI дан кўпроқ қўшилган бўлса, I^- ионлари ортиқроқ бўлади. Биринчи ҳолда коллоид заррача (Ag^+) кумуш ионларини ўзига адсорблайди, коллоид заррача мусбат зарядга эга бўлади; иккинчи ҳолда эса коллоид заррача (йод ионларини адсорблагани учун) манфий заряд касб этади. Бинобарин, шу йўл билан коллоид заррачанинг мусбат ёки манфий ишорага эга эканлиги аниқланади. Конденсатланиш усули учун мисол тариқасида газсимон фазадаги натрийдан натрийнинг бензолдаги коллоид эритмаси ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз. Бу мисолда конденсатланиш вакуумда амалга оширилади. Бензол ва натрий жойланган идишнинг пастки қисми 400°C гача қиздирилади, бунда натрий ҳам, бензол ҳам батамом буғга айланади. Идишнинг юқори қисми суюқ азот билан совитилади. Ҳароратлар айирмаси катта бўлганлиги туфайли жуда тез конденсатланиш рўй беради, натижада бензол ва натрийнинг

жуда майда кристаллари ҳосил бўлади. Совитиш тўхтатилганидан кейин бензол суюқликка айланади ва натрийнинг майда кристаллари билан биргалликда идишнинг пастки қисмига оқиб тушади. Шундай қилиб, натрийнинг бензолдаги коллоид эритмаси тайёрланади.

Майда кристаллар қаттиқ фаза ҳосил бўлаётган пайтда бевосита келиб чиқади, деган нуқтан назар айланиб жараён ҳақида ягона фикр эмас. Чунончи, А. В. Думанский тахмин қилишига мувофиқ, аввал аморф заррачалар келиб чиқади; булар аста-секин тартибга тушиб бориши натижасида кристалларга айланади. Металларда оксид пардаларнинг ҳосил бўлишини электроорганик усул билан текшириш кўрсатишига қараганда дарҳақиқат кўпчилик ҳолларда аввал аморф оксид пардалар пайдо бўлиб бирмунча вақт ўтганидан кейин система кристалл тузилишга ўтади. Кўпчилик ҳолларда коллоид эритмалар ҳосил бўлишида система аморф босқични босиб ўтади. Электрон микроскоп ёрдамида ўтказилган кузатишлар кўрсатишига қараганда аввал деярли катта (100—800 нм га тенг) диаметрли заррачалар ҳосил бўлади. Бу заррачаларнинг ҳақиқатан аморф заррачалар эканлиги исбот қилинган. Бирмунча вақт ўтганидан кейин электронограммаларда нуқтавий рефлекслардан иборат ҳалқалар намоён бўлади, бу ҳолат, атом ёки молекулаларнинг ўзаро батартиб жойлана бориши — яъни кристалл агрегатларга айланиши аморф заррача ичида содир бўлишидан дарак беради. Бу вақтда системада механик кучланишлар пайдо бўлиб, заррачада дарзланиш юз беради; ниҳоят заррача парчаланиб коллоид дисперс даражадаги кристаллчаларга айланади.

Кристалланишнинг дастлабки босқичида қаттиқ фазанинг келиб чиқишига сабаб — атом ёки молекулаларнинг бир-бирлари билан тасодифан учрашувидир. Яна бу ерда шундай қўшимча киритиш керакки, қаттиқ фазанинг келиб чиқиши системада ўта тўйиниш мавжуд бўлган шароитда, яъни термодинамик мувозанат ҳолатидан анча узоқ шароитда амалга ошади. Бу вақтда ҳосил бўлган заррачалар ўзларидаги эркин энергияни (Гиббс энергиясини) камайтиришга интилади; айнан аморф ҳолатдан кристалл ҳолатга ўтилганида заррачаларнинг эркин энергияси камаяди. Молекула ёки атомларнинг аморф заррачада тартибга тушиш ва кристалл панжаранинг ҳосил бўлиш тезликлари, асосан модда

табиатига боғлиқ бўлади. Масалан, олтин кристалл панжараларининг шаклланиши аморф заррачалар ҳосил бўлишидан бир неча секунд ўтгач содир бўлади; титан (IV)-оксидда 1—2 соатдан кейин, алюминий гидроксидда 1 сутка ўтганидан кейин, силикат кислотада эса 1 йил ўтгач намоён бўлади. Бу жараёнга ҳарорат ҳам катта таъсир кўрсатади. Масалан, 80—90° С да алюминий гидроксид ва титан (IV)-оксидда кристалланиш шу қадар тез борадики, аморф ҳолатга мансуб манзара қандай эканлигини аниқлаб бўлмайди.

XI б о б. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР-КИНЕТИК ХОССАЛАРИ

Коллоид эритмаларда кимё ривожланишининг дастлабки даврида коллоид диффузия ва осмос ҳодисалари содир бўлмайди, деб қабул қилинган эди.

1903 йилда ультрамикроскопнинг кашф этилиши айрим коллоид заррачалар ҳаракатини кузатишга, бу ҳаракат интенсивлигининг диффузия коэффициенти катталигига алоқадор эканлигини кўрсатишга имкон яратди. Алоҳида коллоид заррачаларининг хатти-ҳаракатини кузатиш асосида молекуляр-кинетик назариядан келиб чиққан ҳисоб-китоблар, диффузия ва седиментацияга оид формулалар текширилди ва уларнинг тўғри эканлиги тасдиқланди.

1-§. БРОУН ҲАРАКАТИ

Инглиз ботаниги Р. Броун 1827 йилда гул чангини сувга қориб, микроскоп ёрдамида унинг ҳаракатини кузатди; натижа шуни кўрсатдики, ўсимлик чанги сира тўхтамасдан мураккаб траектория бўйича узлуксиз ҳаракат қилади, бир лаҳза ҳам тинч турмайди. Олимлар дастлаб, гул чангининг бу ҳаракатини тирик материянинг хусусияти деб изоҳ қилдилар. Кейин олиб борилган текширишлар айрим заррача ҳаракати бошқа заррачалар ҳаракатига боғлиқ эмаслиги маълум бўлди. Заррача ўлчами қанчалик кичик бўлса, у шунчалик тез ҳаракатланади. Броун ҳаракатининг универсал ҳаракат эканлиги тасдиқланди. Бу ҳаракатнинг газларда (ҳавода) ҳам содир бўлиши аниқланди. Броун ҳаракатини

конвенцион оқимлар ва ёруғлик нури таъсирида системанинг исиши натижасида келиб чиққан ҳодиса деб тушунтириш ҳам муваффақият қозонмади. Фақат 1905 йилда А. Эйнштейн Броун ҳаракатининг аниқ миқдорий назариясини яратди.

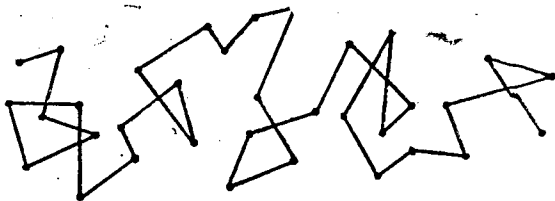
Маълумки, Л. Больцманнинг статистик физикага асос солган жуда пухта илмий текшириш ишлари ўша замоннинг кўпчилиги йирик олимлари томонидан рад қилинган эди. А. Эйнштейн яратган ва тажрибаларда тасдиқланган Броун ҳаракати назарияси Л. Больцман ғояларининг тўғри эканлигини намоён қилди. М. Смолуховскийнинг назарий текширишлари ҳам бу борада катта аҳамиятга эга бўлди.

А. Эйнштейн суюқлик ичида муаллақ ҳаракатланувчи кичик шарчалар (глобуляр коллоид заррачаларнинг модели)нинг диффузия ҳаракатига онд назарий текшириш олиб бориш натижасида қуйидаги формулани чиқаришга муваффақ бўлди:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r}. \quad (12.1)$$

Бу ерда D — диффузия коэффициентини, r — заррача радиуси, N — Авогадро сони, η — дисперсион муҳитнинг қовушоқлик коэффициентини.

Бу формуладан кўришиб турибдики, диффузия коэффициенти температурага, дисперсион муҳит қовушоқлигига, коллоид заррача ўлчамига боғлиқдир. Суюқлик молекулалари томонидан кўрсатилган таъсирлар натижасида ҳаракатланаётган коллоид заррача доимо ўзининг ҳаракат йўналишини ва тезлигини ўзгартириб туради. Заррача ҳавода 1 секундда 10^{16} та туртки, сувда эса 10^{20} туртки сйди. М. Смолуховскийнинг ҳисоблашларига қараганда заррачанинг ҳаракат тезлиги 10^2 — $10^4 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$ га яқин бўлиши керак. Агар микроскоп катталаштиришини ҳисобга олсак, бу ҳаракатнинг боришини кўришга бизнинг кўзимиз ожизлик қилади. Заррача ўзининг ҳаракат йўналишини 1 секундда 10^{16} — 10^{20} марта ўзгартириб мураккаб йўл босади. Биз фақат барча силжишларнинг геометрик йиғиндисини маълум қийматга эга бўлганидагина заррача силжишини кўра оламиз. Яна шу нарсани ҳисобга олиш керакки, биз микроскопда кузатадиган ҳаракат фазодаги силжишларнинг текисликка туширилган проекциясидир. Заррачанинг ультрамикроскопдаги тасвирларни маъ-



49- расм. Коллоид заррачанинг диффузион ҳаракатланиш схемаси.

лум фурсат ўтганидан кейин тўғри чизиқлар билан бирлаштирсак, синиқ-синиқ бетартиб чизиқлардан иборат манзарага эга бўламиз (49- расм). Бу расмдаги ҳар қайси чизиқ кузатиш вақтида заррача силжи шини ифодалайди.

Тажириба ўтказиш вақтида ультрамикроскоп столи устига коллоид эритма солинган кюветани (косачани) қўйиб қўямиз. Сўнгра заррача силжишини ультрамикроскопдан кўра бошлаймиз. Ультрамикроскоп объекти-вида катакларга бўлинган координатик тўр бор бўлса, биз T вақт ичида заррача қанча жойга силжиганлигини ёзиб оламиз. Ҳисоблаш учун силжишларнинг ўртача квадратик катталигини аниқлаймиз: унда заррачанинг силжишини топиш учун қуйидаги тенгламадан фойдаланамиз:

$$\bar{x}_2 = \frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n} \quad (12.2)$$

Бу ерда $x_1^2, x_2^2, x_3^2, \dots, x_n^2$ — заррачаларнинг кузатилаётган силжишлари, n — барча силжишлар сони. Эйнштейн айрим заррачаларнинг тартибсиз силжишини назарий жиҳатдан текшириб ўртача квадратик силжиш учун тенглама

$$\bar{X} = \sqrt{2D\tau} \quad (12.3)$$

ни яратишга муваффақ бўлди.

(10—1) ва (12—3) тенгламаларни бир-бирига таққослаб:

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{\tau}{2\pi\eta r}} \quad (12.4)$$

ни, ундан эса

$$N = \frac{1}{x^2} \frac{RT}{2\pi\eta r} \tau \quad (12.5)$$

тенгламани ҳосил қилди. Бу тенглама ёрдамида хусусий силжиш катталиги, диффузия коэффициентини ва заррача ўлчами маълум бўлса, Авогадро сони N ни ҳисоблаб топиш мумкин. Ж. Перрон ва унинг шогирдлари А. Эйнштейн формуласининг тўғри формула эканлигини батамом тасдиқлашди. Улар микроскоп ёрдамида гуммигутнинг алоҳида заррачалари ҳаракатини текшириб маълум вақт оралиғида заррачаларнинг қандай ҳолатда эканлигини ёзиб бордилар. Улар ўзлари олган натижаларни А. Эйнштейн (12.5) формуласига кўра Авогадро сонини ҳисоблаб чиқдилар. Уларнинг ҳисоблашлари натижасида топилган қиймат Авогадро сонига яқин сон эканлиги маълум бўлди. Кейинчалик Т. Сведберг ҳам шунга ўхшаш текширувлар олиб бориб, у ҳам Авогадро сонини ҳисоблаб чиқарди. Т. Сведберг бундан ташқари А. Эйнштейннинг (12.4) формуласи тўғри эканлигини тажриба йўли билан исботлади. Унинг тажрибалари, заррачаларининг радиуси $r = 27$ ва 52 нм га тенг олтин коллоид эритмадаги силжишларини аниқлаб, А. Эйнштейннинг формуласи тўғри эканлигини исботлади.

А. Эйнштейннинг $D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r}$ формуласи ҳам тажрибада текширилди. Дисперсион муҳитининг ўзгармас ҳароратдаги қовушоқлигини ўзгартириб формула (12.1) ни $\chi^2 = \frac{\sigma}{\eta} R$ шаклида ёзиб (бунда $R = \frac{RT}{3\pi^2 N}$) уни σ ва r турли қийматларга эга бўлганида текшириб кўришди (уларнинг тажрибаларида фақат T ўзгариб бошқа катталиклар ўзгармас қийматларга эга бўлган). Барча ҳолларда тажриба билан назария орасида уйғунлик борлиги маълум бўлди. Тажрибада топилган маълумотлар температуранинг ўлчаш, қовушоқликни аниқлаш, силжиш катталигини топиш натижасида коллоид заррачаларнинг диаметрлари ҳисоблаб чиқарилди.

М. Смолуховский яратган тез коагуляция назарияси ҳам тажрибада синаб кўрилди. Хусусан, айни фурсатда, айни ҳажмда бўлган заррачаларнинг сони вақт ўзгариши билан қандай ўзгариши ҳақидаги назарий ҳисоблаш методлари ҳам тажрибада синаб кўрилди.

2-§. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ КИНЕТИК БАРҚАРОРЛИГИ ВА СЕДИМЕНТАЦИОН МУВОЗАНАТ

Ҳар қандай дисперс системанинг кинетик барқарорлиги иссиқлик ҳаракат интенсивлигига ва заррачаларнинг ер тортишишига боғлиқ (маълумки, ернинг тортишиш кучи жисм массасига мутаносиб бўлади):

$$F = mg$$

Классик термодинамик тасаввурларга мувофиқ, зичлиги дисперсион муҳит зичлигидан катта бўлган моддаларнинг ҳаммаси коллоид эритмаларда идиш тубига чўкиши керак. Ҳақиқатда эса Броун ҳаракати назариясига кўра флуктуациялар мавжудлиги туфайли бундай моддалар коллоид эритма баландлиги бўйлаб гипсометрик (барометрик) қонунга мувофиқ коллоид эритма ичида муаллақ жойлашади (тақсимланади). Газ молекулаларининг (ёки коллоид заррачаларнинг) баландлик бўйлаб тақсимланиши иссиқлик ҳаракати интенсивлигига ва ернинг тортишишига боғлиқ. Бу икки фактор орасида бориб-бориб стационар ҳолат қарор топади. Бу вақтда молекулаларнинг баландлик бўйича тақсимланиши гипсометрик қонун, яъни,

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \frac{RT \ln C_1 C_2}{Nmg} \quad (12.6)$$

формулага бўйсунди (бу формулада N — Авогадро сони, m — заррача массаси, g — ернинг тортишиш кучи тезланиши, C_1 ва C_2 — молекулаларнинг h_1 ва h_2 баландликлардаги концентрациялари).

Улчами 1 мкм бўлган монодисперс гуммигут золида заррачаларнинг баландлик бўйича тақсимланишини текширган Ж. Перрен кўрсатишига мувофиқ ҳар 30 мкм баландга кўтарилганда заррачаларнинг сони икки марта камаяди, яъни баландлик арифметик прогрессия бўйича ўзгарганида заррачаларнинг баландлик бўйича тақсимланиши геометрик прогрессияга мувофиқ ўзгаради. Шундай қилиб, Ж. Перрен суюқликка аралашган заррачаларнинг суюқлик ичида жойланиши (тақсимланиши) гипсометрик қонунга бўйсунганини исботлади. Шундай системалар учун (12.6) тенгламага суюқликка ботирилган заррача массаси камайишини ҳисобга оладиган тузатма киритиш керак бўлади. Архимед қонунига мувофиқ, бу тузатма $(\rho - \rho_0) V$ га тенг (бу ерда ρ — дисперс фаза зичлиги, ρ_0 — дисперсион муҳит зичлиги).

Коллоид эритмалар учун (12.6) тенгламадаги $\frac{C_1}{C_2}$ нисбатни $\frac{n_1}{n_2}$ нисбатга алмаштириш бирмунча енгилликка олиб келади (бу ерда, n_1 ва n_2 —ҳажм бирлигидаги коллоид заррачалар сонлари билан ифодаланган концентрация). Бунинг натижасида (12.6) тенглама қуйидаги кўринишга ўтади:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \frac{\rho RT \ln(n_1/n_2)}{Nmg(\rho - \rho_0)} \quad (12.7)$$

(10.6) ва (10.7) тенгламалар қандай баландликда заррачаларнинг концентрацияси неча марта ўзгариши мумкинлигини ҳисоблашга имкон беради. Ҳаво мисолида бундай ҳисобни ўтказсак, ҳавода кислороднинг концентрацияси $h_2=5$ км баландликда икки мартаба камаяди. 100 км баландликда газ концентрацияси 10^6 марта камаяди. Мисол тариқасида олтиннинг сувдаги коллоид эритмасини олсак, заррачаларининг радиуси 1,86 нм бўлган олтин коллоид эритмасининг концентрацияси 215 см баландликда икки марта, 4300 см баландликда эса 10^6 марта камаяди. Агар биз заррачаларнинг радиуси 186 нм бўлган олтиннинг дағал дисперс системасини мисол сифатида олсак, унинг концентрацияси 0,2 мкм баландликда икки марта камаяди; 4 мкм баландликда эса 10^6 мартаба камаяди. Бу қийматлардан шундай хулоса чиқариш мумкин: амалда олтин заррачаларининг деярли ҳаммаси идиш туби яқинига жойланиб, 4 мкм баландликда тоза дисперсион муҳитнинг ўзигина бўлади. Бундай система кинетик жиҳатдан беқарор система ҳисобланади. Заррачаларининг катталиги 1,86 нм бўлган коллоид эритманинги кинетик барқарорлиги юқорироқ бўлади.

Дисперс системаларнинг кинетик беқарорлик мезони сифатида нисбатни қабул қилиш мумкин (бунда n —ҳажм бирлигидаги заррачалар сони). Бу мезон баландлик ортган сари заррачалар концентрациясининг нисбий ўзгариши қанчалик тез камайишини, яъни системанинги кинетик беқарорлигини кўрсатади. У қадар мураккаб бўлмаган математик амаллар ўтказиб, (12.7) тенгламани қуйидаги шаклга келтириш мумкин:

$$\ln h_0 - \ln n = \frac{Nmg}{RT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \cdot (h - h_0) \quad (12.8)$$

(бунда h_0 —маълум баландлик h_0 да ҳажм бирлигидаги заррачалар сони). (12.8) тенгламани дифференциал-

лашдан кейин

$$-\frac{d \ln a}{dh} = \frac{Nmg}{RT} \cdot \frac{\rho \cdot \rho_0}{\rho} \quad (12.9)$$

тенгламани ҳосил қиламиз.

Заррача радиуси 100 мартаба катталашганида $d \ln a / dh$ нисбати 10^6 марта ортади. Бинобарин, айни коллоид дисперс даражадаги системада заррача радиуси 1 нм дан 100 нм гача ўзгарганида унинг кинетик барқарорлиги миллион мартаба ўзгариши мумкин.

(12.7) тенглама ва (12.9) тенглама дисперс системанинг седиментацион мувозанати деб аталадиган стационар ҳолатини характерлайди. Система бу ҳолатга келиши учун маълум вақт керак бўлади. Бу вақт заррачаларнинг идиш тубига чўкишига (ёки суюқлик сиртига қалқиб чиқишига) боғлиқ бўлади. Заррачаларнинг чўкиш тезлиги Cl қуйида келтирилган Стокс формуласига мувофиқ ҳисоблана олади:

$$W = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho - \rho^0)}{\eta} g, \quad (12.10)$$

бунда η — системанинг қовушоқлик коэффиценти, ρ — дисперс фаза зичлиги, ρ_0 — дисперсион муҳит зичлиги, агар ρ катталиги ρ_0 суюқлик зичлигидан кичик бўлса (яъни $\rho - \rho_0 < 0$ бўлса), $Cl < 0$ бўлади. Бу ҳолда чўкиш ўрнида сиртга қалқиб чиқиш рўй беради; агар $\rho - \rho_0 > 0$ бўлса, u ҳолда, коллоид заррачалар чўқади, дисперс фаза заррачаларининг зичлиги $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$ ва дисперсион муҳит зичлиги $\rho \approx 1 \text{ г/см}^3$ ҳамда муҳит қовушоқлиги $\eta = 0,0015 \text{ Па}$ бўлганида (12.10) тенглама бўйича бажарилган ҳисоблашлар кўрсатишига қараганда радиуси 100 нм заррачалар 5,86 с. да 1 см, радиуси 10 нм бўлган заррачалар 16 соатда 1 см, радиуси 1 нм бўлган заррачалар эса 19 йилда 1 см йўлни босиб ўтади. Бу ҳисоблашлар мувозанат қарор топиши учун узоқ вақт кутиб туриш кераклигини кўрсатади. Ундан ташқари системани тинч ҳолатда ва ўзгармас температурада тутиб туриш керак бўлади, акс ҳолда конвектив оқимлар ҳосил бўлиб қолади.

Заррачаларнинг чўкишини тезлатиш мақсадида А. В. Думанский тез ҳаракатланувчи центрифугалар ишлатиш кераклигини таклиф қилди (чунки фақат ернинг тортиш кучидан фойдаланилганида коллоидлар чўкиши учун жуда узоқ вақт керак). Центрифуга ишлатилганида ернинг тортиш кучи марказдан қочиш кучига

алмашинади. Кейинчалик Т. Смолуховский ультрацентрифуга яратди. Бу асбобда ҳосил бўладиган марказдан қочиш кучи ернинг тортиш кучидан 900000 марта ортиқдир. Бундай ҳолда (12.6) ва (12.7) тенгламалар 900000 марта кичик қийматга эга бўлишини кўрсатади, бинобарин бу шароитда барча коллоид заррачалар идиш тубига яқин баландликка жойлашади. (12.10) тенгламага мувофиқ заррачаларнинг чўкиш тезлиги ҳам ўшанча мартаба ошади. Ультрацентрифугалардан ва (12.6) (12.7) тенгламалардан фойдаланиб, бир қатор масалаларни ечиш, хусусан, коллоид заррачаларнинг ўртача катталиги, уларнинг катталиклари бўйича тақсимланиши ва ҳатто заррачаларнинг шакли сферик шаклдан қанчалик фарқ қилишини сифат жиҳатидан баҳолаш мумкин бўлди.

Т. Сведберг ишлатган центрифугада дисксимон ротор бўлиб, унга бир неча чуқурчалар ўйилган эди. Бу чуқурчаларга коллоид эритма солинган кюветалар мустақам жойлаштирилган эди. Центрифуганинг филофида коллоид эритмани ёритиб туриш, уларни кузатиш ва расмини олиш учун тешиклар қилинган эди. Коллоид эритма билан тўлатилган кювета тезлик билан айланиб туришига қарамасдан, кузатилганида ва суратга олинганида ҳаракатсиз бўлиб кўринар эди. Чунончи кинолардада бирор ҳаракатсиз жисм кўрсатилганида аппаратдаги кинолента ҳаракатсиз қолмайди, кинолента аппаратда ҳаракатда бўлади. Кинокадрлар алмашиниши учун 0,1 секунддан камроқ вақт керак бўлади. Бундай тезликда ҳаракат қилаётган кадр бизнинг кўзимизга худди тинч турганга ўхшайди. Ультрацентрифугада кадрлар алмашиниши яна тез содир бўлади. Коллоид эритма билан тўлатилган кювета ҳаракатсиз бўлиб кўринади. Центрифуга ишлаганида коллоид заррачалар кювета тубига тушаверади. Седиментацион мувозанат қарор топганида заррачаларнинг баландлиги ошгани сари жойлашувини аниқлаш ва (12.7) тенглама бўйича коллоид заррача радиусини ҳисоблаб топиш мумкин бўлади.

3-§. ОСМОТИК БОСИМ

Эритманинг осмотик босими эриган модда заррачалари миқдорига боғлиқ, лекин уларнинг табиатига, катта-кичиклигига боғлиқ эмас. Коллоид эритманинг ҳажм

бирлигидаги молекулалар сонидан бир неча марта кичик бўлади. А. Эйнштейн ҳисоблашлар натижасида шундай хулосага келдики, заррачаларнинг ҳажмий концентрациялари бир хил бўлган ҳақиқий эритмада молекулалар борлиги туфайли ҳосил бўлган осмотик босим худди шундай заррачалар концентрациядаги эритмада микрогетероген ва ультрамикрoгетероген заррачалар ҳосил қилган осмотик босимга тенг бўлади. Агар концентрациялар масса бўйича ҳисобланса, коллоид эритманинг ҳажм бирлигидаги заррачалар сони ҳақиқий эритмадагига қараганда кам бўлганлиги учун, коллоид эритманинг осмотик босими ҳақиқий эритмадаги осмотик босимдан бир қанча марта кичик бўлади.

Суюлтирилган (заррачалар шар шаклига эга бўлган) ҳақиқий эритмада осмотик босим Π қуйидаги ифодага эга:

$$\Pi = CRT = \frac{4}{3}\pi r^3 d \cdot n \cdot RT \quad (12.8)$$

(бунда C — эритма концентрацияси, n — заррачалар сони, d — заррача зичлиги, r — заррачаларнинг ўртача радиуси, $\pi = 3,14$).

Икки тур эритма учун ўзгармас температурада (12.8) тенглама қуйидагича ёзилиши мумкин:

$$\Pi_1 = \frac{4}{3}\pi r_1^3 \cdot d \cdot n_1 RT_1; \quad \Pi_2 = \frac{4}{3}\pi r_2^3 \cdot d \cdot n_2 RT_2$$

Агар температура бир хил бўлса, $r_1^3 \cdot n_1 = r_2^3 \cdot n_2$ бўлади. Бундан

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\Pi_1}{\Pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{z_1^3}{z_2^3} \quad (12.9)$$

келиб чиқади (бу ерда z — коллоид системанинг дисперслик даражаси).

Коллоид эритмаларнинг осмотик босими заррача радиуси кубига тескари мутаносиб, лекин дисперслик даражасига тўғри мутаносибдир. Ҳақиқий эритма билан бир хил оғирлик концентрацияга эга бўлган коллоид эритманинг ҳажм бирлигидаги заррачалар сони ҳақиқий эритмадагига қараганда 10^5 — 10^8 мартаба кичик бўлади. Коллоид эритманинг осмотик босими ҳам худди шунча мартаба кичик бўлади.

Амалда фақат юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг осмотик босимлари ўлчанади, чунки ЮМБ

эритмаларининг концентрацияси бирмунча каттароқ қийматга эга бўлади; ундан ташқари, ЮМБ эритмаларда электролитлар бўлмайди, чунки ЮМБ эритмалар электролит қўшилмаса ҳам барқарор бўлаверади. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, V_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 нинг нисбатан концентранган коллоид эритмаларини ҳосил қилини мумкин (чунки бу моддаларининг коллоид заррачалари ип шаклга эга). Улар ғовак структурали (ичида суви бор) агрегатлар ҳосил қилади. Шу сабабли бундай коллоидларнинг осмотик босимини ҳисоблашда (12.8) тенглама қуйидаги шаклда ишлатилади:

$$\chi = CRT = \frac{C_B}{M(1 - NC)} RT \quad (12.10)$$

Бу ерда C_B — оғирлик концентрация, M — моляр масса, NC — коллоид заррачалар билан боғланган эритувчининг моляр қисми.

