

Х. У. Усмоновнинг умумий таҳрири остида

*На узбекском языке*

ХАМДАМ УСМАНОВИЧ УСМАНОВ  
ХУСНИ РУСТАМОВИЧ РУСТАМОВ  
ХАКИМ РАХИМОВИЧ РАХИМОВ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для химических факультетов  
университетов и других высших  
учебных заведений

Под общей редакцией проф. Х. У. УСМАНОВА  
Второе издание

*Издательство „Ўқитувчи“, Ташкент—1974*

Редактор А. Турахонов, К. Турдиева  
Бадний редактор Х. Аҳмеджанов  
Техредактор Э. Вильданова  
Корректор М. Раҳматуллаева

Теришга берилди 21/1-1974 й. Босишга рухсат этилди 12/Х1-  
1974 й. Қоғоз № 1. 60×90<sup>1/16</sup> Физ. б. л. 30,5. Нашр. л. 29,6.  
Тиражи 5000. Р—05059.

„Ўқитувчи“ нашриети. Тошкент, Навоий кўчаси, 30. Шарт-  
нома 194-73. Баҳоси 1 с. 04 т. Муқоваси 20 т.

ЎзССР Министрлар Советининг нашриётлар, полиграфия ва  
китоб савдоси ишлари Давлат комитетининг 1-босмахонаси.  
Тошкент, Ҳамза кўчаси, 21. Заказ № 460.

Типография № 1 Государственного Комитета Совета Минист-  
ров УзССР по делам издательств, полиграфии и книжной  
торговли. Ташкент, ул. Хамзы, 21.

## СЎЗ БОШИ

Ушбу дарслик физикавий химиядан биринчи ёзилган китобдир. У химия олий ўқув юртларининг программалари асосида ёзилди. Дарсликда классик ва ҳозирги замон физикавий химиясининг асослари баён этилди. Дарсликдан кўзда тутилган мақсад студентларнинг физикавий химия курсини ўзлаштиришига ва унинг методлари билан танишишига имконият яратиб беришдан иборат. Шунинг учун бу китоб химия фани соҳасидаги янгиликларни махсус адабиётдан системали равишда қараб бориш имкониятига эга бўлмаган кишилар учун ҳам тавсия этилади. Дарсликни ўқиш учун китобхон физика, химия ва математикадан маълум билимларга эга бўлиши керак.

Дарсликда баён қилинган материал мисоллар, график ва жадваллар билан тушунтирилган.

Китобда қабул қилинган ишоралар ва физик-химиявий константаларнинг сон қийматлари СССР да қўлланилаётган умумиттифоқ стандартларига мувофиқдир.

Назария билан амалиёт орасидаги боғланишни кўрсатиш мақсадида авторлар айрим қонун ва формулаларнинг амалий масалаларни ҳал қилишда татбиқ этилишига алоҳида эътибор бердилар. Шу билан бирга, авторлар, баъзи фактларни изоҳлашга „эски“ назариялар ожизлик қилган ҳолларда масалани янгичасига қўйиш зарур эканлигини ҳам уқтириб ўтдилар ва фанни узлуксиз ривожлантириш йўлида фан арбобларининг хизматлари нақадар аҳамиятли эканлигини кўрсатдилар.

Классик ва ҳозирги замон физикавий химияси тараққиётида рус ва совет фанининг салмоғи катта эканлигини назарда тутиб, авторлар мамлакатимиз олимлари ишларини, физикавий химиянинг социалистик қурилишдаги аҳамиятини ёритишга анчагина эътибор бердилар.

Дарсликнинг „Кириш“ қисмини ва I—IV, VI бобларини Ўзбекистон Фанлар академиясининг академиги, проф. Ҳ. У. Усмонов; V, XI—XVI бобларини Ўзбекистон Фанлар академиясининг мухбир аъзоси, проф. Ҳ. Р. Рустамов, VII—X бобларини проф. Ҳ. Р. Раҳимов ёздилар. Китобнинг ҳаммасини Ҳ. У. Усмонов таҳрир қилди.

Китобнинг биринчи нашрига (1963 йил) яхши тақризлар билан бирга баъзи тузагиш ва тўлдиришлар киритиш ҳақида мулоҳазалар ҳам келган. Авторлар уларни миннатдорчилик билан қабул қилиб иккинчи нашрида кўзда тутдилар. Жумладан, қаттиқ жисмлар, полимер моддалар ва янги методлар ҳақида қўшимча маълумотлар берилди. Табиийки, дарсликнинг иккинчи нашрини ҳам камчиликлардан холи деб бўлмайди, шунинг учун китобхонларнинг дарслик ҳақидаги янги фикр ва мулоҳазаларини авторлар зўр самимият ва миннатдорлик билан қабул қиладилар.

*Авторлар*

## КИРИШ

Химия фанининг халқ хўжалиги ва техникадаги аҳамияти йил сари ортиб бормоқда. Партия ва Ҳукуматимизнинг тарихий кўрсатмаларида, жумладан, КПСС XXIV съезди қарорларида химия фани ва саноатининг тараққиётига катта аҳамият берилган. КПСС Марказий Комитетининг 1958 йил май ва 1963 йил декабрь Пленумлари ва бир қатор қарорлари бутунлай химияга бағишланиб, синтетик моддалар айниқса, полимер материаллар (тола, пластмасса, каучук ва ҳоказолар) ишлаб чиқаришни бир неча марта ошириш программасини белгилаб берган эди. Химия фанининг тармоқлари ҳозир жуда кўп: аорганик химия, аналитик химия, органик химия, техникавий химия, физикавий химия, коллоид химия ва бошқалар.

Физикавий химия фани бошқа фанлар ва методлар билан бирликда жуда муҳим янги фанларни вужудга келтирди: химиявий физика, радиацион химия, катта энергияли заррачалар химияси, плазмохимия, механохимия ва бошқалар ана шулар жумласидандир.

Физикавий химия фани химия фанларининг ҳаммасида ҳам актив иштирок қилади ва улардаги назарияларнинг асосини ташкил этади.

Химия фани тармоқларидан ҳар бирининг ўзига хос қонуниятлари бор, лекин улар текширадиган химиявий процесслар, асосан, физикавий химия усуллари билан ўрганилади. Масалан, бирор комплекс бирикманинг пухта ёки пухта эмаслиги сабабларини аниқлаш, аналитик химиянинг асоси бўлган масалалардан бири — чўкманинг ҳосил бўлиш шартлари, органик химия процессларининг бориш-бормаслиги, химиявий технологиянинг асосий масаласи — ишлаб чиқариш унумини ошириш методлари ва шунга ўхшаш масалаларни ҳал қилиш физикавий химиянинг вазифасидир. Шунинг учун, бу фан барча химия фанларининг асосий назарияси дейилади. Ҳақиқатан ҳам физикавий химия ҳамма химиявий натижаларни маълум қонуният асосида бирлаштиради. Уни қуйидагича таърифлаш

мумкин: физикавий химия фани химиявий ҳодисаларни физика фани ёрдамида ўрганувчи ва бу ҳодисаларнинг қонуниятларини назарий жиҳатдан очиб берувчи ҳамда тушунтирувчи фандир.

М. В. Ломоносов физикавий химияни „химиянинг фалсафаси“ деган ва бу билан унинг назарий характерини таъкидлаб ўтмоқчи бўлган эди.

Дарҳақиқат, физикавий химия экспериментал натижалардан қонувлар чиқаради ва уларни диалектик материализмнинг янада умумийроқ қонуниятлари асосида кенгайтиради ва пухталайди.

Физикавий химия фани ҳодисаларни ўзаро боғланишда ва тараққиётда текшириб, бехато натижалар, қонувлар чиқаради ва химиядаги идеалистик, метафизикавий назарияларни фош қилади. Масалан, „иссиқлик ҳалокати“ деган „назария“нинг идеалистик моҳиятини термодинамика ва унинг материалистик қонувлари асосида фош қилиб, уни фандан улоқтириб ташлади. Бу „назария“га кўра, Ер коинотдан бутунлай ажралган бўлиб, энергия ўтказмайдиган қават билан ўралган система эмиш, яъни у билан ташқи олам орасида энергия алмашилиши бўлмас, бунинг натижасида эса Ернинг энтропияси ошиб боради, яъни ҳамма тур энергиялар бора-бора иссиқликка айланиб, оқибатда ҳаёт тўхтар эмиш. Бу гапларнинг пуч эканлиги материалистик қонувлар асосида исботлаб берилди. Ҳақиқатда эса Ер бошқа планеталар ва ҳатто бутун коинот билан чексиз алоқада, улар билан ўзаро таъсир кучлари воситасида боғланган ва доимо энергия алмаштириб туради. Шунинг учун Ерни (ёки бирор бошқа планетани) ажралган алоҳида система деб қараш ярамайди.

Ернинг ўзида ҳам доимо энтропияни камайтирувчи янгидан-янги процесслар бўлиб туради. Баъзи жойлардаги процессларда энтропиянинг ортиши мумкин, лекин Ернинг умумий энтропияси ошмайди ва ўртача қийматини сақлаб қола беради. Демак, иссиқлик энергиясининг тўпланиши мумкин эмас.

Физикавий химиянинг тажриба асосида яратилган назариялари амалий ишларга йўл очиб беради, шу сабабли унинг ишлаб чиқаришдаги аҳамияти ғоят каттадир. Ишлаб чиқаришда бирор химиявий процессни амалга ошириш физикавий химия фанисиз мумкин бўлмайди. Саноатда юқори температура ва юқори босимда ишлаш авж олган ҳозирги вақтда физикавий химиянинг химиявий мувозанат ва катализ ҳақидаги қонуниятлари айниқса катта аҳамиятга эга.

Процесс исталганидек бориши учун ундаги энг майда ҳодисаларни ва уларнинг механизмини мукаммал билиш лозим. Булар физикавий химия методлари ёрдамида ўрганилади. Матлумки, химиявий процесслар фақат химия саноатидагина эмас, балки саноатнинг кўпгина бошқа тармоқларида, масалан, металлургияда, тоғ-көн саноатида, мудофаа саноатида, қишлоқ хўжалигида, тўқимачилик саноатида, кабель саноатида, маши-

насосликда ва бошқаларда ҳам муҳим роль ўйнайди. Физикавий химия бу саноатлар соҳасидаги фанлар билан ҳам боғлиқдир. Улар физикавий химия методларидан тўла фойдаланади. Хроматография ва радиохромография, нишонли атомлар методи, оптик моддалар, сирт тарафлиги, қовушоқлик, зичлик, физик-химиявий анализ ва бошқалар бунга мисол бўла олади. Шу сабабли, бу курсни химикларгина эмас, балки медалар, инженерлар, қурувчилар, минерологлар, геологлар, нефтчилар, кончилар, физиклар, биологлар ва бошқа мутахассислар ҳам ўрганадилар.

Физикавий химия, асосан, қуйидаги бўлимлардан иборат:

1. Моддаларнинг агрегат (газ, суюқ ва қаттиқ) ҳолатлари.
2. Моддаларнинг атом-молекуляр тузилиши.
3. Термодинамика асослари.
4. Эритмалар.
5. Коллоид химия.
6. Химиявий мувозанат.
7. Электрохимия.
8. Химиявий кинетика ва катализ.

Химиявий реакцияларнинг механизмини чуқур тушуниш ёки химия саноатидаги процессларни бошқариш учун шу процессларда иштирок қилаётган моддаларнинг учала агрегат ҳолатини, яъни уларнинг айрим шароитдаги физик-химиявий хоссаларини билиш лозим.

Моддаларнинг газ ҳолати энг оддий ҳолат бўлиб, анча яхши ўрганилган. Газ ва буғ иштирокида содир бўладиган процесслар амалда, масалан, аммиак синтезида, нефтни крекинглашда, табиий газ конверсиясида ва бошқаларда кўп учрайди. Шунинг учун газ ҳолатини турли шароитда ўрганиш ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Чунончи, газларнинг ҳолат тенгламасидан химиявий мувозанат масалаларини ҳал қилишда кўп фойдаланилади.

Суюқ ва қаттиқ ҳолатларни ўрганиш газларни ўрганишдан кўра қийинроқ, чунки моддаларнинг бундай ҳолатларида уларнинг молекулалари орасидаги ўзаро таъсир кучининг табиати ниҳоятда мураккаб бўлади. Бунинг сабаби шуки, бу кучлар молекулалар орасидаги масофага, температурага, босимга ва шу каби бошқа омилларга боғлиқ. Суюқ ва қаттиқ 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.

Модданинг химиявий хоссаси шу модда атоми ёки атомларининг қандай тузилганлигигагина боғлиқдир. Д. И. Менделеев жадвалининг айрим группаларида жойлашган элементларда бир хил хоссалар бўлиши улар атомларининг тузилишидаги ўхшашликдандир. Бундан ташқари, катализ соҳасидаги янги текширишлар металларнинг катализаторлик хоссалари

билан уларнинг атом тузилиши орасида бевосита боғланиш борлигини кўрсатди. Шунинг учун, ҳозирги вақтда муҳим бир реакция учун энг актив катализатор танлашда моддаларнинг тузилиши ҳақидаги маълумотдан фойдаланилади. Комплекс бирикмалар соҳасида қилинган ишлардан олинган янги натижалар ҳам атом тузилишига оид қонуниятларни ўрганиш билан боғлиқдир. Бу соҳа кейинги йилларда атом энергиясидан фойдаланиш ишларининг ва атом ядроси физикасининг тараққий этиши муносабати билан айниқса ўсиб кетди.

Бизнинг давримизда юқори энергияли заррачалар физикаси, атом ядроси физикаси, атом тузилиши, молекула тузилиши ва модда тузилиши ҳақидаги фанлар вужудга келди. Буларда, асосан, физикавий қонунолар ва методлар ишлатилади. Шунинг учун бу фанлар химияга эмас, балки физикага кўпроқ ёндашиб бормоқда, лекин химия ўз ишида бу фанларнинг ютуқларидан фойдаланиб келмоқда.

Физикавий химия текширадиган асосий соҳалардан бири эритмалар соҳасидир, чунки атрофимизни ўраб тўрган бутун борлиқ, ҳайвонот, ўсимликлар, денгиз сувлари, тоғ жинслари, тупроқлар, ҳатто одамнинг ўзи ҳам эритмадан иборат. Физикавий химия фани эритмаларнинг хоссаларини ўрганишдан вужудга келган.

Хилма-хил эритмаларнинг хоссалари ва улар орасидаги боғланишлар турли-туман янги методлар ёрдамида ўрганилган ва ўрганилмоқда. Бу билимлардан саноатда кенг кўламда фойдаланиб келинмоқда. Масалан, ҳақиқий эритма бўлган денгиз сувларидан ёки сода ва бошқа туз заводларида ҳар хил тузлар ажратиб олиш, суюқ моддалар (спирт, альдегидлар, кислоталар ва ҳоказолар) ишлаб чиқарадиган заводларда суюқликларни бир-биридан ажратиб олиш, металлардан қаттиқ ва пухта қотишмалар тайёрлаш процесслари физикавий химиянинг эритмалар ҳақидаги соҳаси билан чамбарчас боғлиқдир. Лекин бу соҳада ҳал қилинмаган ишлар ҳали жуда кўп. Химия саноати ва бошқа саноатлар учун аҳамияти катта бўлган бу ишларни бажариш физикавий химия фанининг энг актуал вазифаларидан биридир.

Коллоид химия физикавий химиянинг бир қисми бўлиб, у фақат коллоид системаларни текширади. Қишлоқ хўжалигида (масалан, тупроқнинг хусусиятларини ўрганишда), саноатда (масалан, лак-бўёқлар олишда), умуман, турмушда коллоид химиянинг аҳамияти фоят катта.

Химик мутахассислар етиштирувчи олий ўқув юртларида физикавий химиянинг энг ривожланган қисмларидан бири — коллоид химия қисми алоҳида фан сифатида ўқитилади. Бу фанга оид мукамал дарслик бўлгани учун, биз бу тўғрида ўз курсимизда тўхталиб ўтирмаймиз.

Бу курсда қаттиқ ҳолатга алоҳида тўхтаб ўтирилмай, унинг ўрнига полимер моддалар тўғрисида тушунча берилди. Шу

ерда коллоид химиядаги баъзи назарияларга ҳам тўхталиб ўтилди; масалан, ҳозирги замон коллоид химияси таълимотига кўра, полимерларнинг лиофил коллоид деб аталувчи эритмалари аслида чин эритма эканлиги кўрсатилди.

Физикавий химияда баён этилган мувозанат ҳақидаги таълимот бу фаннинг энг муҳим бобларидан биридир, чунки химия ва химиявий технологияда қилинадиган асосий ҳисоблар, реакциянинг максимал иши, ҳосил бўлаётган модданинг миқдори, мувозанатнинг барқарорлиги ва бошқалар ҳисоби шу бобдаги қонунларга асосланади. Мувозанатни билиш, яъни ундаги моддаларни ва бу моддалар миқдорини топиш химиявий реакциянинг сирларини ва нозик табиатини очиш демакдир. Шунинг учун курсда химиявий мувозанат ҳақидаги таълимот батафсил кўриб чиқилади.

Маълум бир электролитга бирор электрод туширилганда ҳосил бўладиган потенциалнинг ионлар концентрациясига ва электроднинг табиатига боғлиқ эканлиги ва бу потенциалнинг ёки электр юритувчи кучнинг (э. ю. к. нинг) осон ўлчаниши эритмаларни ўрганишда химиклар учун яна бир янги қурол бўлди. Ҳозирги вақтда потенциални ўлчашнинг бир қанча усуллари мавжуд. Бу усуллар ёрдамида икки эритмани ўзаро титрлаш, эритманинг концентрациясини ва рН ини аниқлаш, электродларнинг пассивланиш сабабларини ўрганиш, ўта кучланишни топиш ва унга қарши чоралар кўриш, электр токининг химиявий манбаларини тузиш, коррозияга қарши курашиш каби муҳим проблемаларни ўрганиш ва ҳал қилиш мумкин.

Ниҳоят, кинетика ва катализ ҳақидаги таълимот химия саноати учун етакчи таълимот бўлиб, ҳозирги замон техникаси билан ускуналанган бирорта завод ҳам бу таълимотнинг кўрсатмаларисиз ишлай олмайди. Химия саноатида ишлаб чиқариш рационал, яъни энг кўп фойдали бўлиши учун ундаги процесслар мумкин қадар тез олиб борилиши ва химиявий реакцияларнинг тезликлари юқори бўлиши лозим. Бу вазифани яхши ҳал қилиш учун кинетика ҳақидаги маълумотни яхши ўрганиб, энг актив катализаторлар топиш ва уларни энг яхши оптимал шароитда ишлатиш керак.

Катализатор танлаш катализинг энг муҳим вазифасидир. Бу соҳада бирор умумий назария ҳали яратилмаган бўлса-да, гидрогенлаш, оксидлаш, алкиллаш, карбониллаш, полимерлаш каби турли-туман реакциялар ва уларнинг тескариси бўлган процесслар учун яхши катализаторлар топилган ва баъзи қонуниятлар кашф этилган. Химикларнинг ҳар қандай химиявий процессга тегишли катализатор топа олиши шубҳасиздир. Лекин бу иш эмпирик равишда, яъни тажриба қилиб кўриш йўли билан эмас, балки фундаментал назария ёрдамида бажарилиши лозим. Реакция тезлиги ҳақидаги бу боб реакциянинг активланиш энергиясини топиш ҳақидаги масалани ҳам ўз ичига олади.



Юқорида баён қилинган фикрлар физикавий химиянинг бутун химия фанидаги, химия sanoатидаги аҳамиятини анчагина ёритиб беради. Ҳақиқатан ҳам физикавий химиясиз, унинг юқоридаги муҳим тармоқларисиз химияда бирор жиддий иш қилиб бўлмайди.

Физикавий химия фанининг тарихи инсониятнинг улуғ фарзандлари номи билан бoғлиқдир.

Энг аввало биз улуғ рус олими М. В. Ломоносовнинг (1711 — 1765) номини тилга олишимиз керак. Чунки у физикавий химиянинг, ундаги термодинамиканинг асосий қонунларини кашф этган, физикавий химияни биринчи бўлиб мустақил фанга айлаштирган, биринчи бўлиб физикавий химиядан лекциялар ўқиган, лекцияни тажрибалар кўрсатиш билан қўшиб олиб боришни расм қилган олимдир. Массанинг сақланиш қонуни, энергиянинг (Ломоносовча ҳаракатнинг) сақланиш қонуни (термодинамиканинг I қонуни), иссиқликнинг механик назарияси, иссиқликнинг совуқда иссиққа ўз-ўзича ўтмаслик назарияси (термодинамиканинг II қонуни), абсолют ноль ва уни ҳосил қилиб бўлмаслик қонуни (термодинамиканинг III қонуни) ва бошқа муҳим қонунларни ва фактларни ҳам М. В. Ломоносов кашф этган; бу қонун ва фактлардан физикавий химияда (ва ҳамма фанларда) ҳануз фойдаланиб келинмоқда Шу сабабли, М. В. Ломоносовни физикавий химияни яратган олим деб айтамиз.