4-§. ДОННАН МУВОЗАНАТИ

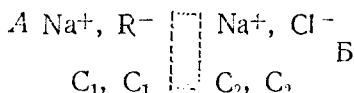
Диффузияланиши мембрана борлиги билан чегараланган юқори молекуляр электролитлар (полиэлектролитлар) ва қуйи молекуляр электролитлар (полиэлектролитлар) ва қуйи молекуляр электролитлардан иборат системаларда диффузия ўзига хос тарзда содир бўлади. Натижада қуйи молекуляр электролитлар бир текисда тақсимланмайди. Бу ҳодисанинг назарий томони Доннаннинг ишларида ўз ифодасини топди. Полиэлектролит ва қуйи молекуляр электролит эритмасидан иборат система учун икки типавий моделни кўриб чиқамиз.

1-модель ёки *A* система. Бунда қуйи молекуляр электролит эритмаси полиэлектролит ионларини ўтказмайдиган мембрана билан полиэлектролит эритмасидан ажратилган бўлади, лекин мембрана қуйи электролит ионларини бемалол ўтказидади.

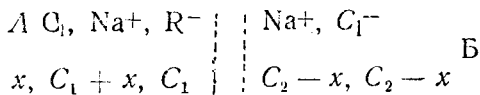
2-модель ёки *B* система. Бу — ивиқ; унда қўзғалмас полиионлар ивиқнинг ҳамма қисмига бир текисда тарқалган бўлиб, ивиқнинг қуйи молекуляр электролит эритмасига ботириб қўйилади. Шундай полиэлектролит сифатида оқсил ва нуклеин кислоталардан фойдаланиш мумкин. Қўздан кечирилаётган иккала системада умумий ҳолат шундаки, юқори молекуляр ионлар мембранадан ўтолмайди, лекин қуйи молекуляр бирикмалар

(ҚМБ) мембрананинг иккала томонидаги ҳажмда бўла олади, улар мембранадан бемалол ўтаверади.

Фараз қилайлик, полиионлар манфий зарядга эга бўлсин: R^- . Бунга қарама-қарши Na^+ иони мусбат зарядга эга. Натрий иони иккала ҳажмда бўла олади. У ЮМБ билан ҚМБ ўртасида умумий ион ҳисобланади. Ҳисоблашларни қисқарттириш мақсадида А ва В системаларнинг ҳажмлари бир-бирига тенг ва ҳар қайсиси 1 га тенг деб қабул қиламиз. Бундай системанинг дастлабки ҳолатини қуйидаги схема шаклида тасвирлаш мумкин:



Системада электрнейтраллик сақланиши шартига мувофиқ, ҳар қандай йўналишда мембрана орқали қанча манфий ион ўтса, худди ўшанча мусбат ион ҳам ўтиши керак. R^- ионлар мембрана орқали диффузияга иштирок этолмайди; фақат Na^+ ва Cl^- ионлари системанинг В қисмидан унинг А қисмига ўта олади. Диффузия қуйидаги схемада ифодаланган мувозанат ҳолат қарор топмагунча давом этади; мувозанат қарор топганида қуйидаги манзара юз беради:



бу ерда x — мембрана орқали диффузияланган Na^+ ва Cl^- ионларининг миқдори. Агар Na^+ ва Cl^- ионларининг иккала йўналишда диффузия коэффициентлари бир-бирига тенг деб фараз қилсак мувозанат фурсатида Na^+ ва Cl^- ионлар учун қуйидаги тенгликни ёзишимиз мумкин; натрий ионлар учун:

$$K_1(C_1 + X) = K_1(C_2 - X) \quad (12.11)$$

Хлор ионлари учун:

$$K_2X = K_2(C_2 - X) \quad (12.12)$$

Бу ерда K_1 ва K_2 — пропорционаллик коэффициентлари. Бундай мувозанат учун (12.11) ва (12.12) тенгламаларнинг чап қисмидаги катталикларнинг ўзаро кўпайтмаси ўнг қисмидаги катталикларнинг ўзаро кўпайтмасига тенг бўлади:

$$(C_1 + x)x = (C_2 - x)^2 \text{ ёки } (C_1 + 2C_2) + C_1^2$$

Бундан: X ни топамиз. Доннан тенгламасини тузамиз:

$$X = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} \text{ ёки } \frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}, \quad (12.13)$$

бу ерда $\frac{X}{C_2}$ — электролитнинг қанча қисми B томондан A томонга ўтганлигини кўрсатади. (12.13) тенгламадан кўри-
ниб турибдики, агар электролитнинг концентрацияси C_2 ЮМБ концентрацияси C_1 дан катта бўлса (яъни $C_1 \ll C_2$ бўлса), (12.13) тенглама махражидаги C_1 ни эъти-
борга олмаслик мумкин, у ҳолда $X = \frac{C_2^2}{2}$ ёки B қисми-
даги электролитнинг ярмиси A қисмга ўтади. Бу ҳолда
электролит нисқала томонга деярли барабар тарқалади.
Агар, аксинча ЮМБ концентрацияси C_1 электролит кон-
центрацияси C_2 дан катта бўлса, (12.13) тенгламанинг
махражидаги C_2 ни эътиборга олмаслик мумкин, у ҳолда
 $C_1 \gg C_2$ (Na^+ ва C_1^-) полга яқин бўлади. Бу ҳолда сис-
теманинг B қисмидан A қисмига электролит диффузия-
ланмайди.

$$X = \frac{C_2^2}{C_1} \approx 0.$$

Доннан мувозанати жуда муҳим биологик аҳамият-
га эга. Биологик ҳужайраларда биополиэлектролитлар-
нинг (оқсил ва нуклеин кислоталар) концентрацияси
8—10% ни ташкил қилади. Қон плазмасида 7—9% оқ-
сил бўлади. Бироқ, қон ҳужайралар билан бевосита уч-
рашмайди, улар билан лимфа учрашади, у ҳужайра-
лараро ва толалараро фазоларни тўлатади. Лимфадаги
туз таркиби қондаги туз таркибидан деярли фарқ қил-
майди. Лекин лимфада полиэлектролитлар (оқсиллар)
миқдори жами бўлиб 0,01—0,03% ни ташкил қилади.
Айнан шу сабабли, (12.13) тенгламага мувофиқ қон
плазмасига электролит берилганида унинг фақат озгина
қисмигина ҳужайрага ўтади (чунки ҳужайрада туз
таркиби доимо ўзгармай ушланиб туради).

ХII б о б. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ХОССАЛАРИ

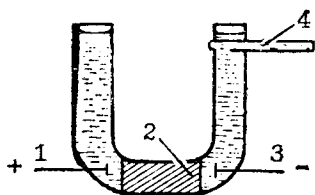
1- §. ЭЛЕКТРООСМОС ВА ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Моддалар сиртида электр заряднинг ҳосил бўлиши дисперс системалар ва сирт ҳодисаларнинг физикавий кимёсида ниҳоятда катта роль ўйнайди. Электр майдон билан суюқлик заряди орасидаги ёки дисперс ҳолатга ўтган қаттиқ жисм заррачалари сиртидаги заряд билан электр майдони орасидаги ўзаро таъсирга алоқадор бўлган ҳодисалар — *электрокинетик ҳодисалар* дейилади. Электр майдон таъсирида суюқликнинг қаттиқ жисмга нисбатан ҳаракати *электроосмос* деб аталади. Қаттиқ жисм заррачаларининг электр майдон таъсиридаги ҳаракати *электрофорез* дейилади (баъзан уни «катофорез» деб ҳам аталади).

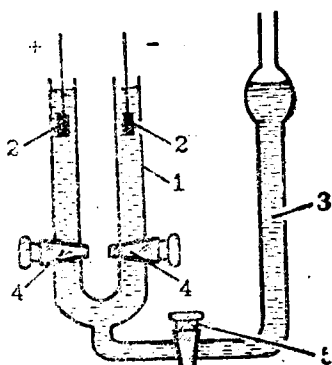
Электроосмос ва электрофорез ҳодисалари дастлаб Москва университетининг профессори Ф. Ф. Рейс томонидан (1809 йилда) кашф этилган. Агар U-симон найнинг пастки қисмини бирор ғовак модда ёки майда шиша капилляр найчалар билан тўлатиб, U-симон найнинг иккала қисмига бирор электролитнинг сувдаги эритмаси (50-расм) солинганидан кейин система орқали доимий электр оқими ўтказилса, суюқлик найнинг бир томонидан иккинчи томонига кўча бошлайди. Бу пайтда электроосмос ҳодисаси содир бўлади. Агар ғовак модда сифатида шиша найчалар ишлатилган бўлса, суюқлик катод томонга ўтиш учун ҳаракат қилади. Бунинг сабаби шундаки, шиша сирти гидроксид ионларни адсорблайди. Сувдаги эритмада эркин гидроксоний (H_3O^+) ионлар қолади. Улар сувнинг қутбли молекулаларини ўзига қўшиб олиб анод томон ҳаракат қилади.

Рейснинг электрофорезга оид тажрибасида ғовак модда сифатида лой парчаси ишлатилган эди. Бунда сув таъсирида дисперсланган лой заррачалари (лоининг сувдаги суспензияси) электр майдонида анодга томон ҳаракатланган эди; бинобарин, лой заррачалари манфий зарядга эга бўлган эди.

Электрофорез ҳодисаси коллоид эритмаларнинг энг характерли хусусиятларидан бириш ташкил қилади. Дисперсланган заррачалар ионларни ташлаб адсорблайди. Айни ион заррачанинг кристалл панжарасини



50-расм. Электроосмосни кузатиш ускунаси.



51-расм. Электрофорезни кузатиш ускунаси.

тўлата олса, у кучли равишда адсорбланади. Масалан, Ag^+ ёки I^- ионларини $(AgI)_m$ таркибли коллоид заррачалар яхши адсорблайди.

Ҳозирги замонда электрофорез машинасозликда катта аҳамиятга эга. Кейинги йилларда металл ва металлмаслардан тузилган аралашмалардан иборат материаллар кенг қўлланиладиган бўлди. Улар композицион материаллар дейилади. Композицион материаллар металл сиртига электр ёрдамида юпқа қават шаклида ётқизилади. Бу пайтда металл ва металлмаслар бир-бири билан биргалашиб металл сиртини қоплайди, металлмас модда диффузия ва электрофорез таъсирида дисперс заррачалар ҳолида электрод сиртига чўкади.

Электрофорез ёрдамида металл сиртини металлмас билан қоплаш мумкин. Бу йўл билан турли пластмасса қаватлар, латекс қавати (у кейин вулканизация қилинади), сийрак ер металлларнинг оксид қаватларини ҳосил қилиш ишлари ҳам бажарилади.

Электрофорезни кузатиш учун иккала найи бўлма-лар билан таъминланган U-симон най 1 дан фойдаланилади. Унинг иккита жўмраги (4,4) бор (51-расм). нилади. Унинг иккита жўмраги (4,4) бор (51-расм). бирлаштирилган. Найча 3 нинг юқори қисми воронка шаклида ясалган. Асбоб найча 3 орқали (одатда рангли) коллоид эритма билан тўлатилади; бу вақтда учала жўмрак очиқ бўлиши керак. Асбобга коллоид эритма солинганидан кейин барча жўмраклар беркитилади. Ортиқча эритма иккала найдан тўкиб ташланади. Бун-

дан кейин асбоб 1 ни иккита найчасига тиниқ (бўялмаган) электролит эритмаси қўйилади. Бу эритманинг электрўтказувчанлиги синаладиган коллоид эритма электрўтказувчанлигига тенг бўлиши керак. Сўнгра эҳтиётлик билан 4- ва 5- жўмлакалар очилади. Бу вақтда коллоид эритма най 3 дан най 1 га ўта бошлаб, най 1 даги суюқлик сиртини баландга кўтаради; бу ҳодиса электродлар (2,2) ботирилгунча давом этади. Электродлар ботирилиши билан тезда жўмрак 5 беркитилади. Электролит эритмаси билан коллоид эритма орасида аниқ чегара пайдо бўлади; энди электр уланади. Электрод (2,2) да электр майдон пайдо бўлганидан кейин эритмалар орасидаги чегара сурилла бошлайди; най (4,4) нинг бир томонида суюқликлар чегараси кўтарилади, иккинчи томонида эса пасаяди. Рангдор чегаранинг сурилиш тезлигини кузатиш натижасида, суюқ фазага нисбатан ҳаракатланаётган коллоид заррачаларнинг потенциални ҳисоблаб топish мумкин.

2- ЭЛЕКТРОКИНЕТИК ПОТЕНЦИАЛ

Коллоид эритманинг агрегатив барқарорлиги коллоид заррачаларнинг зарядига боғлиқ бўлади. Бу заряднинг келиб чиқиши коллоид заррачанинг эритмадан бирор турдаги ионни адсорблашига боғлиқ. Кўпинча заррачалар ўзларининг хусусий диссоцилланиши натижасида зарядланади. Масалан, вольфрамат ва станнат кислоталар, кислота характерга эга бўлган бўёқлар сувда диссоцилланиб водород ионларга ажралади; бу вақтда ҳосил бўлган манфий зарядли қолдиқ система сиртидаги қўш электр қаватнинг манфий қаватини ташкил этади. Лекин зарядларнинг миқдори ва уларнинг зичлиги коллоид системанинг бевосита барқарорлигини аниқлайди. Коллоид заррачалар узлуксиз ҳаракатда бўлади, шу ҳодисада электрокинетик потенциалнинг ҳосил бўлишига шаронт яратилади. Агар қаттиқ жисм сирти (масалан, ионларнинг адсорбланиши туфайли) бирор ишорали зарядга эга бўлиб қолса, бунга қарама-қарши ишорали ионлар келиб ёпишиб олади. Бунинг натижасида қўш электр қават ҳосил бўлади. Зарядланган қаттиқ сирт билан суюқлик орасида потенциаллар айирмаси юзага чиқади (яъни потенциал кескин ўзгаради). Потенциаллар айирмасининг қиймати заряд зичлигига боғлиқ; заряд зичлиги эса қаттиқ сиртга адсорбланган ионлар миқдорига (ёки сиртнинг хусусий

диссоциланиши натижасида ҳосил бўлган ионлар миқдорига) боғлиқ бўлади. («Қарама-қарши зарядланган ионлар» иборасини «қарши ионлар» иборасига алмаштириб қисқароқ жумлалар тузамиз.)

Қарши ионлар қисман қўш электр қаватдан, қисман эритманинг диффузион қисмидан ўрин олади. Диффузион қаватда потенциалнинг пасайиши ψ_1 , унинг умумий пасайишидан кичик бўлади; диффузион қаватда қарши ионлар миқдори камайган сари кичиклаша боради. Суюқлик қаттиқ жисмга нисбатан (ёки аксинча қаттиқ жисм суюқликка нисбатан) ҳаракат қилганда ҳар доим қаттиқ жисм сиртида ҳаракатсиз суюқлик сақланиб туради. Бинобарин, суюқ фазанинг қаттиқ фазага нисбатан ишқаланиш ҳаракати аслида бевосита суюқлик билан қаттиқ жисм чегарасида содир бўлмасдан, балки қаттиқ фазадан Δ қадар нарида суюқлик ичида содир бўлади. Бу масофа Δ нинг катталиги молекулалар диаметрига яқин бўлади. Қарши ионларнинг бир қисми ана шу ҳаракатсиз суюқлик сиртида қолади, бошқа қисми эса — ҳаракатдаги суюқлик қаватида бўлади. Системанинг ҳаракатсиз қисми билан унинг ҳаракатдаги қисми орасидаги потенциаллар айирмаси электрокинетик потенциал номи билан юритилади.

Электрокинетик потенциал фақат суюқликнинг қаттиқ жисмга (ва аксинча қаттиқ фазанинг суюқликка нисбатан) йўналган ҳаракати вақтида ҳосил бўлади. Бу икки ҳаракат ҳолати орасида принципитан айирма йўқ. Агар қаттиқ жисм (масалан, коллоид заррача) ҳаракатсиз суюқликка нисбатан силжиса, қаттиқ жисмга ёпишган ҳаракатсиз суюқлик қават ҳам силжийди. Ишқаланиш ҳаракати бу ҳолда ҳам қаттиқ жисм сиртидан Δ масофа узоқликда содир бўлади.

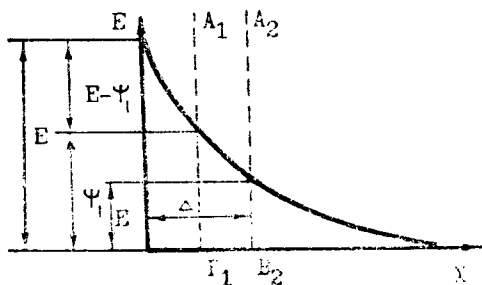
Шундай қилиб, электрокинетик потенциал деганда, қўш электр қаватнинг қаттиқ жисмга ёпишган ҳаракатсиз суюқлик қавати билан қаттиқ фазага нисбатан ҳаракат қилувчи суюқлик (диффузия қавати) орасидаги потенциаллар айирмасини тушунмоқ керак.

Электрокинетик потенциалнинг катталиги юнонча ζ (дзета) ҳарфи билан ишораланади ва уни дзета — потенциал деб юритилади. ψ , потенциалнинг диффуз қаватдаги пасайиши ψ_1 дан фарқ қилади. Бунинг сабаби шундаки, ишқаланиш чегараси Гельмгольд қавати че-

гараси билан ҳам, Гуи қавати чегараси билан ҳам бир чизиқда ётмайди. Улардан (суyoқлик қават томон) бир-оз нарироқдан ўтади. Бинобарин, электрокинетик потенциал катталиги фақат қўш электр ва диффуз қаватларда потенциалнинг пасайиши характеригагина боғлиқ бўлмасдан, суyoқликнинг қаттиқ сирт яқинидаги ҳаракатига ҳам боғлиқдир. Бу ҳаракат эса ўз навбатида суyoқликнинг қовушоқлигига боғлиқ бўлади. Қаттиқ сирт ва унга ёпишган ўзида ортиқча қарши ионлари бўлган ҳаракатсиз суyoқлик зарядлари йиғиндисидан қаттиқ сиртнинг ёлғиз ўзининг заряди ва заряд зичлиги катта бўлади. Адсорбцион қават деб аталадиган ва қаттиқ фазага ёпишган ҳаракатсиз суyoқлик қаватда қарши ионлар концентрацияси қанчалик юқори бўлса, қаттиқ заррачанинг (ҳаракатсиз суyoқлик қават билан биргалликдаги) потенциаллари йиғиндиси шунчалик кичик бўлади; бинобарин, электрокинетик потенциал ҳам шунчалик кичик бўлади.

Потенциалнинг пасайиш схемаси 52-расмда келтирилган. Бунда A_1B_1 чизиғи Гельмгольц қавати билан Гуи қавати (диффузион қават) орасидаги чегарани кўрсатади. A_2B_2 чизиғи ишқаланиш чегарасини тасвирлайди. E — катталиги — термодинамик потенциал; $E - \psi_1$ потенциалнинг Гельмгольц қаватида пасайиши, ψ_1 — потенциалнинг диффуз қаватда пасайиши, G — электрокинетик потенциал.

Коллоид заррачалар узлуксиз ҳаракатда бўлади. Улар билан биргаллик заррачага ёпишган ҳаракатсиз суyoқлик ҳам ҳаракатланади. Бу суyoқликда маълум миқдор ортиқча қарши ионлар бўлади. Итариллиш кучи юзага келтирган бундай ҳаракатдаги системанинг йиғинди заряди — ядро деб аталадиган қаттиқ коллоид



52-расм. Потенциалнинг пасайиш схемаси.

заррача ва ҳаракатсиз суюқлик қаватидаги қарши ионлар зарядлари йиғиндисидан иборат. Йиғинди заряд зичлиги туфайли электрокинетик потенциал юзага чиқади; электрокинетик потенциал ўртача таъсир этадиган катталик ҳисобланади. Шундай қилиб, электрокинетик потенциал катталлиги коллоид заррачалар орасидаги итарилиш кучларини ҳосил қилувчи кучни кўрсатади.

ξ — потенциалнинг қиймати эритмадаги ионлар концентрациясига боғлиқ бўлади. Ионлар концентрацияси қанчалик катта бўлса, Гельмгольц қаватида қарши ионлар шунчалик кўп йиғилади ва диффуз қаватда шунчалик кам бўлади. Қарши ионларнинг қўш электр қаватда ва диффуз қаватда жойланишига уларнинг валентлиги (аниқ айтганда заряди) таъсир кўрсатади.

Қарши ионларнинг заряди (валентлиги) қанчалик катта бўлса, улар қаттиқ жисм сиртига шунчалик кучли тортилади, диффуз қават шунчалик юпқа бўлади; бинобарин, дзета-потенциал ҳам шунчалик кичик бўлади. Қарши ионларнинг қутбланувчанлиги ва гидратланиши ҳам муҳим аҳамиятга эга. Қарши ионларнинг қутбланувчанлиги қанчалик юқори бўлса, зарядли сиртга ионларнинг қўшимча ёпишиш кучи шунчалик катта бўлади; бинобарин, Гельмгольц қавати шунчалик юпқалашади. Анионларнинг радиуслари катионлар радиусидан анча катта бўлганлиги туфайли анионлар осонлик билан шаклларини ўзгартириб, қутбланиш хусусиятини оширади. Агар ўз хоссалари жиҳатидан бир-бирига яқин галогенлар ионларини уларнинг радиуслари (F^- дан I^- қадар) катталанишига мувофиқ бир қаторга терсак, айнан шу тартибда, уларнинг Гельмгольц қаватини пасайтириш ва шунга мувофиқ дзета-потенциал қийматини камайитириш хусусиятлари ортиб боради.

Ионнинг гидрат қобиғи қаттиқ жисм сирти билан қарши ионлар орасидаги ўзаро таъсир кучини камайтиради. Гидрат қобиғ қанчалик пишиқ бўлса, диффуз қават шунчалик қалин бўлади, бинобарин, дзета-потенциал ҳам шунчалик катта қийматга эга бўлади. Шу сабабдан, масалан, даврий жадвалнинг биринчи группа катионлари қаторидаги литий иони (энг кичик радиусга эга бўлганлиги туфайли) пишиқ гидрат қават ҳосил қилади; шу сабабдан у Na^+ ва K^+ катионларга қараганда дзета потенциални анча кам пасайтиради, дзета потенциалга I группа элементлари қаторида охиrhoқ-

даги жойни эгаллаган цезий иони ниҳоятда катта таъсир кўрсатади, чунки Cs^+ катта радиусга эга бўлганлиги сабабли гидрат қобиқ билан жуда кучсиз боғлангандир.

Электрокинетик потенциал қиймати $\xi = 0,07$ В бўлганда коллоид эритма етарли даражада барқарор бўлади. $\xi < 0,03$ В бўлганда коллоид заррачаларнинг маълум қисмида итарилиш кучлари агрегатланишга қаршилик кўрсатиш учун етарли бўлмайди; бу ҳолда заррачалар бир-бирига ёпишиб, заррачалар йириклашади, бошқача айтганда коагуляцияга учрайди; бу жараён седиментация билан ниҳоясига етади.

Электрокинетик потенциал катталигини ҳисоблаш учун махсус формуладан фойдаланиш мумкин. Ундай формула қуйидаги кўринишга эга:

$$K = \frac{\tau ED}{4\pi\eta}, \quad (13.1)$$

бу ерда K — коллоид — дисперс заррача шаклига боғлиқ бўлган ўзгармас қиймат (майда сферик заррачалар учун $K=6$, цилиндрик заррачалар учун $K=4$), η — дисперсион муҳит қовушоқлиги D — диэлектрик константа. $H = \frac{E}{e}$ майдоннинг кучланиши (бу ерда l — узунлик, E — системага ташқаридан берилган потенциаллар айирмаси), H — электрофорез тезлиги:

$$\lambda = \frac{4\pi\tau l}{ED} = \frac{4\pi\tau\eta}{HD} \quad (13.2)$$

Электроосмос асосида дзета-потенциалини топнишда бир қанча мураккабликлар учрайди. Шу сабабли бу ерда тажриба йўли билан осон топиладиган қийматлардан фойдаланилади: асбоб орқали ўтадиган ток кучи D вақт бирлиги ичида асбобдан ўтадиган суюқликнинг ҳажм тезлиги аниқланади. $Q = S \cdot u$ (бу ерда S — мембрана кўзанақларнинг эффектив кесмаси, u — электроосмоснинг ўртача тезлиги). Майдон кучланиши $u = E/e$ (бу ерда E — ташқи электр манбаининг кучланиши, e — кўзакларнинг эффект узунлиги), $i = E/k$, k — электр қаршилик, $R = \frac{l}{xS}$, бу ерда x — солиштирма электр ўтказувчанлик:

$$xS = \frac{iR}{l} \quad (13.3)$$

Ниҳоят электрокинетик потенциални ҳисоблаш учун қуйидаги формулага келамиз:

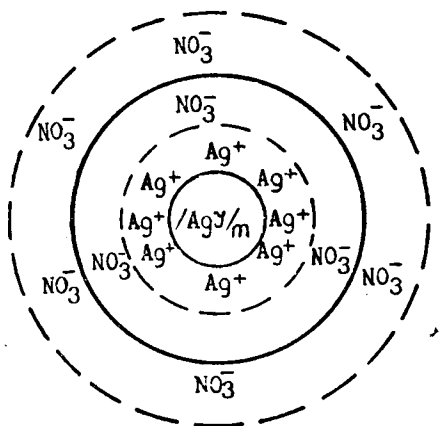
$$\zeta = \frac{4\pi\eta C \times l}{EDS} = \frac{4\pi\eta C \times}{Di} \quad (13.4)$$

(13.4) формула Гельмгольц—Смолуховский тенгламаси номин билан юритилади. У дзета-потенциални тажрибадан осонгина олинadиган катталиклар асосида ҳисоблаш учун имконият беради.

3-§. КОЛЛОИД ЗАРРАЧАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ

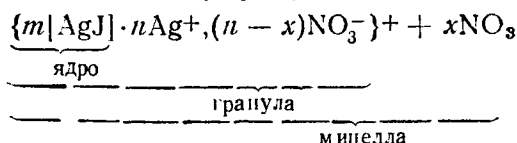
Коллоид заррачаларнинг тузилишини AgNO_3 ва KI эритмаларидан (AgNO_3 дан мўл ишлатилганда) кумуш йодиднинг коллоид эритмаси ҳосил бўлиши мисолида қараб чиқамиз.

Коллоид заррача ядроси кумуш йодиддан иборат қаттиқ жисм $(\text{AgI})_m$ (53-расм). Ядро сирти ўз таркибига кирувчи ионларни, аynи ҳолда Ag^+ ионларини афзал равишда адсорблайди, чунки AgNO_3 кўпроқ қўшилган деб фараз қиламиз. Натижада ядро мусбат зарядга эга бўлиб қолади. Фараз қилайлик, ядро адсорблаб олган кумуш ионлар $[\text{Ag}^+]$ миқдори n га тенг миқдорда бўлсин, n — ионлар ядро таркибига киради. Зарядланган ядрога қарши ионлар сифатида NO_3^- ионлар адсорбланиб қўш электр қаватни ташкил қилади. Қарши ионларнинг бир қисми $(n-x)$ адсорбцион қа-

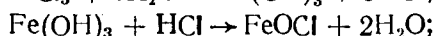
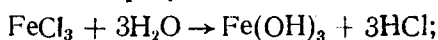


53-расм. Коллоид заррачаларнинг тузилиш схемаси.

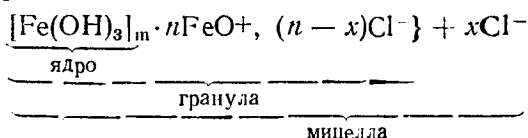
ватда қоладн, улар ядро билан биргаликда коллоид заррачани ҳосил қилади. Қарши ионларнинг қолган қисми (x) ишқаланиш сиртидан ташқарида, яъни эркин эритма ҳажмида мавжуд бўлади. Қарши ионлар мавжуд бўлган электролит эритмасининг ҳажми 52-расмда пунктир чизиқ билан тасвирланган. Ядро, адсорбцион қават ва қарши ионлар мавжуд бўлган эркин суюқлик қавати билан биргаликда *мицелла* деб аталади. Коллоид кимёда мицелла тузилишини қуйидаги кўринишда ёзиш қабул қилинган:



Яна бир мисол тариқасида



жараёнлар натижасида ҳосил бўладиган темир (III)-гидроксид коллоид заррачасининг тузилиш формуласини келтирамиз:



$[Fe(OH)_3]_m$ — ядро, унинг сиртига n ва FeO^+ ионлар адсорбланган; улар ядрони мусбат зарядга эга қилади. Қарши ионлар хлор ионларидир, уларнинг $(n-x)$ таси заррача билан бирга гранулаи ташкил қилади, қолган қарши ионлар (яъни, xCl^-) эркин эритма ҳажмида бўлади.

ХIII б о б. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ АГРЕГАТ БАРҚАРОРЛИГИ ВА ҚОАГУЛЯЦИЯ

1-§. УМУМИЙ ТУШУНЧАЛАР

ЮМБ эритмаларидан ташқари барча коллоид системалар термодинамик жиҳатдан беқарор системалар жумласига киради. Бундай эритмалар ўз-ўзича ҳосил

бўла олмайди, чунки қаттиқ жисмнинг дисперс фаза ҳолатига ўтишида сирт энергия катталашади. Қаттиқ жисм майдаланганида унинг ички энергияси ўзгариши нолдан катта бўлади:

$$\Delta u = \Delta u_1 + \Delta_2 > 0$$

Сольватланиш натижасида модда ички энергиясининг ўзгариши манфий қийматга эга: Δu коллоидлар учун Δs у қадар катта қийматга эга эмас, чунки коллоид ҳолатдаги моддалар эритувчи билан деярли кучли боғланган бўлмайди. Шу сабабдан ички энергия ўзгариши йиғиндиси $\Delta u > 0$ нолдан катта бўлади, дейиш мумкин, у ҳолда

$$\Delta u = \Delta u_1 - \Delta u_2 > 0$$

Гельмгольц энергиясининг йиғинди ўзгариши $\Delta A = \Delta u - T\Delta S$. Ички энергия Δu нинг ортиши қаттиқ фазанинг дисперсион муҳитда текис тарқалиш жараёнида энтропия ортишининг ўрнини босмайди (аралашини жараёнида ΔS қиймати ҳар доим нолдан катта бўлади). Оқибатда Гельмгольц энергияси ўзгариши нолдан катта бўлади:

$$\Delta A > 0$$

Шу сабабдан коллоид эритма ўз-ўзинча ҳосил бўла олмайди. Бундан коллоид эритма термодинамик жиҳатдан беқарор бўлиши керак, деган хулоса келиб чиқади. ЮМБ эритмалар ҳосил бўлганида макромолекулалар эритувчи билан кучли равишда ўзаро таъсирлашади: бу жараёнда ички энергиянинг ўзгариши $\Delta u < 0$ бўлади. Шунга кўра, Гельмгольц энергияси ҳам нолдан кичик бўлади:

$$\Delta A < 0.$$

Шунинг учун ЮМБ эритмалари ўз-ўзинча ҳосил бўла олади; натижада термодинамик жиҳатдан барқарор системалар келиб чиқади.

Коллоид эритмаларнинг ва бошқа дисперс системалар (суспензиялар, эмульсиялар, аэрозол ва бошқалар) нинг барқарорлик ва коагуляция муаммолари коллоид кимёнинг энг муҳим муаммоларидан бирини ташкил қилади.

Коллоид эритмаларнинг термодинамик жиҳатдан беқарорлиги баъзи коллоидларнинг тезда емирилиб кети-

шига сабаб бўлади. Шунга қарамасдан жуда кўп коллоид эритмалар (масалан, олтиннинг коллоид эритмаси; кумуш йодид золи, мышьяк (III)-сульфиднинг коллоид эритмаси ва ҳоказолар) кўп йиллар давомида ўзгармай қолади. Бунинг сабаби шундаки, коллоид заррачаларда коагуляцияга йўл қўймайдиган бир хил ишорадаги заряднинг мавжудлигидир.

2-§. ГИДРОФОБ КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ БАРҚАРОРЛИК НАЗАРИЯСИ

Коллоид заррачалар бир-бирига яқинлашганида электростатик табиатга эга бўлган қаршилик кучлар юзага чиқади; уларнинг келиб чиқишига сабаб, коллоид заррачада қўш электр қаватнинг борлиги ҳамда Лондон ва Вандер-Ваальс кучларининг таъсиридир. Лондон ҳамда Вандер-Ваальс кучлари уч хил бўлади:

1. Диполь моментларнинг ўзаро таъсирлашуви (ориентацион эффект).

2. Бир молекуладаги ўзгармас диполнинг бошқа молекулага қутбловчилик таъсир кўрсатуви.

3. Квант-механик табиатга эга бўлган кучлар (дисперсион эффект).

Бу кучлар атомларда электронлар ҳаракати тўғрисида диполь моментлар ҳосил бўлиши билан алоқадор кучлар бўлиб, фазода тўлқинланишни бунёдга келтиради; бу тўлқинларнинг тебраниш такрорлиги 10^{15} — 10^{16} герцни ташкил қилади. Бир атом диполининг тебраниш туриши натижасида бошқа атом ҳам қутбланади. Оқибатда улар орасида ўзаро таъсир вужудга келади.

Атомлараро вужудга келган Лондон-Вандер-Ваальс кучлар жуда кичик (атомлар катталигига яқин) масофаларда таъсир кўрсатади. Коллоид заррачаларнинг ўзаро таъсирлашуви (дисперсион кучларнинг аддитивлик хоссага эга бўлганликлари сабабли) анча катта масофаларда ҳам амалга ошиши мумкин.

Коллоид системаларнинг барқарорлик назарияси

1937—1941 йилларда москвалик В. В. Дерягин, Л. Д. Ландау ҳамда голландиялик Э. Фервей ва Ж. Т. Обербеклар бир-бирларидан беҳабар ҳолда коллоид системаларнинг барқарорлик назариясини яратдилар.

Бу назария (унинг муаллифлари фамилияларидан олинган биринчи ҳарфлардан тўпланиб) ДЛФО назарияси деган ном билан юритилади. Бу назарияда Лондон-Вандер-Ваальснинг ўзаро тортилиш кучлари билан электростатик итарилиш кучларининг (икки қаватнинг ўзаро таъсири ҳақида) биргаликда таъсир этишини қараб чиқилди.

Б. В. Дерягин тасаввурларига кўра, бир-биридан суюқ қават билан ажралиб турган икки заррача орасида «ёрувчи босим» вужудга келиб, у тортилиш ва итарилиш кучлари орасидаги ўзаро нисбатга кўра, заррачаларнинг ўзаро бирлашишига қаршилиқ кўрсатади (мусбат босим) ёки аксинча уларнинг ўзаро бирлашиб коагуляцияни вужудга келтиришига ёрдам беради (манфий босим). Ёрувчи босимнинг мавжудлиги тажрибада тасдиқланди. Қоллоид заррачаларнинг диффуз қаватлари бир-бири билан қопланганида вужудга келадиган электростатик итарилиш кучи термодинамик потенциал E_0 га тўғри мутаносиб эканлигини айтиб ўтамиз. Бу куч заррачалараро масофа ортганида тезда камайиб кетади.

Қоллоид заррачаларнинг сиртлари билан суюқлик орасида кучли ўзаро таъсир бўлмаган ҳолларда ёрувчи босимни (P ни) топиш учун тортилиш кучларининг ёрувчи босими P га диффуз қаватларнинг ўзаро қопланишида вужудга келадиган итарилиш кучларининг ёрувчи босимлари P_m қўшилади: $P = P_s + P_m$.

P_m манфий (минус) ишора, P_s эса мусбат ишора билан кўрсатилади. Турли ишорадаги (яъни бири +, иккинчиси — бўлган) сиртлар бир-бирига таъсир этганида умумий ёрувчи босим ҳар доим „минус“ ишорага эга бўлади; бинобарин, бу ҳолда фақат заррачалараро тортишув устун туради.

Бир-биридан жуда кичик масофада турувчи зарядланган иккита пластинканинг ўзаро таъсир энергияси u нинг сирт бирлигига нисбатан миқдорини ҳисоблаш учун қуйидаги тенгламадан топилади:

$$u = u_s - u_m = \frac{64c_0RT}{x} v^2 e^{-x \cdot x_0} - \frac{A}{12\pi x_0^2}. \quad (12.1)$$

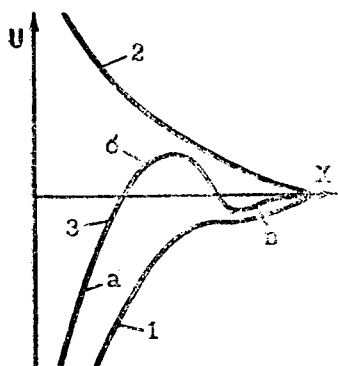
Бу ерда u_s — электростатик ўзаро таъсир энергияси, u_m — ўзаро тортилиш энергияси (Лондон кучлари ҳисобида), x — қўш электр қаватнинг кўринма (эффектив) қалинлигига тескари катталиқ, C_0 — қарши ионларнинг эритмадаги концентрацияси, x_0 — пластинкалар

оралиғининг ўрта қисмидан бошлаб ҳисобланган координата, A — константа, γ — қуйидагича ҳисобланадиган катталиқ:

$$\nu = \frac{\exp(ZF E_0 / 2RT) - 1}{\exp(ZF E_0 / 2RT) + 1}, \quad (12.2)$$

бу ерда Z — қарши ионлар заряди, E_0 — термодинамик потенциал катталиғи. Назариядан келиб чиқадиган хулосалар 54-расмдан фойдаланиб таърифланиши мумкин. Бу расмда эгри чизиқ x — пластинкалар орасидаги масофа ортганида тортишув энергияси u_m нинг ўзгаришини кўрсатади. Бу расмдан кўришиб турибдики, заррачалар орасидаги масофа кичик бўлганида тортишув кучлари устун туради (3-эгри чизиқнинг a нуқтаси). Нисбатан катта масофада ҳам тортилиш кучлари устун туради (3-эгри чизиқнинг b нуқтаси). 100 нм га яқин ўртача масофаларда (3-эгри чизиқнинг b нуқтаси) диффуз қават қалин бўлганида (суюлтирилган электролит эритмаларда) ва термодинамик потенциал E_0 катта қийматга эга бўлганида, итарилиш кучлари устун туриши мумкин.

Назарий ҳисоблаш кўрсатишига қараганда, агар потенциал ғов (3-эгри чизиқнинг b қисми) кичик қийматга эга бўлса, эгри чизиқ 3-нинг заррачадан узоқдаги минимумида (b қисмида), заррачалар тортилиш кучлар таъсирида (3-эгри чизиқнинг a нуқтасига) яқинлашиб, коагуляцияга учраши мумкин. Бундай ҳолатдаги системалар беқарор бўлиб, содир бўлган коагуляция қайтмас характерга эга бўлади. Агар потенциал ғов баланд бўлиб, заррачадан узоқдаги потенциал ғов минимуми чуқур бўлмаса, заррачалар ғовни енгиб ўтолмайди; бундай ҳолда коагуляция содир бўлмайди. Агар узоқдаги минимум чуқур бўлса, заррачалар потенциал чуқурдан чиқиб кетолмайди (бундай чуқурнинг заррачадан узоқлиги 10^3 нм га яқин бўлади). Бундай ҳолат коллоид заррачанинг мувозанат ҳолати



54-расм. Тортишув ва итариш энергиясининг қаттиқ юзагача ўзгариши.

ҳисобланади. Бу ҳолатда заррачалар бир-биридан узоқлашиб ҳам кетмайди, яқинлашиб ҳам қолмайди; жуфт-жуфт бўлиб бир жойдан иккинчи жойга кўчиб юради. Бундай жуфтларга баъзан учинчи заррача келиб қўшилиши мумкин. Бунда бирмунча мураккаб манзара юз беради. Бу ҳолатда ҳар бир заррача ўзининг мустақиллигини сақлайди, система эса коагуляцияга учрамай ўзининг дисперс даражасида қолади. Икки пластинканинг ўзаро таъсири учун таклиф қилинган назарияни таҳлил этиш натижасида маълум бўлдики, бу назария сферик шаклдаги коллоид дисперс системалар учун ҳам қўлланила олади. ДЛФО назария олдидан айтган ҳодисалар (масалан, заррачадан узоқ масофада 3-эгри чизиқнинг *v* нуқтасида) кичкина энергетик минимуми мавжуд бўлиши керак, дейилган хулоса тажрибада тасдиқланди.

3-§. ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ КОАГУЛЯЦИЯГА ТАЪСИРИ

Коллоидларнинг коагуляцияси бир қатор факторлар таъсирида содир бўлади; бу фактор электрокинетик потенциални (φ ни) камайтириб, заррачаларнинг бири-бири билан қўшилиб кетишига ёрдам беради. Коллоидларнинг барқарорлигини пасайтирувчи факторлар жумласига — электролит эритмаларини киритиш, температурани ошириш, қарама-қарши зарядланган коллоидлар киритиш, чуқур диализ ўтказиш каби жараёнлар киради. Бу факторлардан энг таъсирчани ва энг яхши ўрганилгани — коллоид эритмага электролит қўшишдан иборат. Кўп ўтказилган текширишлар кўрсатишига қараганда, амалда барча электролитлар ҳам коагуляциянинг содир бўлишига ёрдам беради. Бу хулоса Т. Грэм, И. Г. Баршов каби коллоид кимёнинг қад кўтаришида хизмат кўрсатган изланувчилар томонидан ҳам айтилганди.

Кейинчалик, фақат коллоид заррача зарядига қарши зарядли ионларгина коагуляцион таъсир кўрсатиши аниқланди. Коагуляция бошланиши учун коллоид эритмага киритилган электролит концентрацияси коагуляция чегараси деб аталган маълум критик концентрациядан юқори бўлиши керак. Тажрибалар кўрсатишича, коагуляция чегараси ҳар қайси коллоид эритма учун етарли даражада аниқ топилиши мумкин. Лекин шуни эсда тутиш керакки, коллоид эритманинг барқарор ҳолатдан беқарор ҳолатга ўтиши электролитнинг кички-

пагина концентрациялари оралигида амалга ошади. Тажрибада коагуляция чегараси коллоид эритмага электролит қўшилганида золнинг лойқаланишига (баъзан ранг ўзгаришига) қараб аниқланади, рангнинг ўзгариши эса — коллоид заррачаларнинг катта-кичиклигига боғлиқ.

Коагуляция жараёнини яширин коагуляция ва очиқ коагуляция деб икки даврга бўлинади. Дастлаб заррачалар йириклаша бошлайди, лекин бу жараённи асбобсиз кўз билан кўриб бўлмайди (бу вақтда яширин коагуляция содир бўлади). Сўнгра коллоид заррачаларнинг ўлчамлари кўриниш чегарага эришади; бундан кейин яширин коагуляция очиқ коагуляцияга айланади. Электролитнинг коагуляциялаш кучи коллоид заррача зарядига қарама-қарши ишорали ионлар заряди катталигига боғлиқ бўлади. Уларнинг заряди қанчалик катта бўлса, улар иштирокида шунчалик кичик концентрацияда коагуляция бошланади. Ионларнинг коагуляцияга таъсирлари орасида катта тафовутлар кузатилади. Бир валентли ионларнинг коагуллаш чегараси (золнинг табиатига, дисперслик даражасига ва концентрациясига қараб) $25\text{—}100 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$ ни, икки зарядли ионлар учун $0,5\text{—}2,0$ ммоль/л, уч зарядли ионлар учун $0,01\text{—}0,1$ м моль/л ни ташкил этади. Бу қонунят Шульце-Гарди қондаси номи билан юритилади. Коагуляция чегараси коагуляцияни юзага чиқарган ионларнинг табиатига боғлиқ эмас, ионлар коллоид заррача сиртида алоҳида равишда адсорбланган ҳоллардагина коагуляция чегараси ион табиатига боғлиқ бўлади. Агар коагуляция учун коллоид эритмага қўшилган ионнинг заряди коллоид заррачаси заряди билан бир хил бўлса, коагуляция содир бўлмайди. Яна шуни айтиб ўтамизки, анионларнинг коагуляцияловчи таъсир катионларникига қараганда ортиқ бўлади.

Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау коагуляция чегараси қийматини ҳисоблаб топиш учун қуйидаги формулани чиқарадилар:

$$\beta = C \cdot \frac{D^3(RT)^5}{A^2 \cdot e^6 Z^6} \quad (14.1)$$

Бу ерда C ва A — константалар, e — электрон заряди, Z — коагуляция қилувчи (қарши) ион заряди, D — диэлектрик коэффициенти, K — Больцман константаси. Бу формула асосида бажарилган ҳисоблашлар кўрса-

тишига қараганда икки зарядли ион коагуляция чегарасининг бир зарядли ион чегарасига нисбати 0,016 га, уч зарядли ионларнинг ана шундай нисбати 0,0013 га тенг. Ҳисоблаб топилган қийматлар кўпинча тажрибада топилган қийматларга мувофиқ келади, баъзан кўп ҳолларда анча четга чиқишлар ҳам учрайди.

Электролитлар таъсирида содир бўладиган коагуляцияда ҳал қилувчи ролни диффуз қават қалинлигининг кичиклашуви ўйнайди. Коллоид эритмада электролит концентрацияси қанчалик катта бўлса, адсорбцион қаватда қарши ионлар шунчалик кўп йиғилиб қолади; диффуз қават шунчалик кўп кичиклашади. Шунга мувофиқ электрокинетик потенциал ҳам шунчалик кўп кичиклашади. Катта зарядга эга бўлган ионлар коллоид заррача ядросига кучли равишда тортилади ва кичик зарядга эга бўлган қарши ионларни адсорбцион қаватдан сиқиб чиқаради. Ионларнинг ана шундай алмашиши бу қаватда (яъни Гельмгольц қаватида) потенциални кўпроқ камайтиради ва диффуз қават қалинлигини кескин равишда қисқартиради. Ҳисоблашлар шунини кўрсатадики, диффуз қават қалинлигининг камайиши билан бир вақтда заррачадан узоқдаги минимумнинг чуқурлиги ортади; бу эса заррачадан узоқда содир бўладиган коагуляциянинг кучайиш эҳтимоллигини орттиради. Юқорида баён этилган коагуляция — концентратив коагуляция деб аталади.

Концентратив коагуляциядан ташқари яна электролитлар таъсирида нейтрализацион коагуляция ҳам содир бўлади. Унинг моҳияти шундаки, электролит қўшилганда коллоид заррача (ядро)нинг электр заряди камаяди. Бунда заррача ядроси сиртидаги ион билан қарши ион кимёвий реакцияга киришиб кам диссоциланадиган бирикма ҳосил қилиши мумкин. Бу ҳолда ҳам қарши ионнинг бир, икки ва уч валентли бўлиши аҳамиятга эга. Қарши ион заряди қанчалик катта бўлса, у шунчалик юқори даражада коллоид ядро зарядини камайтиради.

Нейтрализацион коагуляцияда махсус (шахсий) адсорбция муҳим роль ўйнайди. Агар қарши ионлар ядро сиртига адсорбланса, бу жараёнда ядро заряди, бинобарин унинг термодинамик потенциалы E_0 камаяди. Оқибатда коллоидларнинг ҳимояланган хусусияти пасайиб, коллоид заррачаларнинг бир-бири билан қўшилишига қаршилиқ кўрсатувчи потенциал гов йўқолади.

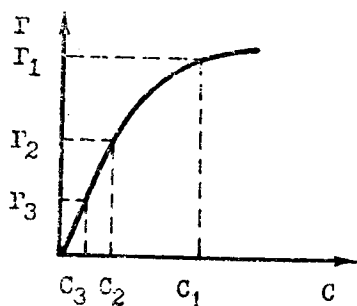
Бу ҳолда ҳам, худди концентрацион коагуляциядаги каби кўп валентли ионларнинг таъсири бир валентли ионлар таъсирига қараганда анча кучли бўлади. Масалан, агар коллоид заррача манфий зарядга эга бўлса ва эритмага киритилган катионларнинг адсорбцион хусусиятлари ион заряди қандай бўлишидан қатъи назар бир хил бўлса, нейтрализацион коагуляцияда бир хил самара ҳосил бўлиши учун бир валентли катионларнинг сиртдаги моляр концентрацияси икки валентли катионларникидан икки марта, уч валентлиларникидан уч марта катта бўлиши керак. Бир валентли ионларнинг сиртдаги концентрацияси икки ва уч мартаба катта бўлишлиги учун бу ионларнинг эритмадаги концентрациялари, икки ва уч валентли ионлар концентрацияларидан анча юқори қийматга эга бўлиши керак (55-расм).

Агар сиртга эритмадан ядро заряди билан бир хил ишорали ионлар адсорбланса, у ҳолда, ядронинг заряди ортади ва қарши ионларнинг коагуляция қилиш таъсири пасаяди; оқибатда коллоиднинг коагуляция чегараси катталашади.

Электролитлар аралашмаси қўшилганида, коагуляцияни юзага чиқарувчи ион табиатига қараб, уч ҳол бўлиши мумкин:

1) агар электролитлар ўз хоссалари жиҳатидан бирига яқин бўлса, бир электролитнинг коагуляциялаш хусусияти иккинчисиникига қўшилади. Бу ҳодиса электролит таъсирининг аддитивлиги деб аталади;

2) агар коагуляцияни вужудга келтираётган катта валентли қарши ионларга кичик валентли бошқа ион қўшилса, биринчи ионнинг коагуляцияловчи таъсири камайиб кетади. Бу ҳодиса ионлар «антогонизми» деб аталади; унинг нимадан келиб чиқишнни ҳамма вақт ҳам тушунтириб бўлавермайди. Баъзан ионлар орасидаги ўзаро кимёвий таъсир сабабли қарши ионларнинг коагуляциялаш



55-расм. Танлаб адсорбциялашда ядро зарядининг камайишига қараб бир, икки ва уч қарши ионларнинг таъсири.

таъсири камайиб кетади, чунки бу реакциялар оқибатида коагуляцияловчи таъсирга эга бўлмаган комплекс бирикмалар ҳосил бўлиши мумкин;

3) Бир электролитга иккинчи электролит қўшилганида биринчи электролитнинг коагуляциялаш таъсири аддитивликка қараганда анча кўп кучаяди. Бу ҳодиса ионлар сезибиляцияси ёки синергизм деб аталади; бу ҳодиса антагонизмга қараганда ҳам кам учрайди.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, кўпчилик ҳолларда дзета-потенциал билан коагуляция орасида уйғунлик мавжуд. Дзета-потенциал қиймати билан коллоид системаларнинг барқарорлиги орасида мувофиқлик учрайди. Бироқ, дзета-потенциал қиймати ҳамма вақт ҳам коллоид эритманинг барқарорлигини аниқ ифодалайвермайди. Баъзан коагуляцияда дзета-потенциал кичик қийматга ўзгарганда ҳам коагуляция содир бўлаверди; баъзан дзета-потенциал катталашганида ҳам коагуляция рўй беради; баъзан $\zeta = 0$ га тенг бўлганида ҳам коагуляция содир бўлмайди.

Коллоид заррачанинг ядроси сиртига адсорбланган ионлар гидратланади; бу жараёнда сув молекулалари зарядли сирт қаршисида терилиб қолади, лекин бу ҳолат электролитнинг коагуляцияни вужудга келтирадиган, қарши ионлар таъсиридан тезда ўзгариб кетади.

Агар коллоид заррача сирти гидрофиллик хоссага эга бўлса, ҳатто дзета-потенциални критик қийматидан паст ҳолатга қадар камайтирилганида ҳам коагуляция содир бўлмайди. Масалан, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ёки H_2SiO_3 золи гидрофиль золлар бўлганлиги учун ядро билан молекуляр тортишиш кучлар орқали бирикканлиги туфайли ҳатто дзета-потенциал нолга яқинлашганида ҳам коагуляцияга учрамайди. Гидратланган қаватлар молекуляр тортишув кучлар орқали ядро билан ўзаро тортишиб коллоид заррачаларнинг бир-бири билан бирлашиб кетишига йўл қўймайди. Сольват (гидрат) қават қаршилигини енгиш учун заррачалар маълум иш бажаришлари керак. Бу қаршилиқ 10^{-7} см масофагача сақланади, ундан кейин масофа камайгач, ўзаро тортишув кучлар сольват қаватни енгиб, заррачалар бир-бирга ёпишиб кетади.

4-§. ТЕМПЕРАТУРА ВА ЧУҚУР ДИАЛИЗНИНГ КОАГУЛЯЦИЯГА ТАЪСИРИ.

КОЛЛОИДЛАРНИНГ КОЛЛОИДЛАР ТАЪСИРИДА КОАГУЛЯЦИЯСИ

Температуранинг кўтарилиши коллоид эритмаларнинг барқарорлигига таъсир кўрсатади. Бу таъсир бир тарафлама эмас. Бир томондан, температуранинг кўтарилиши ионларнинг коллоид ядро сиртидан қисман адсорбланишига сабаб бўлади; бунда ядронинг заряди камаяди. Бунинг натижасида системанинг умумий потенциали камаяди; бинобарин, дзета-потенциал ҳам камаяди. Иккинчи томондан температура кўтарилганида эритмада ионларнинг тартибсиз ҳаракат интенсивлиги ошади. Ионлар коллоид заррача сиртига яқин суюқликда жойлана боради. Бунинг натижасида адсорбцион қаватда ионлар камроқ миқдорда қолади, диффуз қават қалинлиги ортади; бинобарин дзета-потенциал катталашади. Яна шуни ҳам айтиб ўтамизки, температура кўтарилганида коллоид заррачаларнинг кинетик энергиялари ортади; бунинг натижасида коллоид заррачалар баланд потенциал ғовийи енгиб, тортилиш кучлар устуни турган қисмга ўтади. Шундай қилиб, температуранинг кўтарилиши бир томондан коагуляция содир бўлишига ёрдам берса, иккинчи томондан коагуляциянинг содир бўлишига қаршилик кўрсатади.