Элементларнинг даврий қонунини кашф этган улуғ рус олими Д. И. Менделеев (1834 — 1907) ҳам физикавий химия соҳасида кўпгина ишлар қилди. У 1861 йилда критик температурани топди. 1865 йилда „Спирт билан сув бирикмалари“, 1887 йилда „Сувдаги эритмаларни солиштирма оғирликлари орқали текшириш“ деган муҳим асарлар ёзди, газ ҳолати темплагмасини берди. Унинг даврий қонуни ҳам физикавий химия учун катта аҳамиятга эгадир.

Физикавий химия соҳасида Н. С. Курнаковнинг (1860 — 1941) роли ҳам катта. У физик-химиявий анализ таълимотини яратди. 1900 йилда икки компонентли металл системаларнинг сууюқланиш диаграммасини ишлаб чиқди. 1912 йилда физикавий химияда аҳамияти катта бўлган сингуляр нуқталар ҳақидаги таълимотни яратди. Н. С. Курнаков қаттиқ қотишмалар sanoатига асос солди. Бу қотишмалар қаттиқлиги жиҳатидан олмосдан қолишмайди ва кесувчи асбоблар тайёрлашда техникада кенг қўлланилади.

Д. П. Коновалов (1856 — 1929) ва М. С. Вревский (1871 — 1929) эритмаларнинг буг таркиби ва буг босимига оид муҳим ишларни бажардилар. В. А. Каргин (1910 — 1969) полимер моддалар физикавий химиясини яратишда кўп ишлар қилди, у механохимия фанининг асосчиларидан биридир. Н. Н. Семёнов (1896 йилда туғилган) тармоқли занжир реакциялар кашфиётчиси.

Физикавий химия фанини тараққий эттиришда ва унинг муҳим қонунларини кашф этишда чет эл олимларининг ҳам роли катта. Булардан химиявий реакцияларнинг мувозанат назариясини ривожлантириш соҳасидаги муҳим ишлари (1878) билан машҳур бўлган Гиббсни, химиявий мувозанатнинг термодинамик назариясини яратган (1886) Вант-Гоффни, электролитик диссоциация назариясини яратган (1887) Аррениусни, радиоактивлик соҳасида муҳим ишлар қилган (1898) П. Кюри ва М. Складовская-Кюрини, химиявий термодинамиканинг иссиқлик назариясини кашф этган (1906) Нернстни ва бошқа кўпгина олимларни кўрсатиб ўтиш мумкин.

Ҳозирги замон физикавий химиясини рус олимлари традициясини давом эттираётган мингларча совет олимлари тараққий эттирмоқда.

---

## 1 б о б

### ГАЗЛАР

Моддалар уч агрегат ҳолатда — газ, суюқ ва қаттиқ ҳолатда бўлади. Газ, суюқ ва қаттиқ моддаларнинг бир-биридан фарқи уларнинг молекулалари орасидаги масофада ва улардаги молекулалараро таъсирнинг табиати билан кучидадир.

Газларнинг молекулалари орасидаги масофа катта, молекулаларнинг ўзаро таъсир кучи эса кичик бўлади. Шунинг учун газлар катта ҳажми эгаллашга интилади. Суюқлик молекулалари орасидаги масофа газларникига қараганда анча кичик, молекулаларнинг ўзаро таъсир кучи эса анча каттадир. Шу сабабли, суюқликларнинг шакли ўзгарса ҳам ҳажми ўзгармайди, чунки молекулалар орасидаги таъсир кучи шаклни сақлаб туриш учун етарли эмас. Ўзгармас шароитда қаттиқ моддаларнинг ҳажми ҳам, шакли ҳам ўзгармас бўлади, чунки уларнинг молекулалари одатда бир-бирига ниҳоятда яқин жойлашган ва уларнинг ўзаро таъсир кучи катта бўлади. Демак, модданинг агрегат ҳолатини ўзгартириш учун унинг молекулалари орасидаги масофани ва уларнинг ўзаро таъсир кучини ўзгартириш керак. Бу босим ва температурани ўзгартириш билан амалга оширилади.

Кўпгина моддалар, масалан, металлар, баъзи суюқлик ва газлар исталган агрегат ҳолатда бўлиши мумкин. Чунончи, муз, сув ва буғ сувнинг уч агрегат ҳолатидир. Моддаларнинг бир агрегат ҳолатдан бошқа агрегат ҳолатга ўтиши ташқи шароитга — температура билан босимга боғлиқ.

Лекин баъзи моддалар кўпинча, мураккаб моддалар, учала агрегат ҳолатда бўла олмайди. Масалан, полимер моддалар — целлюлоза, каучук, кўрахмал оқсил ва бошқаларни газга айлантириб бўлмайди, чунки уларнинг парчаланиш температураси газ ҳолатига ўтиш температурасидан анча паст. Уларнинг кўпчилигини, ҳатто, суюқ ҳолатга ҳам келтириб бўлмайди.

Моддаларнинг бир агрегат ҳолатдан иккинчи агрегат ҳолатга ўтиш процессини ўрганиш ва бу процесда модда параметр-

ларининг (температура, ҳажм, босим ва бошқаларнинг) ўзгаришини ва улар орасидаги боғланишни аниқлаш ҳозирги замон физикавий химия фанининг асосий вазифалари жумласидандир. Кўп реакция ва процесслар газ ҳолатида олиб борилади. Масалан, водород билан азотдан аммиак газини синтез қилиш процесси. Физикавий химиянинг энг ёш тармоғи радиацион химия таълимотига кўра полимер ва мономер моддалар орасидаги процесслар мономерларнинг буғлари билан яхши натижа беради. Бу каби процессларнинг сони йил сари ортиб бормоқда.

Газлар кишиларнинг диққатини ўзига биринчи бўлиб жалб этган моддалардан биридир.

Газларда рўй берадиган ҳодисалар суюқ ва қаттиқ моддаларда рўй берадиган ҳодисаларга қараганда оддийроқ бўлади. Шунинг учун ҳам моддаларнинг агрегат ҳолатини ўрганиш газлардан бошланади.

## 1- §. Газ ҳолати

Ҳар қандай газнинг ҳолати унинг учта параметридан (ҳажми  $V$ , босими  $P$  ва температураси  $T$  дан) иккитасининг воситасида тўла ифодаланиши мумкин. Агар газнинг молекуляр оғирлиги  $M$ , яъни у қандай газ эканлиги маълум бўлса, унинг берилган ҳажмдаги оғирлиги ( $g$ ) ва зичлиги ( $d$ ) ни ҳам аниқлаш мумкин. Газнинг иссиқлик сиғими ( $C$ ) ва молекулаларнинг ўртача тезлиги ( $G$ ) маълум бўлганда эса унинг  $P$ ,  $V$ ,  $T$  параметрлари орқали шу газнинг барча хоссаларини мукамал библи олса бўлади.

Қуйида учта асосий параметр —  $V$ ,  $P$ ,  $T$  орасидаги боғланишлар ҳақида маълумот берилади.

## 2- §. Идеал газнинг ҳолат тенгламаси

Газнинг босими ( $P$ ), ҳажми ( $V$ ) ва температураси ( $T$ ) орасидаги математикавий боғланиш, яъни  $f(P, V, T) = 0$  шу газнинг ҳолат тенгламаси деб аталади. Идеал газнинг ҳолат тенгламасини турли вақтда Клапейрон (1834) билан Д. И. Менделеев (1874) чиқарган эдилар. Бу қонунни ёлғиз Клапейрон номи билан аташ нотўғри, чунки Клапейрон қонунни ифодалашда Авогадро қонунидан фойдаланмаган, шунинг учун унинг формуласида ҳар бир газга хос константа бўлган. Менделеев берган формула ҳамма газларга ярайдими, чунки унда универсал константа ( $R$ ) бор. 1 грамм-молекула газ учун бу тенглама қуйидагича ёзилади:

$$PV = RT \quad (1, 1)$$

$n$  грамм-молекула газ учун қуйидагича ёзилади:

$$PV = nRT,$$

бу ерда  $P$  — газнинг босими;  
 $V$  — 1 моль газнинг ҳажми;  
 $T$  — газнинг абсолют температураси ( $T = 273,2 + t$ );  
 $R$  — газнинг универсал константаси.

Менделеев — Клапейрон тенгламаси газларга оид бир неча қонундан келиб чиққан.

Бойль — Мариотт қонуни. Бу қонунни 1662 йилда Бойль ва 1672 йилда Мариотт бир-биридан беҳабар ҳолда кашф этдилар. Бойль — Мариотт қонуни қуйидагича таърифланади: *маълум миқдордаги ва ўзгармас температурадаги газнинг ҳажми босимига тесқари пропорционал бўлиб, улар кўпайтмасининг қиймати ўзгармасдир*. Бу қонуннинг математик ифодаси қуйидагича ёзилади:

$$PV = \text{const}$$

ва

$$\frac{P}{V_1} = \frac{P_1}{V}. \quad (1, 2)$$

$PV = \text{const}$  бўлиши газнинг миқдорига ва температурасига боғлиқ, унинг ҳажми ва босимига эса боғлиқ эмас.

Масалан, 1 л газнинг босими 1 ат бўлса  $PV = \text{const} = 1$  бўлади (1 л 1 ат — 1 л ат). Агар ҳажм  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ , 2, 3, 10 ва ҳоказо литрга ўзгартирилса, босим ҳам мос равишда ўзгариб боради, лекин, барибир,  $PV = \text{const} = 1$  бўлиб қолаверади (1-жадвалга қarang).

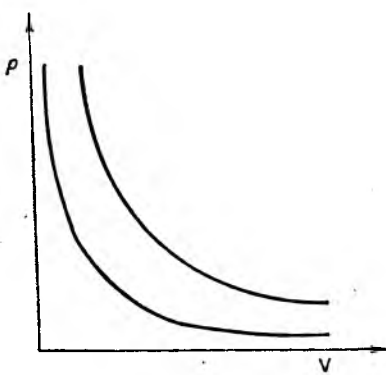
1-жадвал

Ўзгармас температурада ҳажм билан босим орасидаги бағланиш

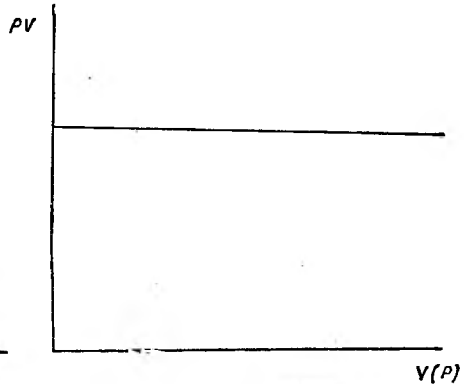
$V$	$P$	const
1 л	1 ат	1 л ат
$\frac{1}{2}$ .	2 .	1 . .
$\frac{1}{3}$ .	3 .	1 . .
2 .	$\frac{1}{2}$ .	1 . .
3 .	$\frac{1}{3}$ .	1 . .
10 .	$\frac{1}{10}$ .	1 . .

Агар газнинг миқдори ёки температураси ўзгарса,  $const$  нинг қиймати ҳам ўзгариб кетади. Шунинг учун ҳажм ва босим билан тажриба қилинаётган вақтда газнинг миқдори ва температураси ўзгартирилмаслиги лозим.

Бу қонун  $P - V$  диаграммасида парабола билан (1-расм),  $PV - P$  ёки  $PV - V$  диаграммасида эса тўғри чизиқ билан (2-расм) ифодаланади.



1-расм. Газ босимининг ҳажмга қараб ўзгариши (идеал газ изотермаси).



2-расм. Газ  $PV$  кўпайтмасининг  $P$  ёки  $V$  га қараб ўзгариши.

Шарль ва Гей-Люссак қонуни. Бу қонунни ҳам бир-биридан беҳабар ҳолда икки олим — 1787 йилда Шарль ва 1802 йилда Гей-Люссак кашф этган.

Шарль ва Гей-Люссак қонуни газнинг босими ёки ҳажми билан унинг температураси орасидаги боғланишни ифодалайди ва қуйидагича таърифланади: *газ ўзгармас босимда 1° иситилса, унинг ҳажми бошланғич ҳажмининг  $\frac{1}{273,2}$  қисмича кенгайди ёки газ ўзгармас ҳажмда 1° иситилса, унинг босими бошланғич босимининг  $\frac{1}{273,2}$  қисмича ортади.* Бу қонуннинг математикавий ифодаси қуйидагича бўлади:

$$V = V_0 (1 + \alpha t)_p, \quad (1, 3)$$

$$P = P_0 (1 + \beta t)_v \quad (1, 4)$$

Бу ерда  $t$  — температура ( $^{\circ}C$  ҳисобида);

$V_0$  — газнинг бошланғич ҳажми ( $0^{\circ}$  даги);

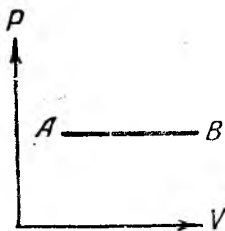
$P_0$  — газнинг бошланғич босими ( $0^{\circ}$  даги);

$\alpha$  — газнинг кенгайиш коэффициенти;

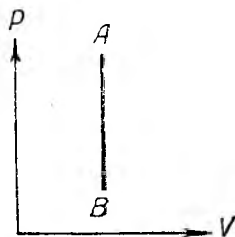
$\beta$  — газнинг эластиклик коэффициенти; (қавсдан кейинги  $p$  ва  $v$  индекслар шу параметрларнинг ўзгармас эканлигини кўрсатади).

Идеал газ учун  $\alpha = \beta = \frac{1}{273,2} = 0,0036603$ .

Шарль ва Гей-Люссак қонуни  $P - V$  диаграммада изобара ва изохора тўғри чизиқлари билан ифодаланади (3 ва 4- расмлар).



3- расм. Изобара.



4- расм. Изохора.

$\alpha$  ва  $\beta$  нинг идеал газ учун берилган қийматини тенгламага қўйиб, температура абсолют температурага айлантирилса, қонуннинг яна бир ифодаси келиб чиқади:

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273,2} \right)$$

$$V = \frac{V_0}{273,2} (273,2 + t) \quad (1,5)$$

$273,2 + t = T$  бўлгани учун (бунда  $T$  абсолют, яъни Кельвин шкаласида олинган температура):

$$V = \text{const}_p \cdot T \quad (1, 6)$$

$$P = \text{const}_v \cdot T \quad (1, 7)$$

Бинобарин, Шарль ва Гей-Люссак қонунини яна шундай таърифлаш мумкин: *ўзгармас босимда газнинг ҳажми унинг абсолют температурасига тўғри пропорционал ёки ўзгармас ҳажмда газнинг босими унинг абсолют температурасига тўғри пропорционалдир.*

Бу ҳолда Шарль ва Гей-Люссак қонуни  $P - T$  диаграммада координата ўқлари бошидан ўтган тўғри чизиқлар билан ифодаланади ёки  $P - T$  диаграммасида 5 ва 6- расмдагидек ифодаланади.

(1, 6) тенглама орқали газнинг икки хил температурадаги ҳолати икки тенглама билан белгиланиб, уларнинг ўзаро нисбати олинса, Шарль ва Гей-Люссак қонунининг янги ифодалари келиб чиқади:

$$T_0 \text{ температура учун } V_0 = \text{const}_p \cdot T_0.$$

$$T \text{ температура учун } V = \text{const}_p \cdot T,$$

бундан:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad (1, 8)$$

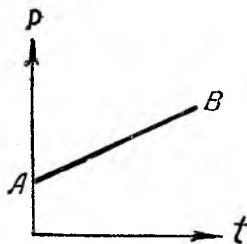
$T_0$  температура учун  $P_0 = \text{const}_v \cdot T_0$ .

$T$  температура учун  $P = \text{const}_v \cdot T$ ,

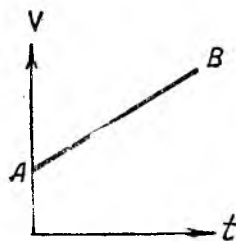
бундан

$$\frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0} \quad (I, 9)$$

бўлади. Бу тенгламалар ҳам ҳажм билан босимнинг абсолют температурага тўғри пропорционал эканлигини кўрсатади.



5-расм. Изохора  
( $V = \text{const}$ ).



6-расм. Изобара  
( $P = \text{const}$ ).

Авогадро қонуни. Бу қонун газнинг ҳажми билан унинг молекулалари сони орасидаги боғланишни кўрсатади ва қуйидагича таърифланади: *бир хил босим ва бир хил температурада турли газларнинг тенг ҳажмлардаги молекулалар сони узаро тенг бўлади.*

Масалан, уч хил газ бор, дейлик. Уларнинг молекулалари сони  $n_1, n_2, n_3$ , температуралари  $t_1, t_2, t_3$ , босимлари  $P_1, P_2, P_3$  ва ҳажмлари  $V_1, V_2, V_3$  бўлсин. Авогадро қонунига кўра,  $t_1 = t_2 = t_3$ ,  $P_1 = P_2 = P_3$  ва  $V_1 = V_2 = V_3$  бўлганда,

$$n_1 = n_2 = n_3 \quad (I, 10)$$

бўлади. Бинобарин:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1}{V_2} \quad (I, 11)$$

Бу ифода  $P$  ва  $T$  ўзгармас бўлганда газларнинг молекулалари сони ҳажмларига тўғри пропорционал эканлигини кўрсатади.

Маълумки, моддаларнинг грамм-молекулаларидаги молекулалар сони:

$$N = 6,024 \cdot 10^{23}$$

бўлади; бу сон *Авогадро сони* деб аталади.

Нормал шароитда ( $t = 0^\circ \text{C}$  ёки  $T = 273,2^\circ \text{K}$  ва  $P = 760 \text{ мм}$  сим. уст. бўлганда) ҳар қандай модда грамм-молекуласининг газ ҳолатдаги ҳажми  $22,414 \text{ л}$  бўлади:

$$V_0 = 22,414 \text{ л} \quad (I, 12)$$



Дальтоннинг парциал босимлар қонуни. Агар бир идишда бир неча газ аралашмаси бўлса, аралашмадаги ҳар бир газнинг ҳажми аралашманинг умумий ҳажмига, яъни идишнинг ҳажмига тенг, лекин босими ўзига хос бўлиб, умумий босимнинг бирор улушини ташкил этади. Аралашмадаги газнинг бундай босими *парциал босим* деб аталади ва аралашмадаги шу газнинг миқдорига боғлиқ бўлади.

Дальтоннинг парциал босимлар қонуни қуйидагича таърифланади; *газлар аралашмасининг умумий босими шу аралашмадаги газларнинг парциал босимлари йиғиндисидан иборатдир.*

Масалан,  $P$  босимдаги  $v_1, v_2, v_3$  литр ҳажмли уч хил газ бор дейлик. Бу ҳажмлар йиғиндиси ва ҳар бир газнинг ҳажми  $V$  бўлади; лекин босимлари мос равишда  $P$  дан  $p_1, p_2$  ва  $p_3$  га тушади:

$$P_{v_1} = V p_1$$

$$P_{v_2} = V p_2$$

$$P_{v_3} = V p_3$$

бундан

$$P(v_1 + v_2 + v_3) = V(p_1 + p_2 + p_3)$$

чиқади ва  $v_1 + v_2 + v_3 = V$  бўлгани учун

$$p_1 + p_2 + p_3 = P$$

Юқорида баён этилган қонунлар идеал газларга оид қонунлар деб аталади. Улар реал газларга татбиқ этилса маълум хатоликка олиб боради. Шунга қарамай техникада бу тенгламалардан реал газлар учун ҳам кенг миқёсда фойдаланилади. Реал газлар кам босим ва юқори температурада қарийб идеал газ хоссаларига эга бўлгани учун тенгламалар бу шароитларда кам хато беради.

Д. И. Менделеевнинг ана шу қонунлар асосида чиқарган тенгламаси ( $PV = RT$ ) ҳам идеал газларга оид тенгламадир. Қуйида шу тенгламанинг келиб чиқиши билан танишиб ўтамиз.