Шу сабабдан, температуранинг ортиши маълум коллоид эритманинг барқарорлигига қандай таъсир кўрсатишини олдиндан айтиш қийин. Шунга қарамасдан, тажриба кўрсатадiki, кўпчилик ҳолларда температуранинг кўтарилиши коллоидларнинг коагуляциясини вужудга чиқаради.

Коллоид эритмага қарама-қарши зарядга эга бўлган бошқа коллоид эритма киритилганида ҳам коагуляция вужудга келиши мумкин. Табиийки, коллоид заррачаларнинг қарама-қарши заряди Лондон-Вандер-Ваальс кучларга қаршилик кўрсатмайди, аксинча бу кучлар билан бир йўналишда таъсирлашиб, коагуляцияни вужудга келтиради.

Агар турли зарядга эга бўлган (яъни бири «+», иккинчиси «—») коллоид эритмалар бир-бири билан аралаштирилганида коллоид заррачалар қайта зарядланиб ўзининг дисперслик ҳолатини сақлаб қолади. Буни мисол билан тушунтирамиз. Фараз қилайлик, бирор

заррачалари манфий зарядли $(AgI)_m$ нинг коллоид эритмаси мусбат зарядли кумуш йодид коллоид эритмасига қўшилган бўлсин. Кумуш йодид $(AgI)_m$ нинг мусбат зарядли бўлишининг сабаби — унга Ag^+ ионлар адсорбланганлигидир. Худди ўшандай $(AgI)_m$ манфий зарядли бўлишининг сабаби — унга йод ионлар адсорбланган бўлишидандир, чунки иккинчи коллоид эритмада йод ионлар ортиқча миқдорда мавжуддир. Агар олинган эритмаларда Ag^+ ионлар миқдори I^- ионлар миқдорига тахминан тенг бўлса, бу эритмалар бир-бири билан аралаштирилганида эритмада Ag^+ ионлар ҳам, I^- ионлар ҳам қолмайди. Натижада бу ҳолда ядролар сиртидаги Ag^+ ва I^- ионлар десорбцияга учрайди, заррачаларнинг зарядлари кескин равишда камаяди, оқибатда коагуляция содир бўлади. Табиийки (десорбция жараёнидан қатъи назар) қарама-қарши зарядга эга бўлган заррачаларнинг ўзаро учрашувлари натижасида ҳам коагуляция келиб чиқади.

Агар масалан, (Ag^+) нинг икки хил концентрациядаги коллоид эритмаларидан (улар аралаштирилганида) кумуш ионлар Ag^+ ортиб қоладиган миқдорларда олинган бўлса, улар аралаштирилганида ҳосил бўлган коллоид эритмада заррачалар сиртидаги мусбат ишорадеярли ўзгармай қолади. Манфий ишорали заррачаларнинг заряди икки сабабга кўра камаяди; булардан бири — адсорбцион мувозанат бузиллий натижасида келиб чиққан десорбция бўлса, иккинчиси — сиртида Ag^+ ионлар бўлган заррачаларнинг эритмадаги I^- ионлар билан реакцияга киришувидир. Натижада заррачаларнинг манфий заряди нолга қадар камаяди. Сўнгра зарядсиз заррача сиртларига эритмадаги мўл кумуш (Ag^+) ионлари дасорблана бошлайди. Оқибатда барча коллоид заррачалар мусбат зарядга эга бўлиб қолади; бошқача айтганда, коллоид заррачаларда қайта зарядланиш содир бўлади; система барқарор ҳолат касб этади. Коллоид заррачаларнинг қайта зарядланиши маълум вақт талаб қилади. Шу сабабдан коллоидларда қайта зарядланиш тезлиги коллоидларнинг коагуляция тезлигидан катта бўлган тақдирдагина амалга ошади.

Коллоид эритмада иштирок этувчи электролитлар дзета-потенциални камайтириб, мувофиқ равишда коллоид эритманинг барқарорлигини пасайтиради. Айнан ана шу сабабдан коллоид эритма барқарорлигини оши-

риш мақсадида эритмадаги электролитлар миқдорини камайтириш учун диализ жараёни қўлланилади. Лекин чуқур диализ салбий натижага олиб келиши мумкин, чунки бу жараён пайтида коагуляция содир бўлади. Таркибида мул миқдор кумуш Ag^+ ионлар ва қўшимча натрий нитрат эритмаси бўлган $(AgI)_m$ нинг мусбат зарядли коллоид эритмасини кўздан кечирайлик. Мақсадимиз эритмадаги натрий нитратдан қутилиш бўлсин. Бунинг учун диализдан фойдаланайлик. Маълумки, диализ вақтида эритмадаги барча ионлар концентрацияси камая боради; шу вақтда Na^+ , NO_3^- ва Ag^+ ионлар миқдори камаяди. Лекин адсорбцион мувозанатни сақлаб қолиш учун (яъни $(AgI)_m$ таркибли коллоид заррачаларнинг зарядлари барқарор ҳолатда сақланиши учун) Ag^+ ионлар эритмада бўлиши керак. Эритмада натрий нитрат (Na^+ ва NO_3^- ионлар)нинг миқдорий камайиши дастлабки пайтларда Ag^+ ионнинг коллоид заррача сиртида адсорбланишига кам таъсир кўрсатади; ядронинг заряди ва системанинг термодинамик потенциали деярли ўзгармайди; эритмадаги NO_3^- ионлар миқдори камайган сари дзета-потенциал катталаниб, коллоид эритманинг барқарорлиги ортади.

5- §. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАР БАРҚАРОРЛИГИНИНГ ЮМБ ЕРДАМИДА ҲИМОЯ ҚИЛИНИШИ

Коллоид эритмага ЮМБ қўшилганда коллоид эритма коагуляциядан ҳимоя қилиниб, унинг барқарорлиги ортади. Коллоид заррача сиртига ЮМБ ютилиши (адсорбланиши) натижасида золнинг лиофоб заррачаси лиофиль бўлиб қолади. ЮМБ ларнинг коллоидларни ҳимоя қилиши айнан ана шу жараёнга асосланган.

ЮМБ лар таъсирида коллоидлар ҳимоя қилинишининг миқдорий жиҳатдан ифодалаш кераклигини дастлаб Р. Зигмонди таклиф қилди. Бунга кўра, ЮМБнинг ҳимоявий таъсирини миқдорий жиҳатдан характерлаш учун олтиннинг 0,006 % ли золига (қизил ранг зангори тусга ўтгунча) $NaCl$ нинг 10% ли эритмасидан 1 мл қўшилганида бу коллоид эритмани коагуляциядан сақлайдиган қуруқ ҳолатдаги ЮМБ нинг ҳисобидаги энг кичик миқдори қабул қилинган. Бу сон олтин сон номи билан юритилади. У ҳимоя таъсирига тескари қийматни кўрсатади. ЮМБнинг табиатига қараб олтин сон 0,005 мл дан 25 мл гача бўлган кенг чегарада ўзгаради.

Масалан, декстрин (елим) учун олтин сон 20 мг га тенг, декстриннинг ҳимоялаш хусусияти жуда кичик. Желатина ва натрий казеннат учун олтин сон 0,01 мг га тенг (булар коллоид эритманн яхши ҳимоя қилади).

ЮМБ ни адсорбланган диофоб коллоид ядроси қайтувчан хоссага эга бўлиб қолади. Бу ҳодиса хусусан фармацевтик саноатда кенг қўлланилади. Масалан, кумуш, олтин ва симобнинг коллоид эритмаларига желатина қўшилганида бу коллоид эритмалар термодинамик жиҳатдан барқарор қайтар коллоидларга айланиб қолади. Шунинг натижасида, бу коллоид эритмалардан сув буғлантириб юборилгандан кейин ҳосил бўлган қуруқ моддага сув қўшилса, у дисперсланиб коллоид эритмага ўтади.

ЮМБ эритмалари таъсирида коллоид эритмаларнинг барқарорланишига сабаб шундаки, ЮМБнинг эластик макромолекулалари коллоид эритма билан қисман бирикади; бу системалар бир-бирдан (итарилиши) қочиши натижасида коллоид заррачалар ўзаро бирика олмайди, шу сабабли улар коагуляциядан ҳимоя қилинади.

6-§. КОАГУЛЯЦИЯ ТЕЗЛИГИ

Коллоид заррачаларнинг дзета-потенциали маълум критик қийматга қадар пасайса, коагуляция бошланади. Бироқ, биз дзета-потенциалнинг заррачалараро ўртача қийматинингина ўлчай оламиз. Шу сабабдан дзета-потенциалнинг бирор ўртача қийматида коагуляция бошланса-да, маълум миқдордаги заррачаларнинг дзета-потенциаллари коагуляцияга қаршилиқ қиладиган даражада юқори қийматга эга бўлиши мумкин. Дзета-потенциал қанчалик кичик қийматга эга бўлса, бу системада коагуляцияга қарши турадиган коллоид заррачалар сони шунчалик кам бўлади; ундай коллоид эритмада ўзаро тўқнашиб коагуляцияга йўлиқадиган заррачалар сони кўп бўлади.

Агар коллоид эритмага электролит қўшилса, унинг қиймати маълум концентрацияга етганида (коагуляция чегарасида) коллоид заррачаларнинг коагуляцияси бошланади. Айни коллоид эритмага қанчалик кўп электролит қўшилган бўлса, коагуляция тезлиги шунчалик юқори бўлади. Қўшилган электролит концентрацияси маълум катталиқка эга бўлганида дзета-потенциал пасайиб нолга тенглашади. Бу концентрацияда барча тўқ-

нашувлар коагуляцияга олиб келади; коагуляция тезлиги максимумга етади. Электролит концентрациясининг яна ортинчи коагуляцияга таъсир кўрсатмайди. Дзета-потенциали нолдан катта бўлган коллоид эритмаларда содир бўладиган коагуляцияни шартли равишда *сув коагуляция* деб аталади. Агар дзета-потенциал $\zeta=0$ бўлса, бундай коагуляцияни тез коагуляция дейлади. Смолуховский тез ($\xi=0$ бўлгандаги) коагуляция назариясини ривожлантирди. Тўқнашиш вақтида бирламчи (ягона ибтидоий) заррачалар йириклашади, каттароқ ўлчамдаги — иккиламчи заррачалар ҳосил бўлади. Заррачаларнинг умумий сони камаяди. М. Смолуховский фикрига кўра, τ вақт ўтганидан кейин умумий заррачалар сони Σn қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$\Sigma n = \frac{n_0}{1 + 4\pi r D n_0 \tau}, \quad (14.2)$$

бу ерда n_0 — бирламчи заррачалар сони, D — диффузия коэффициенти, r — иккита заррача ўртасида йириклашиш юзага чиқиши учун биринчи заррача билан иккинчи заррача орасидаги масофа, уни сфера радиуси деб аталади. (14.2) формула сфера шаклидаги монодисперс системалар учун ўз кучига эга.

Агар диффузия коэффициенти D нинг сфера радиуси r га кўпайтмасы D_r ни доимий катталиқ $D_r = \text{const}$ деб қабул қилсак ва 4π ни ($\sigma = 4\pi D_r$) ни ҳам ўзгармас катталиқ эканлигига эътибор берсак, (14.2) формула қуйидагича ёзилади:

$$n = \frac{n_0}{1 + \sigma n_0 r \tau}, \quad (14.3)$$

М. Смолуховский D ни тажрибада ўлчаш қийинлигини ва r ни бутунлай ўлчаб бўлмаслигини эътиборга олиб, дастлабки (бирламчи) заррачаларнинг сони 2 марта камайдиган вақт $\tau_{1/2}$ тушунчасини киритди. У ҳолда (14.3) формула қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{1 + \sigma n_0 r \tau_{1/2}} \quad (14.4)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{\sigma - n_0} \quad (14.5)$$

(14.5) формула ёрдами билан тажрибада σ ни аниқлаш қийин эмас (бунинг учун заррачалар сони ўлчанади). σ катталиги эса коагуляция тезлигига тенгдир;

агар диффузия коэффициентини D маълум бўлса, η ни ҳам ҳисоблаб топиш мумкин.

М. Смолуховский суст коагуляцияни ҳисоблаш учун қуйидагича фараз қилди: тез ва суст коагуляция орасидаги айирма шундаки, биринчи ҳолда ҳамма заррачалар орасидаги тўқнашувларнинг барчаси коагуляцияга олиб келади; иккинчи ҳолда фақат уларнинг бир қисми β гина коагуляцияга олиб келади. Бунда (14.2) тенглама қуйидаги шаклни олади:

$$\sum n = \frac{n_0}{1 + 4\pi\beta r D n_0}. \quad (14.6)$$

Люфоб коллоидларнинг суст коагуляцияси ҳақидаги назария Н. А. Фуксининг илмий ишларида ривож топди. Н. А. Фукс β ни (яъни суст коагуляциянинг тезлиги тез коагуляция тезлигидан неча марта кичиклигини кўрсатувчи коэффициентни) ҳисоблай олди. Коллоид заррачаларда коагуляциядан кейин қолган зарядлар миқдори энергетик ғов ҳосил қилади ва бу ғов дзета-потенциал қанчалик катта бўлса, шунчалик баланд бўлади.

XIV б о б. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ РЕОЛОГИК ХОССАЛАРИ

1-§. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ РЕОЛОГИЯСИ ҲАҚИДА УМУМИЙ ТУШУНЧАЛАР

Ҳар қандай конденсатланган (қаттиқ ёки суюқ дисперсион муҳитга эга бўлган) система ташқи томондан берилган юкка қарши ўз таъсирига эга, бошқача айтганда, унинг механик хоссалари — эластиклик, пластиклик, оқиш хусусияти билан характерланади. Системанинг механик хоссалари унинг ички тузилишига боғлиқ; шунинг учун уларни структур-механик ёки реологик хоссалар деб аталади. Реология механиканинг ҳар қандай материал системадаги деформация ва оқиш жараёнларини ўрганувчи қисмидир.

Коллоид ва дисперс системаларнинг ички тузилиши, бинобарин, механик хоссалари дисперс фаза заррачалари билан дисперсион муҳит молекулалари орасидаги ва уларнинг ўзаро таъсирлари асосида келиб чиқади. Материалларнинг ички структураси ва тузилиши коллоид кимёнинг физик-кимёвий механика деб аталадиган

қисмида ўрғанилади. Дисперс системаларнинг физик-кимёвий механикаси — уларнинг реологик хоссаларини ички тузилишига қандай боғлиқ эканлигини ва янги материаллар ҳосил қилиш мақсадида уларни бошқариш масалаларини ўрғанади. Қоллоид кимёдаги бу қисмнинг амалий аҳамияти назария жиҳатидан олганда ҳам муҳимдир. Цемент қоришмалари, полимерларнинг эритмалари, гилсалари, суспензиялар, лаклар, бўёқ, пасталар, қоғоз, массалари, тупроқ, биологик системалар алоҳида структурага эга, шунга кўра маълум структур-механик хоссалар билан характерланади.

Реологияда моддаларни суюқ ва қаттиқ ҳолатдаги моддалар деб агрегат ҳолатларга ажратиш — уларга ташқи куч берилганда улар қандай таъсирот олишига, бошқача айтганда, ташқи куч таъсирида уларнинг деформацияланишига асосланади. Суюқликлар ташқи куч таъсирида оқади ёки қовушоқ ҳолатда оқиб тушади. Қовушоқ оқиш вақтида деформация содир бўлиши учун озгина ташқи куч талаб қилинади. Бу деформация қайтмас деформация ҳисобланади (чунки ташқаридан берилган юк олиб ташланганида, система ўзининг эски ҳолатига қайтмайди, деформация йўқолиб кетмайди), бу деформация юк қанча вақт таъсир этганига боғлиқ бўлади. Кичик юк таъсир этганида деформацияланувчи жисмлар — қ о в у ш о қ м о д д а л а р д е б аталади.

Қаттиқ жисмларда қайтар деформация учрайди. Барча деформациялар икки асосий турга бўлинади: бири — чўзилиш (қисқариш), яъни жисм сиртига перпендикуляр (тик) таъсир этган кучланиш натижаси; иккинчиси — ташқи кучланиш бурчак бўйлаб таъсир этишининг натижаси; унинг ўзи икки кўринишда бўлади; бирида жисмнинг ҳажми ўзгармайди, иккинчисида ҳажми ўзгаради.

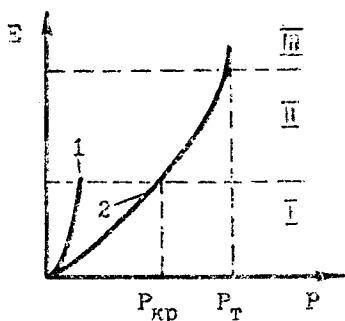
Гук қонунига мувофиқ, нисбий деформация (яъни узунлик бирлигига ёки сирт бирлигига тўғри келадиган деформация) кучланишга тўғри мутаносибдир:

$$\epsilon = P E \text{ ва } Q = P G.$$

Бу ерда ϵ — чўзилиш деформацияси, Q — силжиш деформацияси; G — эластиклик модули, E — силжиш модули деб аталади.

Табиатда идеал эластик жисм учрамайди. Ҳар қайси жисм ўзига тегишли чегара кучланишдан тортиб то кичик кучланишларгача Гук қонунига бўйсунмайди, уни критик кучланиш дейилади ва $P_{крт}$ билан ишораланади.

Жисмга $P_{кр}$ дан ортиқ кучланиш берилганида мутаносиблик йўқолади. Агар жисм мўрт бўлса, унинг ички структураси бузилади. Бошқа жисмларда ички кучлар ташқи кучланиш таъсирида бўшашади, боғланишлар қайта жойланади ва бу деформация қайтмас деформациялар жумласига киради; бошқача айтганда, ташқи кучланиш четлатилганида, жисмда доимий қолдиқ деформация сақланиб қолади. Юк олинганида қайси жисмда қолдиқ деформация кузатилса, ундай жисмни иластик жисм деб аталади. Пластик жисмлар чегарадан ортиқ кучланиш таъсирида оқиб тушиш хоссасига эга. Бу кучланиш P_T билан ишораланади ва оқувчанлик чегараси деб аталади (56-расм).



56-расм. Кучланиш ва деформация орасидаги боғланиш

Бир жисмнинг ўзи температура, босим ва ташқаридан қўйилган кучланишга қараб ҳам эластик, ҳам пластик бўлиши мумкин. Агар жисмда қайтар деформация устуни турса, у қаттиқ жисмга, агар қолдиқ деформация устуни турса, у суюқликка яқин ҳисобланади.

Ҳар қандай материал системанинг молекулалари ёки бошқа структур элементлари иссиқлик ҳаракати натижасида бир-бирига нисбатан ўзаро силжиш хусусиятига эга. Шу сабабдан жисмда деформация туфайли ҳосил бўладиган кучланиш ички кучлар бўшашуви оқибатида камайиши, «йўқолиб кетиши» ҳам мумкин. Бундай жараён релаксация деб аталади; жисмларнинг релаксацияга ўтиш хусусияти уларнинг муҳим структура-механик характеристикаси ҳисобланади. Унинг ўлчами релаксация даври (τ) билан ифодаланади. Релаксация даври деганда жисмдаги дастлабки кучланиш e марта камайиши учун зарурий вақтни тушунимоқ керак. Суюқликларнинг релаксация даври жуда кичик $3 \cdot 10^{-6}$ секундга тенг; суюқлик қовушоқлиги ортганида унинг релаксация даври ҳам ортади. Қаттиқ жисмлар учун релаксация даври катта қийматга эга. Идеал кристалларда релаксация чексиз суст равишда содир бўлади. Айни бир жисм $t \ll \tau$ бўлганида суюқлик хосса намоён қилади ва $t \gg \tau$ бўлганида қаттиқ жисм

хоссасига эга бўлади (бу ерда t ташқаридаги берилган кучланишнинг таъсир этиш вақти). Масалан, музга тез фурсатли кучланиш таъсир этганида муз худди мўрт модда хоссасига эга бўлади (t муз кристаллари учун 13 000 секундга тенг). Музга узоқ вақт кучланиш таъсир этганида у қовушоқ суюқлик хоссасини кўрсатади; бу шаронда у оқа бошлайди; музликларнинг ҳаракати қовушоқ суюқликларга оид қон ушшатларга бўйсунди. Шундай қилиб, кўрамизки, қаттиқ жисм билан суюқлик орасида ташқи шаронларга боғлиқ бўлган қатор бир-бирига узлуксиз ўтишлар мавжуддир.

Дисперс системаларнинг реологик хоссалари деярли катта даражада уларнинг агрегат ҳолатига ва дисперсион муҳитнинг хоссаларига боғлиқ бўлади. Лекин дисперс фаза нитрокида, дисперс фаза заррачалари билан дисперсион муҳит заррачалари орасида тутиниш кучлари таъсир этиши туфайли бу хоссалар жийлагинга ўзгариши мумкин.

Юқорида айтилган дисперсион муҳитнинг дисперс системаларга ўзаро таъсирининг интенсивлигига қараб, барча дисперс системаларни иккита асосий гуруҳга ажратиш мумкин: булардан бири эркин дисперс системалар бўлиб, иккинчиси — боғлиқ дисперс системалардир. Эркин дисперс системаларда дисперс фаза заррачалари бир-бирига боғланган эмас; улар дисперсион муҳитда мустақил ҳаракат қила олади. Ана шундай структура-сиз системалар қовушоқ суюқлик каби оқиб хусусиятига эга бўлиб, уларнинг хоссалари худди соф дисперсион муҳит (суюқлик ва газ) хоссаларига ўхшайди; булар жумласига суюлтирилган эмульсия, суспензиялар ва коллоид эритмалар кирилади. Боғлиқ дисперс системаларда дисперс фаза заррачалари узлуксиз фазовий тўрлар (структуралар) ҳосил қилади. Уларда илгариланиш ҳаракатга қобилият йўқ; улар фақат тебраниш ҳаракатини сақлаб қолади. Улар жумласига геллар, ивиқлар, концентрдланган суспензиялар, суюлтирилган эмульсиялар (пасталар), шунингдек кўпик ва кукунлар ҳам кирилади. Бундай системалар баъзи қаттиқ жисмларнинг хоссаларига эга — улар у қадар катта бўлмаган ташқи кучланишлар таъсирида ўзларининг шаклларини сақлаб қолади, пишиқ бўлади, кўпинча улар эластик ҳам бўлади. Улар ҳосил қилган тўрлардаги элементларро боғланишлар у қадар кучли бўлмагани туфайли улар осонгина қайтар тарзда емирилади (бунда улар оқиб

хусусиятига эга бўлади), баъзан улар қайтмас тарзда емирилади (яъни мўрт модда хоссасини намоён қилади). Яна бир қатор оралиқ системалар мавжуд бўлиб, улар «структурланган суюқликлар» деб аталади. Структурланган суюқликларда дисперс фаза заррачалари ўзаро кучли таъсирлашувга эга, лекин улар ягона фазовий тўр ҳосил қилишга қодир эмас, чунки уларнинг концентрацияси бунинг учун кифоя қилмайди. Бу системаларда оқишга қобиллик мавжуд. Уларнинг эластиклик модули ҳам катта эмас. Лекин уларнинг оқиш тезлиги идеал суюқликларнинг оқиш қонунига бўйсунмайди; уларнинг релаксация даври катта ва бу жиҳатдан улар қаттиқ жисмларга яқинлашади.

2- §. ДИСПЕРС ВА КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ ҚОВУШОҚЛИГИ

Суюқ ҳолатини характерловчи деформациянинг асосий кўриниши оқувчанликдир. Агар ташқи кучланиш кичик бўлиб, суюқликнинг оқим тезлиги ҳам кичик бўлса, суюқлик ўзаро аралашиб кетмайдиган параллел қаватлар билан ҳаракатланади. Бундай ҳаракат ламинар оқим деб аталади. Бунда қаватлар орасида суюқлик ҳаракатига қарама-қарши йўналган ва суюқлик молекулаларининг ўзаро таъсирлашувига боғлиқ бўлган ишқаланиш кучи рўёбга чиқади.

Идеал қовушоқ жисмлар (суюқликлар)нинг оқиши 1729 йилдан бери Ньютон қонуни кўринишида тавсифланади. Бу қонунига мувофиқ, ички ишқаланиш кучи F аини ҳаракат тезлиги v нинг нисбий градиенти $\left(\frac{dv}{dx}\right)$ га ва қаватлар сирти S га мутаносибдир:

$$F = \eta \frac{dv}{dx} S \quad (15.1)$$

Бу ерда η — мутаносиблик коэффициентини; η аини температурадаги суюқлик учун характеристик катталик ҳисобланади. Уни *ички ишқаланиш коэффициенти* ёки *қовушоқлик коэффициенти* деб аталади. Унинг ўлчамлиги $СИ$ бўйича $Н \cdot с/м^2$ ёки $Па \cdot с$ билан ифодаланади. Ж. Пуазель шарафини абадийлаш мақсадида $0,1 Па \cdot с$ ни 1 пуаз деб аталади. Сувнинг $20^\circ С$ даги қовушоқлиги тахминан $0,01$ пуазга тенг; 1 сантиметпуаз $10^{-3} \cdot Н \cdot с/м^2$ га тенг.

Суюқликнинг ламинар оқими Пуазель қонуни билан

тавсифланади. У қўйидагича таърифланади: капиллярда суюқликнинг оқиш тезлиги берилган босимга тўғри мутаносиб бўлиб, суюқликнинг қовушоқлигига тескари мутаносибдир:

$$\frac{V}{\tau} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8\eta \cdot l}, \quad (15.2)$$

бу ерда, ΔP — суюқлик оқаётган шароитдаги босим (суюқликка таъсир этувчи босим), V оқиб чиққан суюқлик ҳажми, τ — оқиш вақти, r ва l — капиллярнинг радиуси ва унинг узунлиги.

Кўпчилик қўйи молекуляр суюқликлар (ва улар аралашмалари) нинг, шунингдек жуда кўп суюлтирилган дисперс система — эритмаларнинг, золь ва суспензияларнинг қовушоқлиги Ньютон ва Пуазель қонунларига бўйсуннади. Агар суюқликнинг қовушоқлик коэффиценти η суюқликка берилган силжитувчи кучга боғлиқ бўлмай ўзгармас катталиқ бўлса, бундай суюқликларни Ньютонча суюқликлар деб аталади. Ньютонча суюқликлар Ньютон қонунига бўйсунмайди, уларнинг қовушоқлиги ташқи кучга боғлиқ бўлади. Дисперс системанинг қовушоқлиги дисперсион муҳит, яъни эритувчи қовушоқлиги η_0 дан катта бўлади; унинг қиймати дисперс фаза концентрациясига боғлиқ. Ньютон ва Пуазель қонунларига бўйсунадиган структурасиз суюқликларнинг қовушоқлиги η нинг эритувчи қовушоқлиги η_0 га ва концентрацияга боғлиқлиги Эйнштейн тенгламаси билан ифодаланади:

$$\eta = \eta_0(1 + R\psi), \quad (15.3)$$

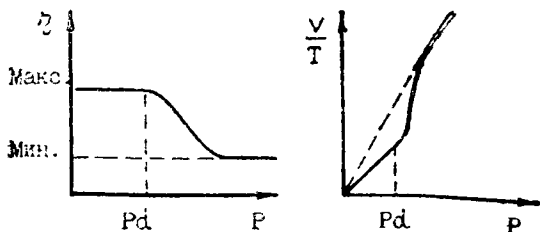
бу ерда, ψ — дисперс фазанинг ҳажмий концентрацияси $\psi = \frac{V}{V_0} K$ — эса сферик шаклдаги заррачалар учун 2,5 га тенг коэффицент; V_0 — дисперсион муҳит ҳажми, V — дисперс фаза эгри заррачаларининг ҳажми. Бинобарин, коллоид системаларнинг қовушоқлиги дисперс фаза концентрациясига мутаносибдир. Ми сол тариқасида инсон қонининг 37°C даги қовушоқлиги сувнинг қовушоқлигидан 3—4 марта катта эканлигини айтиб ўтамиз, бунчалик катта бўлишининг сабаби — қонда қон заррачаларининг мавжудлигидир.