Нормал шароитдаги ( $T_0 = 273,2^\circ, p_0 = 760$  мм даги)  $v_0$  ҳажмли газ ўзгармас босимда  $T$  температурагача қиздирилса, унинг ҳажми  $v_1$  га тенг бўлиб қолади. Сўнгра ўзгармас температурада унинг босими  $p$  га ўзгартирилса, ҳажми  $v$  га ўзгаради:

$$\left. \begin{array}{l} 273,2 \quad p_0 v_0 \\ T \quad p_0 v_1 \\ T \quad p v \end{array} \right\} 1$$

Гей-Люссак қонуни билан Бойль — Мариотт қонунини татбиқ этамиз:

$$v_1 = v_0 \frac{T}{273,2} \quad \text{Гей-Люссак қонуни}$$

$$pv = p_0 v_1 = p_0 v_0 \frac{T}{273,2} \quad (\text{Бойль — Мариотт қонуни})$$

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 v_0}{273,2} = r; \quad pv = rT \quad (I, 13)$$

келиб чиқади. Бу тенгламадаги константа  $r = \frac{p_0 v_0}{273,2}$  фақат газнинг миқдорига боғлиқ бўлиб, газнинг ҳажми, босими ва температурасига боғлиқ эмас. Ҳақиқатан ҳам, Авогадро қонунига кўра,  $r = f(N)$  дир ( $N$  — газнинг молекулалари сони).

(I, 13) тенгламани бир хил босим ва бир хил температурадаги икки газга татбиқ этиб, бундай ёзамиз:

$$\frac{p v_1}{T} = r_1 \quad \text{ва} \quad \frac{p v_2}{T} = r_2,$$

бундан:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{r_1}{r_2} \quad (I, 14)$$

чиқади.

Авогадро қонунига кўра, газнинг молекулалари сони унинг ҳажмига пропорционал бўлгани учун (I, 11) ва (I, 14) дан:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (I, 15)$$

келиб чиқади, яъни константа  $r$  нинг миқдори молекулалар сони  $N$  ёки грамм молекулалар сони  $n$  га тўғри пропорционал-дир. Пропорционаллик коэффициентини  $R$  деб олиб, бу боғланишни қуйидагича ёзса бўлади:

$$r = Rn \quad (I, 16)$$

Бунга асосланиб, (I, 13) тенгламани

$$pv = nRT \quad (I, 17)$$

ҳолига келтириш мумкин.

Газнинг ҳажми  $v$  ни унинг грамм-молекулалари сонига бўл-сак, моляр ҳажм, яъни грамм-молекула эгаллаган ҳажм  $V$  келиб чиқади:

$$\frac{v}{n} = V \quad (I, 18)$$

бундан ва (I, 17) дан Менделеевнинг юқорида келтирилган ҳолат тенгламаси (I, 1) чиқади:

$$PV = RT$$

$R$  газларнинг универсал константаси деб аталади ва  $P$ ,  $V$ ,  $T$  параметрларнинг қандй бирликларда ифодаланишига қараб турлича, лекин ўзгармас қийматларга эга бўлади. Масалан, ҳажм литр билан, босим атмосфера билан ифодаланса:

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T} = \frac{1 \text{ ат} \cdot 22,414 \text{ л}}{273,2 \text{ град}} = 0,082043 \frac{\text{л} \cdot \text{ат}}{\text{град}}$$

бўлади.

2- жадвалда  $R$  нинг баъзи қийматлари берилган.

2- ж а д в а л

$R$  нинг турли бирликларда ифодаланган қийматлари

Бирлик	$\frac{\text{л} \cdot \text{ат}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$	$\frac{\text{эрг}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$	$\frac{\text{жоуль}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$	кал	$\frac{\text{мл} \cdot \text{мм}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$
$R$	0,082043	$8,313 \cdot 10^7$	8,13	1,986	$62360^{-14}$

$pV = nRT$  формуладаги грамм-молекулалар сони ( $n$ ) ўрнига унинг эквиваленти  $\left(\frac{g}{M}\right)$  қўйилса, қуйидаги тенглама чиқади:

$$pV = \frac{g}{M} RT \quad (I, 19)$$

бунда  $M$  — модданинг молекуляр оғирлиги;

$g$  — модданинг грамм ҳисобидаги миқдори.

(I, 19) тенгламадан моддаларнинг, айниқса, осон буғланувчи суюқликларнинг оғирлигини ва молекуляр оғирлигини топилганда кўп фойдаланилади. Шу билан бирга, бу тенглама газ ҳолатдаги моддаларнинг (агар улар учун  $M$  ва  $g$  маълум бўлса) ҳолатини ( $P$   $V$   $T$ ) аниқлашда ишлатилади. Буни қуйида келтирилган мисолларда кўриш мумкин.

1- мисол. Босими  $1 \text{ ат}$ , температураси  $25^\circ\text{C}$  бўлган  $10 \text{ л}$  азотнинг оғирлиги ( $g$ ) топилсин.

Е ч и ш :

$$M = 28, P = 1 \text{ ат}, V = 10 \text{ л}, T = 298,2 \text{ град}, R = 0,082043 \frac{\text{л} \cdot \text{ат}}{\text{град} \cdot \text{моль}};$$

$$g = \frac{M \cdot P \cdot V}{RT} = \frac{28 \cdot 1 \cdot 10}{0,082043 \cdot 298,2} = 11,5 \text{ г}$$

2- мисол.  $1110 \text{ мм}$  босим остида ва  $30^\circ\text{C}$  да турган  $1 \text{ л}$  газнинг оғирлиги  $1,76 \text{ г}$ . Унинг қандай газ эканлиги, яъни молекуляр оғирлиги ( $M$ ) топилсин.

Е ч и ш :

$$P = \frac{1110}{760} \text{ ат}, T = 303,2^\circ, g = 1,76 \text{ г}, V = 1 \text{ л}.$$

$$M = \frac{gRT}{PV} = \frac{1,76 \cdot 0,082 \cdot 303,2 \cdot 760}{1110} = 30.$$

Бу газ NO бўлиши керак, чунки унинг молекуляр оғирлиги 30 га тенг. Бунда газнинг бошқа хоссалари (ранги, ҳиди, химиявий хоссалари ва бошқалар) ҳам назарда тутилиши лозим, чунки молекуляр оғирлиги 30 бўлган бошқа газ ҳам бўлиши мумкин.

### 3- §. Газларнинг кинетик назарияси

XVIII ва XIX асрларда механиканинг кучли тараққий қилиши натижасида унинг қонунлари асосида материянинг ва, шу жумладан, газларнинг физикавий хоссаларини тушунтириш имконияти туғилди. Идеал газ қонунларини оддий механика асосида тушунтириш натижасида газларнинг кинетик назарияси вужудга келди. Бу назариянинг асосларини Бернулли (1738) ва Ломоносов (1746) яратдилар. Клаузиус, Максвелл ва Кельвиннинг тадқиқотлари уни мукамал ҳолга келтирди.

Оддий механика асосида газлар кинетик назариясининг асосий тенгламасини чиқариш учун қуйидагича фараз қилиш керак:

1. Ҳар қандай газ бир-бирига ўхшаш, мутлақо эластик ва бир-биридан ўз диаметрига қараганда жуда катта ораликда турувчи шарсимон молекулалардан иборат.

2. Молекулалар ўзаро таъсир этмайди, шунинг учун молекулаларнинг идиш деворлари билан ёки ўзаро учрашгунча босиб ўтган йўллари тўғри чизиқдан иборат.

3. Молекулалар доимо бетартиб ва тўхтовсиз илгарилама ҳаракатда бўлади.

4. Ўзаро ва идиш деворларига урилиш натижасида молекулаларнинг тезлиги йўналиш ва миқдор жиҳатидан ўзгариб туради, аммо айти газ учун умумий кинетик энергия ҳамда ҳаракат миқдори ўзгармайди.

Шундай фаразий фикрлардан сўнг биз газларнинг баъзи хоссаларининг математикавий ифодасини ва кинетик назариясининг асосий тенгламасини чиқара оламиз.

Кинетик назариянинг асосий тенгламаси. Поршень билан бекитилган цилиндрда газ молекулаларининг баъзилари бетартиб ҳаракат қилиб, идиш деворларига ва поршень юзасига урилиш ҳамда ўзаро тўқнашиш натижасида ўз энергиясини ва тезлик йўналишини ўзгартираётганини кўз олдимизга келтирайлик.

Агар ҳар бир молекуланинг идиш деворларига урилиш кучини  $f$  билан, бу кучнинг таъсир даврини  $\tau$  билан белгиласак, биргина молекуланинг куч импульси  $f\tau$  бўлади. Шунинг учун цилиндрдаги барча молекулаларнинг вақт бирлиги ичида, масалан, 1 секундда идиш деворларига урилишидаги куч импульсини  $\sum f\tau$  деб олиш мумкин. Лекин ундаги кучлар 1 сек давомида муттасил таъсир этмайди. Ана шу вақт мобайнида муттасил таъсир этувчи бирор  $F$  кучни танлаш мумкинки, унинг импульси  $F = \sum f\tau$  бўлади. Бу йиғинди тўхтовсиз таъ-

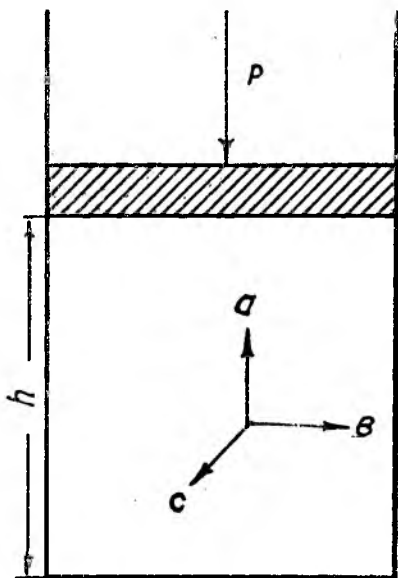
сир қилувчи бирор  $F$  кучнинг 1 секунддаги импульсига тенгдир, яъни;

$$F \cdot 1 = \sum f \tau \quad (I, 20)$$

Агар  $F$  куч таъсир қилаётган юзни  $\sigma$  деб олсак,  $F:\sigma$  газнинг юз бирлигига тўғри келган босимдан иборат бўлади:

$$p = \frac{F}{\sigma} \quad (I, 21)$$

Демак, кинетик нуқтаи назардан газнинг босими 1 секунд мобайнида идиш деворларига урилаётган молекулалар импульси йиғиндисининг юз бирлигига тўғри келган қи мидан иборатдир.



7-расм. Ўртача тезлик, босим ва ҳажм ўртасидаги боғланишни аниқлаш учун асбоб-газли цилиндр.

Кинетик назария газ босимини ҳажм бирлигидаги молекулаларнинг тезлиги ва сони билан боғлайди. Бу боғланишни кинетик назариянинг асосчиларидан бири Л. Больцман топган эди.

Бир моль газ билан тўлдирилган цилиндр поршенининг оғирлиги  $P$  бўлсин ва бу поршень цилиндрда ишқаланмай ҳаракатлана олсин деб фараз қилайлик (7-расм). Газ молекулари цилиндр деворлари ва поршенга тўхтовсиз урилиб, маълум босим билан таъсир қилиб турганлигидан поршень ернинг тортиш кучи таъсирида цилиндр тубигача тушмай, бирор  $h$  баландликда тўхтайдди ва бу вақтда поршенининг оғирлиги газ босимига тенг бўлади.

Молекулаларнинг сони кўп бўлганлиги учун, гарчи улар ҳар хил йўналишда ва ҳар хил тезлик билан ҳаракат қилсада, уларнинг ўртача квадратик тезлиги ( $G$ ) ўзгармас температурада ўзгармас қийматга эга бўлади. Молекулаларнинг турли йўналишда ҳаракат қилиш эҳтимоли асосида цилиндрдаги молекулалар ўзаро тик бўлган уч йўналиш бўйлаб ҳаракат қилмоқда ва ҳар бир йўналишда бўлаётган ҳаракатда барча молекулаларнинг  $1/3$  қисми иштирок этмоқда, дейиш мумкин. Ра мдан кўриниб турганидек, поршенга фақат  $a$  йўналишда ҳаракат қилаётган молекулаларгина босим кўрсата олади.

Агар ҳар бир молекуланинг массаси  $m$  бўлса, унинг поршенга уриши пайтидаги ҳаракат миқдори  $mG$  бўлади. Молекула юқорида фараз қилганимиздек, эластик шар бўлганлиги учун урилиш натижаида унинг тезлик вектори ўз йўналишини қарама қарши томонга ўзгартиради. Бу вақтда, гарчи тез-

ликнинг ишораси ўзгарса ҳам, лекин унинг қиймати ўзгармайди. Натижада молекуланинг ҳаракат миқдори  $+mG$  дан  $-mG$  га ўзгаради. Ҳаракат миқдорининг умумий ўзгариши эса  $mG - (-mG) = 2mG$  бўлади. Поршень тубидан цилиндр тубигача бўлган оралик  $h$  бўлганлиги учун ҳар бир молекула 1 секундда поршенга  $\frac{G}{2h}$  марта урилади. Демак, молекула ўз ҳаракат миқдорини  $2mG \cdot \frac{G}{2h}$  га ўзгартиради.

Шу йўналишда ҳаракат қилаётган барча молекулалар ҳаракат миқдорининг 1 секунд мобайнида ўзгариши  $\frac{N}{3} \cdot \frac{mG^2}{h}$  бўлади.

Ньютоннинг иккинчи қонунига биноан, ҳаракат миқдорининг бу ўзгариши поршеннинг молекулаларга таъсир қилаётган кучига тенг. Бу куч эса, Ньютоннинг учинчи қонунига биноан, молекулаларнинг поршенга таъсир қилаётган кучи  $F$  га тенг. Бу  $F$  куч газнинг умумий босими бўлиб, ўз миқдори жиҳатидан поршень оғирлиги  $H$  га тенгдир, чунки шу куч таъсири остида поршень  $h$  баландликда мувозанатда турибди. Демак:

$$F = H = \frac{N}{3} \cdot \frac{mG^2}{h}$$

Агар газнинг босимини  $P$ , ҳажминини  $V$ , поршень туби юзини  $\sigma$  билан белгиласак,  $P = F : \sigma$ ;  $F = P\sigma$ ;  $V = \sigma \cdot h$  бўлади ва булардан:

$$F = P \frac{V}{h}$$

келиб чиқади. Бу қийматни аввалги ифодага қўйиб, қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$PV = \frac{1}{3} NmG^2 \quad (I, 22)$$

Бу тенглама газлар кинетик назариясининг асосий тенгламасидир.

Бир моль газ учун  $PV = RT$  бўлганлигидан:

$$\frac{1}{3} NmG^2 = RT \quad (I, 23)$$

бўлади.  $Nm$  бир грамм-молекула газнинг массасини ифода қилганлиги учун:

$$\frac{1}{3} MG^2 = RT \text{ ёки } G^2 = \frac{3RT}{M} \quad (I, 24)$$

бўлади. Газнинг ўртача квадратик тезлиги ( $G$ ) қуйидагича ифодаланади:

$$G = \sqrt{\frac{G_1^2 + G_2^2 + G_3^2 + \dots + G_n^2}{N}} \quad (I, 25)$$

(I, 25) формуладан фойдаланиб, молекуляр оғирлиги маълум бўлган ҳар қандай газнинг турли температурадаги ўртача квадратик тезлигини топиш мумкин.

3- жадвал

Баъзи газларнинг ўртача квадратик тезликлари, *м/сек* ҳисобида (температура Кельвин шкаласида олинган)

Газ	T			газ	T		
	100°	273,2	1273,2		100°	273,2	1273,2
H <sub>2</sub>	1112	1848	3968	Cl <sub>2</sub>	187	310	669
N <sub>2</sub>	298	493	1064	CO <sub>2</sub>	—	390	—
O <sub>2</sub>	279	461	996	Hg (буғ)	—	180	—

Кинетик назариянинг асосий тенгламасидан келиб чиқадиган хулосалар. Газлар кинетик назариясининг асосий тенгламаси (I, 22) дан бизга маълум бўлган газ қонунларини келтириб чиқариш мумкин.

Ўзгармас температурада *G* нинг ўзгармас эканлигидан  $P \cdot V = \text{const}$  деган хулоса, яъни Бойль — Мариотт қонуни келиб чиқади.

Молекулаларнинг илгарилама ҳаракат энергияси  $J = \frac{1}{2}NmG^2$  эканлигидан фойдаланиб (I, 22) тенгламадан қуйидаги ифодани ҳосил қиламиз:

$$PV = \frac{1}{3} NmG^2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} NmG^2 = \frac{2}{3} J,$$

бундан: 
$$P = \frac{\frac{2}{3} J}{V} \quad (I, 26)$$

бўлади. Демак, газнинг босими ҳажм бирлигидаги молекулаларнинг илгарилама ҳаракат энергиясининг  $\frac{2}{3}$  қисмига тенг.

Температуранинг кўтарилиши ўртача квадратик тезликни оширади. Бунинг натижасида газнинг босими ҳам ортади. Ўзгармас ҳажмда; босим абсолют температурага, ўзгармас босимда эса ҳажм абсолют температурага тўғри пропорционалдир (Гей-Люссак қонуни):

$$P_v = \text{const} \cdot T; \quad V_p = \text{const} \cdot T$$

(I, 27) ва (I, 29) тенгламалардан бир моль газ учун:

$$PV = RT = \frac{2}{3} J, \quad \text{бундан } T = \frac{2J}{3R} \quad (I, 27)$$

Бу формуладан кўринадикки, газнинг кинетик энергияси ( $J$ ) абсолют температуранинг ўлчовидир. Идеал газ молекулалари фақат илгарилама ҳаракат қилганлигидан унинг ички энергияси кинетик энергиядангина иборат бўлади. (I, 30) тенгламага кўра кинетик энергия фақат температурага боғлиқ бўлгани учун идеал газнинг ички энергияси температуранинг функциясидир, холос (Жоуль қонуни). Температура абсолют ноль бўлганда идеал газнинг кинетик энергияси ҳам ноль бўлади.

Кинетик назариядан Авогадро қонунини ҳам чиқарса бўлади.

Икки хил газ учун иккита тенглама ёзайлик:

$$P_1 V_1 = \frac{1}{3} N_1 m_1 G_1^2; \quad P_2 V_2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 G_2^2$$

Газларнинг параметрлари ўзаро тенг, яъни  $P_1 = P_2$ ,  $V_1 = V_2$  бўлса,  $P_1 V_1 = P_2 V_2$  ва

$$\frac{1}{3} N_1 m_1 G_1^2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 G_2^2$$

бўлади.  $T_1 = T_2$  бўлганда кинетик энергиялар ҳам тенг бўлгани учун  $\frac{m_1 G_1^2}{2} = \frac{m_2 G_2^2}{2}$  бўлади. Шундай экан, юқоридаги тенгламада ўхшаш ҳадлар қисқартирилса,  $N_1 = N_2$  келиб чиқади. Бу эса Авогадро қонунидир.

Кинетик назариядан газларга оид қонунларнинг келиб чиқиши унинг тўғрилигининг гаровидир, чунки газларга оид қонунлар тажрибада текшириб кўрилиши мумкин.

**Газларда молекулаларнинг тезлиги.** Шу вақтгача ўртача тезлик тушунчасидан фойдаланиб келинди, аммо молекулаларнинг тезлиги ҳар хил бўлиши мумкин.

Максвелл қанча молекула қандай тезлик билан ҳаракат қилаётганлигини топишга имкон берувчи назарияни яратди. Маълумки, газнинг умумий энергияси ўзгармас температурада ўзгармас бўлса-да, молекулаларнинг кинетик энергияси, яъни уларнинг хусусий тезликлари ўзаро тўқнашишлар натижасида доимо ўзгариб туради. Эҳтимолликлар назариясини татбиқ этиш асосида, айти бир вақтда газнинг қанча молекуласи қандай тезликка эга эканини аниқлаш мумкин. Бунинг учун Максвелл формуласидан фойдаланилади.

Агар бирор молекуланинг тезлиги  $C$  билан, барча молекулаларнинг сони  $N$  билан белгиланса, у ҳолда  $C$  ва  $C + dC$  орасидаги тезликларда ҳаракатланувчи молекулалар сони ( $dN$ ) Максвелл формуласидан қуйидагича топилади:

$$dN = \frac{4N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} \cdot C^2 dC \quad (I, 28)$$

Бу формулада  $\alpha$  — айти вақтда кўпчилик молекулаларга хос бўлган, яъни бўлиш эҳтимоли энг кўп тезлик. Бунга



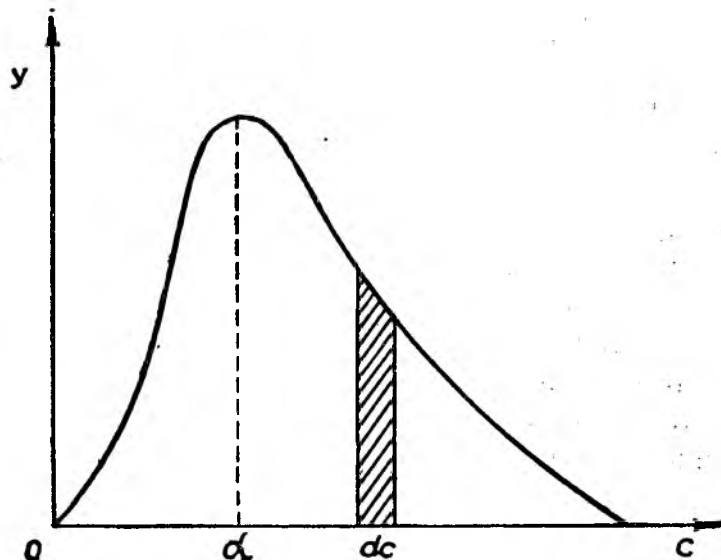
ишонч ҳосил қилиш учун Максвелл формуласини қуйидаги кўринишда ёзамиз:

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dC} = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \cdot C^2 e^{-\frac{C^2}{\alpha^2}} \alpha = y$$

$\alpha$  га исталган қиймат, масалан,  $\alpha = 1$  берайлик,  $y$  ҳолда:

$$y = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dC} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot C^2 e^{-\frac{C^2}{\alpha^2}} \quad (1, 28, a)$$

бўлади. Энди  $C$  ни  $\alpha$  нинг улушлари сифатида ифодалаб, бундай қийматлар учун  $y$  ни ҳисоблаймиз.  $\alpha = 1$ ;  $C = 0,1; 0,2; 0,3$  ва ҳоказо қийматларга эга деб фараз қилайлик. Агар  $y$  нинг қийматларини ординаталар ўқига,  $C$  нинг қийматларини эса абсциссалар ўқига қўйсак, 8-расмда кўрсатилган эгри чизиқ ҳосил бўлади. Бу чизиқ молекулаларнинг тезлик жиҳатидан тақ-



8-расм. Максвеллнинг тезлик бўйича тақсимланиш эгриси.

симланиш эгри чизиғи деб аталади.  $y = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dC}$  бўлганлигидан,  $y dC = \frac{dN}{N}$  8-расмдаги штрихланган юзага тенгдир, бу юз тезлиги  $C$  ва  $C + dC$  орасида бўлган молекулаларнинг сонини кўрсатади. Энг катта юзанинг  $C = \alpha = 1$  да бўлишлиги расмдан кўришиб турибди. Шунинг учун  $\frac{dN}{N}$  ҳам бу бўлак учун энг катта қийматга эга. Демак, юқорида айтилганидек,  $\alpha$  шундай тезликки, бундай тезлик билан ҳаракатланувчи молекулаларнинг сони энг кўпдир.

(1, 28, a) тенгламага аниқланган қийматларни қўямиз.  $(C = 1; \frac{4}{\sqrt{\pi}} = 2,2568)$ ;  $y = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dC} = 2,2568 \cdot e^{-1} \cdot 1 = 0,8302$ ;

$dc = 0,1$  қилиб олингани учун  $\frac{dN}{N} = 0,08302$  бўлади, яъни ҳамма молекуланинг деярли 8% и  $C = \alpha = 1$  тезликка эга экан. Бу энг катта миқдор. Энди  $C$  га бошқача, яъни 1 дан кам ёки кўп қиймат бериб кўрилса,  $\frac{dN}{N}$  нинг бошқача, лекин доимо 0,083 дан кам қиймати келиб чиқади.

Газ молекулаларининг тезлик жиҳатидан тақсимланиши қуйидаги жадвалда келтирилган.

4- ж а д в а л

Молекулаларнинг тезлик жиҳатидан тақсимланиши

( $\alpha = 1, dC = 0,1$ )

$\frac{C}{\alpha}$	$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dC}$	$\frac{dN}{N} \cdot 1000$	Тезлик чегаралари	$\frac{C}{\alpha}$	$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dC}$	$\frac{dN}{N} \cdot 1000$	Тезлик чегаралари
0,1	0,0223	2,2	0,1 — 0,2	1,1	0,8143	31,4	1,1 — 1,2
0,2	0,0867	8,7	0,2 — 0,3	1,5	0,5359	53,6	1,5 — 1,6
0,5	0,4394	43,9	0,5 — 0,6	2,0	0,1654	16,5	2,0 — 2,1
0,9	0,8132	81,3	0,9 — 1,0	3,0	0,0025	0,3	3,0 — 3,1
1,0	0,8302	83,0	1,0 — 1,1				

Молекулалар тезлигининг уч хил ифодаси бор. Шунинг учун молекулаларнинг тезлиги юқорида айтиб ўтилган бўлиш эҳтимоли энг кўп тезлик ( $\alpha$ ) ва ўртача квадратик тезлик ( $G$ ) дан ташқари, ўртача арифметик тезлик ( $G_a$ ) билан ҳам ифодаланadi (газларнинг хоссалари ўрганилаётганда бу тезликдан ҳам фойдаланиш мумкин):

$$G_a = \frac{G_1 + G_2 + G_3 + \dots + G_n}{N} \quad (I, 29)$$

Ўртача арифметик ва ўртача квадратик тезлик  $\alpha$  билан қуйидагича боғланган:

$$G_a = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha = 1,128 \alpha; \quad G = \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha = 1,2247 \alpha \quad (I, 30)$$

Демак:

$$\alpha < G_a < G$$

Ҳар бир газ учун молекулалар тезликларининг тақсимланиши температурага боғлиқ. Температура ортиши билан молекулаларнинг тезлиги ҳам ортади. Шунинг учун температура ортган сари 8-расмдаги тақсимланиш эгри чизиғи абсциссалар ўқи (тезликлар ўқи) бўйлаб ўнг томонга силжиб боради ва айни вақтда эгри чизиқ максимумининг баландлиги камайиб, молекулаларнинг тезликлар жиҳатидан тақсимланиши йўқола боради.

Молекулаларнинг энергия жиҳатидан тақсимланиш қонуни ҳам бор. Бу қонунни Л. Больцман кашф этган, у қуйидагича ифодаланади:

$$\frac{N_B}{N_A} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (I; 31)$$

Бу ерда  $N_A$  — энергия запаси кичик бўлган молекулалар сони;  
 $N_B$  — аввалги молекулаларга қараганда  $\Delta E$  ккал/моль ортиқча энергия запасига эга бўлган молекулалар сони.

Бу формула ёрдамида химиявий реакция тезлигининг ўзгаришини ва бошқа кўпгина омилларни изоҳлаб бериш мумкин.

#### 4- §. Газларнинг иссиқлик сиғими

Газларнинг иссиқлик сиғимини ўрганиш усулидан уларнинг физик-химиявий, термодинамик хоссаларини ва молекулаларнинг тузилишини аниқлашда фойдаланилади.

1 г модданинг температурасини  $1^\circ$  кўтариш учун керак бўлган иссиқлик миқдори *солиштирма иссиқлик сиғими* деб аталади. 1 моль модданинг температурасини  $1^\circ$  кўтариш учун керак бўлган иссиқлик миқдори эса *моляр иссиқлик сиғими* деб юритилади.

Солиштирма ва моляр иссиқлик сиғимлари орасида қуйидагича оддий боғланиш бор:

$$C = M_c$$

бу ерда  $C$  — моляр иссиқлик сиғими;

$c$  — солиштирма иссиқлик сиғими;

$M$  — модданинг молекуляр оғирлиги.

Бирор системанинг иссиқлик сиғимини аниқлаш учун бу система иситилаётган пайтда унда химиявий процесслар, модданинг бир агрегат ҳолатидан иккинчи агрегат ҳолатига ўтиши ва шу каби ҳодисалар рўй бермаслиги лозим.

Газлар учун уларнинг қандай шароитда иситилаётганлиги катта аҳамиятга эга. Агар газ ўзгармас ҳажмда иситилаётган бўлса, унинг иссиқлик сиғими *изохорик иссиқлик сиғими* дейилади ва  $C_v$  билан белгиланади. Иситиш пайтида газнинг босими ўзгармас ҳолда сақланса, бундай иссиқлик сиғими *изобарик иссиқлик сиғими* дейилади ва  $C_p$  билан белгиланади.

Иситилаётган пайтда газнинг ҳажми ўзгармаса, у ташқи босимга қарши иш бажармайди ва берилаётган иссиқликнинг ҳаммаси газнинг ички энергиясини оширишга сарф бўлади

Демак, ўзгармас ҳажмдаги моляр иссиқлик сиғими сон (миқдор) жиҳатидан 1 моль газ  $1^\circ$  иситилганда шу газ ички энер-

гиясининг ортган миқдорига тенг. Кинетик назарияга биноан, идеал газнинг ички энергияси:

$$U = \frac{3}{2} RT$$

бўлади. Бундан фойдаланиб,  $1^\circ$  иситилганда газ ички энергиясининг ортган миқдорини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$\Delta U = \frac{3}{2} R(T+1) - \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} R$$

Демак:

$$C_v = \frac{3}{2} R \quad (I, 32)$$

Бунда  $C_v$  тахминан  $3 \text{ кал/г моль}$  га тенг, чунки газнинг универсал константаси  $R$  нинг қиймати  $1,9858 \text{ кал/г моль дир}$ .

Газ ўзгармас босимда иситилаётганда сарфланадиган иссиқлик кўпроқ бўлади, чунки у газнинг ички энергиясини ошириш билан бирга, унинг ташқи кучларга қарши иш бажариши учун ҳам сарфланади. Шунинг учун, ўзгармас босимдаги иссиқлик сиғими ( $C_p$ ) ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик сиғими ( $C_v$ ) дан ана шу бажарилган иш ( $A$ ) миқдори қадар катта бўлади:

$$C_p = C_v + A$$

Ўзгармас босимда  $1$  моль газ ҳажмининг кенгайиш натижасида бажарган иши:

$$A = P\Delta V \quad (I, 33)$$

бўлади.

$\Delta V$  — газ ҳажмининг ортган миқдори.

Демак:

$$C_p = C_v + P\Delta V \quad (a)$$

бўлади.  $\Delta V$  ни  $T$  ва  $T+1$  температуралар учун ёзилган идеал газ ҳолат тенгламасидан топиш мумкин:

Температура  $T$  бўлганда  $V_1 P = RT$  ёки  $V_1 = \frac{RT}{P}$ ; температура  $T+1$  бўлганда эса:

$$V_2 P = R(T+1) \text{ ёки } V_2 = \frac{R(T+1)}{P}$$

бўлади. Ўзгармас босимда газ  $1^\circ$  иситилганда ҳажм:

$$\Delta V = \frac{R(T+1)}{P} - \frac{RT}{P} = \frac{R}{P}$$

миқдорга ортади. Демак:

$$A = P \frac{R}{P} = R \quad (б)$$

бўлади, яъни  $1$  моль газ ўзгармас босимда  $1^\circ$  иситилганда унинг бажарган иши  $R$  га тенгдир. (а) билан (б) га биноан:

$$C_p = C_v + R \text{ ёки } C_p - C_v = R \quad (I, 34)$$

бўлади. Демак, идеал газ учун  $C_p$  билан  $C_v$  айирмаси ўзгармас сон бўлиб, газнинг универсал константасига, яъни тахминан 2 калорияга тенгдир.

### 5-§. Молекулаларнинг эркинлик даражаси ва у билан иссиқлик сиғими орасидаги боғланиш

Маълумки, 1 моль идеал газ учун ички энергия:

$$U = \frac{3}{2} RT,$$

бир молекула учун эса:

$$U = \frac{3}{2} k \cdot T$$

деб олиш мумкин, чунки  $k = \frac{R}{N}$ , бу ерда  $k$  — Больцман константаси.

Лекин реал газларнинг кинетик энергиясини ҳисоблаш вақтида молекулаларнинг илгарилама ҳаракат энергиясидан ташқари айланма ва тебранма ҳаракатлар энергиясини ҳам ҳисобга олиш лозим. Бунинг учун эркинлик даражаси сони деб аталувчи тушунчадан фойдаланилади.

*Жисмнинг фазодаги вазиятини тўла аниқлаш учун керак бўладиган мустақил координаталар сони шу жисмнинг эркинлик даражаси сони деб аталади.* Масалан, материал нуқта ёки бир атомли молекуланинг эркинлик даражаси учта, чунки унинг фазодаги вазияти тўғри бурчакли координаталар системасида учта координата билан аниқланади.

Молекула мураккаблашган сари унинг эркинлик даражаси сони ортиб боради.

Иккита атомдан иборат молекуланинг эркинлик даражаси 5 га тенг, чунки 9-расмда кўрсатилганидек икки ўқ атрофида айланиши ҳам мумкин. Демак, бу молекула 3 та илгарилама ва иккита айланма ҳаракат қила олади. Уч атомли молекула уч\* хил айланма ҳаракатга эга ва ҳоказо. Молекулаларнинг илгарилама ва бошқа хил ҳаракатлари бутунлай тартибсиз, лекин бу ҳаракатларнинг эҳтимоллиги турли йўналишларда бир хил бўлганлиги учун ҳар бир эркинлик даражасига тўғри келадиган энергия миқдори ўзаро тенг деб айтиш мумкин. Бу ҳодиса энергиянинг *эркинлик даражалари жиҳатидан тенг тақсимланиши* дейилади.

Бу ҳолдан фойдаланиб, ҳар бир эркинлик даражасига тўғри келадиган энергия миқдорини ҳисоблаб топиш мумкин Мо-

---

\* Қатъий эмас. Кўп атомли молекуланинг айланиш турларини аниқлаш қийин.

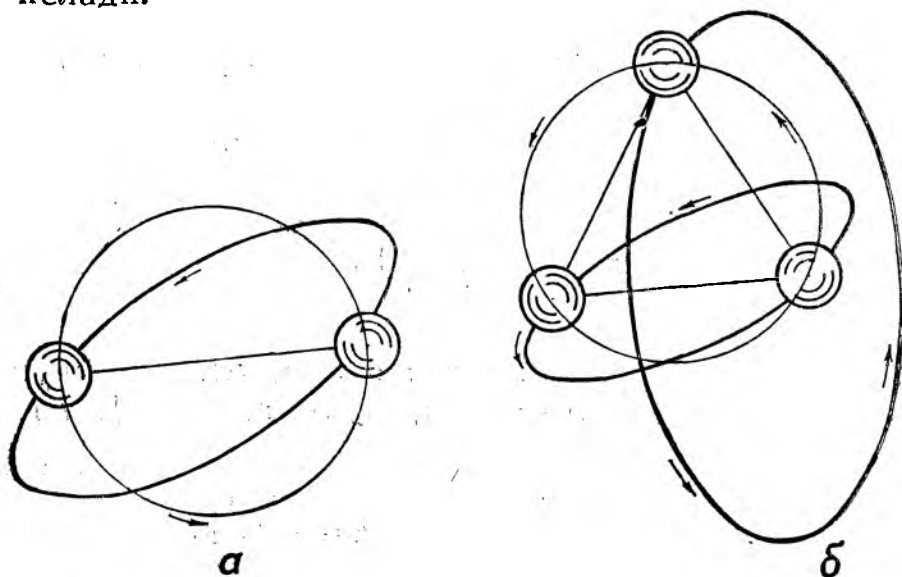
лекуланинг илгарилама ҳаракатига доимо учта эркинлик даражаси тўғри келади ва унинг энергияси:

$$U = \frac{3}{2} RT$$

бўлади. Унинг ҳар бир эркинлик даражасига эса энергиянинг учдан бири, яъни:

$$U_0 = \frac{1}{2} RT$$

тўғри келади.



9-расм. Молекулаларнинг эркинлик даражаси:

*a* — икки атомли молекуланинг эркинлик даражаси, *b* — уч атомли молекуланинг эркинлик даражаси.

Агар системанинг эркинлик даражаси сони  $i$  бўлса, унинг ички энергияси:

$$U = \frac{i}{2} RT$$

бўлади.

Бу мулоҳазаларни иссиқлик сиғимлари  $C_p$  ва  $C_v$  га татбиқ этсак:

$$C_v = \frac{i}{2} R \text{ ва } C_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{(i+2)}{2} R \quad (I, 35)$$

келиб чиқади, яъни ўзгармас ҳажмдаги газ иссиқлик сиғимининг қарийб ҳар бир калорияси унинг бир эркинлик даражасига тўғри келади; 1 атомли газда  $C_v = \frac{3}{2} R = 3 \text{ кал}$ , унинг эркинлик даражаси ҳам 3 дир. 2 атомли газда  $C_v = \frac{5}{2} R = 5 \text{ кал}$ ,

чунки унинг эркинлик даражаси ҳам 5.  $C_p$  нинг  $C_v$  га нисбатини  $x$  (каппа) билан белгиласак:

$$x = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$$

ҳосил бўлади.

Идеал газнинг абсолют эластик шарсимон молекулалари фақат илгарилама ҳаракат қилганлигидан (бир атомли молекулалар сингари)  $i = 3$  бўлиб, улар учун  $x$  ўзгармайди. Агар  $R = 1,9858$  кал/град·моль эканлигини ҳисобга олсак, (1,38) тенгламаларга биноан:

$$C_v = \frac{3}{2} \cdot 1,9858 \text{ кал/град} \cdot \text{моль} \approx 3 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$$

$$C_p = \frac{5}{2} \cdot 1,9858 \text{ кал/град} \cdot \text{моль} \approx 5 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$$

ва

$$x = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1,67$$

бўлади.

Ҳақиқатан ҳам бир атомли газлар (He, Ar, Ne) учун тажрибада топилган  $C_v$  тахминан 3 га,  $C_p$  5 га,  $x$  эса 1,67 га тенг.

5-жадвал

Баъзи газларнинг тажрибада аниқланган моляр иссиқлик сифими қийматлари

Газ	$C_v$	$C_p$	$x$
Гелий	2,98	5,00	1,67
Аргон	2,98	5,07	1,65
Водород	4,87	6,87	1,41
Азот	4,96	6,84	1,41
Кислород	4,99	6,90	1,40
Ис газы	5,01	7,01	1,40
Сув буғи	6,65	8,65	1,31
Метан	6,51	8,51	1,30
Хлороформ	15,2	17,2	1,13
Этил спирт буғи	18,9	20,9	1,11

Демак, газларнинг иссиқлик сифими молекулаларнинг эркинлик даражаси сонига, яъни молекулалар бажара оладиган ҳаракат хилларига боғлиқ. Молекула мураккаблашган сари унинг ҳаракат хиллари кўпайиб, иссиқлик сифими ортиб боради.

## 6-§. Ўртача ва чин иссиқлик сифими

Газларнинг иссиқлик сифими, иситиш вақтида сарфланган иссиқлик миқдорига қараб ўртача ва чин иссиқлик сифими бўлинади.

Газни иситиш учун сарфланган ёки совитиш натижасида ундан олинган иссиқлик миқдорининг температура ўзгаришига нисбати *ўртача иссиқлик сиғими* деб аталади.

Масалан, газга  $Q$  иссиқлик бериш натижасида унинг температураси  $t_1$  дан  $t_2$  га чиққан бўлсин. Агар унинг массаси  $m$  ва ўртача иссиқлик сиғими  $\bar{c}$  деб олинса:

$$\bar{c} = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)}$$

бўлади, бундан эса:

$$Q = \bar{c}m(t_2 - t_1) \quad (I, 36)$$

Одатда, бир неча градусга тенг бўлган бундай температура ( $t_2 - t_1$ ) оралигида  $\bar{c}$  температурага боғлиқ эмас деб фарз қилинади.

Системанинг температурасини чексиз кичик ўзгартириш учун керак бўлган иссиқлик миқдорининг шу температура ўзгаришига нисбати *чин (ҳақиқий) иссиқлик сиғими* деб аталади. Агар берилган иссиқликни  $dQ$ , температуранинг ўзгаришини  $dt$  десак, чин иссиқлик сиғими ( $c$ ) қуйидагича бўлади:

$$c = \frac{dQ}{m dt}$$

бундан:

$$Q = m \int_{t_1}^{t_2} c dt \quad (I, 37)$$

келиб чиқади. (I,36) ва (I,37) ни бир-бирига тенглаштириб, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\bar{c}m(t_2 - t_1) = m \int_{t_1}^{t_2} c dt; \quad \bar{c} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c dt$$

температурани  $0^\circ$  дан  $t$  гача қилиб олсак:

$$\bar{c} = \frac{\int_0^t c dt}{t} \quad (c)$$

бўлади.

Тажриба йўли билан, одатда, маълум температура оралигида ўртача иссиқлик сиғими топилади.