Структурланган суюқликларнинг қовушоқлиги кўпчилик ҳолларда юқори бўлади ва концентрация озгина ортиши билан тезда кўтарилиб кетади. Бундай система-ларга Эйнштейн тенгламаси қўлланилмайди; бу суюқ-

ликлар учун η нинг P га боғлиқлиги тўғри чиқиқ билан ифодаланмайди. Аннзоднметрнк (яъни заррачалари сферадан кўп фарқ қиладиган кўрнншдагн) сууқликларнннг қовушоқликлари ҳам худди ана шу каби бўлади. Бундай заррачалар Броун ҳаракатига ва сууқликннннг айланма ҳаракатига катта қаршилнк кўрсатиб, сууқлик оқишннн нормал ҳолатдан четлатади. Бу система лар Ньютон ва Пуазель қонунларига бўйсунмайди. Структурланган эркин дисперс системаларнннг қовушоқлик коэффициенти ўзгармас қиймат эмас; унннг катталиги ташқаридан берилган кучланишга боғлиқ бўлади: η нинг P га боғлиқлигинннг аномаль эканлиги 57-расм да кўрсатилган. Структурланган дисперс системаларнннг ва аннзоднметрнк (ассимметрнк) заррачаларнннг қовушоқлиги билан ташқи кучланиш орасидаги бундай боғланишнннг сабаби балки системадаги пншқлиги кам структураларнннг ўзгаришидан ёки оқимда заррачалар вазнати нннг ўзгаришидан келиб чиқса, эҳтнмолдан ҳоли эмас. Н. А. Ребиндер ва унннг ҳамкорлари кўрсатишнча, эртманинг қовушоқлиги кичик кучланиш берилганида энг юқори қийматга ($\eta_{\text{макс}}$ га) эга бўлади; бу қиймат батамом емирилиб кетмаган структурали ҳолатга мувофиқ келади. Сууқликнннг оқиш в ақтида бу қовушоқлик η — (минимал) қийматга қадар камаяди.

Структуранинг миқдорнй характеристикаси сифатида P_d (яъни силжитувчи кучланиш чегараси) қабул қилинган. Пуазель қонунига бўйсунмаслик натижасида сууқликнннг оқиш тезлиги (яъни $\frac{V}{T}$) билан ташқаридан берилган кучланиш (P) орасидаги боғланишда ўзгариш рўй беради (57-расм).

Структурланган дисперс системаларнннг реологик хоссаларидаги ўзига хос ҳолатлар юқорида келтирилган қовушоқлик аномалиялари билан ниҳоясига етмайди.



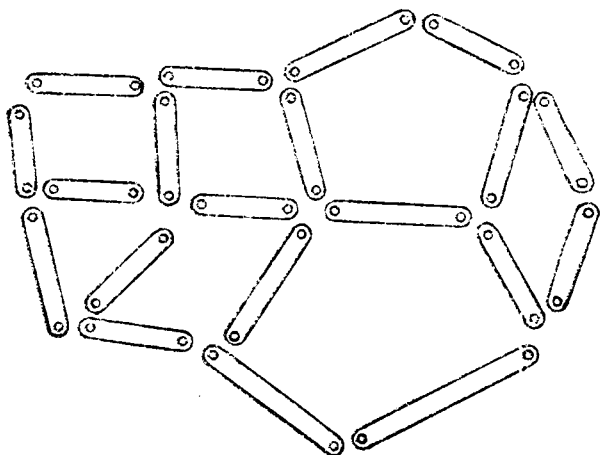
57-расм. Структурланган дисперс системаларда қовушоқликнннг аномаллиги.

Кўриниши жиҳатидан одатдаги суюқликларга ўхшаш дисперс системалар, силжиш модули ва релаксация даврининг қиймати жиҳатидан қаттиқ жисмларга яқинлашади. Масалан, 0,5% ли желатина эритмасининг релаксация даври $8 \cdot 10^2$ с га тенг; канифолнинг 55°C даги релаксация даври $\tau = 5 \cdot 10^{-1}$ с га тенг (бу температурада канифоль қаттиқ жисм бўлиб ҳали унда ташқи кўриниш сира ўзгармаган бўлса-да, унинг релаксация даври 0,5% ли желатина эритмасининг релаксация давридан анча кичик бўлади). Шундай қилиб, қуйидагича хулосани чиқариш мумкин: дисперс фаза ҳатто кичик концентрацияда бўлганида ҳам дисперс системаларни суюқликдан қаттиқ жисмга ўтиладиган ор алик ҳолатлар деб тасаввур қилиш мумкин.

3- §. ИЧКИ ТУЗИЛИШИ БОҒЛИҚ ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАР

Ички структуралар ҳосил бўлиши натижасида ўзининг оқувчанлигини йўқотган коллоид системалар геллар (бу сўз лотинча *gelate*— *музлаш* сўзидан келиб чиққан) ёки ивиқлар деб аталади; уларда содир бўладиган структура ҳосил бўлиш жараёни эса гель ҳосил бўлиш жараёни дейилади (шунингдек уни желативланиш, ивиқ ҳосил бўлиш ёки ивиш деб ҳам юритилади). Геллар — икки узлуksиз фазадан иборат гетероген системалардир. Биринчи узлуksиз фаза дисперс фаза заррачаларидан тузилган фазовий тўрдан иборат, у механик жиҳатдаги пишиқ ва системани қаттиқ жисм хоссаларига эга қилади. Иккинчи фаза — фазовий тўрни тўлатувчи суюқлик (дисперсион муҳит) дир. Ивиқ термини кўпроқ ЮМБнинг эритмалари учун қўлланилади, ЮМБларнинг ҳақиқий (гомоген) эритмаларидан ҳосил бўладиган ивиқлар гомоген системалар жумласига киради. Агар дисперсион муҳит (суюқлик) йўқотилиб, система қуритилса, бу жараён оқибатида фазовий тўр сақланиб қолади ва ксерогель (*ксеро* — лотинча қуруқ сўзидан олинган) ҳосил бўлади. Геллар жумласига хусусан желатина, елим, ўсимлик ва ҳайвон аъзоларидан тайёрланган толалар киради. Кўпчилик ғовак ва ион алмаштирувчи адсорбентлар (силикагель, актив ҳолатдаги алюминий оксид) типавий ксерогелларни ташкил қилади. Гель ва ивиқларнинг хоссалари гель ҳосил бў-

лиш жараёнида фазовий тўрға кириб қолган дисперсион муҳит миқдорига ниҳоятда боғлиқ бўлади; бу боғлиқлик ўз навбатида коллоид эритма заррачаларининг ўзаро ёки полимер макромолекулалари билан қандай боғлашишда эканлигидан келиб чиқади. Коллоид заррачалараро тортишув кучлар тахминан 100 нм узоқликда ҳам ўз таъсирини кўрсата олади (бу масофа бир неча қўш электр қават қалинлигини ташкил этади), бу потенциал минимум асимметрик заррачаларга эга бўлган золлар ва ЮМБ эритмалари учун катта аҳамиятга эга. Агар бу минимумда ўзаро тортилиш энергияси иссиқлик ҳаракат энергиясидан катта бўлса, у ҳолда заррачаларни бир-биридан узоқ масофаларда сақлаш термодинамик жиҳатдан афзалликка эга бўлади. Бундай ҳолларда ғовак геллар ҳосил бўлади; ғовак гель (қатиқ, кисель, V_2O_5 гели) таркибида дисперс фаза моддаси 1—2% дан кам бўлади. Агар потенциал минимуми саёз бўлиб, электростатик итарилиш ғови баланд бўлмаса, заррачалар бир-бирига яқинлашиб, система коагуляцияга учраши мумкин. Баъзи ($Fe(OH)_3$ силикат кислота каби) коллоид эритмаларнинг коагуляцияси натижасида ҳосил бўладиган системаларда дисперсион муҳит жуда кичик миқдорда бўлади. Уларни коагеллар деб аталади. Агар золдаги заррачалар ўзаро симметрик бўлса, пишиқроқ коагел (коагулят) ҳосил бўлади. Заррачалар кескин равишда асимметрик бўлса, коагелнинг айрим сиртларида (кўпинча четида) барқарорлик факторлари (сольват қават юққа ва дзета-потенциал кичик бўлиши сабабли) кучсиз бўлиши мумкин. Шунинг учун бундай заррачалар коагуляция жараёнида ўзларининг чет қисмлари орқали бирлашади, натижада деярли катта ҳажмга эга бўлган ва кўпроқ дисперсион муҳитни сиғдирадиган пишиқ каркас (синч) ҳосил бўлади. Бундай геллар зич бўлиб, уларда дисперс фаза концентрацияси ғовак геллардагига қараганда юқори бўлади. Шунга ўхшаш система 58-расмда кўрсатилган. Бу расмда коллоид заррачалар таёқчалар шаклида чизилган; заррача чеккасида барқарорлик фактори паст бўлади. Уларнинг бошқа қисмлари дзета-потенциал ёки сольват қобиқ билан ҳимоя қилинган. Заррачанинг асимметрик шакли гель ҳосил бўлишига ёрдам беради. Гель ҳосил бўлишида заррачаларнинг бир-бирига тегишган қисмларида кимёвий ўзаро таъсир бўлиши ҳам мумкин. Бундай жараён рўй бер-



58-расм. Структурланган дисперс системаларда геллар ҳосил бўлиши.

ганида гелларнинг хоссалари кескин равишда ўзгариб кетади.

П. А. Ребиндер таклиф қилган классификацияга мувофиқ, барча коллоид ва микрогетероген системалардаги структуралар икки гуруҳга бўлинади: биринчиси — коагуляцион (эластик, қайтар-тиксотропик) структуралар, иккинчиси — конденсацион — кристаллизацион (мўрт, қайтмас) структуралардир. Конденсацион структуралар Вандер-Ваальс кучлари таъсирида ўзаро тортилиш натижасида вужудга келади. Улар, асимметрик заррачалари кучли равишда сольватланган золлар — (V_2O_5 , $Fe(OH)_3$ золдан ва бошқалар)дан келиб чиқади. ЮМБларнинг эритмаларидан ҳам ивиқлар ҳосил бўлади. Бунда заррачалараро таъсир юпқа суюқ қаватлар орқали амалга ошади. Шундай суюқ қаватлар борлиги туфайли ЮМБ ивиқларида заррачалараро боғланиш бўш бўлади, система у қадар шишиқ бўлмайди. Лекин бундай ивиқлар пластик, баъзан эластик сифатларга эга бўлади.

Концентрация ошганида ивиқ ҳосил бўлиш тезлиги ортади, гелларнинг механик хоссалари ўзгаради (масалан, концентрация 0,5% дан 2% га қадар ошганида желатина гелнинг эластиклик модули 400 марта кўпаяди). Ҳар қайси системанинг ўзига хос минимал кон-

центрацияси бўлиши мумкин; минимал концентрациядан паст концентрацияларда ивиқ ҳосил бўла олмайди (масалан, желатинна эритмаси учун бу концентрация 0,7—0,9% га, V_2O_5 золи учун 0,005% га тенг). Температура кўтарилганида золларнинг гел ҳосил қилиш хусусияти камаяди; мавжуд геллар температура ошганида кўпинча суйилиб кетади. Гель ҳосил бўлишига золдаги қўшимча электролитларнинг концентрацияси, эритмадаги pH қиймати ҳам таъсир кўрсатади. Масалан, эритмадаги pH қиймати битта ошганида $Fe(OH)_3$ золининг ивиққа айланиш вақти 100 марта кўпаяди.

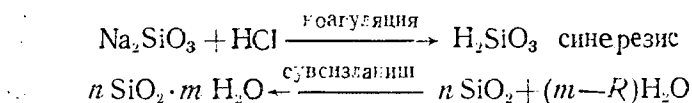
Механик таъсирот (масалан, чайқатиш, аралаштириш) гел ҳосил бўлишига қаршилик кўрсатади. Тайёр гел аралаштирилса (чайқатилса) унинг тузилиши емирилиб, қайтадан коллоид эритма ҳосил бўлади. Лекин золь маълум вақт мобайнида тинч қолдирилса, гелга айланиб кетади.

Золь \rightleftharpoons гел системасининг бир-бирига қайтар равишида айланиш жараёни тиксотропия деб аталади (бу сўз грекча «тиксо» тегмоқ, «тропос» — ўзгармоқ сўзларидан келиб чиққан). Тиксотропия ҳодисаси табиатда тез-тез учраб туради ва ундан саноатда ҳам кенг фойдаланилади. Баъзи тупроқлар механик таъсир кўрсатилганида юмшаб кетади; бу ҳодисанинг сабаби ҳам тиксотропияга келиб тақалади. Қидирув-тоғишларида (масалан, нефть қидиришида) ер бурғилашганида бурғи лой, кварц ва бошқа тоғ жинслари қаватидан ўтишида ер қуюқ массага айланиб бурғилашни қийинлаштиради. Агар тиксотроп лой (масалан, бентонит суспензияси) солинса, бу эритма тоғ жинси билан араланиб, тиксотроп система ҳосил қилади ва бурғилаш осонлашади. Ёғли бўёқларнинг сифати ҳам уларнинг тиксотропик хоссалари билан характерланади: бўёқ чайқатилганида (чўтка билан аралаштирилганида) юмшаши керак, лекин оқиб тушиб кетмаслиги лозим. Агар бўёқда тиксотроп хоссалар бўлмаганда эди, бўёқ оқиб тушар ва бўялган сирт ғадир-будур бўлиб қоларди.

Коагуляциян структурага эга бўлган системаларда синерезис ҳодисаси учрайди; бу хилдаги геллар бир қанча вақт ўтганидан кейин ўз-ўзица ҳажмини кичрайтириб, дисперсион муҳитни сиқиб чиқаради. Синерезиснинг келиб чиқиш сабаби шундаки, гел ҳосил қилувчи зарралар ўзаро учрашувни секки-аста ошира бо-

риб, ўзаро тез-тез тўқнашиб жипслашади. Коагуляцияга ёрдам кўрсатадиган барча факторлар синерезисга ҳам ёрдам кўрсатади. Пишлоқнинг пишиши, ноннинг қоғиб қолиши, қатиқнинг зардоб чиқариши, турли маҳсулотларнинг намиқиб қолиши синерезис жараёни учун мисол бўла олади. Синерезис тирик организмларда ҳам содир бўлади. Қари ҳайвонларнинг гўшти қаттиқ ва пайи кўп бўлади, чунки оқсил геллари қари ҳайвонда синерезисга учраган бўлади. Синерезис маҳсулоти («синерезис қуйқаси») одатда, дастлабки гель шаклини сақлаб қолади; фақат унинг ўлчамлари қисқаради. Эластик геллар (ивиклар) ўзига эритувчи ютиб, бўқини хосса намоеи қилади. Бинобарин, бундай системаларда синерезис ҳодисаси қайтар тарзда содир бўлади.

Конденсацион-кристаллизацион структураларда заррача ўзаро кимёвий кучлар ҳисобига бирикади. Бу системалар учун типавий мисол тарикасида силикат кислота гелини кўрсатиш мумкин. Бу модда полимерланганида кимёвий боғланишлар коагуляцияга учраган силикат кислота билан унинг сув чиқариб юборишдан ортиб қолган қолдиқлари орасида амалга ошади:



Структуралар ҳосил бўлиш жараёнининг тезлиги ва ҳосил бўлган структуранинг зичлиги ташқи факторларга: температурага, эритманинг рН қийматига, концентрацияга боғлиқ бўлади. Ҳосил бўлган структуралар—қайтмас структуралар бўлиб, пластиклик, эластикликка эга эмас; улар тезда мўрт бўлиб қолади, уларда тиксопролик хоссалар учрамайди. Бу системаларда содир бўладиган синерезис қайтмас характерга эга.

XV б о б. ЮМБ ЭРИТМАЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ

1-§. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ

Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг хоссаларини ўрганиш коллоид кимёнинг ривожланишида катта роль ўйнайди.

Юқори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) қаторига нисбий молекуляр массалари 10—15 мингдан кам бўл-

маган табиий ва синтетик моддалар кирадн. Табиий ЮМБларнинг нисбий молекуляр массалари 500—700 мишга (баъзан бир неча миллионга ҳам) етиши мумкин. Кўпчилик органик ЮМБлар узунчоқ ёки занжирсимон тузилишга эга. Уларнинг макромолекулалари узун занжирлардан иборат бўлиб, атомлари бир-бири билан худди иш (ёки занжирлар) каби кетма-кет боғланган бўлади. Бундай макромолекулаларнинг узунлиги эндиан бир неча ўн, юз, ҳатто миш марта катта бўлади. Агар занжирларида ёнаки тармоқлар мавжуд бўлса, уларни *тармоқланган ёки икки ўлчамли занжирлар* деб аталади. Макромолекулаларнинг занжирлари полимерларда кимёвий боғлар билан бирлашишлари (масалан, вулканланган каучукдаги олтингургурт «кўп-ринги» каби) ҳам мумкин; у ҳолда бу боғлашишлар «фазода тикилган структуралар» деб аталади.

ЮМБларнинг нисбий моляр массаси катта бўлганлиги учун улар фақат конденсатланган ҳолатларда мавжуд бўла олади. Эгилувчанлик жиҳатидан макромолекулалар уч хил аморф ҳолатда бўлади: 1-қовушоқоқувчан, 2-эластик ва 3-шишасимон (мўрт) ҳолатларда бўлади. Макромолекулалардаги атом ва атомлар гуруҳлари ҳар қайси С—С боғланиш атрофида айланма-тебранма ҳаракатда бўлади. Бу ҳаракатнинг интенсивлигига қараб, макромолекуланинг хоссаси гўё қаттиқ иш ёки идеал эгилувчан — майин ҳолатлардаги модда хоссасига ўхшаб кетади. Бир модданинг ўзи температура қандай эканлигига қараб пластик ёки мўрт бўлиши мумкин. Бу ерда модданинг кимёвий таркиби ҳам катта аҳамиятга эга. Энг майин — эгилувчан макромолекулалар углеводород занжирларидан тузилган қутбсиз молекулалардан иборат. Макромолекулада — COOH , — OH , — Cl , — NH_2 группалар мавжуд бўлса, бундай макромолекулалар қаттиқроқ бўлиб қолади; бу ҳолда полимернинг ўзи мўрт бўлади. Фазовий структурага эга бўлган моддалар ноэластик, мўрт ва ёмон эрийдиган моддалар жумласига кирати.

2-§. ЮМБ ЭРИТМАЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

ЮМБ эритмаларининг физик-кимёвий хоссалари эритмадаги макромолекуланинг катта-кичиклиги, шакли, макромолекулаларнинг ўзаро таъсирлашиш интенсивлиги ва айни бирикманинг эритувчига нисбатан мо-

йиллигига боғлиқ; кейинги белги жиҳатидан эритувчиларни «яxши» (мойиллиги юқори бўлган), «ёмон» (мойиллиги паст) эритувчилар деб икки гуруҳга бўлинади. Яxши эритувчиларда полимерлар ҳақиқий эритмалар ҳосил қилиш хусусиятга эга. Бундай эритмаларда ЮМБлар мицелла ёки тутамлар ҳолида эмас, айрим-айрим макромолекулалар ҳолатида бўлади. ЮМБларнинг ҳақиқий эритмалари Гиббснинг фазалар қондасига бўйсунлади. Хусусан, бунини шундай тушуноқ керакки, масалан, маълум чегарагача эрувчанликка эга бўлган моддаларнинг тўйинган эритмаларни концентрацияси фақат температурага боғлиқ, айни эритма қандай йўл билан (қиздириш ёки совутиш йўли билан) ҳосил қилинганига боғлиқ эмас.

ЮМБ эритмаларининг коллоид эритмаларга ўхшашлигининг сабаби шундаки, макромолекулаларнинг массаси ниҳоятда катта; улар масса жиҳатидан коллоид эритма мицелласининг массасига яқин келади. Эритмаларнинг эриган модда ўлчамларига боғлиқ хоссалари бу икки тур (ЮМБ ва коллоид дисперс) системаларда бир-бирига жуда яқин. Худди коллоид эритмалардаги каби ЮМБ эритмасида ҳам диффузия жуда суст содир бўлади; иккаласида ҳам осмотик босимнинг қиймати кичик, Броун ҳаракатининг интенсиивлиги ҳам иккала системада бир-бириникига жуда яқин. Эритмадаги макромолекулалар мембраналар орқали ўтмайди, ультрафилтрларда ушлашиб қолади. ЮМБ эритмаларни ўзларининг оптик хоссалари жиҳатидан коллоид эритмаларга яқин туради. ЮМБ эритмаларда жуда равшан бўлмаса ҳам, Тиндаль эффекти кузатилади.

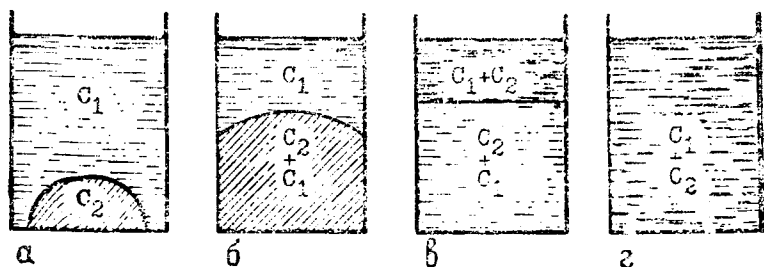
ЮМБ эритмалари бир қанча ўзига хос хусусиятлар билан ажралиб туради. Масалан, ЮМБ эритмалари ўз-ўзича ҳосил бўлади; улар аввал бўлади, кейинчалик бу бўкишдан эришга ўтади. Ўз-ўзича эриш жараёнида системадаги Гиббс эркин энергияси камаяди ($\Delta G < 0$), лекин модда коллоид ҳолатга ўтиши учун эркин энергия талаб қилинади ($\Delta G > 0$). Кўпчилик коллоид эритмалар термик жиҳатдан беқарор бўлади, уларни стабилизаторсиз ҳосил қилиб бўлмайди; ҳатто стабилизатор иштирокида ҳам коллоид эритмалар эскиради. ЮМБ эритмалар эса, ташқи шароит ўзгармаганида жуда узоқ вақт стабилизаторсиз термодинамик жиҳатдан барқарорлигича қолаверади. Шунга кўра ЮМБ эритмаларида температура, босим ва концентрация ўзгаришида

содир бўладиган жараёнлар қайтар характерга эга. ЮМБ эритмалар хоссаларининг қайтарлиги ва уларнинг фазалар қондасига бўйсунуши ҳам уларнинг термодинамик жиҳатдан барқарорлигини тасдиқлайди. Лекин яна шуни айтиб ўтиш керакки, ЮМБ эритмаларида мувозанат ниҳоятда суёт (бир неча ҳафта, бир неча ой ва ундан кўп вақтдан сўнг) қарор топади.

ЮМБлар худди қуйи молекуляр бирикмалар каби, маълум шаронт яратилганида, фақат ҳақиқий эритмаларнигина эмас, балки коллоид эритмаларни ҳам ҳосил қила олади (масалан, латекс — каучукнинг сув муҳитидаги коллоид эритмасидан иборат). Кўпинча ЮМБ эритмалари қисман коллоид эритмалар хоссаларини намён қилади. Майини макромолекулалар иссиқлик ҳаракати оқибатида ўзларининг эритмадаги шакллариини ўзгартириш хусусиятга эга. Ана шундай шакллари жиҳатидан бир-бирларига ўтиб турадиган макромолекулалар *конформациялар* деб аталади. Макромолекулалар яхши эритувчиларда ёйилиб майинлашиб кетади; ёмон эритувчиларда эса ЮМБлар қаттиқлашади ва қисқаради (баъзан кулча шаклига ўтади). ЮМБ эритмаларининг кўп хоссалари коллоид эритмалар хоссаларига ўхшаши сабабли ЮМБ эритмаларни коллоид кимё курсида баён қилиш мақсадга мувофиқдир.

3-§. ЮМБ ЛАРНИНГ БУКИШ ВА ЭРИШИ

ЮМБларнинг эриши ўзига хос жараён бўлиб, қуйи молекуляр моддаларнинг эришидан фарқ қилади. Қуйи молекуляр моддалар эриганида молекулаларининг катта-кичиклиги ва диффузия тезликлари жиҳатидан бир-бирига яқин икки модда: эрувчи ва эритувчи ўзаро

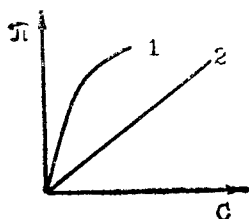


59-расм. ЮМБ кетма-кет эриш схемаси.

аралашади. ЮМБ эриганида аввал модда бўкади, яъни эритувчининг ҳаракатчан молекулалари полимер ичига кира бошлайди. Эритувчи молекулалари макромолекулаларни у ёқ бу ёққа суриб, улар орасидаги боғланишни заифлаштиради, бинобарин макромолекулаларнинг ўзи эритмага ўтишни енгиллаштиради. Полимер эриганида тўрт босқич вужудга келади (59-расм). Дастлабки пайтда система иккита алоҳида моддадан: эрувчи ва эритувчидан иборат бўлади (I босқич); сўнгра полимер бўкиб, қуйи моляр эритувчининг полимердаги ивиқсимон эритмаси ($\mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2$) ни ҳосил қилади; бу эритма соф эритувчи \mathcal{E}_1 га кўмилиб кетади. Шундай қилиб, дастлабки II босқичда бўкиш, яъни бир томонлама эриш содир бўлади. Бундан кейин макромолекулалар орасидаги масофанинг катталаниши ва улар орасидаги боғланишнинг кучсизланиши туфайли полимердан макромолекулалар ажралиб, эритмага ўтади. Бу пайтда иккита эритма ҳосил бўлади: бири суюқ, у $\frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}$ полимернинг эритувчидаги эритмаси; иккинчиси ивиқсимон, бу — эритувчининг полимердаги эритмаси $\frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}$ дир (III босқич). Бўкиш жараёни III ва IV босқичларда тугаши мумкин. Бу ҳолда маълум чегарали бўкиш кузатилади. Жараёнининг ниҳоясида ЮМБ молекулалари қуйи молекуляр эритувчининг барча ҳажмига бир текис тарқалиб ҳақиқий эритма ҳосил қилади (IV босқич). Энди чегарасиз бўкиш содир бўлади.

Полимерларнинг бўкиш хусусияти бўкиш даражаси α билан ўлчанади. Бўкиш даражаси (α) деганда полимерга ютилган қуйи молекуляр суюқлик массасининг полимер массасига нисбатини тушунмоқ керак:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$



60-расм. Бўкишнинг типик кинетик эгриллари.

(бу ерда, m_0 — полимернинг бўкишдан аввалги массаси, m — полимернинг бўкишдан кейинги массаси). Кўпинча бўкишни ҳисоблашда масса ўзгаришидан фойдаланилмасдан, ҳажм ўзгаришидан фойдаланилади. 60-расмда чагарали (1, 2) ва чегарасиз (3) бўкишнинг кинетик эгричизиклари кўрсатилган. Бунда 2-чи-зиқ полимернинг қисман эришини

кўрсатади. Кўпинча бундай чегарали бўкиш жараёни қиздирилганда чегарасиз бўкишга айланиб кетади (масалан, желатина сувда 30°C га қадар чегарали бўкади, бундан юқори температураларда чегарасиз бўкади). Бўкиш даражаси ва унинг тезлиги полимернинг аини эритувчига нисбатан мойиллигига, макромолекуланинг шакл ва тузилишига боғлиқ бўлади. Майин макромолекулалардан тузилган қутбсиз полимерлар қутбсиз суюқликларда (масалан, каучук углеводородларда) чегарасиз эрийди. Агар полимерда кўндаланг боғланишлар мавжуд бўлса, у чегарали бўкади (масалан, вулканизланган каучук — резина углеводородларда чегарали бўкади). Агар полимерда кўндаланг боғланишлар кўп бўлса, бўкиш сира содир бўлмайди (масалан, эбонит кўп тармоқланган фазовий тўрдаи ташкил топган каучук ҳеч қандай эритувчида бўкмайди). Пишиқ (қаттиқ) занжирларга эга бўлган кучли қутбли модда-целлюлоза қутбсиз суюқликлар билан ўзаро таъсирлашмайди, қутбли суюқликларда эса — фақат маълум чегарага қадар бўкади. Агар бўкадиган полимерни пишиқ деворли идишга жойлаб қўйилса, у бўкканида идиш деворларига бўкиш босими деб аталадиган босим кўрсатади. Бўкиш босими бўкиш жараёнининг дастлабки босқичларида максимал қийматга эга бўлиб, унинг босими бир неча меганаскалларга тенг бўлади.

ЮМБларнинг эриши термодинамик жиҳатдан Гиббс энергиясининг камайиши билан содир бўлади ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$). Пишиқ (қаттиқ), одатда қутбли занжирларга эга бўлган полимерлар эриганида намоён бўла оладиган конформациялар сони эритмада кескин камайиб кетади. Шу сабабдан аралашиш энтропияси катта қийматларга эга бўлмайди. Бундай полимерлар эриганида иссиқлик ажралиб чиқади.

4-§. ЮМБ ЭРИТМАЛАРИНИНГ ТЕРМОДИНАМИК ХОССАЛАРИ

ЮМБ эритмаларининг хоссалари макромолекулаларнинг тузилишига, катта-кичиклигига, эритмадаги майинлигига ва уларнинг эритувчи билан ўзаро таъсирлашиш энергиясига боғлиқ бўлади. Бу ўзаро таъсир айниқса катта аҳамиятга эга, чунки полимернинг эритувчига мойиллиги молекуляр кулчаларнинг шаклини аниқ-

лайди (яъни кулчаларнинг шакли полимер билан эритувчи орасидаги кимёвий мойилликка боғлиқ).

ЮМБларнинг эритмалари ҳам осмотик босимга эга бўлади. Полимерларнинг суюлтирилган идеал эритмаларидаги осмотик босим Вант-Гоффнинг қуйи молекуляр моддалар эритмаларига онд тенгламаси:

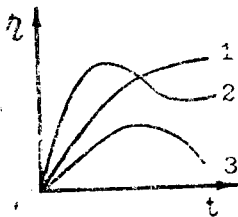
$$\Pi = CRT = \frac{C}{m} \cdot RT \quad (16.1)$$

га бўйсунди; бу ерда C — ҳажмий моляр концентрация, C — эриган модданинг масса бирлигидаги концентрацияси. ЮМБ эритмасининг осмотик босими ҳам коллигатив хоссалар (яъни заррачаларнинг эритмадаги концентрациясига боғлиқ хоссалар) жумласига кирди. ЮМБ эритмаларнинг осмотик босими жуда кичик абсолют қийматларга эга, макромолекулаларнинг нисбий моляр массаси жуда катта бўлганлиги учун эритманинг ҳажм бирлигида бўлган макромолекулалари сонни худди ана шундай концентрациядаги қуйи молекуляр моддаларнинг ҳажм бирлигидаги молекулалари сонига нисбатан жуда кичикдир. Лекин ЮМБларнинг деярли суюлтирилган эритмаларидаги осмотик босим қийматлари Вант-Гофф тенгламаси бўйича ҳисоблаб топилган осмотик босим қийматидан юқори бўлади. (61-расмдаги 1-чизиқ ЮМБ эритмасининг осмотик босимини; ўша расмдаги 2-чизиқ Вант-Гофф тенгламаси бўйича ҳисоблаб топилган осмотик босимни кўрсатади). Агар ЮМБ яхши эритувчида эриган бўлса, бу айирма айниқса катта бўлади. Эритмадаги макромолекула қанчалик майин ва қанчалик асимметрик бўлса, тажрибада топилган қийматлар (16.1) тенглама бўйича ҳисоблаб чиқарилган қийматлардан шунчалик катта фарқ қилади. Осмотик босимнинг концентрацияга боғлиқ эканлигини ҳисоблаш учун қуйидаги формула таклиф қилинган:

$$\Pi = \frac{C}{m} RT + \beta C^2 \quad (16.2)$$

Бу ерда β — эритмадаги макромолекула шаклини ва полимер билан эритувчи орасидаги ўзаро таъсирни ҳисобга олувчи коэффициент.

Осмотик босимни ўлчаш асосида полимерларнинг нисбий массаси-



61-расм. Эритма концентрациясининг осмотик босимга боғлиқлиги.

ни аниқлаш методи — полимерларни текширишнинг муҳим методларидан бири ҳисобланади.

ЮМБ эритмалари фазалар қондасига бўйсунадиган ҳақиқий эритмалар жумласига киради, шунга кўра уларда эритувчи буғ босимининг пасайиши кузатилади; полимерларнинг эритмалари Рауль қонунидан манфий равишда четга чиқади. Бинобарин, полимер эритмаларининг термодинамик характеристикаларини ўрганиш асосида уларнинг хоссалари ва тузилиши ҳақида фикр юриши мумкин.

5-§. ЮМБ ЭРИТМАЛАРИНИНГ ҚОВУШОҚЛИГИ

ЮМБ молекулаларининг катта-кичиклиги ва уларнинг шаклини аниқлашга оид жуда кўп текширишлар—бу моддалар эритмаларининг қовушоқлигини ўлчаш методи асосида бажарилган. Системанинг қовушоқлиги билан дисперсион муҳит қовушоқлиги η_0 орасидаги боғланишни характерлаш учун нисбий қовушоқлик

$$\eta_{\text{нисб.}} = \frac{h}{\eta_0}, \text{ солиштирма қовушоқлик } \eta_{\text{сол}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \eta = \text{нисб.}^{-1}$$

$$-1, \text{ нисбатан келтирилган қовушоқлик } \eta_{\text{кел.}} = \frac{\eta_{\text{сол}}}{c},$$

(яъни солиштирма қовушоқликнинг концентрацияси C га нисбати)дан фойдаланилади. Чексиз суюлтириш шароитга қадар экстраполяция қилинган нисбатан келтирилган қовушоқлик $[\eta]$ характеристик қовушоқлик деб аталади.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{кел.}}}{c}$$

(Бу ерда чексиз суюлтирилган шароитга қадар экстраполяция қилинганликнинг сабаби шундаки, чексиз суюлтирилган эритмада дисперс фаза заррачаларининг ўзаро таъсирлашувига ўрин қолмайди.)

Фақат жуда кўп суюлтирилган ЮМБ эритмалари идеал қовушоқ суюқлик хоссаларига эга бўлади. Уларнинг қовушоқлиги Ньютон ва Пуазель қонунларига бўйсунди, яъни оқиш тезлигига боғлиқ бўлмайди. Полимерларнинг бирмунча концентранган эритмаларида қовушоқликка доир бир қатор аномалиялар учрайди: I аномалия—оқиш тезлиги ўзгарганида қовушоқлик ўзининг доимийлигини сақлаб қолмайди; II аномалия концентрация ошганида қовушоқлик номутаносиб тарзда

ортади. Дисперс системаларнинг аномалиялари дисперс фаза заррачаларининг носимметрик шаклга эга бўлганлигига боғлиқ. ЮМБ эритмаларида макромолекулаларнинг кескин асимметрик шакли, уларнинг ортиқ даражада майинлигига ва шунга алоқадор сегментар шаклдаги иссиқлик ҳаракатига боғлиқ. Агар молекулаларнинг эритмадаги шакли сферик шаклга яқин бўлса, қовушоқлик аномалиялар анча кам бўлади. Бинобарин, яхши эритувчида полимерларнинг қовушоқлиги ёмон эритмадагига қараганда анча катта қийматларга эга бўлади ва уларнинг аномалиялари жуда кичик концентрацияларда намоён бўлади. Яхши эритувчида полимернинг сольватланиши юқори бўлганлиги учун эритувчи ҳажмининг муҳим қисми макромолекулаларнинг сольват қобиқларига киришади. Шу сабабдан эритувчи молекулалари ўзининг ҳаракатчанлигини йўқотади; бу жараён ҳам қовушоқликни орттиради.

Полимерларнинг суолтирилган эритмалари қовушоқлигини ўрганиш натижасида полимернинг молекулляр массаси катталиги ҳақида бевосита маълумот (конформация) олиш мумкин. Қовушоқликнинг концентрацияга боғлиқлигини ифодаловчи Эйнштейннинг формуласи (16.3) даги K нинг қиймати ЮМБ эритмалари учун ЮМБнинг полимерланиш коэффициентига боғлиқ эканлиги аниқланди. Турли нисбий моляр массага эга бўлган битта полимер гомологик қатордаги ЮМБ ларнинг айна эритувчидаги эритмаларининг солиштирма қовушоқлиги $\eta_{\text{сол}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ нисбий молекуляр масса M ортиши билан ортиб боради.

Э. Штаудингер бу боғланишни қуйидаги тенглама шаклида ифодалади:

$$\eta_{\text{сол}} = RMC, \quad (16.4)$$

бу ерда c — масса ҳисобидаги моляр концентрация, уни занжирнинг 1 л эритмадаги моль сонлари билан ифодаланади. R — айна гомологик қаторни характерловчи константа; u ЮМБ нинг эритувчи билан ўзаро таъсирлашувига боғлиқ. Мукамал текширишлар шуни кўрсатдики, Штаудингер тенграмаси фақат кичик моляр массалар оралиғида тўғри натижалар беради; бунда макромолекулаларнинг узун-қисқа ва қаттиқлиги ҳам аҳамиятга эга. Қисқа, жуда узун ва қаттиқ макро-

молекулаларга эга бўлган ЮМБ эритмалари Штаудингер тенгламасига бўйсунди. Макромолекуланинг бўйи узунлашганида, унинг майинлиги ва асимметриклиги ошганида $\eta_{\text{сол}}$ нинг M га боғлиқлиги ўзгариб кетади. Бу факторларнинг ҳаммаси ҳисобга олинганида Штаудингернинг умумлашган формуласи қабул қилинди. Бу формула қуйидаги тенгламадан иборат:

$$[\eta] = RM^a, \quad (19'9)$$

бу ерда $[\eta]$ —эритманинг характеристик қовушоқлиги; a —макромолекулаларнинг букилиб ўралишини (яъни занжирнинг майинлигини) характерловчи катталиқ, унинг қиймати ёмон эритувчи учун 0,5 га тенг; агар макромолекулаларнинг шакли сферага яқин бўлса, a нинг қиймати таққасимон шаклдаги қаттиқ макромолекулалар учун 1 га қадар бўлади.

6-§. ПОЛИМЕР ЭЛЕКТРОЛИТЛАР ЭРИТМАЛАРИ. ИЗОЭЛЕКТРИК НУҚТА

ЮМБлар қаторида оқсиллар алоҳида ўрни тутади. Оқсиллар барча ҳаётғий жараёнларда; уларнинг қайта ишланган маҳсулотлари эса техника ва ишлаб чиқаришда муҳим роль ўйнайди. Оқсиллар полимер электrolитлар жумласига киради, чунки уларнинг молекулаларида ноноген гуруҳлар бордир. Шу сабабдан оқсилларнинг эритмалари бошқа полимерларнинг эритмаларидан бутун бир қатор хоссалари билан фарқ қилади. Оқсилларнинг молекулалари таркибига турли α аминокислоталар киради, бу кислоталарнинг умумий тузлиш формуласини $\text{NH}_2\text{—R—COOH}$ кўринишида ёзиш мумкин. Сувдаги эритмада аминокислоталарнинг макромолекуласи амфотер ион $[\text{+NH}_3\text{—R—COO}^-]$ дан иборат. Агар диссоциланган аминно ва карбоксил гуруҳлар сони бир хил бўлса, оқсил молекуласи бутунлай электрнейтрал бўлади. Оқсилнинг ана шундай ҳолати изоэлектрик нуқта (и. э. н.) дейилади. Кўпчилик ҳолларда оқсилларнинг кислотали хоссалари асосл хоссаларидан устун туради; унда и. э. н. учун $\text{pH} < 7$ бўлади. Турлича pH қийматларда эритмада макромолкуланинг шакли ўзгаради. Изоэлектрик нуқтада макромолкулалар кулча шаклида ўралиб олади.

XVI б о б. ҚАТТИҚ ДИСПЕРСИОН МУҲИТГА ЭГА БЎЛГАН КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАР

Қаттиқ дисперсион муҳитга эга коллоидлар ва микрогетероген системалар, яъни қаттиқ золлар жуда катта амалий аҳамиятга эга. Бу системаларнинг хоссалари кўпчилик ҳолларда узлуксиз қаттиқ фаза дисперсион муҳит хоссаларидан келиб чиқади. Шу сабабли бундай системалар ниҳоятда хилма-хил бўлади.

Қаттиқ золлар фазалари чегарасида худди миозоллардаги каби катта сирт энергияга эга бўлади. Шунинг учун қаттиқ золлар, худди миозоллар каби дисперс фаза заррачаларини йириклаштиришга интилади. Бироқ, қаттиқ дисперсион муҳитнинг қовушоқлиги ниҳоятда катта бўлганлиги учун бу интилиш фақат етарли даражадаги температуралардагина намоён бўлади. Шу сабабдан қаттиқ золларнинг хоссалари температурага ва улар қанча вақт термик шаклланганлигига боғлиқ бўлади. Бу системаларнинг термодинамик жиҳатдан беқарорлиги шундан иборатки, уларда структур қайта қурилишлар мумкин бўлган температура қаттиқ дисперсион муҳитнинг суяқланиш температурасидан паст бўлади. Дисперсион муҳитнинг қовушоқлиги 10^{13} пауз қадар камайганида структурада қайта қурилиш мумкин бўлиб қолади: шунда дисперс фаза моддаси дисперсион муҳитга диффузиялана бошлайди.

Юқорида кўриб ўтилган дисперс системаларнинг ўзинга хос хусусиятларидан фақат оптик хоссалари энг равшан кўринадиган — ёруғликнинг бу системаларда диффузион ейилиши — опалесценциядир. Опалесценция терминининг ўзи «опал» деган минерал номидан олинган (опалсилиций (IV)-гидроксид бўлиб, худди сут каби оқ тусга эга). Опалнинг ранги унга тушадиган нур йўналишга қараб ўзгара олади. Ультрамикроскопнинг дастлаб кашф қилиниши ҳам қаттиқ золлар борлиги билан алоқадор бўлган. Ультрамикроскоп билан ўтказилган дастлабки тажрибаларда ёруғликни ёйувчи модда сифатида ёқут шишадан фойдаланилган, бу ёқут — металл ҳолдаги олтиннинг силикат шишадаги коллоид эритмасидан иборат бўлган.

Таркибида дисперс фаза сифатида таркибида металллар бўлган қаттиқ золларнинг ранги (худди мувофиқ лиозоллар ранги каби) системанинг дисперслигига боғлиқ бўлади. Масалан, ёқут шиша температура кў-

тарилганида ўзининг қизил рангини аввал бинафша рангга, кейин зангори рангга алмаштириши мумкин. Таркибида коллоид мис бор шишалар қиздирилганида ўзининг қизил рангини сариқ рангга ўзгартиради.

Қаттиқ дисперсион муҳитга эга бўлган коллоид системалар дисперс фазанинг агрегат ҳолатлари бўйича қуйидаги турларга бўлинади. Дисперс фазаси газсимон (г/қ), суюқ (с/қ) ва қаттиқ (қ/қ) бўлган қаттиқ золлар мавжуд. Г/қ турдаги системаларга (ғовак) қаттиқ жисмлар киради. Улар дағал дисперс системалар (қаттиқ кўпиклар) бўлиб, улар жумласига пемза, пенобетон, турли қурилиш материаллари, изоляцияцион материаллар, керамика, юқори дисперс ғовак адсорбентлар (силикагель, кўзанакларининг диаметри 1—100 нм бўлган активланган кўмир ва катализаторлар) киради. Бу материалларнинг зичликлари кичик бўлиб, улар иссиқликни ёмон ўтказишади. Табиийки, уларнинг яшилдириш қувватлари ҳажмига боғлиқ бўлади.

Қаттиқ золларнинг термодинамик хусусиятлари ғовак катализаторлардан фойдаланишда муҳим аҳамиятга эга. Уларнинг юқори дисперс структураси каталитик реакциялар, яъни катализаторлар ишлатиладиган температураларда кўпинча беқарор бўлади; уларда солиштирма сиртни камайитиришга интилиш кузатилади. Унда катализаторнинг рекристаллизацияси содир бўлади. Катализаторларни яшилдириш кетишидан ҳимоя қилиш учун (айниқса, платина ёки палладий каби қимматбаҳо катализаторларни ҳимоя қилиш учун) ҳамда иқтисодни тежаш учун ғовак ёвчи сиртига термик барқарорлиги жуда катта бўлган материалдан Al_2O_3 , SiO_2 ва цирконий оксид ZrO_2 дан иборат қават ҳосил қилинади.

С/қ туридаги системалар деярли кам ишлатилади. Мисол тариқасида юқорида айтиб ўтилган минерал «опал» нима эканлигини айтиб ўтамиз: опал қумтупроқда (қ/қ да) дисперсланган сувдан иборат.

Энг кўп учрайдиган ва энг кўп ишлатиладиган қаттиқ коллоидлар учинчи (қ/қ) турга киради. Булардан биринчи навбатда микрогетероген қаватлардан иборат шишаларни кўриб чиқамиз. Шиша — совиган суюқлик деб тасаввур қилинади. Бу ибора аввал суюқ ҳолатда бўлган модданинг кристалланмасдан қаттиқ ҳолатдаги маҳсулотга айланганлигини билдиради. Қотганида ўзининг аморф структурасини сақлаб қоладиган моддалар— суюқ ҳолатда каттагина (10^5 — 10^7 пуаз) қовушоқ-

ликка эга моддалардир. Энг машҳур шиша ҳосил қилувчи моддалар жумласига SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 ва уларнинг аралашмалари, шунингдек, As-S , P-Se , Be-Se туридаги (ва бошқа) қўш халкогенид системалар киради. Аралаш системаларда компонентлар маълум чегарага қадар бир-бирида эриган бўлиши ҳам мумкин. Бундай системалар суяқ қотишмага ўтказилганда турли таркибдаги иккита суяқ қаватга айланади. Фазаларнинг ана шу тарзда ажралиши, яъни қаватланиши, ликвация деб аталади. Ана шундай қаватма-қават шишалар катта қовушоқликка эга бўлган микрогетероген системалар жумласига киради. Бу шишаларда турли таркибдаги соҳалар ҳажм жиҳатидан катта эмас; улар системанинг барча ҳажмига бир текисда тарқалади; бинобарин, бундай шишалар қаттиқ золлардан иборат.

Ликвация шишаларда икки кўринишда намоён бўлади. Агар фазалардан бири шиша таркибда оз миқдорда бўлса, бу фаза томчилар шаклидаги кичик-кичик берк соҳаларга ажралади; бу соҳалар дисперсион муҳит материалдан иборат ўзаро деворлар билан ажралган дисперс фаза қисмларидир. Бу жараён томчиланиш ликвация деб аталади. Шиша таркибига фазалардан бирида эрийдиган рангли оксидлар ёки металллар оз миқдорда қўшилса, рангли шишалар ҳосил бўлади. Агар дисперс фазанинг ҳажмий миқдори катта бўлса, иккала фаза узлуксиз ва бир-бирини қоплаб олдиган панжаралар (тўрлар) ҳосил қилиб дисперс фаза ва дисперсион муҳит бир-бири билан батамом аралашиб кетади; бирини дисперс фаза, иккинчисини—дисперсион муҳит деб аташга ўрин қолмайди. Бу ҳолда иккала фаза ҳам узлуксиз юқори дисперс системаларни ташкил қилади. Бундай жараён узлуксиз ликвация деб аталади.

Бундай шишаларнинг термодинамик беқарорлиги улар таркибдаги микрофаза заррачалариники йириклашишига, фазалараро чегара сиртини камайтиришга қаратилган интилишлар кўринишида намоён бўлади. Бу жараён изотермик қайтар конденсатланиш деб аталади. Шишаларнинг қовушоқлиги ниҳоятда катта бўлганлиги сабабли бу интилиш фақат юқори ҳароратлардагина намоён бўлади. Шишаланиш қовушоқлиги 10^{13} пуазга етадиган ҳароратлар силикат шишалар учун $500-700^\circ\text{C}$ га тенг. Шиша қанчалик

юқори ҳароратда термик ишланган бўлса, ундаги заррачалар қайта конденсатланиш жараёни туфайли шунча тез катталашади. Бинобарин, бундай шишаларда опалесценция ҳодисасининг интенсивлиги ва кейинчалик шишанинг хираланиши қолиши шишадаги ҳароратга ва шишани қанча вақт термик ишланишига боғлиқ бўлади. Шишанинг опалесценция интенсивлиги — шишадаги кўп жинсли соҳаларнинг бавосита характеристикаси ҳисобланади. Қачонки, кўп жинслиликнинг катталиги ёруғликнинг тўлқин узунлигига бараварлашса, шиша ўзининг шаффофлигини йўқотиб, хира бўлиб қолади.

Натрий, бор ва силиций оксидлари ($y \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{B}_2\text{O}_3 \cdot z \text{SiO}_2$) ва бошқа узлуксиз ликвацияга мойил системалар асосида махсус материал—ғовак шиша тайёрланади. Системада қаватланиш содир бўлиши туфайли ҳосил бўлган қумтупроқ фаза деярли соф SiO_2 дан иборат бўлиб, таркибида озгина Na_2O ҳамда B_2O_3 га эга бўлган шиша кислоталарда эримайди. Бундай шишани кислотада ишлаш натижасида уни ишқорлардан тозалаб ғовак шиша олинади. Ғовак шишалар хроматографияда адсорбент сифатида ишлатилади. Ғовак шишани пластинка, найча, капилляр кўринишида тайёрланади.

Ғовак шиша юқори дисперс системалар жумласига киради. Агар уни юқори температурага қадар қиздирилса, у पिшади; натижада деярли соф SiO_2 таркибли кварцсимон шиша (кварцонд) ҳосил бўлади. Кварцонднинг пишиш температураси $900\text{—}1000^\circ\text{C}$ дан ошмайди; кварцнинг юмшалиш ҳарорати 1400°C юқоридир. Бу ҳодиса технологик аҳамиятга эга.

Қ/қ туридаги системалар жумласига эмаллар ҳам киради. Э м а л ь — нотиниқ рангсиз ёки рангли шиша бўлиб, у билан металл буюмлар сиртини юпқа қават шаклида қопланади. Эмаль олиш учун дала шпати, яъни металлларнинг алюминийсиликатлар: қум, кальций, фторид, сода, селитра, бура ёки борат кислота, криолит ва бошқа моддалар керак бўлади. Бинобарин, эмаллар таркибига SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 , Al_2O_3 ва фторидлар киради. Эмаль ишлаб чиқариш коллоид кимёдаги қонуният ва жараёнлар билан яқин муносабатда бўлади. $1150\text{—}1300^\circ\text{C}$ да суюқлантирилган шишасимон массани сувга қуйилади. Ҳосил бўлган гранулалар шарли ва коллоид тегирмонда майдаланиб, сув ва лой қўшиб, майда эмаль суспензияси олинади. Бундай суспензия шликер деб аталади. Шликерни бевосита металл сиртига ёйиб (ма-

салан, пулвиризатор билан сепиб) — буюмни пишириш печига киритилади. Пишириш 750—1000°C да олиб борилади.

Ҳозирги замон техникасида керметлар номли моддалар (керамик металл материаллар) кенг қўлланилмоқда. Кермет тайёрлаш учун металл ва металл бўлмаган турли компонентлар хом ашё сифатида ишлатилади. Нометалл компонентлар сифатида қийин суюқланадиган оксидлар, металлсимон қўшимчалар сифатида карбидлар, боридлар ва бошқа (юқори ҳароратда суюқланадиган ва кимсвий жиҳатдан ниҳоятда турғун) моддалар ишлатилади. Металл компонентлар сифатида яна темир группачаси металлари (Fe, Co, Ni) ёки VI группа металлари (Cr, W, Mo) ҳам ишлатилади.

Керметларни кукусимон металлургия методлари асосида ҳосил қилинади. Бунинг учун юқори дисперс даражада майдаланган керамик заррачалар металл заррачалар билан бирга катта босим остида юқори температурада зич аралашмага айлантирилади. Сўнгра бу материални дастлаб эригунча қиздирилади. Юқори сифатли керметлар олиш учун юқори даражада майдаланган аралашмани маълум техник талабга жавоб берадиган шароитда пиширилади.

Қ/қ турдаги системаларга турли қотишмалар ҳам киради. Табиий қ/қ системалар жумласига табиий минерал топас ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), ёқут Al_2O_3 рангли хром оксидлари), сапфир ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$) ва зангори тоштуз киради. Бу тузнинг зангори ранги унинг таркибида озгина ($1 \cdot 10^{-4}\%$) металлда натрий дисперс ҳолатда бўлмаганлигидан келиб чиқади.

XII б о б. ЭМУЛЬСИЯ, СУСПЕНЗИЯ, КУПИК ВА АЭРОЗОЛЛАР

1-§. ЭМУЛЬСИЯЛАРНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Эмульсиялар бир-бири билан аралашмайдиган икки суюқликдан иборат микрогетероген с/с системалардан иборат: уларда дисперс фаза ҳам суюқлик, дисперсион муҳит ҳам суюқликдир.