Олинган натижалар  $\bar{c}$  ва температура орасидаги боғланишни кўрсатувчи қуйидаги эмпирик формула билан ифодаланади:

$$\bar{c} = a + bt + ct^2 \dots \quad (I, 38)$$



(с) билан (I, 38) дан:

$$(a + bt + ct^2 + \dots) t = \int_0^t c dt \quad (I, 39)$$

келиб чиқади.

Бу ифоданинг иккала томонини  $t$  бўйича дифференциаллаб, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$a + 2bt + 3ct^2 + \dots = c \quad (I, 40)$$

Шундай қилиб, чин иссиқлик сиғими (с) ни топиш учун ўртача иссиқлик сиғими ва температура орасидаги боғланишни кўрсатувчи кўпхадни температурага кўпайтириб,  $t$  бўйича дифференциаллаш керак экан.

Агар кўпхад кўринишида чин иссиқлик сиғими билан температура орасидаги боғланиш берилган бўлса,  $t^\circ$  ва  $0^\circ$  орасидаги ўртача иссиқлик сиғимини топиш учун, шу кўпхадни  $0^\circ$  дан  $t^\circ$  гача интеграллаб, олинган ифодани  $t$  га бўлиш керак, тенглама (с) га қаранг.

Биз бу ерда келтириб чиқарган ва иссиқлик сиғими билан температура орасидаги боғланишни кўрсатадиган ифодалар кўп атомли қарийб барча газлар учун татбиқ қилиниши мумкин. Бундай газларнинг иссиқлик сиғими температуранинг кўтарилиши билан ортиб боради, чунки уларнинг молекулалари илгарилама ҳаракатдан ташқари, энергияси температуранинг ўзгариши билан ўзгариб борадиган айланма ва тебранма ҳаракат ҳам қилади.

Температура жуда юқори бўлганда бундай газ молекулаларида электронларнинг юқори энергетик қаватларга ўтиши, ҳатто молекуладан ажраб кетиши, яъни газнинг ионланиши ҳам мумкин.

*Идеал газнинг ва 2 атомли баъзи газларнинг иссиқлик сиғими температурага боғлиқ бўлмайди.* Бу қонун Клаузиус қонуни дейилади.

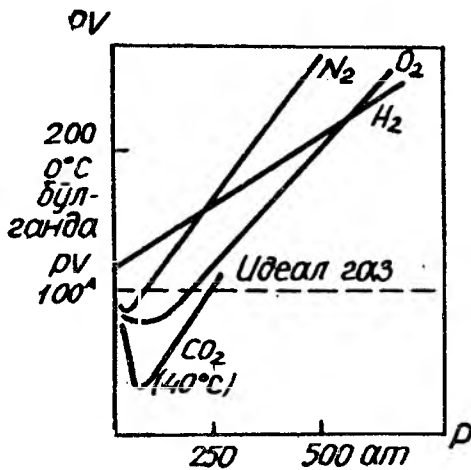
## 7- §. Реал газлар

Мавжуд газларнинг ҳаммаси реал газлардир. Биз бундан олдинги параграфларда кўриб ўтган газ қонунлари идеал газ қонунлари эди. Агар бу қонунларни реал газларга татбиқ этсак, улардан ҳеч бирининг бу қонунларга тўла бўйсунмаслигини кўрамиз. Бунинг сабаби шундаки, идеал газ ҳақиқатда мавжуд бўлмаган хаёлий газдир. Реал газлар идеал газга нисбатан қўйилган шартларнинг биттасига ҳам тўла жавоб бера олмайди.

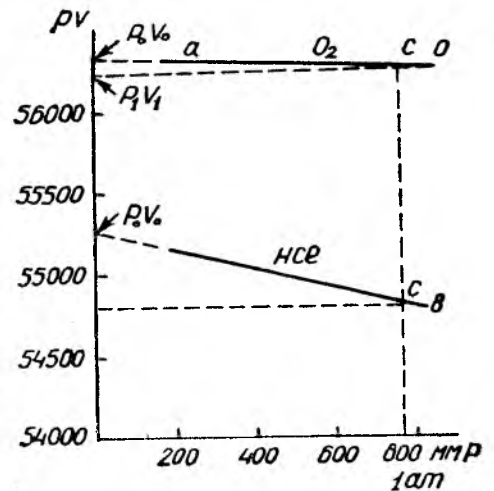
$PV = nRT$  формуласидан кўринадики, температура ўзгармас бўлганда босимнинг турли қийматлари учун  $PV$  ҳам ўзгармас бўлиши керак. Аммо реал газлар учун  $PV$  ўзгарувчан

эканлиги 10- расмдан кўриниб турибди: босим ортиши билан  $PV$  аввал камайиб, сўнгра ортиб боради. Бунинг асосий сабаби молекулалараро таъсир кучларидир.

Босим ортиши билан  $PV$  нинг камайиши молекулалар бир-бирига яқинлашган пайтда улар орасида тортишув кучи пайдо бўлиши оқибатидир. Натижада реал газ  $P$  га пропорционал бўлмаган ҳолда ортиқча сиқилади. Аммо босим янада ортиши билан молекулалар орасидаги итарилиш кучи ҳам сезила бошлайди ва газни бундан кейин сиқиш қийинлашади. Шунинг учун босим ортиб бориши билан  $PV$  ҳам ортади.



10- расм.  $T = \text{const}$  ва босим ортаётганда реал газлар учун  $PV-P$  диаграммаси.



11- расм.  $T = \text{const}$  ва кичик босимда реал газлар учун  $PV-P$  диаграммаси.

Ташқи босим унча катта бўлмаган ҳолларда  $PV-P$  боғланиш реал газлар учун ҳам, идеал газдаги каби, тўғри чиқиқдан иборат бўлади (11- расм).

Юқори температура ва паст босимда реал газларнинг ҳолати молекулаларининг бир-биридан узоқлашиб кетиши ва улар орасидаги таъсирнинг ниҳоятда камайиши натижасида идеал газларнинг ҳолатига яқин бўлади ва улар идеал газ қонунларига тўлароқ бўйсунди.

Хуллас, реал газлар ўз молекулалари орасида тортишув ва итаришув кучларининг борлиги ва молекулаларининг хусусий ҳажмга эгаллиги жиҳатидан идеал газлардан фарқ қилади, шу сабабли идеал газ қонунларидан четланади.

## 8- §. Реал газларнинг ҳолат тенгламаси

Идеал газ қонунларининг кашф этилиши реал газларни ўрганиш йўлида дастлабки босқич бўлди. Реал газларнинг идеал газ қонунларидан четланишини ҳисобга олиб, уларнинг ҳолат тенгламасини топиш мумкин. Бунинг учун идеал газ ҳолат тенгламасига баъзи ўзгаришлар киритиш лозим. Турли олим-

лар реал газ ҳолатининг кўпгина тенгламаларини таклиф қилган бўлса ҳам, улар ичида энг қулайи Ван-дер-Ваальс тенгламасидир.

Реал газнинг ҳақиқий босими  $P$  идеал газ ҳолат тенгламаси воситасида топилган босими  $P_u$  га қараганда бир оз кичик бўлади ( $P < P_u$ ), чунки реал газ молекулаларининг ўзаро тортилиши газнинг босимини камайтиради. Шунинг учун  $P_u V = RT$  тенгламасидаги  $P_u$  ўрнига реал газнинг ҳақиқий босими  $P$  ни қўймоқчи бўлсак, унга босимнинг молекулалар ўзаро тортилиши натижасида камайган миқдорини қўшишимиз керак. Ички тортишув натижасида босимнинг камайиши газ зичлигининг квадратига тўғри пропорционал ёки ҳажм квадратига тескари пропорционал бўлади:

$$P_u = P + \frac{a}{V^2}$$

Иккинчи томондан, реал газнинг молекулалари ҳаракат қилаётган ҳажм  $V$  ҳам идиш ҳажмидан, яъни идеал газ ҳажмидан кичик бўлади. Улар орасидаги фарқ ( $b$ ) молекулалар „хусусий“ ҳажмлари йиғиндисининг қарийб 4 бараварига тенгдир:

$$V_{реал} = V - b$$

$$b = 4 \sum v_{моль}$$

Буларни ҳисобга олиб, реал газнинг ҳолат тенгламасини ёзиш мумкин:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (I, 41)$$

Бу ерда  $a$  ва  $b$  ўзгармас сонлар бўлиб, уларнинг қиймати температуранинг ўзгариши билан ўзгаради, чунки температуранинг ортиши реал газларнинг ички босимини ва молекулаларининг „хусусий“ ҳажмлари йиғиндисини ўзгартиради; 4 ўрнига бошқа реал сон олинади. Газ босимининг камайиши ва ҳажмининг ортиши билан  $a$  ва  $b$  нинг  $P$  ва  $V$  га қўшган ҳиссаси камайиб боради ва реал газ идеал газга қўйилган шартларга кўпроқ жавоб беради. Шу сабабли, бундай ҳолда реал газларга идеал газ қонунларини татбиқ этиш мумкин.

Реал газларнинг бошқа ҳолат тенгламаларидан Бертоло тенгламасини кўрсатиб ўтиш мумкин:

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT \quad (I, 42)$$

Бу тенглама Ван-дер-Ваальс тенгламасига жуда яқин бўлиб, ундан биринчи ҳадига температура киритилганлиги билан фарқ қилади. Бундаги „ $a$ “ температурага боғлиқ бўлмайди.

## 9- §. Газларнинг конденсатланиши

Реал газларнинг идеал газлардан фарқи шуки, реал газлар ўта қиздирилган буғ бўлиб, уларнинг ҳар бири температура-нинг пасайиши билан конденсатланиб, суюқлик ёки кристаллга айланиши мумкин. Бу процессни мукамалроқ ўрганиш мақсадида, Амага  $\text{CO}_2$  учун тажрибада олган ва 12- расмда келтирилган изотермаларни кўриб чиқамиз.

Расмдаги чизиқларнинг ҳар бири изотерма эканлиги яққол кўриниб турибди. Биз газ ҳолатининг бирор температурага тўғри келган изотерма бўйлаб қандай ўзгаришини кузатиб чиқайлик.

Босими ва ҳажми  $A$  нуқтанинг координаталарига тенг бўлган буғни сиқа бошласак, унинг ҳажми камайиб, босими эса орта бошлайди.  $a$  нуқтадан бошлаб, ҳажм камайиб борса ҳам босим ўзгармай тураверади, чунки буғнинг бир қисми конденсатланиб, суюқлик томчиларига айланади.  $b$  нуқтага етганда буғнинг ҳаммаси суюқликка айланади. Суюқликнинг сиқилувчанлиги жуда кичик бўлганидан ҳажмни озгина камайтириш учун жуда катта босим керак бўлади. Шунинг учун эгри чизиқ  $b$  нуқтада тўсатдан юқорига кўтарилади.  $Aa$  нуқталар орасида буғ тўйинмаган,  $ab$  нуқталар орасида эса тўйинган бўлади, чунки охириги ҳолда буғ ўз суюқлик фазаси билан мувозанатда туради.  $b$  нуқтадан чап томонда, яъни ҳажм кичик, босим эса ниҳоятда катта бўлган соҳада фақат суюқ фазагина мавжуддир.

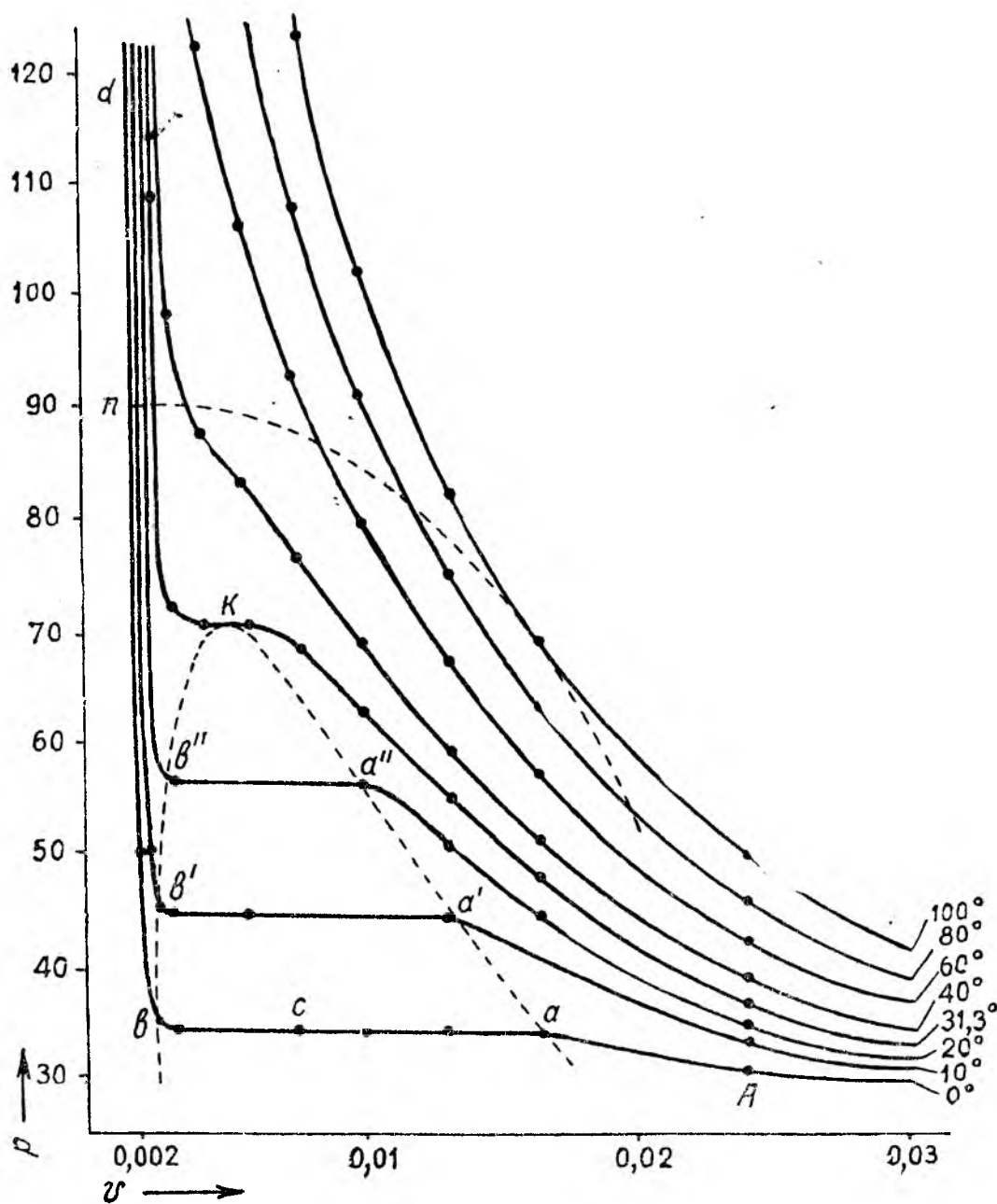
Шу тажриба  $t_2$ ,  $t_3$  ва ҳоказо температураларда олиб борилса, бир неча изотерма ҳосил бўлади. Бунда температура ортиши билан  $a$  ва  $b$  нуқталар орасидаги масофа кичиклашади, чунки буғнинг конденсатланиши (тўйиниши) қийинлашади. Бинобарин, буғни суюқликка айлантириш учун уни юқорироқ босим билан сиқиш лозим.

Температура кўтарилган сари буғ газ ҳолатига яқинлашиб боради ва шунинг учун,  $ab$  масофа камайиб боради. Ниҳоят, температура ошиб бориб критик температурага етганда,  $a$  ва  $b$  нуқталар бир нуқтага — критик нуқтага айланади, яъни улар орасидаги масофа нолга тенглашади. Бу ҳолда газ аста-секин эмас, балки бирданига суюқликка айланиб қолади. Бу ҳолат критик ҳолат деб аталади.

Бу соҳадаги бошланғич ишларни Д. И. Менделеев бажарган.

12- расмда кўрсатилган пунктир чизиқнинг (қалпоқ шаклидаги чизиқнинг) ўнг томони газга, чап томони эса суюқликка оиддир. Қалпоқнинг ости гетероген системадан иборат бўлиб, буғ ва суюқликнинг мувозанатда эканини кўрсатади.  $K$  нуқта *критик нуқта*дир. Бу нуқтага тўғри келган температура, ҳажм ва босим *критик температура*, *критик ҳажм* ва *критик босим* деб юритилади.

Критик температурадан юқорида газларни суюқликка мутлақо айлантириб бўлмайди. Критик температурадан пастда ҳар қандай газни ҳам суюқликка айлантириш мумкин. Бунинг сабаби газнинг биринчи ҳолда ҳақиқий газ ҳолатида, иккинчи ҳолда эса буғ ҳолатида бўлишидир. Буғ билан газнинг фарқи ана шунда.



12-расм. Реал газнинг тажрибада олинган изотермалари.

Ҳар бир модданинг ўзига хос критик параметрлари бор. Масалан,  $\text{CO}_2$  нинг критик температураси  $31,3^\circ\text{C}$ . Демак, бу газ. Уй температурасида бу газни буғ деб аташ мумкин.

Критик ҳолатни биринчи бўлиб Д. И. Менделеев текширган эди.

## 10-§. Ван-дер-Ваальс тенгламасининг анализи

Бундан олдин кўриб ўтилган масала — критик ҳолат масаласи тажриба натижалари эди. 12-расм ҳам Амага қилган тажрибалар натижасидир. Реал газнинг ҳолат тенгламаси, масалан, Ван-дер-Ваальс тенгламаси критик ҳолатнинг назарий томонига асосланган.

Ван-дер-Ваальс тенгламаси уч илдизли тенглама бўлиб, уни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$V^3 - \left(\frac{RT}{P} + b\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (I, 43)$$

Бу тенглама 13-расмда кўрсатилган уч илдизли изотермалар деб аталувчи изотермаларни ҳосил қилади, чунки бу изотермаларнинг критик нуқтадан пастда уч илдизи бор, яъни ҳар бир босимга уч хил ҳажм ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) тўғри келади:  $a$  — суюқлик,  $c$  — газ,  $b$  — амалда ҳосил қилиб бўлмайдиган ҳолат.

Температура критик нуқтага яқинлашган сари учала илдизнинг қийматлари бир-бирига яқинлашиб, ниҳоят, бир илдизга — критик ҳажмга айланади. Бунда уч илдизли ҳар қандай тенгламани:

$$(V - V_k)^3 = 0$$

ёки

$$V^3 - 3V_k V^2 + 3V_k^2 V - V_k^3 = 0 \quad (I, 44)$$

шаклида ёзиш мумкин.

(I, 43) тенглама критик ҳолатга мослаб ёзилса:

$$V_k - \left(\frac{RT_k}{P_k} + b\right) V_k^2 + \frac{a}{P_k} V_k - \frac{ab}{P_k} = 0 \quad (I, 45)$$

бўлади. (I, 44) ва (I, 45) ни бир-бирига солиштириб ва тенг даражали ҳажм олдидаги коэффициентларнинг тенглиги қойдасидан фойдаланиб, қуйидагиларни ҳосил қиламиз:

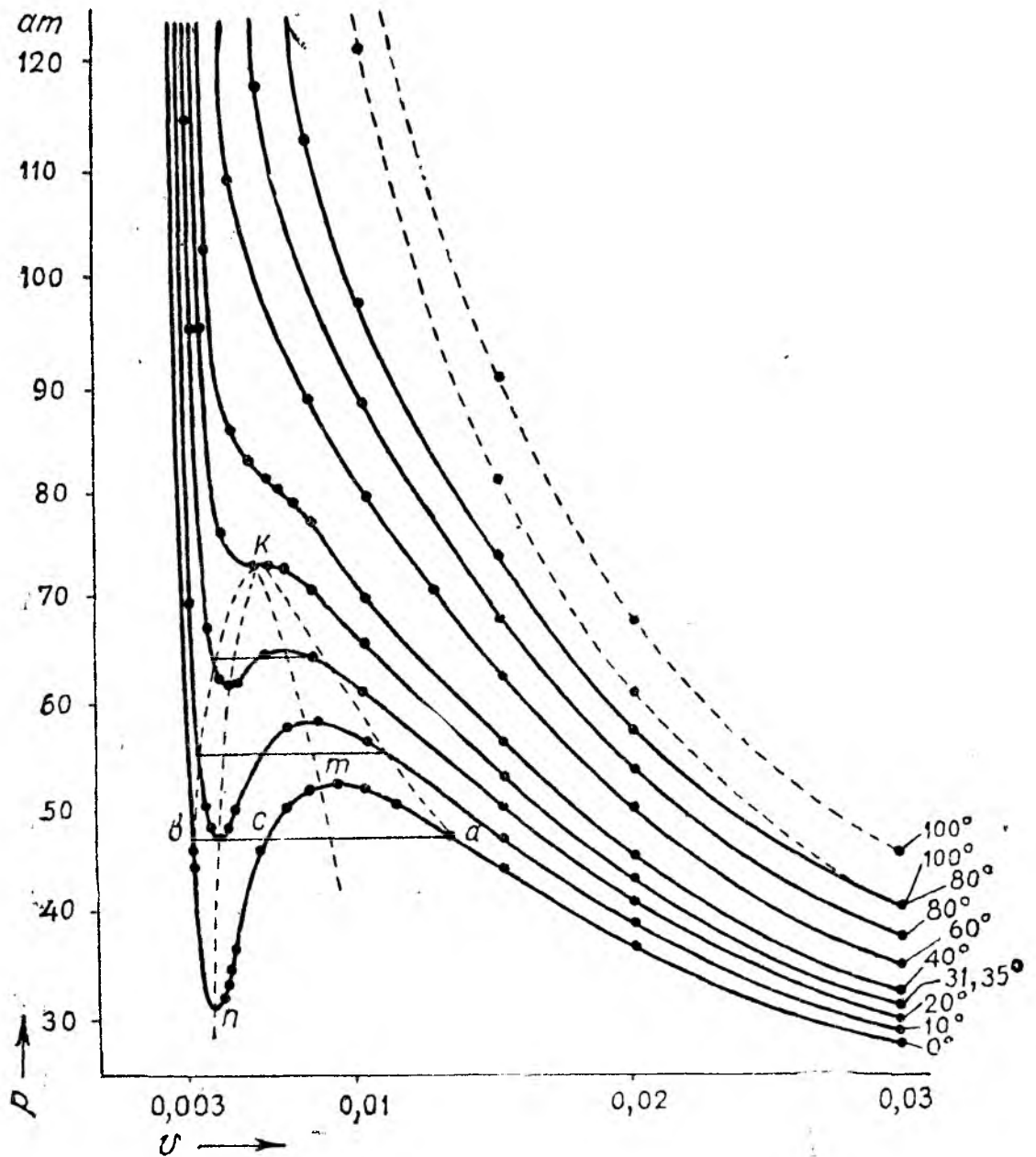
$$3V_k = \frac{RT_k}{P_k} + b; \quad 3V_k^2 = \frac{a}{P_k}; \quad V_k^3 = \frac{ab}{P_k}$$

Булар бирга ечилса:

$$\left. \begin{aligned} a &= 3P_k V_k^2; & P_k &= \frac{a}{27b^2}; \\ b &= \frac{V_k}{3}; & V_k &= 3b; \\ R &= \frac{8}{3} \frac{P_k V_k}{T_k}. & T_k &= \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \end{aligned} \right\} (I, 46)$$

ҳосил бўлади. Булардан  $\frac{P_k V_k}{T_k} = \frac{3}{8} R = 0,375 R$ , яъни критик ҳолатда идеал газ тенгламаси  $PV = 0,375 RT$  га айланади. Тажриба ҳам ана шунга яқин сонни кўрсатади.

(I, 46) даги 6 та ифодадан реал газлар критик хоссаларининг тенгламадаги  $a$  ва  $b$  коэффициентларга боғлиқ эканлиги



13- расм. CO<sub>2</sub> учун Ван-дер-Ваальс изотермалари (назарий изотермалар).

кўриниб турибди. Тажрибада бирор газнинг критик параметрлари  $P_k$ ,  $V_k$  ва  $T_k$  ни топиб, шу газ учун Ван-дер-Ваальс тенгламасидаги  $a$ ,  $b$  коэффициентларни ёки  $a$  ва  $b$  маълум бўлганда критик параметрларни ҳисоблаш мумкин.

6- жадвалда баъзи моддаларнинг критик параметрлари ва  $a$ ,  $b$  коэффициентлари келтирилган.

Баъзи моддаларнинг критик параметрлари ва  $a$ ,  $b$  коэффициентлари

Моддалар	$T_k$	$P_k$	$b$	$a$
H <sub>2</sub> O	647	217,5	30,55	4,47·10 <sup>6</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	559,6	44,62	128,5	19,98·10 <sup>6</sup>
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	505,8	52,2	99,4	13,92·10 <sup>6</sup>
Cl <sub>2</sub>	419,0	93,5	46,0	5,34·10 <sup>6</sup>
CCl <sub>4</sub>	304,1	73,0	42,75	3,609·10 <sup>6</sup>
Ar	155,6	52,9	30,2	1,303·10 <sup>6</sup>
O <sub>2</sub>	154,2	50,8	31,18	1,332·10 <sup>6</sup>
N <sub>2</sub>	126,0	33,5	39,6	1,345·10 <sup>6</sup>
H <sub>2</sub>	33,18	12,80	26,70	0,244·10 <sup>6</sup>
He	5,16	2,26	23,42	0,03253·10 <sup>6</sup>

Ван-дер-Ваальс тенгламаси ва унга мос келган Амага тажрибасидан кўринишича, реал газнинг ҳолат тенгламаси суюқлик ҳолатини тасвирлашга ҳам ярайди. Критик ҳолатни ҳам ўз ичига олади десак янглишмаймиз, чунки унга критик ҳолат ҳам киради. Бу ҳолатда ҳамма жисм ҳам ўзини бир хил сезади ва бир-бири билан солиштириб кўриш мумкин бўлган ҳолатда бўлади. Бу ҳолатни тўлароқ тушунтириш учун учта янги параметр таклиф қилинган:

$$\pi = \frac{P}{P_k}; \quad \varphi = \frac{V}{V_k} \quad \text{ва} \quad \nu = \frac{T}{T_k}$$

Булар келтирилган босим, келтирилган ҳажм ва келтирилган температура деб аталади. Икки моддани (масалан, сув билан спиртни) бир-бирига солиштириб кўриш учун уларни бир хил босим ва температурада олиш нотўғри, чунки бундай шароитда улар ўзларини турлича сезади. Шунинг учун моддаларни критик температура ва босими ёки шу параметрларнинг тенг қисмлари ( $\pi$ ,  $\varphi$ ,  $\nu$ ) воситасида солиштириб кўриш тўғрироқ бўлади. Бу *солиштирама ҳолат теоремаси* деб аталади.

Янги параметрларни Ван-дер-Ваальс тенгламасига киритайлик. Бунинг учун тенгламадаги  $P$ ,  $V$  ва  $T$  ни  $\pi P_k$ ,  $\varphi V_k$  ва  $\nu T_k$  билан алмаштирамиз. Бундан ташқари, тенгламадаги  $a$ ,  $b$  ва  $R$  ўрнига уларнинг (I, 46) даги қийматларини қўйиб, тегишли қисқартиришлар қилсак, *келтирилган ҳолат тенгламаси* келиб чиқади:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) (3\varphi - 1) = 8\nu \quad (\text{I, 47})$$



Бу тенгламада ҳам, идеал газ тенгламасидагидек, ҳар бир модда учун хос ўзгармас сонлар ( $a$ ,  $b$ ) бўлмайди, у ҳамма агрегат ҳолат учун умумийдир. Лекин бу тенглама асосида чизилган изотермалар доимо бир хил чиқавермайди. Демак, моддаларнинг келтирилган ҳолат тенгламаси ва унинг асоси бўлган Ван-дер-Ваальс тенгламаси унча аниқ тенглама эмас.

Критик температурада ва унинг яқинида моддаларнинг хоссалари бутунлай бошқача бўлади. Бу ҳол кейинги йилларда синчиклаб ўрганилмоқда.

---

## И б о б

### СУЮҚЛИКЛАР

Суюқликлар газлар билан қаттиқ моддалар орасида туради ва ўз хоссалари жиҳатидан, бир томондан, газларга яқин бўлса, иккинчи томондан, қаттиқ моддаларга яқиндир.

Суюқликлар муайян бир шаклда бўлмаслиги, молекулаларининг Броун ҳаракати қила олиши ва диффузияланиши жиҳатидан газларга яқин туради. Юқорида кўрсатилганидек, улар Ван-дер-Ваальс тенгламасига бўйсунди. Критик температура яқинида суюқлик жуда зич буғ деб қаралиши мумкин.

Молекуляр-кинетик нуқтаи назардан олганда, молекулалар орасидаги масофа суюқликларда газлардагига қараганда анча кичик, молекулаларнинг ўзаро таъсир кучи эса катта бўлади. Шунинг учун Броун ҳаракати ва диффузия суюқликларда газлардагидан кўра кучсиздир. Бунинг натижасида суюқликларнинг қовушоқлиги, буғланиш иссиқлиги катта, сиқилувчанлиги эса газларнинг сиқилувчанлигига қараганда жуда кичик бўлади.

Суюқликда бирор молекула атрофини қуршаб олган молекулалар ҳар онда алмашилиб турса-да, аммо уларнинг сони ва мазкур молекулагача бўлган ўртача оралиги ўзгармайди.

#### 11- §. Суюқликларнинг сирт таранглиги

Суюқликдаги молекулалараро таъсир кучи газлардагидан кўра кучли бўлганлиги учун унинг ичида ва сатҳида турган молекулаларнинг энергетик ҳолати ҳар хил бўлади. Суюқликнинг ичидаги молекулага ҳамма томондан қўшни молекулалар таъсир этади. Бу таъсир ҳамма томондан бир хил бўлганлиги учун молекулага кўрсатадиган таъсири суюқлик ичкарасидан бўлаётган таъсирга қараганда камдир. Шундай қилиб, суюқлик

сатҳида ётган молекулани суюқлик ичига тортувчи куч ҳосил бўлади. Бу куч суюқлик сатҳига тик йўналиб, унинг таъсири остида суюқликнинг сатҳи унинг ички қисмига босим кўрса-тади. Бу босим молекуляр босим дейилади ва анча катта қий-матга эга бўлади. Шунинг учун ҳам суюқликлар жуда оз си-қилади. Масалан, сув учун молекуляр босим тахминан  $17000 \text{ ат}$  га тенг. Бошқа суюқликлар учун бу катталиқ  $10000 \text{ ат}$  атро-фида бўлади.

Юқорида айтилганидек, суюқлик молекулаларига таъсир қилувчи кучлар суюқликнинг ичига қараб йўналган. Шунинг учун суюқлик сатҳидаги молекулалар суюқликни резина пар-да каби ўраб ва сиқиб туради.

Геометрик шакллар ичида юзи энг кичиги сфера бўлганли-гидан ҳаводаги суюқлик томчиси ўз сиртидаги парда узунли-гини мумкин қадар кичрайтириб, сфера кўринишини олишга интилади. Парданинг узунлигини кичрайтираётган куч *сирт таранглиги кучи* дейилади. Бу кучнинг миқдори парданинг узунлигига боғлиқ бўлиб, узунлик ортиши билан у ҳам орта-ди:

$$f = \sigma l; \quad \sigma = \frac{f}{l}, \quad (\text{II}, 1)$$

бу ерда  $f$  — сирт таранглиги кучи;  
 $l$  — сиртқи парда узунлиги;  
 $\sigma$  — сирт таранглиги коэффиценти.

Сирт таранглиги коэффиценти суюқликнинг хилига ва тем-пературага боғлиқ катталиқ бўлиб, юза пардасининг узунлик бирлигига қўйилган куч билан ўлчанади; унинг ўлчов бирлиги *дина/см* бўлади.

Суюқлик газга қараганда қарийб ҳамма ҳолларда зичроқ бўлади; лекин суюқликдан кўра зичроқ ва оғирроқ газлар ҳам бор. Бироқ сирт пардасининг бўлиши ва шунинг учун ҳам, сирт таранглиги мавжудлигининг сабаби зичлик эмас, балки суюқликда ичга йўналган босимнинг бўлишидир. Масалан,  $-253^\circ$  температура ва  $49 \text{ ат}$  босимда гелий гази суюқ водород-дан оғирроқ бўлади. Шунинг учун бундай шароитда гелий га-зининг пуфакчалари суюқ водородда томчи тарзида чўкади ва идиш тагига тўпланади. Шундай бўлса-да, гелийда сирт таранглик ва қовушоқлик бўлмайди, аксинча, суюқ водород энгил бўлса ҳам қовушоқдир.

Ҳар бир суюқликнинг сирт таранглиги коэффиценти тем-пературанинг кўтарилиши билан камаяди ва критик темпера-турада нолга тенг бўлади, чунки бу температурада суюқлик-нинг зичлиги буғ зичлигига тенглашиб қолади ва сирт таранглиги ҳосил қилиб турувчи сиртқи парда йўқолади.

Агар пардага қўйилган куч пардани  $\Delta h \text{ см}$  узайтирса, бу кучнинг бажарган иши  $\Delta A = f \Delta h$  бўлади. (II, 1) га биноан

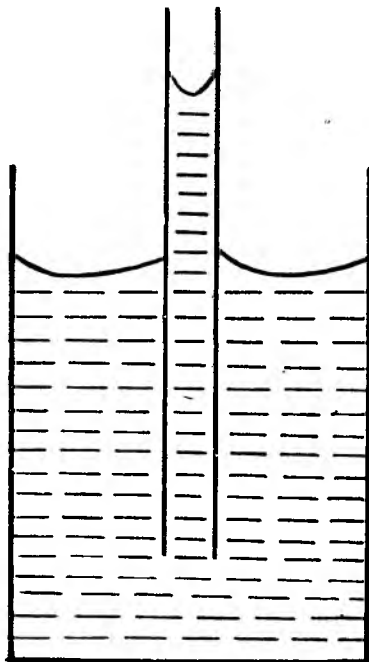
$f = \sigma l$  бўлгани учун  $\Delta A = \sigma l \Delta h$  деб ёзиш мумкин.  $l \Delta h = \Delta S$  (юза) бўлганлигидан  $\Delta A = \sigma \Delta S$  ва

$$\sigma = \frac{\Delta A}{\Delta S}. \quad (\text{II}, 2)$$

бўлади.

Демак, сирт таранглиги коэффиценти суюқликнинг сиртқи пардасини бир юза бирлиги қадар ошириш учун сарф қилиниши керак бўлган иш деб аталса ҳам бўлади.

CGS системасида ишнинг ўлчов бирлиги *эрг*, юзанинг ўлчов бирлиги эса  $\text{см}^2$  бўлганлигидан,  $\sigma$  нинг ўлчов бирлиги *дина/см* дан ташқари,  $\text{эрг/см}^2$  дан ҳам иборатдир.



14- расм

Сирт таранглигини ўлчашнинг бир қанча статик ва динамик усуллари бор, улар физик-химиянинг амалий машғулот тўпламларида баён қилинган. Биз бу ерда фақат икки усулни келтирамиз. Улардан бири суюқликнинг ингичка найча — капиллярда кўтарилиши асосида сирт таранглигини топиш усулидир.

Сирт таранглиги икки фаза чегарасида рўй беради деган эдик. Ана шу чегарага, масалан, сув билан ҳаво чегарасига шиша капилляр туширсак (14- расм), сирт таранглик кучи таъсирида сув капиллярда кўтариллади. Кўтарилган сувнинг оғирлиги сирт таранглиги кучига тенглашганда мувозанат қарор топади.

Агар капиллярнинг радиуси  $r$  фазаларнинг зичлиги  $d_A$  ва  $d_B$  бўлса, қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:

$$2 \pi r \sigma = \pi r^2 h (d_A - d_B) g \quad (\text{II}, 3)$$

Тенгламанинг чап томонида — капилляр айланаси  $2 \pi r$  га таъсир қилаётган сирт таранглиги кучи; ўнг томонида — шу капиллярда кўтарилган суюқликнинг оғирлиги;  $h$  — суюқлик кўтарилган баландлик;  $g$  — ер тортиш кучининг тезланиши.

(II, 3) тенгламадан сирт таранглиги коэффиценти топиш мумкин:

$$\sigma = \frac{r h}{2} (d_A - d_B) g \quad (\text{II}, 4)$$

Демак, суюқликнинг сирт таранглигини аниқлаш учун тажрибада унинг зичлиги билан капиллярда кўтарилган баландлиги ўлчанади, холос. Бу усул кўп тарқалган усуллардан биридир.

Иккинчи усул томчилар оғирлигини ўлчаш ёки уларнинг сонини аниқлашга асосланган. Капиллярдан томаётган томчининг оғирлиги капилляр диаметрига ва сирт таранглигига боғлиқ. Сирт таранглиги катта бўлган суюқликлар оғир томчи ҳосил қилади. Агар суюқликнинг сирт таранглиги кичик бўлса, томчи кичкиналигидаёқ капиллярдан узилиб тушади (15-расм). Шундай қилиб, бу усул учун қуйидаги ифодани ёзиш мумкин:

$$m = 2 \pi r \sigma, \quad (\text{II}, 5)$$

бу ерда  $m$  — томчининг оғирлиги;

$r$  — томчининг узилиш пайтидаги радиуси.

Томчи радиусини ўлчаш қийин бўлганидан бирор суюқликнинг сирт таранглигини аниқлаш учун унинг томчилари сони (оғирлиги), сирт таранглиги маълум бўлган иккинчи суюқликнинг томчилари сони (оғирлиги) билан солиштирилади. Бунинг учун иккала суюқлик бир неча марта бир капилляр орқали томчилатиб ўтказилади. Бунда ҳар сафарги томчилар сони ҳар бир суюқлик учун бир хил бўлади ва томчиларнинг ўртача оғирлиги аниқланади.

(II, 5) га биноан:

$$m_1 = 2 \pi r \sigma_1 \text{ ва } m_2 = 2 \pi r \sigma_2$$

Буларнинг ўзаро нисбатини олсак:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (\text{II}, 6) \text{ бўлади.}$$

Бу усул сирт таранглигини топишда томчиларни тортиш методи ҳам дейилади. Томчини тортиш ўрнига, маълум ҳажмдаги суюқликдан ҳосил бўлган томчиларни санаб қўя қолса ҳам бўлади, лекин бунда суюқликнинг зичлиги маълум бўлиши лозим. Бундай ҳолда  $m$  ўрнига  $\frac{V \cdot d}{n}$  қўйилади:

$$m_1 = \frac{V d_1}{n_1}; \quad m_2 = \frac{V d_2}{n_2}$$

бинобарин:

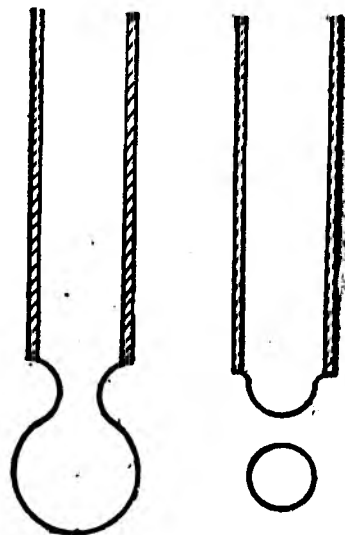
$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{V d_1 n_2}{V d_2 n_1} = \frac{d_1 n_2}{d_2 n_1} \text{ бўлади,} \quad (\text{II}, 7)$$

бу ерда  $m$  — томчининг оғирлиги;

$n$  — томчилар сони;

$V$  — суюқликнинг ҳажми;

$d$  — суюқликнинг зичлиги.



15-расм.

(II, 6) ва (II, 7) дан номаълум сирт таранглигини топиш қийин эмас.

Томчиларни санаш учун ишлатиладиган капиллярли асбоб сталагмометр деб аталади (16- расм).

1926 йилда А. И. Бачинский суюқликларнинг сирт таранглиги билан зичлиги орасидаги қўйидаги боғланишни топди:

$$\sigma = C(D - d)^4 \quad (\text{II, 8})$$

бу ерда  $C$  — пропорционаллик коэффиценти;

$D$  — суюқликнинг зичлиги;

$d$  — буғнинг зичлиги.

Температура критик температурадан узоқ бўлган ҳолларда суюқликнинг зичлигига нисбатан буғнинг зичлигини ҳисобга олмаслик ҳам мумкин, у ҳолда:

$$\sigma = CD^4$$

бўлади. Бу ифоданинг иккала томони  $M^4$  га кўпайтирилса (бу ерда  $M$  — текшириляётган модданинг молекуляр оғирлиги),  $M \cdot \frac{\sigma}{D^4} = CD^4 M^4$  бўлади, бундан эса:

$$CM^4 = \frac{M_\sigma^4}{D^4}$$

келиб чиқади.  $CM^4$  ўзгармас сон бўлганлиги учун

$\frac{M_\sigma^4}{D^4}$  ёки  $\frac{M \cdot \sigma^{\frac{1}{4}}}{D}$  ҳам ўзгармасдир:

$$\frac{M_\sigma^{\frac{1}{4}}}{D} = P \quad (\text{II, 9})$$

$P$  ни Сегден *парахор* деб атади. Бу катталиқ берилган суюқлик учун ўзгармас бўлиб, моддаларнинг тузилишини аниқлашга ёрдам беради. Парахор аддитив сон бўлиб, молекуланинг парахори ундаги атомларнинг, боғларнинг парахорлари йиғиндисига тенгдир. У температурага боғлиқ эмас.