Дисперс фаза шарчаларининг катталиги эмульсияларда катта чегарада бўлади; улар оддий кўз билан кўриш мумкин бўлган катталиклардан дисперс даражада майда заррачаларга қадар кичик бўлиши

мумкин. Эмульсияларда кўпчилик дисперс фаза заррачаларининг диаметрлари 0,1—10,0 мкм (10^{-7} — 10^{-5} м) атрофида бўлади. Уларни оддий оптик микроскоп билан кўриш мумкин. Эмульсиялар табиатда ва техникада кенг тарқалган. Сут, тухум сариги, нефть каби моддалар эмульсиялар жумласига киради. Нефтьда сув дисперсланган ҳолатда бўлади. Каучуксимон ўсимликларнинг сут каби зардоби ҳам эмульсиядир. Металларни совуқда қайта ишлаш учун қўлланиладиган совитувчи суюқликлар ҳам эмульсиялар жумласига киради. Полимерлар ишлаб чиқаришда полимерланишнинг эмульсион методи дан фойдаланилади. Агар полимерланиш жараёни фақат мономердан катализатор иштирокида содир бўла олса, катализаторни бошқа (иккинчи компонент) суюқликдан эритиб аралаштирилади. Натижада икки суюқликдан битта эмульсия ҳосил қилинади.

Энг кўп тарқалган эмульсияларда дисперсион муҳит ролини — сув, дисперс фаза ролини эса — ёғлар бажаради. Дисперс фаза сифатида минерал мойлар, толуол ва бошқа моддалар бўлиши мумкин. Бу моддалар сувда яхши эримайдиган моддалар бўлиб, уларни «ёғ» деб аташ қабул қилинган ва уларни М ҳарфи билан ишораланади. Сув В ҳарфи билан ифодаланади. Дисперс фаза номи сувратга, дисперсион муҳит махражга ёзилган бўлади. Масалан, сут М/В шаклида ишораланади. Бензолнинг сувдаги эмульсияси ҳам М/В шаклида ёзилади. Сувнинг нефтдаги эмульсияси В/М ишора билан кўрсатилади.

2-§. ЭМУЛЬСИЯЛАРНИНГ БАРҚАРОРЛИГИ

Эмульсияларнинг барқарорлигига оид жуда кўп илмий текширишлар олиб борилган.

Сутни сақлашда, майонез ишлаб чиқаришда эмульсияларнинг барқарор бўлишига эътибор бериш керак, акс ҳолда эмульсия ўзининг таркибидаги компонентларга ажралиб кетади. Баъзи ҳолларда эмульсияларни тезда йўқотиш талаб қилинади, баъзан эмульсияни ташкил этган фазаларни бир-биридан ажратиш зарур бўлиб қолади.

Эмульсияларнинг уларнинг дисперслик даражасига боғлиқ седиментацион ҳолатга ўтиш тезлиги коллоидларнинг седиментация тезлигига қараганда анча катта бўлади. Седиментация тезлиги

$$v_c = \frac{d \ln n}{dh} \quad (18.1)$$

формула билан ифодаланеди (бу ерда n — заррачалар сони, h — баландлик). Эмульсияларда заррачаларнинг ўлчами ва массаси коллоид эритмадаги заррачаларникидан анча катта бўлганлиги сабабли седиментация тезлиги ҳам катта бўлади. Бинобарин — яъни системанинг кинетик беқарорлигини характерловчи катталик $\frac{d \ln n}{dn}$ эмульсиялар учун анча юқори қийматга эга.

Яна шуни айтиб ўтиш керакки, кўпчилик эмульсияларда дисперс фазанинг зичлиги, дисперсион муҳит зичлигидан кичик бўлади. Шу сабабдан, эмульсияларда дисперс фаза заррачалари чўкмайди, балки суюқлик сиртига қалқиб чиқади. Бу ҳолда системанинг юқори қисмида дисперс фаза заррачаларининг концентрацияси паст қисмидагига қараганда катта қийматга эга бўлади.

Эмульсиялар катта ёки кичик агрегатив беқарорлик намоён қилади. Система ўз сиртини мустақил равишда камайтиришга интилади; буни амалга ошириш учун дисперс фаза шарчалари бир-бири билан қўшилиб кетиши керак. Ана шундай дисперс заррачаларнинг ўзаро бирлашувини коалесценция деб аталади. Агар бир пробиркага сув солиб, устига бензол қўшилса ва яхшилаб чайқатилса, эмульсия ҳосил бўлади. Лекин чайқатиш тўхтатилса, тескари жараён содир бўлиб, бензолнинг майда-майда томчилари коалесценцияга учрайди; бунинг натижасида суюқ фазалар бир-биридан ажралади, яъни эмульсия емирилиб кетади.

Фазалар чегарасида сирт таранглик қанчалик катта бўлса, бу икки модда бир-биридан қутбланиш жиҳатидан кўп фарқ қилади. Системанинг агрегатив беқарорлиги шунчалик юқори бўлади. Лекин шундай иккита суюқлик олиш мумкинки, агар уларнинг чегара сиртида сирт таранглик жуда кичик бўлса, бошқа манзара кузатилади. Масалан, бир-бирида маълум чегарага қадар эрийдиган икки суюқлик: фенол ва сув олиб уларни аралаштирсак ($18-20^\circ\text{C}$ да) улар иккита қават ҳосил қилади: бири фенолнинг сувдаги эритмасини, иккинчиси сувнинг фенолдаги эритмасини ташкил қилади. Ҳарорат кўтарилганида бу икки қаватнинг таркиблари бир-бирига яқинлаша боради; бинобарин улар чегарасидаги сирт таранглик камаяди. Ниҳоят, ҳарорат $65,5^\circ\text{C}$ га етганида, яъни системанинг юқори критик эриш темпера-

турасида иккала эритма деярли бир хил таркибга эга бўлади; уларнинг чегара сиртидаги сирт таранглик нолга яқин бўлиб қолади. Шу йўл билан ҳосил қилинган эмульсия деярли термодинамик мувозанат ҳолатига жуда яқин бўлиб қолади, бундай эмульсия барқарорлик касб этади. Кўпчилик эмульсияларда фазалар чегарасидаги сирт таранглик нолдан катта фарқ қилади. Шунинг учун бундай системалар термодинамик жиҳатдан беқарор бўлади.

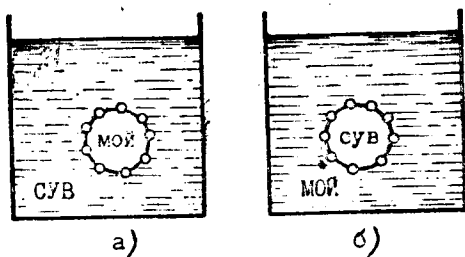
Эмульсияларни уларнинг агрегатив барқарорлигига мувофиқ иккита катта гуруҳга бўлиш мумкин: бири — суюлтирилган эмульсиялар, иккинчиси концентрланган эмульсиялардир. Биринчи гуруҳга кирган эмульсияларда дисперс фазанинг ҳажми умумий ҳажмнинг 0,1% ни ташкил қилади. Булар жумласига, масалан, буғ машина конденсатида минерал мойнинг сувдаги эмульсияси кирази. Дисперс фаза ва дисперсион муҳит томчиси сиртида ионлар адсорбланган бўлса, бундай эмульсиялар коалесценцияга йўлиқишдан сақланади. Агар системанинг электрокинетик потенциали етарли қийматга эга бўлса, коалесценция содир бўлмайди.

Концентрланган эмульсияларда дисперс фаза умумий ҳажмнинг каттагина қисмини банд этиши мумкин. Монодисперс эмульсияларда назария жиҳатидан олганда, дисперс фазанинг энг юқори ҳажми умумий ҳажмнинг 74% ни ташкил қилади. Лекин полидисперслик ва асосан дисперс фаза томчиларнинг деформацияси туфайли дисперс фаза ҳажми умумий ҳажмнинг 99,0 ва ҳатто 99,9% ни ташкил этиши мумкин. Концентрланган эмульсияларнинг барқарорлиги заррачаларда катта заряд бўлганида ҳам таъминлана олмайди. Коалесценцияни йўқ қилиб юбориш учун бундай эмульсияларга эмульгатор деб аталадиган махсус қўшимча моддалар киритишга тўғри келади. Эмульгатор сифатида ЮМБ ёки сирт-актив моддалар (молекулалари таркибда аниқ ифодаланган қутбли ва қутбсиз гуруҳлар бўлган бирикмалар) хизмат қилиши мумкин. ЮМБ, масалан, оқсил суюқ фазанинг томчиси сиртига адсорбланиб, сольват қобиқ билан бирлашган пардасимонлик икки ўлчамли ивиқ ҳосил қилади. Эмульсияни химоя қилинмаган шарчалар бир-бири билан тўқнашганида коалесценция юз беради. Лекин икки ўлчамли ивиқ ва сольват қобиқ коалесценцияга қаршилик кўрсатади.

Сирт-актив моддаларнинг молекулалари эмульсия шарчаларига адсорбланиб, ўзларининг қутбли гуруҳларини қутбли суюқлик томонга, қутбсиз гуруҳларини қутбсиз суюқлик томонга қаратади. Томчи сиртида бундай ориентация содир бўлганлиги натижасида икки ўлчамли пардасимон кристаллга ўхшаш структуралар ҳосил бўлади. Бундай структуранинг борлиги пардаларнинг механик пишиқлигини таъминлайди. Пишиқ парда учун мисол сифатида совун кўпигини кўрсатиш мумкин. Сувга совун (сирт-актив модда) солиб қўйилса, суюқликни найча ёрдамида пуфлаб катта кўлик (парда шарча) ҳосил қилиш мумкин. Бу вақтда ҳосил бўлган шарча маълум миқдор юк кўтаришга қобил бўлади. Одатда, мойнинг сувдаги эмульсияси $\left(\frac{C}{M}\right)$ гидрофиль эмульгаторлар қўшиш билан барқарор ҳолатга ўтказилади. Сувнинг мойдаги эмульсияси $\left(\frac{C}{M}\right)$ эса олеофиль эмульгаторлар таъсирида барқарорлашади. Барқарорлашиш механизмини қаттиқ кукун эмульгатор таъсирида аниқ кўрса бўлади. Бир пробиркага сув солиб, унинг устига сувда ёмон эрийдиган суюқлик қўшилса, икки суюқлик орасида чегара парда ҳосил бўлади. Агар ана шу системага гидрофиль модда кукунни ташланса, бу кукун сув билан ҳўллана олиши туфайли, у сувга жойланади. Агар бу кукун гидрофоб бўлса, у ёғ билан яхши ҳўлланиши сабабли ёғ қаватга жойланади. 62-расмдаги схемадан кўриниб турибдики, гидрофиль кукунлар фазалараро чегарада мой шарларини коалесценциядан ҳимоя қилади (62-расм, а). Бундай гидрофиль кукунлар сув шарчаларини коалесценциядан ҳимоя қилмайди (62-расм, б). Сув шарчалари бир-бири билан тўқнашганида, уларнинг сиртлари бевосита бир-бирига тегади ва коалесценция рўй беради. Гидрофоб кукунлар $\frac{C}{M}$ туридаги эмульсияларни ҳимоя қилади.

3-§. ЭМУЛЬСИЯЛАРНИНГ ЕМИРИЛИШИ ВА ЭМУЛЬСИЯ ФАЗАЛАРИНИНГ АЛМАШИНИШИ

Эмульгатор таъсирида мустаҳкамланмаган эмульсияларни емириш учун системага озроқ электролит қўшиш кифоя қилади. Қўшилган электролит электрокинетик потенциални камайтириб, системани коалесценцияга олиб келади. Масалан, буғ машиналарда ҳосил бўлади-

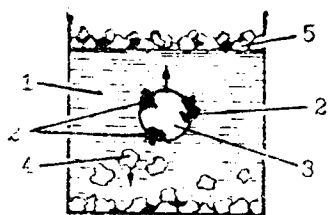


62- расм. Сув ва мой эмульсиясининг ҳосил бўлиши.

ган конденсатдаги минерал мой эмульсиясини емириш учун эмульсияга $Al_2(SO_4)_3$ қўшилади. Бунда эритмага ўтган Al^{3+} ва SO_4^{-2} ионлар ёғ заррачалари билан таъсирлашиб, улар мусбат ёки манфий бўлишидан қатъи назар, эмульсияни емираверади. Мустаҳкамланган эмульсияларни емириш учун эмульсияга деэмульгатор қўшилади, деэмульгатор сирт-актив модда. У чегара сиртдан эмульгаторни сиқиб чиқаради. Деэмульгаторда аниқ ифодаланган кутбли ва кутбсиз гуруҳлар бўлмагани учун, у эмульсияни барқарорлаштирмайди. Унинг таъсиридан коалесценция содир бўлиб, эмульсия емирилади.

Сувга писта мойи ҳамда гидрофиль стабилизатор — ош тузи қўшиб, яхшилаб чайқатилса, оқ тусли оқувчан суюқлик кўринишида $\frac{M}{C}$ турдаги эмульсия ҳосил бўлади. Агар системага ош тузи ўрнига гидрофоб стабилизатор — кальций хлорид қўшилса, у ҳолда $\frac{M_1}{C}$ турдаги қовушоқ эмульсия ҳосил бўлади (у оч сариқ рангга эга). Агар натрий хлорид қўшиб тайёрланган эмульсияга $NaCl$ га моль ҳисобидаги миқдори 5 марта кўп $CaCl_2$ қўшилса, эмульсия фазаларида алмашинув содир бўлади.

$\frac{M}{C}$ турдаги эмульсия $\frac{M}{C}$ турдаги эмульсияга айланади. Агар кальций хлорид билан натрий хлорид орасидаги моляр нисбати 4:1 га тенг бўлса, беқарор эмульсия ҳосил бўлади. Бу ҳолда жуда кўп хил эмульсиялар ҳосил бўлиши мумкин. Қичкина мой шарчасига бир неча сув шарчалари жойлашади. Ўз навбатида қичкина сув шарчасига мой шарчалари жойланади (63-расм).



63- расм. Кўпикли флотация ҳосил қилиш схемаси.

Эмульсия турини аниқлаш учун бир неча усуллардан фойдаланилади.

Эмульсиядан намуна олиб, унга сувда эрувчан бўёқ, масалан, метилен-зангори кўшилади. Агар эмульсия (М/С) турга оид бўлса, намунани микроскоп билан қаралганида зангори сув фонида рангсиз мой шарчалари кўринади. Бу

ҳолда сувнинг ҳамма шарчалари рангли бўлмаслиги мумкин. Ҳар бир сув шарчаси рангли бўлиши учун у бўёқ билан бевосита таъсирланиши керак; бунга ҳамма сув шарчалари эришавермайди.

Эмульсия турини аниқлаш учун системанинг электр ўтказувчанлигини ўлчашдан ҳам фойдаланилади. М/С турдаги эмульсиялар электрни яхши ўтказади; чунки уларда узлуксиз фаза ролини сув бажаради. $\frac{C}{M}$ турдаги эмульсияларда эса — узлуксиз фаза ролини мой бажаради. Бундай муҳитдан электр ўтмайди.

4- §. КЎПИКЛАР

Кўпик — дисперс система бўлиб, унда дисперс фаза ролини газ, дисперсион муҳит ролини суюқлик (бу ҳолда суюқ кўпик) ёки қаттиқ жисм бажаради; бу ҳолда қаттиқ кўпик ҳосил бўлади. Дисперс фаза ҳажми V_c кўпинча суюқ фаза ҳажми V_c дан катта бўлади.

$v_{\text{газ}} : v_{\text{суюқ}}$ нисбати 500—1000 га етиши ҳам мумкин. Бундай кўпикда газ пуфакчалар кучли равишда шаклини ўзгартириб юборади. Улар эгри чизиқли кўп қиррали кўринишга эга бўлади. Агар кўпикда $v_f : v_c$ нисбат 1—10 атрофида бўлса, кўпикдаги газ пуфакчалари сфера шаклига эга бўлади.

Кўпик термодинамик жиҳатдан беқарор системалар жумласига киради. Кўпикнинг барқарорлиги маълум баландликка эга бўлган кўпикнинг ярми емирилиб кетадиган вақт оралиғи билан ўлчанади.

Суюқликни чайқатиш ёки ҳажмининг бир қисми ҳаво билан банд бўлган идишга суюқлик солиб, идиш оғзини яхшилаб бекитилганидан кейин идишни қаттиқ силкитиш билан кўпик ҳосил қилиш мумкин. Аралаштириш вақтида суюқлик ҳавони ўзига қамраб олади;

шунинг натижасида унинг сиртида кўпик ҳосил бўлади. Кўпик ҳосил қилишда яна барботаж усулида ҳам фойдаланилади; бунинг учун уч томонидаги тешиги катталаштирилган най орқали ёки тўсиқ орқали суюқликдан ҳаво ўтказиб турилади ёки чилчўпдан фойдаланилади. Бу усул флотация жараёнида қўлланилади. Конденсатлаш йўли билан ҳам кўпик ҳосил қилиниши мумкин. Бу усулда кимёвий реакция натижасида суюқлик ичида газ ҳосил бўлади. Масалан, ўт ўчиргичларда:



реакцияси содир бўлиб, унинг оқибатида келиб чиққан газ (CO_2) кўпикка айланади.

Кўпчилик ҳолларда тоза суюқликда ҳосил қилинган газ пуфакчалар тезда емирилади ёки ёрилиб кетади, шу сабабдан амалда кўпик ҳосил бўлмайди. Кўпикни барқарорлаш мақсадида суюқликка ЮМБ (оқсил ва таннин) қўшилади; булар газ-суюқлик чегара сиртида адсорбланиб, механик жиҳатдан пишиқ ивиқлар ҳосил қилади. Кўпикларни барқарор қилишда яна сирт-актив моддалар, асосан ярим-коллоидлардан ҳам фойдаланилади; бу моддаларнинг молекулаларида бўлган қутбли ва қутбсиз гуруҳлар (масалан, натрий стеарат ёки натрий пальмитат, баъзи бўёқлар) суюқлик-газ чегара сиртида адсорбланиб, механик жиҳатдан пишиқ кристаллар ҳосил қилади. Кўпикни барқарор қилувчи моддалар кўпик ҳосил қилувчилар деб аталади. Кўпикларни барқарор қилиш учун кучсиз кўпик ҳосил қилувчилардан фойдаланилади. Улар газ-суюқлик чегара-сида механик жиҳатдан пишиқ структуралар ҳосил қилмайди; фақат сирт тарангликни пасайтириб, шу билан кўпикнинг термодинамик беқарорлигини камайтиради.

Кўпиклар жуда катта амалий аҳамиятга эга, хусусан кўпикли флотацияда уларнинг муҳим роли бор. Кўпикли флотация мойли флотациядан ўзининг катта тезликка эга бўлганлиги ва минерал мойни кам харажат қилиши билан фарқланади. Мойли флотацияда майин равишда майдаланган рудани сувга қориб, унинг устига озгина минерал мой қуйиб, яхшилаб аралаштирилади ва эмульгатор — флотореагент қўшилади. Бунда бекорчи жинслар (лой, силикат ва карбонатлар) гидрофиль моддалар бўлганликлари сабабли сув билан ҳўлланиб, идиш тубига йиғилади. Қимматбаҳо жинслар (масалан, металлларнинг сульфидлари) флотореагент-

ларни адсорблайди; натижада улар гидрофоб хоссага эга бўлиб қолади. Бунинг оқибатида қимматбаҳо жинсларнинг заррачалари суюқлик сиртига қалқиб чиқиб, бекорчи жинслардан ажралади. Кўпиклик флотацияда майдаланган рудани кўпик ҳосил қилувчи моддалар иштирокида сув билан аралаштириб, сувга флотореагент қўшилади; бу модда қимматбаҳо жинс сиртига адсорбланиб, улар гидрофоб хоссага эга қилади. Гидрофоб заррачалар газ пуфакчаларига илашиб, флотореагент (мой) қаватига йиғилади. Қимматбаҳо жинс заррачалари мой билан бирга ҳаво оқимидаги пуфакчалар қуршовида кўпик шаклида юқорига кўтарилади. Ҳаво паст томондан учи кенгайтирилган най орқали юборилади. Газ (ҳаво) пуфакчалари катта тезлик билан юқорига кўтарилиб, ўзи билан бирга қимматбаҳо жинс заррачаларини юқорига олиб чиқади. Кўпик ҳосил қилувчи моддалар минералланган кўпик қаватини бир текисда мустаҳкамлайди. Кейин бу қимматбаҳо жинсни махсус қирғичлар билан қиртишлаб олинади. Қимматбаҳо жинс билан бирга бекорчи жинслар ҳам кўпикка илашиб чиқишини бартараф қилиш учун системага бекорчи жинс гидрофиллигини оширадиган реагентлар қўшилади.

Ўтга қарши кўпиклар ўт тушганида ва айниқса нефтга ёнғин кетганида ўтни ўчириш учун ишлатилади.

Турли ювиш воситаларининг таъсири ҳам деярли даражада кўпик ҳосил бўлишига асосланган. Қир ювганда барча ифлос нарсалар кўпик билан бирга (кўпик пуфакчалари сиртига адсорбланган ҳолда) чиқиб кетади. Қанд заводларида диффузион эритмани тозалашда ҳам, тўқимачиликда матоларни оқартиришда ҳам кўпик ҳосил бўлиш жараёнидан фойдаланилади. Кўпик ҳосил қилувчи моддалар озиқ-овқат саноатида, крем тайёрлаш, қаймоқни бўрттириш, суддан коктейль тайёрлаш ишларида ҳам қўлланилади.

Кўпик ҳосил бўлиш ҳодисаси баъзи жараёнларда салбий ҳолларнинг келиб чиқишига сабаб бўлади. Масалан, буғ қозонларда кўпик ҳосил бўлганида буғни ўта қиздириш қисмга суюқлик кириб қолишига сабаб бўлади. Бунинг натижасида буғ машинага нам буғ келиб, буғ машинанинг фойдали иш коэффициентини пасайтиради ва машина ишлайдиган қисмларининг занглаб емирилишига сабаб бўлади. Кимёвий аппаратларда кўпик ҳосил бўлиши кўнгилсиз воқеаларни келтириб чиқаради. Баъзан кўпик ҳосил бўлиши туфайли

агрессив (ҳужумкор) суюқлик аппаратдан чиқиб кетади. Бу ҳодиса қимматбаҳо материалларнинг йўқолишига, баъзан пойдевор ва алоқа воситаларининг бузилиб кетишига сабабчи бўлади. Кўпик ҳосил бўлишига барҳам бериш учун махсус моддалар — кўпик ўчиргичлар қўлланилади. Улар кўпикни емириб ташлайди. Кўпик ўчиргичлар таъсири шундан иборатки, улар кўпик ҳосил қилувчилар (стабилизаторлар) билан кимёвий реакцияга киришиб, буларни емиради ёки стабилизаторларни фазалар чегарасидан ҳайдаб чиқариб, кўпикнинг барқарорлигини пасайтиради.

Қаттиқ кўпиклар кенг равишда қўлланилади. Қаттиқ кўпикларда дисперсион муҳит миқдор жиҳатидан устун туради. Қаттиқ кўпиклар жумласига кўпикшиша (пеношиша), пенобетон, пенопластлар киради. Уларнинг масса ҳажми кичик бўлиб, овоз ва иссиқликни жуда ёмон ўтказди. Шу сабабли пеношиша, пенобетон совутгич (холодильникларда) иссиқ ўтказмайдиган қисмлар учун ва турар жойларда овоз ва иссиқликни ўтказмаслик учун ишлатилади.

Пеношиша ўзига хос технологик сифатларга эга. Уни арралаш, рандалаш, эговлаб тешиш қийин эмас. Қаттиқ кўпиклар (масалан, пеношиша) тайёрлаш учун қаттиқ шишани газ ҳосил қилувчи модда (карбонатлар) билан шишаланиш ҳароратидан бир неча даража юқори ҳароратга қадар қиздирилади. Бу вақтда иссиқлик таъсиридан карбонатлар парчаланиб, карбонат ангидрид CO_2 ва кўпикланувчи шиша ҳосил бўлади. Пенопласт ҳам шунга ўхшаш усулда олинади. Қаттиқ термопласт полимер қаттиқ ва суюқ кўпик ҳосил қилувчи моддалар билан бирга (шишаланиш ҳароратидан бир неча даража юқори температурага қадар) қиздирилади. Бу вақтда газ ҳосил қилувчи моддалар полимерни кўпикка айлантиради. Оқибатда, асосан бир-бири билан алоқада бўлмаган ва қисман бир-бири билан алоқада бўлган соҳалар ҳосил бўлади. Пенопластлар тайёрлашда яна полимерлар (масалан, пенополиуретан) ҳосил бўлиш жараёнида ажралиб чиқадиган қовушоқ суюқ аралашмалардан ҳам фойдаланилади.

5-§. СУСПЕНЗИЯЛАР

Суспензиялар Қ/С системаларни ташкил қилади. Суспензияларда қаттиқ заррачаларнинг радиуси $0,1 \text{ мкм} < r < 10 \text{ мкм}$ (ёки $10^{-7}—10^{-5} \text{ м}$ ёки $10^2—10^4 \text{ нм}$) ни ташкил қилади. Дисперслик даражаси кичик бўлган заррачалар кўпинча тезда чўкади. Суспензияларнинг дисперслик даражасини микроскопик анализ (оптик микроскоп, электрон микроскоп) ёки седиментацион анализ ёрдамида аниқлаш мумкин. Суспензиялар, худди коллоид эритмалар каби конденсацион ёки агрегацион усуллар билан олиниши мумкин. Уларни олиш жараёнида керакли суспензиянинг дисперслик даражасига мувофиқ кристаллар (ёки қўш кристаллар) ҳосил бўлишига аҳамият берилади.

Суспензиялар худди коллоид эритмалар сингари ёруғликни ёйиш ва ютиш хоссаларига эга; лекин, коллоидлардан фарқли ўлароқ, улар ўтувчи ёруғликда ҳам лойқа бўлади. Суспензияларнинг электрокинетик хоссалари коллоид эритмаларнинг электрокинетик хоссаларига ўхшайди. Суспензиянинг дзета потенциалли коллоид эритманинг дзета потенциалига яқин қийматга эга. Суспензияга электролитлар киритилганида суспензия заррачалари коагуляцияга учрайди. Худди коллоидлардаги каби суспензияларни сирт-актив моддалар ёки ЮМБ лар ёрдамида барқарор ҳолатга ўтказиш мумкин. Суспензиялар худди коллоидларга ўхшаб, фазовий структуралар ҳосил қилади. Суспензияларда тиксотропия коллоидлардагига қараганда кучлироқ содир бўлади.

Суспензиялар табиатда катта аҳамиятга эга. Кўпчилик геологик ва тупроқдаги жараёнлар суспензиялар мавжудлигига боғлиқ; чунончи, дарёларнинг денгизга қуйиладиган қаттиқ соҳилларнинг ювилишида суспензиялар чўкиши оқибатида чўкинди жинслар ҳосил бўлади; шунингдек, дарёлар қаттиқ заррачаларни қуруқликка чиқариб ташлаши оқибатида ҳам коагуляция рўй бериб, чўкинди жинслар ҳосил бўлади. Суспензияларнинг техникада ҳам катта аҳамияти бор. Масалан, резина ишлаб чиқаришда аввал олтингургуртнинг каучукдаги суспензияси тайёрланади. Бўяш ва печат қилиш учун ишлатиладиган бўёқлар суспензияларнинг олиф мойдаги ёки бошқа боғловчи органик суюқликлардаги стабил системалардан иборат. Оҳак ва цементнинг

қурилишда қўлланиладиган қорншмалари ҳам суспензиялардан иборат. Гилнинг сувдаги суспензияси кулолчилик учун дастлабки материал сифатида хизмат қилади.