Мисол учун бензолни олайлик. Унинг сирт таранглиги ва зичлигини тажрибада топиб (бензол учун  $M = 78$ ) ва уни Сегден формуласи (II, 9) га қўйиб ҳисобласак, парахори 206,2 га тенг эканини кўрамиз.

7- жадвалда баъзи атом ва тузилиш шакллариининг парахорлари берилган. Жадвалдан бензол учун Кекули формуласига кўра:

$P = 6(C) + 6(H) + 3$  (иккиламчи боғ) + (ҳалқа) =  $6 \cdot 4,8 + 6 \cdot 17,1 + 3 \cdot 23,2 + 6,1 = 207,1$  келиб чиқади. Бу сон тажрибада топилгандан деярли фарқ қилмайди. Демак, бензол учун таклиф қилинган тузилиш формулалари ичида Кекулиники тўғри экан.



16- расм.  
Сталагмометр.

## Сегден парахорининг қийматлари

Элементлар	$P$	Боғ ва структура тузилиши	$P$
C	4,8	учлама боғ	46,6
H	17,1	қўш боғ	23,2
N	12,5	уч аъзоли ҳалқа	16,7
O	20,0	тўрт аъзоли "	11,6
S	48,2	беш аъзоли "	8,5
Cl	53,3	олти аъзоли "	6,1

Сирт таранглигининг қийматига температурадан ташқари суюқликда эриган моддалар ҳам таъсир қилади. Уларнинг баъзилари сирт таранглигини оширади ва *сирт ноактив моддалар* деб аталади; баъзилари эса камайтиради ва *сирт актив моддалар* деб аталади. Сирт ноактив моддалар баъзи электролитлар бўлиб, уларнинг сирт таранглигига таъсири унчалик эмас. Сирт актив моддалар қаторига органик кислоталар, спиртлар, аминлар ва бошқалар киради. Уларнинг озгина миқдори ҳам сирт таранглигига жуда катта таъсир қилиб, уни анчагина камайтириб юборади. Бунинг сабаби шундаки, *сирт актив моддаларнинг*, яъни капилляр актив моддаларнинг молекулалари суюқлик сиртига адсорбиланиб ўзаро тортишиш натижасида сиртнинг эркин энергиясини камайтириб юборади.

Сирт таранглигини камайтириб юбориш учун суюқлик сиртига актив молекулаларнинг кўп эмас, балки тартиб билан

8- жадвал

Айрим моддаларнинг фазалар чегарасидаги сирт таранглиги коэффициентлари,  $\text{дина/см}$  ҳисобида

А фаза	Температура °C	В фаза		
		ҳаво, буғ	сув	симоб
Сув	20	72,6	—	375
Хлороформ	"	26,0	32,8	357
Анилин	"	42,9	5,8	341
Эфир	"	17,0	10,7	379
Изобутил спирт	"	22,8	2,1 (18°C)	343
Олтингугурт	141	58,3		
Симоб	0	480,0 (ўз буғида)		
Қалай	400	518 (водородда)		
Кислород	- 198	17 (ўз буғида)		
Гелий	- 270	0,35 ( " )		

жойлашган биргина қатламнинг ўзиёқ етарлидир. Бундай молекулар ҳақида катализ бобига ўтишдан олдин яна бир марта сўзлаб ўтилади.

8- жадвалда баъзи суюқликларнинг сирт таранглиги берилган.

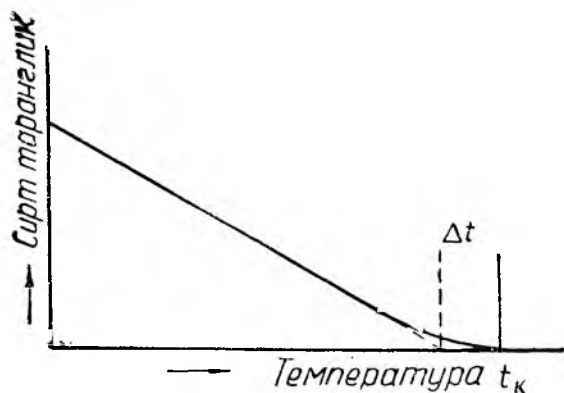
Сирт таранглиги температуранинг кўтарилиши билан камайди дейилган эди. Ҳақиқатан ҳам, бошқача бўлиши мумкин эмас, чунки бунда суюқлик билан унинг буғи хоссалари орасидаги фарқ камайиб боради. Критик температурада эса сиртдаги парда ва у билан бирга сирт таранглиги ҳам йўқолади. 9- жадвалда сувнинг турли температурадаги сирт таранглиги берилган.

9- жадвал

Температуранинг ортиши билан сув сирт таранглигининг камайиши, дина/см ҳисобида

$t^\circ$	0	15	20	25	50	100
$\sigma$	75,63	73,35	72,58	71,81	67,80	58,80

Сирт таранглигининг температура ўзгариши билан ўзгариши диаграммада тўғри чизиқ билан ифодаланади ва у нолгача



17- расм. Сирт таранглигининг температура кўтарилиши билан камайиши.

экстраполяция қилинса, критик температуранинг эмас, балки ундан озгина ( $\Delta t$ ) кичик температуранинг кўрсатади (17- расм).

Демак, суюқлик иситила бошлаганда унинг сирт таранглиги критик температурага етмасданоқ, яъни сирт пардаси йўқолмасданоқ, нолга тенг бўлиб қолади. Шунга асосланиб, Этвеш, Рамзай ва Шильдс қуйидаги математик ифодани бердилар:

$$\sigma = \sigma_0 \beta (t_k - t - \Delta t) \quad (\text{II}, 10)$$

бу ерда  $\sigma_0$  — сирт таранглигининг  $t = 0^\circ$  даги қиймати;

$t_k - \Delta t$  — сирт таранглиги чизиғининг абсциссалар ўқи билан кесишган еридаги температура;

$\sigma$  — сирт таранглигининг  $t$  температурадаги қиймати;

$\beta$  — ўзгармас коэффициент.

Агар суюқликнинг молекуляр оғирлиги  $M$  ва зичлиги  $d$  бўлса, унда унинг моляр ҳажми  $\frac{M}{d}$  бўлади. Шунинг учун

$\left(\frac{M}{d}\right)^{3/2}$  грамм-молекуланинг радиусига,  $\left(\frac{M}{d}\right)^{3/2}$  эса унинг юзига пропорционал катталиқ деса бўлади. (II, 10) нинг иккала томони-ни кейинги ифодага кўпайтирсак:

$$\sigma \left(\frac{M}{d}\right)^{3/2} = \sigma_0 \beta \left(\frac{M}{d}\right)^{3/2} (t_k - t - \Delta t)$$

ҳосил бўлади.

Юқоридаги авторлар тенгламанинг ўнг томонидаги ўзгармас сонларни  $K$  билан белгиладилар:

$$\sigma_0 \beta \left(\frac{M}{d}\right)^{3/2} = K$$

бунда:

$$\sigma_\mu = \sigma \left(\frac{M}{d}\right)^{3/2} = K (t_k - t - \Delta t) \quad (\text{II, 11})$$

бўлади. Бу — моляр сатҳ энергияси. Бунинг  $t$  бўйича ҳосиласини оламиз:

$$\frac{d\sigma_\mu}{dt} = -K \quad (\text{II, 12})$$

Демак,  $K$  — моляр сатҳ энергиясининг температура коэффициентини экан. Кўпчилик нормал, яъни ассоциланмаган суюқликлар учун  $K = 2,12$  дир. Шунинг учун, ассоциланиш коэффициенти  $x$

$$\left(x \frac{M}{d}\right)^{3/2} = K (t_k - t - \Delta t) \text{ ва } \left(\frac{M}{d}\right)^{3/2} = 2,12 (t_k - t - \Delta t)$$

лардан топилади:

$$x = \left(\frac{K}{2,12}\right)^{2/3}$$

Тажрибада топилган  $K$  орқали  $x$  ни аниқласа бўлади ва бунда, баъзан, жуда тўғри натижалар олинади. Лекин формула етарли даражада аниқ эмас. Шунинг учун суюқликларнинг ассоциланиш ҳодисасини сирт таранглиги воситасида ўрганишдан олинган натижаларни бошқа усулларда олинган натижалар билан солиштириб кўриш лозим.

## 12-§. Суюқликларнинг ички ишқаланиши — қовушоқлиги

Турли суюқликлар капиллярдан турлича вақт ичида оқиб ўтади, чунки уларнинг оқувчанликлари, яъни қатламларининг силжишга кўрсатган ўзаро қаршиликлари ҳар хилдир. Оқувчанликнинг тескараси *қовушоқлик* ёки *ички ишқаланиш* дейилади.



Юзи бир см<sup>2</sup>, баландлиги 1 см бўлган суюқликни бир см/сек тезлик билан силжитиш учун керак бўладиган куч қовушоқлик коэффициентини деб аталади.

Қовушоқлик коэффициентини  $\eta$  ни топиш учун Пуазель формуласидан фойдаланилади:

$$Q = \frac{P\pi R^4}{8\eta L} \tau \text{ ёки } \eta = \frac{P\pi R^4}{8QL} \tau \quad (\text{II, 13})$$

бунда  $Q$  капиллярдан  $\tau$  вақт (сек) ичида  $P$  босим (дина/см<sup>2</sup>) остида оқиб ўтган суюқликнинг ҳажми,  $L$  ва  $R$  — капиллярнинг узунлиги ва радиуси (см ҳисобида).

Ҳамма катталикларни ўлчаб тенгламага қўйсак, қовушоқликнинг пуаз билан ўлчанган абсолют қийматини топамиз. Лекин амалда бу ерда ҳам икки суюқликни бир-бири билан солиштириш усулидан фойдаланилади. Қовушоқлиги аниқ стандарт суюқлик сифатида, одатда, сув олинади. Тажрибада сув билан тенг ҳажмдаги текширилаётган суюқликнинг бир капиллярдан оқиб ўтган вақти аниқланади, холос.

Сув учун	Текширилаётган суюқлик учун	Буларнинг нисбати
$\eta_0 = \frac{P_0\pi R^4}{8Q_0L} \tau_0$	$\eta_1 = \frac{P_1\pi R^4}{8QL} \tau_1$	$\frac{\eta_0}{\eta_1} = \frac{P_0\tau_0}{P_1\tau_1}$

Суюқликларнинг босими ( $P_0$  ва  $P_1$ ) ни мос равишда уларнинг зичликлари билан алмаштириш мумкин. Бинобарин:

$$\frac{\eta_0}{\eta_1} = \frac{d_0\tau_0}{d_1\tau_1}$$

бундан

$$\eta = \frac{\eta_0 d_1 \tau_1}{d_0 \tau_0} \quad (\text{II, 14})$$

келиб чиқади. Қовушоқлик вискозиметрда ўлчанади (18- расм).

Вискозиметрнинг пастки ҳажми суюқлик билан тўлғизилиб, маълум температурали термостатга бир-икки соат чамасида ўрнатиб қўйилади. Суюқлик керакли температурани қабул қилиб олганига ишонилгандан сўнг у юқориги ҳажмга ҳаво билан сиқиб чиқарилади. Бунда унинг сатҳи  $a$  белгисидан юқорироқ бўлиши лозим. Сўнгра вискозиметр жўмракларини очиб, суюқликнинг капилляр орқали пастга оқиб ўтиши кузатилади ва унинг  $a$  белгисидан  $b$  белгисигача тушиши учун кетган вақт секундомер билан ўлчанади. Бу тажриба 5—10 марта такрорланиб, ўртача  $\tau$  вақт топилади. Сўнгра шу вискозиметр-

нинг ўзи ювиб-тозаланиб, иккинчи суюқлик билан тўлғизилади ва термостатда маълум вақт сақлангач, биринчи суюқлик билан қилинган тажриба тақрорланади. Бу тажриба вақтида суюқликларнинг шу температурадаги зичлиги ҳам аниқланади ва (II, 14) дан  $\eta$  ҳисоблаб топилади.

Иккинчи усул яомалоқ жисмларнинг суюқликда ботиш тезлигини ўлчашга асосланган. Бу усул учун Стокс қуйидаги формулани чиқарган

$$v = \frac{2r^2g(D-d)}{9\eta}, \quad (\text{II, 15})$$

бунда  $v$  — жисмнинг ботиш тезлиги (см/сек);

$r$  — жисмнинг радиуси;

$D$  — жисмнинг зичлиги;

$d$  — суюқликнинг зичлиги.

Бунда ҳам икки суюқлик солиштириб кўрилади. Улардан бирининг қовушоқлиги маълум бўлиб, иккинчиси формуладан топилади:

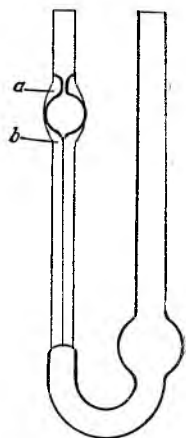
$$\frac{\eta}{\eta_c} = \frac{D-d}{D-d_c} \quad \frac{v_c}{v} = \frac{D-d}{D-d_c} \frac{\tau}{\tau_c}, \quad (\text{II, 16})$$

бунда  $\tau$  — жисмнинг стандарт суюқликда ботиши учун кетган вақт;

$\tau_c$  — жисмнинг текшириляётган суюқликда ботиши учун кетган вақт.

Тажриба учун, одатда, Энглер вискозиметри ишлатилади ва бу усулда, кўпинча, қуюққовушоқлиги катта суюқликларни ўрганишда фойдаланилади.

10- жадвалда баъзи суюқликларнинг хоссалари кўрсатилган.



18- расм. Оствальд вискозиметри.

10- жадвал.

#### Баъзи суюқликларнинг қовушоқлик коэффициентлари

Модда	°C	Пуаз	Модда	°C	Пуаз
Сув	20	0,0102	Ацетат	20	0,01455
СО <sub>2</sub> (суюк)	20	0,000712	кислота	20	0,01589
			Симоб	20	

Температура кўтарилган сари кўпчилик суюқликларнинг қовушоқлиги камаяди. Лекин суюқлантирилган олтингургуртнинг қовушоқлиги 150° билан 200° орасида жуда ошиб кетади, 400° гача қиздирилганда эса озгина камаяди.

Сув, глицерин ва канакунжут мойи қовушоқлигининг температура ўзгариши билан ўзгариши

## Сув

$t^{\circ}\text{C}$ —	9,3	— 4,7	0	10	20	30,73
$\eta$	0,0255	0,0212	0,01793	0,01309	0,0102	0,00791
$t^{\circ}$	47,03	64,02	80,75	99,74	153	
$\eta$	0,005821	0,004492	0,003620	0,002967	0,00181	

## Глицерин

$t^{\circ}\text{C}$	30	20	0 — 15,4	— 25	— 42
$\eta$	6,29	14,9	121,1 665	262	67100

## Канакунжут мойи

$t^{\circ}\text{C}$	6,5	19,6	29,8	40 6
$\eta$	32,950	10,272	4,505	2,245

Қовушоқликнинг бу қадар камайишига сабаб моддалар солиштирма ҳажмининг температуранинг ўзгариши билан ўзгаришида бўлса керак. Солиштирма ҳажм билан қовушоқлик орасида оддийгина боғланиш бор:

$$\eta = \frac{C}{V - \omega} \text{ ёки } \frac{1}{\eta} = \frac{V - \omega}{C}, \quad (\text{II}, 17)$$

бу ерда  $V$  — солиштирма ҳажм;

$C$ ,  $\omega$  — ўзгармас сонлар;

$\frac{1}{\eta}$  — оқувчанлик.

Демак, оқувчанлик солиштирма ҳажмнинг тўғри чизиқдан иборат функцияси экан.

$V - \omega$  нинг физикавий маъноси эркин ҳажмга яқин келади ҳамда Ван-дер-Ваальс тенгламасидаги  $V - b$  ни эслатади.  $C$  эса гўё эркин ҳажм ( $V - \omega$ ) бирга тенг бўлгандаги қовушоқликдир.

Турли моддаларнинг қовушоқлиги ўзаро солиштирилганда, модданинг молекуласи қанча мураккаб ва қанча катта бўлса, унинг қовушоқлиги шунча катта бўлади ёки икки модда ўзаро химиявий реакцияга киришиб, мураккаброқ учинчи модда ҳосил қилса, бу модда эритмасининг қовушоқлиги реакция учун олинган иккала модда эритмасининг қовушоқлигидан ҳам албатта катта бўлади, деган фикрга келинади. Демак, қовушоқлик ва бошқа шу каби физик-химиявий хоссалардан фойдаланиб, эритмада химиявий процесс бор-йўқлигини билиш мумкин. Бундай ишлар физик-химиявий анализ деб юритилади. Биз бу ҳақда кейинги боблардан бирида айрим тўхталиб ўтамиз. Шунини айтишимиз лозимки, икки компонентли суюқ системаларнинг қовушоқлигини, сирт таранглигини ва зичлигини

Ўрганиш соҳасида Тошкент Давлат университетининг физик-химия кафедрасида кўпгина иш қилинди ва юқори даражада аниқлик билан олинган тўғри натижалар фан хазинасига абадий киритилди. Ушбу китоб авторларининг тўнғич ишлари ана шулар жумласидандир.

### III б о б

## ҚАТТИҚ МОДДАЛАР

### 13- §. Қаттиқ моддаларнинг умумий характеристикаси

Ҳар қандай химиявий модда маълум бир шароитда қаттиқ ҳолатда бўлиши мумкин. Ушбу бобда биз, асосан, оддий шароитда қаттиқ ҳолатда бўлган моддалар ва уларнинг муҳим хусусиятлари тўғрисидагина сўз юритамиз.

Мукамал маълумотни ўқувчи махсус физика курсларидан топа олади. Қаттиқ моддалар ўз тузилишларига кўра кристалл ёки аморф фазаларда бўлади. Булар ичида батафсил ўрганилган кристалл моддалардир.

Қаттиқ модда маълум температурада суюқ ҳолатга ўтади. Бу ҳол одатда суюқланиш дейилади. Аксинча суюқ ҳолатдан қаттиқ ҳолатга ўтиш эса қотиш деб юритилади. Қаттиқ модда, асосан кристалл, ўз тузилиши билан бир неча ҳолатда бўлиши мумкин. Бу ҳолат полиморфизм дейилади. Масалан, олтингугурт  $96^{\circ}$  дан юқорида бир ҳолат ва пастда иккинчи ҳолатга эга бўлади (ромбик ва моноклиник). Қаттиқ моддаларнинг бундай ўзгариши полиморф ўзгариш деб аталади; кўзатишган шакллар эса полиморф шакллардир (IX боб).

Кристалл моддаларнинг хоссалари уларнинг таркиби ва шароитга боғлиқ бўлибгина қолмай, газ ва суюқликлар каби, уларнинг ички тузилишларига ҳам боғлиқдир. Бунга олмос ва графит яққол мисол бўла олади. Уларнинг таркиби бир хил бўлишига қарамай хоссалари бутунлай бир-биридан фарқ қилади, чунки ички тузилишлари бутунлай турличадир.

### 14- §. Кристалл моддалар тўғрисида баъзи маълумотлар

Кристалл моддаларнинг характерли томони уларнинг анизотроплиги, суюқланиш температуралари ва геометрик шаклларининг турғунлигидир. Турғун босимда моддаларнинг суюқланиш температураси ҳар бир кристаллик шакл учун ўзгармасдир. Шунини ҳам айтиш лозимки, ҳар қандай қаттиқ модда

ҳам суюқ ҳолатга ўтавермайди. Баъзилари қиздириш давомида суюқланмай тўғридан-тўғри газ ҳолатига ўтади ёки парчала-ниб кетади. Масалан, иод кристаллари қиздирилганда тўғри-дан-тўғри буғланиб кетади.

Моддаларнинг ҳар бир кристалл ҳолати учун маълум гео-метрик шакли мавжуд. Масалан, ош тузи кристаллари куб шаклига, слюда эса — пластинка шаклига эга ва ҳ. к. (Кри-сталлнинг хоссалари унинг ҳар хил ўқлари бўйича турличадир.)