Ниҳоят суспензиялар микрогетероген системаларга оид эканлигини айтиб ўтамиз.

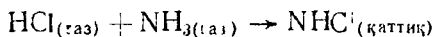
6-§. АЭРОЗОЛЛАР

Дисперс фазаси суюқлик ёки қаттиқ жисмдан, дисперсион муҳити газдан, одатда ҳаводан иборат дисперс системалар аэрозолларни ташкил этади. Дисперс фазаси суюқлик бўлган аэрозоль учун туман, дисперс фазаси қаттиқ жисм бўлган аэрозоль учун тутун ва чанг мисол бўла олади. Аэрозолларнинг дисперслик даражаси коллоид заррачаларнинг дисперслик даражасидан анча паст бўлади. Лекин аэрозолларда ўлчами бир неча миллиметрга тенг заррачалар билан бирга жуда кичик заррачалар ҳам бўлади. Тамаки тутуни заррачаларининг ўлчами 0,1—1,0 мкм (ёки 10^{-7} — 10^{-6} м ёки 100—1000 нм) ни, ёқилги тутуни учун 0,1—100,0 мкм, туман учун 0,5 мкм ни ташкил қилади.

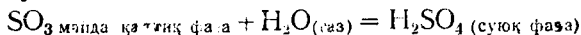
Аэрозоль заррачаларининг чўкиш тезлиги седиментацион формула билан ифодаланади; бу тезлик аэрозолларда дисперсион муҳит — ҳаво жуда кичик қовушоқликка эга бўлганлиги учун жуда катта бўлади. Сувда чўкканида 1 см йўлни 10 минутда босадиган заррача ҳавода шу йўлни 1 секундда ўтади.

Аэрозоллар, кўпчилик ҳолларда, агрегатив беқарор системадан иборат, чунки аэрозолда қаттиқ жисм (ёки суюқлик) заррачалари сирти билан газсимон муҳит орасида ўзаро таъсир амалда йўқ даражада кичикдир. Аэрозоль заррачалари газсимон фаза ионларини адсорблаш натижасида электр зарядга эга бўлиши мумкин, чунки газсимон фаза радиация (космик нурлар, гамма-нурлар, ультрабинафша нурлар) таъсирида ионлана олади. Лекин аэрозоль заррачалари зарядининг миқдори жуда кичик бўлганлиги сабабли, бу заряд заррачаларнинг агрегатланишига (бирлашиб кетишига) қаршилиқ кўрсата олмайди. Лиозоллардан фарқли ўлароқ, аэрозоллар диффуз қаватга эга эмас. Тумандаги суюқ заррача шарсимон шаклга эга, лекин тутун ва чангдаги заррачалар кристаллардан ёки уларнинг парчаларидан ва турли шаклдаги аморф моддалардан иборатдир.

Аэрозоллар конденсация ёки диспергация жараёнлар натижасида ҳосил бўла олади. Конденсация методи юқори дисперс ва нисбатан бир хил дисперслик даражага эга бўлган аэрозоллар олишга имконият яратади. Масалан, қаттиқ аммоний хлорид золи — газсимон водород хлорид билан газсимон аммиакнинг аралаштирилиши натижасида ҳосил бўлади:



Олтингугурт (VI)-оксидни сув буғи билан аралаштириш натижасида суюқлик ҳолидаги аэрозоль ҳосил қилиш мумкин:



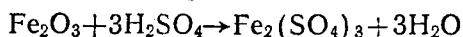
Аэрозоллар ҳосил бўлишида системанинг сирт энергияси ортади, бинобарин, система деярли катта энергетик ғовни енгиб ўтади. Шунинг учун конденсация усули билан аэрозоль ҳосил қилишда номувозанат шароит яратиш учун ўта тўйинган ҳолат талаб қилинади. Бундай шароит яратилганида буғларнинг тўғридан-тўғри конденсатланиши натижасида аэрозоль ҳосил бўлади. Айнан шу йўл билан табиатда туман ҳосил бўлади. Системада куртаж, яъни конденсатланиш ядроси мавжуд бўлса, аэрозолнинг ҳосил бўлиши энгиллашади. Хавода бундай куртаж вазифасини натрий хлорид кристаллчалари, ультрамикроскопик чанг доналари бажариши мумкин. Аэрозоллар қаттиқ моддани майдалаш, суюқликларни туйиш натижасида ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Улар портлаш жараёнларида ҳам ҳосил бўлади. Аэрозоллар ёруғликни ёяди ва Релей қонунига тақрибан бўйсунди. Аэрозоллар амалда катта аҳамиятга эга. Ўсимликларни касаллик ва зараркунандалардан ҳимоя қилиш учун инсектицидлар аэрозоль ҳолатида қўлланилади. Турли тиббий ва парфюмерия воситалари, дори-дармонлар аэрозоллар ҳолида ишлатилади.

Баъзан аэрозоллар салбий ҳолатлар намоён қилади. Металлургия корхоналарида жуда кўп қимматбаҳо ва айни фурсатда захарли маҳсулотлар аэрозоль ҳолатда чиқариб ташланади. Масалан, мис эритиш заводларида бир суткадаги иш ҳажми тахминан 10 минг тонна рудани қайта ишладан иборат, ҳар куни шу заводдан 26 кг As_2S_3 , 1,9 тонна Sb_2S_3 , 1,9 тонна мис, 2,2 тонна Pb, 2,8 тонна Zn ва 0,4 тонна Bi ҳавога чанг кўринишида чиқиб кетади.

Тоза ҳаво учун курашиш муаммоларидаги таркиб қисмлардан бири инсон саломатлигига путур етказадиган чангни йўқотишдан иборат. Масалан, цемент заводдан 2 км узоқдаги ерларда чанг борлиги туфайли қуёш нури 29% кам тушади. Ультрабинафша нурларнинг 65% га яқин қисми йўқолиб кетади. Катта шаҳарларда ёруғликнинг равшанлиги чанг кўплигидан шаҳар чегарасидаги равшанликнинг 60—70% ни ташкил қилади.

Чанг механизмларга ҳам салбий таъсир кўрсатади. Чанг машиналарнинг бир-бири билан ишқаланадиган қисмларига тушганида ҳаракат тезлигини оширади; бунинг натижасида машина қисмлари ейилиб кетади, фойдали иш коэффициентлари камаяди.

Органик моддалар (кўмир, қанд, ун, қоғоз) нинг аэрозоллари портлаш хавфига эга бўлган аэрозоллардир. Улар юқори даражада ривожланган бўлиб, бу аэрозоллар ҳаво кислороди билан жуда катта тезликда реакцияга кириша олади. Бу реакциянинг иссиқлик эффекти катта бўлганлиги учун портлаш хавфи борлиги муқаррадир. Зарарли аэрозоллар билан кураш олиб боришда биринчи навбатда ана шу аэрозолларни келтириб чиқарадиган сабабларни йўқотишдан иборат бўлиши керак. Пулатни оксидлардан кислота ёрдамида тозалаш цехларида асосий реакция:

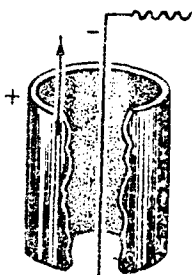


темирнинг сульфат кислота билан водород ҳосил қилиш реакцияси ҳам содир бўлади: бу реакция натижасида металл исроф бўлади, ажралиб чиқаётган водород ёки ўзи билан бирга суюқлик томчиларини цех фазасига ёяди, цехда туман ҳосил бўлади. Бу туман пулатнинг кислота билан ювилиш тумани деб аталади. Бу туман томчилари инсон соғлигига катта зарар етказиши мумкин. Ювилиш туманини йўқотиш учун кислотага ингибитор қўшишга тўғри келади. Ингибитор қўшилганида реакциянинг тезлиги 1—2 тартиб (яъни 10—10²) мартаба камаяди, бундан ташқари, водороднинг чиқиш тезлиги ҳам 10—100 мартаба камаяди.

Заводларда чангдан қутилиш учун хоналар вентиляция системаси билан таъминланади. Чангни атрофмуҳитга тарқатмаслик мақсадида вентиляция системалари тола ва юнг солинган чанг ютувчи филтёрлар билан таъминланган бўлади. Бундан ташқари циклонлар деб аталадиган махсус аппаратлар ҳам қўлланилади; бу

аппаратларда ҳаво оқими винтли йўл бўйлаб ҳаракат қилади. Шу пайтда ҳосил бўладиган марказдан қочувчи куч қаттиқ заррачаларни аппарат деворларига юбориб туради. Бу вақтда улар ўз тезлигини йўқотиб маҳсус бункерга йиғилади.

Чангдан қутилиш учун саноат бинolari атрофига сув пуркашдан ҳам фойдаланилади. Сув томчилари чанг заррачаларини ҳўллаб, уларда седиментация ҳодисасини рўёбга чиқаради. Лекин бунда жуда заҳарли силикат чанг сув билан ҳўлланмай қолади. Бунинг бартараф қилиш учун сувга сирт-актив моддалар қўшиш керак бўлади.



64- расм. Электрофильтр схемаси.

Чанг заррачаларини батамом йўқотиш учун электр филтрдан фойдаланишга тўғри келади. Бунинг учун аэрозолларни катта электр потенциаллар градиентига $(0,5-1) \cdot 10^3$ В/см га эга бўлган электр майдонидан ўтказилади (64-расм). Бундай электр майдонда молекулалар ионлашади. Чанг заррачалари ионларни адсорблаб ўзи зарядли бўлиб қолади. Электр майдон таъсирида улар катта тезлик билан аппарат деворларига келиб урилади ва бу вақтда улар зарядсизланиб тезликларини йўқотади; оқибатда чанг аппарат тубига йиғилади.

Коллоид кимёдан мисол ва масалалар

1- мисол. Агар 1 г олтингугуртни майдалаш натижа-
сида қуйидаги:

а) қиррасининг узунлиги 10^{-5} см га тенг бўлган куб
шаклидаги заррачалар,

б) кўндаланг кесими $2 \cdot 10^{-6}$ см га тенг бўлган шар
шаклидаги заррачалар ҳосил бўлса, заррачалар сирти-
нинг йиғиндисини аниқланг. Олтингугуртнинг зичлиги
 $2,07 \text{ г/см}^3$ га тенг.

Ечиш. а) Қуйидаги формуладан фойдаланиб:

$$S = \frac{6}{l} = \frac{10}{10^{-5}} = 6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$$

1 г олтингугурт $\frac{1}{2,07} = 0,4831$ см ҳажми эгаллайди.

Олтингугуртнинг солиштира сирти — бу 4 см^3 мод-
данинг сиртидир. 1 г олтингугурт ҳажмини ҳисобга
олиб, заррача сиртининг йиғиндисини ҳосил қиламиз.

$$S_1 = 6 \cdot 10^5 \cdot 0,4831 = 2,9 \cdot 10^5 \text{ см}^2 = 29 \text{ м}^2$$

б) Шар шаклидаги заррачалар учун:

$$S = \frac{3}{r} = \frac{3}{10^{-6}} = 3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$$

Олтингугурт ҳажмини назарда тутиб, ҳамма зарра-
чаларнинг умумий сиртини топамиз:

$$S_2 = 3 \cdot 10^6 \cdot 0,4831 = 1,45 \cdot 10^6 \text{ см}^2 = 145 \text{ м}^2$$

2- мисол. $0,2 \text{ см}^3$ симоб мунтазам куб шаклида бў-
линган. Симобнинг зичлиги $13,546 \text{ г/см}^3$ га тенг экан-
лигини назарда тутиб заррачалар сонини топинг.

Ечиш. $0,2 \text{ см}^3$ симобнинг массасини топамиз:

$$m_{\text{нг}} = 0,2 \cdot 13,546 = 2,706 \text{ г}$$

Битта шарчанинг ҳажмини аниқлаймиз:

$$v = l^3 = (8 \cdot 10^{-6})^3 = 5,12 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3$$

Битта заррачанинг массаси:

$$5,12 \cdot 10^{-16} \cdot 13,546 = 6,94 \cdot 10^{-15} \text{ г га тенг.}$$

Заррачалар сони

$$N = \frac{2,709}{6,94 \cdot 10^{-15}} = 3,9 \cdot 10^{14}$$

3-мисол. Формулаи $C_6H_{17}COOH$ бўлган кислота-нинг 50 мг/л концентрациядаги эритмаси берилган. Бу эритманинг $10^\circ C$ даги сирт таранглиги $57,0 \cdot 10^{-3}$ н/м, сувнинг $10^\circ C$ даги сирт таранглиги $74,22 \cdot 10^{-3}$ н/м. Эритма сиртидаги ортиқча кислота миқдорини топинг (кмоль/ m^2 ҳисобида):

$$\Gamma = \frac{C_2(\sigma_2 - \sigma_1)}{TR(C_2 - C_1)} \quad (2)$$

Ечиш: (2) формуладан фойдаланамиз:

$$\Gamma = - \frac{C_2(\sigma_2 - \sigma_1)}{TR(C_2 - C_1)} \quad (3)$$

Кислота концентрациясини килограмм-молекула тақсим метр кубларда ифодалаймиз.

$$M_{к-га} = 158$$

1 л да 0,05 г кислота бўлади. Бу эритманинг $1 m^3$ да 0,05 кг кислота, яъни $\frac{0,05}{158}$ кмоль/ m^3 бўлади, $c_1 = 0$,

$$\Gamma = \frac{0,05}{158 \cdot 8,313 \cdot 10^3 \cdot 283} \left(\frac{57,10 \cdot 10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{\frac{0,05}{158}} \right)$$

$$\Gamma = \frac{(17,22) \cdot 10^{-3}}{8,313 \cdot 10^3 \cdot 283} = 7,318 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль } m^2$$

$\Gamma > 0$ ва $\sigma_2 < \sigma_1$ бўлгани учун, адсорбция кузатилади.

4-мисол. Ҳар хил концентрациялардаги сирка кислота эритмаларида $20^\circ C$ да $100 cm^3$ дан 3 та намуна олиб, уларнинг ҳар бирига 3 г катталикдаги активланган кўмир парчаси солинди. Адсорбциядан аввал ва адсорбциядан кейин бу эритмаларнинг ҳар биридан $50 cm^3$ дан олиб, 0,1 н NaOH эритмаси билан фенолфталеин иштирокида титрланди. Қуйидаги маълумотлардан фойдаланиб, ҳар бир кислота учун $\frac{x}{m}$ нисбатини топинг.

Ечиш. Адсорбциядан аввал сирка кислотанинг $100 cm^3$ эритманинг нормаллиги, титри ва грамм ҳисобидаги миқдорларини топамиз.

Адсорбциягача:

$$H_1 = \frac{5 \cdot 5 \cdot 0,1}{50} = 0,011; \quad T_1 = \frac{H_1 \cdot 60}{1000} = 0,00066 \text{ г/см}^3;$$

$$C_1^0 = T_1 \cdot 100 = 0,0660 \text{ г (100 см}^3 \text{ эритмада);}$$

$$H_2 = \frac{10 \cdot 6 \cdot 0,1}{50} = 0,0212; \quad T_2 = \frac{H_2 \cdot 60}{1000} = 0,001272 \text{ г/см}^3;$$

$$C_2 = T_2 \cdot 100 = 0,1272 \text{ г;}$$

$$H_3 = \frac{23 \cdot 0,1}{50} = 0,0460; \quad T_3 = \frac{H_3 \cdot 60}{1000} = 0,00276 \text{ г/см}^3;$$

$$C_3 = T_3 \cdot 100 = 0,2760 \text{ г}$$

Адсорбциядан кейин:

$$H_1' = \frac{1,2 \cdot 0,1}{50} = 0,0024; \quad T_2' = \frac{H_1' \cdot 60}{1000} = 0,000144 \text{ г/см}^3;$$

$$C_1 = T_1' \cdot 100 = 0,0144 \text{ г (100 см}^3 \text{ эритмада).}$$

$$H_2' = \frac{3,65 \cdot 0,1}{50} = 0,0073; \quad T_2' = \frac{H_2' \cdot 60}{1000} = 0,000438 \text{ г/см}^3;$$

$$H_3' = \frac{10,2 \cdot 0,1}{50} = 0,0204; \quad T_3' = \frac{H_3' \cdot 60}{1000} = 0,001224 \text{ г/см}^3;$$

$$C_3 = T_3' \cdot 100 = 0,1224 \text{ г}$$

$$C_2 = T_2' \cdot 100 = 0,0438 \text{ г.}$$

1 г активлантирилган кўмирга ютилган кислотанинг миқдорини топамиз:

$$x_1 = c_1^0 - c_1, \quad \frac{x_1}{m} = \frac{c_1^0 - c_1}{3} = \frac{0,0660 - 0,0144}{3} = 0,0172 \text{ г;}$$

$$x_2 = C_2^0 - C_2, \quad \frac{x_2}{m} = \frac{C_2^0 - C_2}{3} = \frac{0,1272 - 0,0438}{3} = 0,0278 \text{ г;}$$

$$x_3 = c_3^0 - c_3, \quad \frac{x_3}{m} = \frac{c_3^0 - c_3}{3} = \frac{0,2760 - 0,1224}{3} = 0,0512 \text{ г.}$$

МУНДАРИЖА

Сўз боши	3
I б о б. Кимёвий термодинамика асослари	7
1-§. Кириш	7
2-§. Термодинамиканинг умумий тушунча ва қонунилари	9
3-§. Идеал газнинг кенгайиш иши. Қайтар ва қайтмас жараёнлар.	16
4-§. Термокимё	19
5-§. Термокимёнинг асосий тушунчалари	23
6-§. Эриш иссиқлиги	25
II б о б. Термодинамиканинг иккинчи қонуни ва унинг кимё фанида қўлланилиши	31
1-§. Ҳз-Ҳзича борадиган ва Ҳз-Ҳзича бормайдиган жараёнлар	31
2-§. Айланма жараён ёки Карно цикли	33
3-§. Термодинамиканинг иккинчи қонуни учун турли таърифлар	34
4-§. Иккинчи қонуннинг математик ифодалари	35
5-§. Энтропия ва унинг аҳамияти	36
6-§. Кимёвий реакциялар йўналишини белгилловчи факторлар	39
7-§. Қайтар ва қайтмас кимёвий жараёнлар йўналиши.	41
8-§. Стандарт изобар потенциаллар	42
9-§. Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунилари- нинг бирлашган тенгламаси	45
10-§. Характеристик функциялар	46
11-§. Кимёвий реакциянинг изотермик тенгламалари (ёки Вант-Гофф тенгламалари)	48
12-§. Кимёвий мойиллик	49
13-§. Гиббс-Гельмгольд тенгламаси	50
III б о б. Термодинамиканинг учинчи қонуни	52
1-§. Нернстнинг иссиқлик назарияси	52
2-§. Термодинамиканинг биологиядаги аҳамияти	54

IV б о б. Кимёвий мувозанат	55
1-§. Кимёвий потенциал	55
2-§. Фазалар мувозанати	59
3-§. Фазалар қоидаси	61
4-§. Бир компонентли системалар	63
5-§. Клаузпус-Клапейрон тенгламаси	64
6-§. Икки компонентли системалар	66
7-§. Физик-кимёвий анализ	67
8-§. Икки компонентли системанинг ҳолат диаграммаси	73
9-§. Кимёвий бирикмаларнинг ҳосил бўлиши	75
10-§. Кимёвий мувозанат	79
11-§. Учувчанлик	79
12-§. Массалар таъсири қонуни	81
13-§. Реакциянинг изоҳора ва изобара тенгламалари	86
14-§. Гетероген системалардаги кимёвий мувозанатлар	88
15-§. Кимёвий мувозанатга температуранинг таъсири	90
16-§. Мувозанатларни ҳисоблашда иссиқлик назарияси- нинг аҳамияти	90
б о б. Эритмалар	100
1-§. Электролитмаслар (ноэлектролитлар) эритмалари	100
2-§. Эритмаларнинг синфларга бўлиниши	105
3-§. Газларнинг суюқликларда эриши ва Генри қонуни	107
4-§. Суюқликларнинг суюқликларда эриши	109
5-§. Тақсимлаиш қонуни	110
6-§. Уч компонентли суюқ системаларда содир бўлади- ган мувозанатлар	112
7-§. Қаттиқ моддаларнинг суюқликларда эрувчанлиги	113
8-§. Рауль қонуни	114
9-§. Эритмаларда содир бўладиган диффузия ва осмос ҳодисалари	116
10-§. Осмотик босим қонунлари	118
11-§. Эритмаларнинг кристалланиш ва қайнаш темпера- тураси	120
12-§. Суюлтирилган эритмаларнинг қайнаш темпера- тураси	121
13-§. Қаттиқ модданинг суюқликда эрувчанлиги	123
14-§. Криоскопик формула	124
15-§. Икки компонентдан иборат суюқ системаларнинг физик-кимёвий анализи	126
16-§. Ректификация, экстракция	130
17-§. Аралашмалар буғининг таркиби	136
18-§. Эрувчанликнинг температурага боғлиқлиги	139

VI. 6 о б.	Электрохимия	143
1-§.	Электролитларнинг эритмалари	143
2-§.	Кучли электролитлар	147
3-§.	Электролитлар эритмаларининг электр ўтказувчанлиги	152
4-§.	Электр юритувчи кучлар. Электр оқимининг кимёвий манбалари	159
5-§.	Электрод потенциаллар ва гальваник элементларнинг ЭЮҚ	164
6-§.	Электролиз	177
VII 6 о б.	Кимёвий кинетика	183
1-§.	Кинетика тўғрисида тушунча	183
2-§.	Мономолекуляр реакциялар	186
3-§.	Бимолекуляр реакциялар	187
4-§.	Реакция тартибини аниқлаш	189
5-§.	Биринчи тартибдаги реакциялар	190
6-§.	Гетероген реакциялар кинетикаси	191
7-§.	Кимёвий реакциянинг механизми ҳақида назарий тасаввурлар	192
8-§.	Ўтар ҳолат назарияси	196
9-§.	Заъжир реакциялар	198
10-§.	Тармоқланган заъжир реакциялар	199
11-§.	Каталитик жараёнлар ва катализаторлар	202
12-§.	Кислота-асосли ва оксидланиш-қайтарилишли катализаторлар	204
13-§.	Гомоген ва гетероген катализ	205
14-§.	Гетероген катализ	207
15-§.	Ферментатив катализ	211
VIII 6 об.	Фотохимёвий реакциялар	215
1-§.	Кириш	215
2-§.	Еруғликнинг ютилиш қонунлари	217
3-§.	Фотосинтез	218
IX. 6 о б.	Сирт ҳодисалар ва адсорбция	220
1-§.	Асосий тушунчалар	220
2-§.	Фрейндлих формуласи	223
3-§.	Лэнгмюрнинг адсорбция изотермаси тенгламаси	225
4-§.	Полянининг полимоллекуляр адсорбция назарияси	228
5-§.	Б.Э.Т. назарияси	230
6-§.	Икки суюқлик чегарасида бўладиган адсорбция	234
7-§.	Газ хроматография	237
8-§.	Сирт таранглик. Ҳўлланиш ҳодисаси	239

X б о б. Коллоид системаларнинг умумий характеристикаси	
Коллоид системаларнинг олиниш усуллари . . .	241
1-§. Коллоид системаларнинг синфларга бўлиниши . . .	241
2-§. Коллоид кимё тарихи ҳақида қисқача маълумот . . .	243
3-§. Коллоид эритмаларнинг хоссалари	246
4-§. Коллоид эритмаларни тайёрлаш методлари . . .	248
XI б о б. Коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик хоссалари	
1-§. Броун ҳаракати	252
2-§. Дисперс системаларнинг кинетик барқарорлиги ва седиментацион мувозанат	256
3-§. Осмотик босим	259
4-§. Доннан мувозанати	261
XII б о б. Коллоид эритмаларнинг электр хоссалари . . .	264
1-§. Электроосмос ва электрофорез	264
2-§. Электрокинетик потенциал	266
3-§. Коллоид заррачаларнинг түзилиши	271
XIII б о б. Коллоид эритмаларнинг агрегат барқарорлиги ва коагуляция	272
1-§. Умумий тушунчалар	272
2-§. Гидрофоб коллоид эритмаларнинг барқарорлик назарияси	274
3-§. Электродитларнинг коагуляцияга таъсири	277
4-§. Температура ва чуқур диализнинг коагуляцияга таъсири. Коллоидларнинг коллоидлар таъсирида коагуляцияси	282
5-§. Коллоид эритмалар барқарорлигининг ЮМБ ёрдамида қилиниши	284
6-§. Коагуляция тезлиги	289
XIV б о б. Дисперс системаларнинг реологик хоссалари . . .	287
1-§. Дисперс системаларнинг реологияси ҳақида умумий тушунчалар	287
2-§. Дисперс ва коллоид системаларнинг қовушоқлиги . . .	291
3-§. Ички тузилиши бўлқ дисперс системалар	294
XV б о б. ЮМБ эритмаларнинг хоссалари	298
1-§. Юқори молекуляр бирикмаларнинг тузилиши . . .	298
2-§. ЮМБ эритмаларининг умумий характеристикаси . . .	299
3-§. ЮМБларнинг бўқиш ва эриши	301
4-§. ЮМБ эритмаларнинг термодинамик хоссалари . . .	303
5-§. ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги	305
6-§. Полимер электродитлар эритмалари. Изоэлектрик нуқта	307

XVI б о б. Қаттиқ дисперсион муҳитга эга бўлган коллоид системалар	308
XVII б о б. Эмульсия, суспензиялар, кўпик ва аэрозоллар . .	312
1-§. Эмульсияларнинг умумий характеристикаси . . .	312
2-§. Эмульсияларнинг барқарорлиги	313
3-§. Эмульсияларнинг емирилиши ва эмульсия фазаларининг алмашиниши	316
4-§. Кўпиклар	318
5-§. Суспензиялар	322
6-§. Аэрозоллар	323
Илова	: 327

ОЛИМОВ НЕЪМАТ

ФИЗИК ВА КОЛЛОИД КИМЕ

Педагогика олий ўқув юртлари учун дарслик

Тошкент «Ўқитувчи» 2001

Махсус муҳаррир Ҳ. Раҳимов
Муҳаррир М. Одилова
Техник муҳаррир Т. Грешикова
Бадий муҳаррир Ф. Никадамбасов
Мусаҳҳиҳ М. Иброҳимова

ИБ № 6782

Терншга берилди. 20.05.96. Босишга ружсат этилди. 18.05.2001. Бичими 84×108^{1/32}. Қегль 10,8 шпонсиз. Литературная гарн. Юқори босма усулида босилди. Шартли б. т. 17,64. Шартли кр.-отт. 17,85. Нашр. т. 16,38. 650 нусхада босилди. Буюртма № 2018.

«Ўқитувчи» нашриёти. Тошкент, 129. Навоий кўчаси, 30. Шартнома № 19-229-95.

Ўзбекистон Республикаси Давлат матбуот қўмитасининг 1-босмахонасида босилди. Тошкент, Сағбон кўчаси, 1-берк кўча, 2-уй. 2001.

К 78

Физик ва коллоид кимё. Т., Ўқитувчи, 2001.—
336 б.

ББК 22.3+24.7