Моддаларнинг кристалликларини ўрганиш учун бир талай физикавий методлар қўлланилади. Улар жумласига: электро-нография, рентгенография ва бошқа методлар киради. Шулар-дан фойдаланиб кристалл тузилишлар тўғрисида маълум ту-шунчалар вужудга келди. Кристаллар атом, ион ва молеку-лалардан тузилади. Бу заррачаларнинг кристаллда  $x$ ,  $y$ ,  $z$  координат ўқлари бўйлаб маълум тартибда ётиши аниқланди. Тузилишига қараб кристаллар атом, ион ва молекулали кри-сталлар деб аталади.

Кристалларни ташкил қилувчи заррачалар ўртасида албат-та, бир-бирига таъсир этувчи кучлар ва боғлар мавжуд. Бу-лар ионли ва ковалентли боғлардир.

Ионлардан ташкил топган кристалларда ионли боғ мавжуд бўлади. Масалан, анорганик тузлар ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{KCl}$  ва бошқа-лар). Ионлар оддий ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) ва мураккаб ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) бўлиши мумкин. Кристаллдаги ҳар бир ион бир талай ионлар билан ўралган ҳолда бўлади. Бир хил зарядли ионлар бир-бирларини итаради, қарама-қарши зарядли ионлар бир-бирига тортилади. Шу тариқа маълум боғланиш (ионли боғланиш) вужудга келади. Ионли кристаллардаги бу ионли боғ анча мустаҳкамдир. Шунинг учун ҳам бу типдаги кри-сталлар анча юқори температурада суюқланади ва жуда кам буғланади.

Ковалент боғланишлар баъзи бир оддий ва мураккаб мод-далар кристалларида бўлади. Масалан, олмос, графит, карбо-рунд —  $\text{SiC}$  ва айрим карбид, нитрид, бирикмалар кристалла-рида ковалент боғлар мавжуддир.

## 15- §. Металлар

Химиявий элементларнинг кўпчилигини металлар ташкил этади. Металлар болғаланувчанлик, ялтироқлик, электр токини ва иссиқликни яхши ўтказиш каби хусусиятларга эга. Симоб-дан бошқа барча металлар қаттиқ бўлиб металл ионларидан тузилган оддий кристаллардан иборат.

Металларнинг иссиқлик сиғимини ўрганиш унинг атомлари ҳаракатини тушунишга ёрдам берди. Дюлонг — Пти қонунига мувофиқ (паст температуралардан ташқари) металларни иссиқ-лик сиғими  $3R$  кал/г-атом га тенг экан. Бу эса тахминан атом энергияси 6 та йўналиш бўйича квадрат олинган энергиялар

Йиғиндисига тенг, шу сабабли кристаллдаги атомлар ҳаракатини уч ўлчамли гармоник тебранма ҳаракат деб қараш мумкин.

Металлар электр токини жуда яхши ўтказди. Энг кам қаршиликка эга бўлган металлар I группанинг ён группачасидаги металлардир. Металларнинг қаршилиги температурага боғлиқ бўлиб температура ўзгариши билан чизиқсимон ўзгаради. Металлардан электр токининг ўтиши суюқликлардаги каби массанинг силжиши натижасида эмас, балки электронлар ҳаракатидан келиб чиқади. Электр ўтказувчанлигини, фотоэффект ҳодисасини, электроннинг металл сиртидан ажралиб чиқишида бажарган ишини (чиқиш иши) ўрганиш металларда озод электронлар борлигини кўрсатади. Металл кристалл панжарасида, панжара учларида металл ионлари бўлиб бутун ҳажм бўйича атомдан ажралган электронлар ҳаракат қилиб юради. Мана бу электронларни озод электронлар деб атаймиз. Металларда бўладиган ҳодисаларни асослаб бериш учун бир қанча назариялар яратилди.

### Металларнинг электрон назарияси

Металларнинг электрон назарияси Друде—Лоренц назарияси металлардаги озод электронлар худди газлар каби ҳаракат қилади, яъни электрон газидан иборат деб қарайди. Шу сабабли бу электронларга ҳам газ қонунларини қўллаш мумкин деб ҳисоблайди.

Больцман статистикаси бўйича электроннинг ўртача кинетик энергияси, молекула энергияси каби  $\frac{3}{2} RT$  ( $R$  — Больцман доимийси) га тенг бўлиши керак. Электрон энергияси температура функцияси бўлгани учун  $0^\circ\text{K}$  да  $u = 0$  га тенг бўлади. Бу назария бўйича озод электронлар металл ҳажми бўйлаб тарқалади дедик. Маълумки, ҳар қандай зарядланган заррачанинг ҳаракати электр майдонини ҳосил қилишга олиб келади. Лекин металлдаги электронлар ҳаракати бетартиб бўлгани учун  $u$  бир-бирини компенсациялайди. Лекин унга ташқи майдон таъсир эттирилса унинг ҳаракати йўналиш олиб ток оқа бошлайди.

Металларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги

$$\sigma = n \cdot e \cdot u \quad (a)$$

$n$  — электронлар сони;

$e$  — электрон заряди;

$u$  — потенциал градиенти.

Кучи  $J$  — га тенг бўлган ток ўтказгичдан кучланиши  $H$  — га тенг бўлган перпендикуляр майдон орқали ўтса, ўтказгичда  $H$  ва  $J$  га нисбатан  $E$  га тенг бўлган майдон ҳосил бўлади:

$$E = R \cdot J \cdot H. \quad (b)$$

$R = \frac{1}{\text{пес}}$  га тенг ва шу ўтказгич учун характерли бўлган доимий. Бу ерда:  $c$  — нур тезлиги (а) ва (б) дан

$$\sigma R = \frac{u}{c}$$

Тажрибалар шуни кўрсатадики,  $\sigma R = 10^1 - 10^2$ ,  $\sigma$  эса  $10^5 - 10^6$   $\text{ОМ}^{-1} \text{СМ}^{-1}$  га тенг бўлган катталик экан. Буларни юқоридаги формулага қўйиб  $1 \text{ см}^3$  металлдаги озод электронлар сони  $n = 10^{22} - 10^{23}$  га тенг бўлиб тахминан шу ҳажмдаги атомлар сонига баробар экан. Озод электронлар сони бўйича „электрон гази“ бор-йўқлигини текшириб чиқайлик. Юқорида айтиб ўтилганидек, бу назария бўйича электронга барча газ қонунларини қўллаш мумкин. Агар 1 г/атом металл  $N_A$  — миқдорда ( $N_A$  — Авогадро сони) озод электронга эга бўлса, унинг кинетик энергияси  $\frac{3}{2} RT$  га, панжарадаги металл ионлариники эса  $3 RT$  га тенг. 1 г/атом металлнинг кинетик энергияси  $3R = + \frac{3}{2} RT = \frac{9}{2} R$  га, бундан иссиқлик сиғими  $9 \text{ кал/град}$ га тенг бўлиши керак.

Тажрибада топилган иссиқлик сиғими эса  $6 \text{ кал/град}$ га тенг. Озод электронлар мавжудлиги тажрибада исботланган. Назария билан тажриба ўртасида бундай катта фарқни фақат „Электрон газининг“ мавжуд эмаслигидан ахтариш мумкин.

### Зоммерфельд назарияси

Зоммерфельд Друде-Лоренц назариясини квант механикаси асосида ривожлантирди. Бу назария бўйича озод электронлар „электронлар гази“ дан иборат бўлмай, балки квант механикаси қонунларига бўйсунувчи заррачалардан иборатдир.

1. Металлдаги ҳар бир электрон маълум энергетик поғонани эгаллаб ўзига хос квант сонлари билан ифодаланади.

2. Бир энергетик поғонада 2 тадан ортиқ электрон бўлмайди (Паули принципи.)

3. Энергетик поғоналарнинг тўлиши энг кичик таъсир принципига мувофиқ бўлади.

4. Электронларнинг фазовий ячейкалар бўйлаб тарқалиши Ферми — Дирак статистикасига бўйсунди.

Ферми — Дирак статистикаси бўйича  $E$  ва  $E + d$ .  $E$  энергетик поғоналар орасидаги ячейкалар сони  $Z$  қуйидаги дифференциалга тенг:

$$Z = \frac{4\pi (2m)^{3/2} \cdot E^{1/2} \cdot dE}{h^3} \quad (a)$$

- $m$  — электрон массаси;
- $E$  — электрон энергияси;
- $h$  — Планк доимийси.

Юқоридаги шартларни ҳисобга олиб  $N/2$  тўлиқ ячейкаларнинг максимал энергия қийматини ва шу орқали ҳар бир электроннинг  $0^\circ K$  даги ўртача энергиясини ҳисоблаб чиқайлик.

(а) ни интегралласак,  $0 - K_{\text{макс}}$  оралиғида ва  $1 \text{ см}^3$  ҳажмдаги электронлар сони  $n_0$  ва ячейкалар сони  $Z = \frac{n_0}{2}$  га тенг бўлган ҳолатни олсак

$$n_0 = \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{2}{3} E_{\text{макс}}^{3/2} \text{ бўлади.}$$

$$E_{\text{макс}} = \frac{h^2}{2m} \cdot \left(\frac{3n_0}{8\pi}\right)^{2/3}$$

$h = 6,6 \cdot 10^{-27}$ ;  $m = 9 \cdot 10^{-28}$ ;  $n_0 = 6 \cdot 10^{22}$  қийматларни ўрнига қўйиб  $E_{\text{макс}}$  топсак, унда

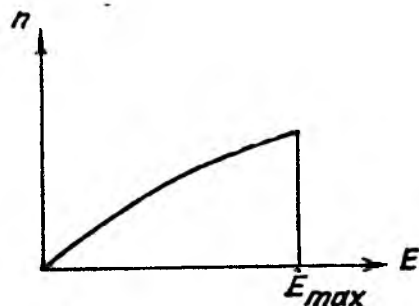
$$E_{\text{макс}} = 14,4 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 9 \text{ э. в. тенг бўлар экан.}$$

1 та электрон учун ўртача энергияни топадиган бўлсак

$$E = \frac{3}{5} E_{\text{макс}} = 5,4 \text{ э. в.}$$

$1 \text{ см}^3$  даги электронлар сони  $10^{22}$  га тенг. Улар орасидаги энергетик фарқ  $0 - 10$  э. в. орасида бўлар экан. Лекин  $10$  э.в  $10^{22}$  электронлар орасида бўлгани учун улар орасидаги фарқ жуда кичик, шу сабабли улар узлуксиз энергетик туманни ҳосил қилади деб қараш мумкин.

Расмда энергия ўзгариши билан электронлар сонининг ўзгариши кўрсатилган. Кўриниб турибдики,  $E$  ортиши билан  $n$  ҳам ошиб боради ва  $E = E_{\text{макс}}$  бўлганида у энг катта қийматга эга бўлади.  $E_{\text{макс}}$  чегаранинг орқасида электронлар йўқ. Шу сабабли бу чегара Ферми чегараси деб аталади.



19- расм.

Температура ўзгариши билан электронларнинг энергетик поғоналарда тарқалиши ўзгаради. Иссиқлик ҳаракати натижасида электронларнинг энергияси  $RT$  га пропорционал миқдорда ўзгаради. Уй температурасида электрон энергияси тахминан  $0,03 \text{ эв}$  ни ташкил этади.

Металларнинг квант назарияси бўйича солиштирма иссиқлик сифимини қуйидаги формула ёрдамида топиш мумкин.

$$c = \frac{dE}{dT} = \frac{\pi^2 \cdot n_0 m^* R^2}{h^2} \left(\frac{8\pi}{3n_0}\right)^{2/3} T$$

$m^*$  — электроннинг эффектив массаси.

$n_0 = 6 \cdot 10^{22}$  ва  $300^\circ K$  да солиштирма иссиқлик сифими  $0,06 \text{ кал/градга}$  тенг экан.



Бу эса металл солиштирма иссиқлик сиғимининг 3% ини ташкил этади. Бундан кўришиб турибдики, металлнинг солиштирма иссиқлик сиғимига қўшган ҳиссаси жуда кичик. Шу сабабли электронлар „электронлар гази“дан иборат бўлмай, балки ячейкаларда жойлашар экан.

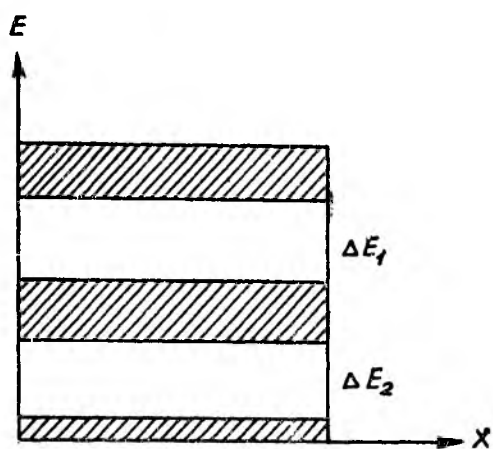
### Зона назарияси

Бу назария қаттиқ жисмни электрон энергияси квантланган ўзаро таъсир этувчи заррачалар йиғиндиси деб қарайди.

$N$  — атом ўзаро яқинлашганда бир хил ҳолатда турган электронлар узлуксиз энергия туманини ёки зонани ҳосил қилади. Зонада электронларнинг максимал сони қаватлардаги электронлар сонини шу ҳажмдаги атомлар сони кўпайтмасига тенг.

$S$  — қаватдаги электронлар сони 2 га,  $P$  қаватдаги электронлар сони 6 га ва ҳ. к. га тенг.

Агар атомлар сони  $N$  — бўлса,  $S$  — зонадаги электронлар сони,  $N_S = 2N$  га,  $P$  — зонадаги электронлар сони  $N_P = 6N$  га тенг.



20- расм.

Электрон энергиялари зонада квантланган бўлиб бир хил ҳолатдаги электронлар қарама-қарши спинга эга бўлади. Шу сабабдан зонадаги ҳолатлар сони умумий электронлар сонининг ярмига тенг. Бир зонада 2 ҳолатда турган электронлар энергияси  $10^{-22}$  э. в. фарқ қилади.

Рухсат этилган энергияли зоналар бир-биридан электрон бўлиши мумкин бўлмаган рухсат этилмаган энергияли зоналар орқали ажралиб туради.

Расмда электрон зоналари штрих билан кўрсатилган. Зоналар тўлиқ ва тўлиқмас бўлади (масалан,  $s$  қаватида 1 та электрон,  $p$  қаватида эса 1, 2, 3 та электрон). Демак, тўлиқмас зоналарда эркин ҳолатлар бор. Шу сабабли электрон ҳаракати озод, у электр токини ўтказади. Тўлиқ зоналар эса ярим ўтказувчилар ёки изоляторлар бўлиши керак эди. Лекин улар электр токини жуда яхши ўтказади. Чунки кристалл ҳосил бўлаётганда қаватлар кенгайиб, натижада бир-бирини қоплаши ҳам мумкин. Демак, қоплаш зонасида пастки қават билан юқориги қават электрон энергияси тенг бўлиб қолади ва ҳолати кўпаяди. Демак у электр токини ана шу ҳолатга ўтаётган электронлар орқали ўтказади.

Шуни унутмаслик керакки, озод электронлар мавжудлиги ҳақидаги гипотеза ҳам охирига етказилмаган. Шундай метал-

лар ҳам борки, улар электр токини электронлар орқали эмас, балки электроннинг ҳаракатига қаршилиқ кўрсатувчи ҳолатига ўтиши натижасида ҳосил бўлган тешиқчалар орқали ўтказар экан.

## 16- §. Металлар ва қотишмалар

Металл кристалларини ташкил қилувчи заррачалар асосан мусбат ионлар бўлиб, улар бир-бирлари билан ўз электронлари орқали боғланади, натижада металларда электрон газлари вужудга келади, Электронларнинг енгил ҳаракатчанлиги металларнинг кўп хусусиятларини белгилайди. Бу барча металларга тегишли. Бундай умумий металл хусусиятларига: электр ўтказувчанлик, иссиқлик ўтказувчанлик ва бошқалар киради.

Металларда электр токи электронлар ҳаракати (электрон газ) туфайли ўтади. Ҳар қандай металл парчасига қўйилган электр майдони йўналишига қараб одатда электронлар оқими вужудга келади ва бу оқим кристалл ячейкаларининг маълум бир ўқи бўйича бўлади.

Кўпгина металлар куб, гексагонал ва ҳоказо шаклдаги анча зич ва мустаҳкам кристалларни вужудга келтиради. Биринчи хил шакл Cu, Ag, Au, Al, Pb, Th кристалларига тааллуқли, иккинчи хили эса — Ce, Mg, Zn, Cd, Te, Ti ва бошқа металларга хосдир.

Бир нечта металл кристаллари бирлашиб (маълум составда) металл қотишмаларини вужудга келтиради. Бундай бирикмалар металл бирикмалар, қаттиқ эритмалар (аралаш кристаллар) деб ҳам юритилади. Булар асосан икки хил бўлади, яъни сингдирилган ёки алмаштирилган қаттиқ эритмалар.

Сингдирилган эритмалар маълум бир металл кристалл ячейкасининг бўш жойларига иккинчи хил металл кристаллари (заррачалари) жойлашиши натижасида ҳосил бўлади. Демак, сингдирилаётган металл атомлари эритувчи ролини бажарувчи металл атом заррачаларидан анча кичик бўлиши керак. Иккинчи хил қаттиқ металл эритмалари бир металл атомларини иккинчи металл атомлари билан алмаштириш натижасида ҳосил бўлади. Бу ҳолда атомлар ҳажми бир-бирига тенг бўлиши керак.

## 17- §. Шишасимон ҳолат

Шисасимон ҳолатдаги моддалар кристаллардан энг аввал ўз хоссаларининг изотроплиги (векторли белги йўқлиги) билан фарқланади. Шисасимон ҳолатда моддалар унчалик мустаҳкам бўлмай кўп миқдорда ички энергия запасига эга. Шунинг учун ҳам модда шисасимон ҳолатдан кристалл ҳолатга ўз-ўзидан ўтиши мумкин. Бунда кўпинча маълум миқдорда

иссиқлик ажралиб чиқади, яъни системанинг озод энергияси камаяди. Бироқ, кристалл ўз-ўзидан шишага айланмайди.

Яқингача шишасимон моддаларнинг заррачалари тартибсиз жойлашган системалар деб қаралган, шу сабабли улар ўта совитилган суюқликлар деб ҳам юритилган. Рентген анализ, ҳар хил спектроскопик текширишларнинг кўрсатишича заррачаларнинг тартибсиз ётиши доим кузатилмайди. Кичик ҳажмда заррачалар маълум тартибда жойлашганлиги аниқланди, яъни улар яқин тартибга эга экан.

Шिशалар тўғрисидаги энг биринчи маълумотларни А. А. Лебедев (1921) олган. У шишаларни кўп марта қиздириб, совитиб кўрганда бошқа жараёнларда уларнинг хоссаларини тўла-тўқис ўрганиб чиқиб силикат шишаларида микрокристалл заррачалар мавжудлигини топган. Кейинги пайтда олиб борилган текширишлар бу фикрнинг тўғрилигини тасдиқлади ва натижада шишасимон моддалар учун микрокристаллит теорияси вужудга келди.

Қаттиқ моддалар жумласига катта, занжирсимон молекулалардан ташкил топган полимер моддалар ҳам киради.

---

## IV б о б

### ПОЛИМЕР МОДДАЛАР

#### 18- §. Полимер моддаларнинг физикавий ҳолати ва баъзи муҳим хоссалари

Полимер моддалар газ ҳолатида бўлмайди, лекин улар суюқ, қаттиқ агрегат ҳолатларда — аморф ва кристалл фаза-ларда бўлиб, турли температурада турли физикавий ҳолатларга эгадир. Шуни ҳам айтиш керакки, баъзи полимер моддалар аморф фазадан кристалл фазага ёки, аксинча, кристалл фазадан аморф фазага ўтиши мумкин.

Полимер моддалар молекуляр оғирлиги жуда катта бирикмалар бўлиб, улар юқори молекулали бирикмалар деб ҳам аталади. Бунга сабаб улар молекуласининг минглаб, ҳатто миллионлаб атомлардан тузилганлигидир. Ҳақиқатан ҳам, полимерларнинг молекуляр оғирликлари бир неча ўн мингдан тортиб, то бир неча миллионгача бўлади. Масалан, табиий полимер — пахта толасининг 95% ини ташкил қилувчи целлюлозанинг молекуляр оғирлиги бир миллиондан ортиқдир.

Табиатда целлюлоза, оқсил, гликоген (гўштнинг асосий қисми), крахмал, каучук ва бошқа полимерлар жуда кўп тарқалган. Бутун ҳайвонот ва ўсимликлар асосан шу моддалардан тузилган: гўшт, тери, суяк, ўсимлик ҳужайраларининг деворлари полимер моддалардан иборат.

Ҳозирги вақтда синтетик полимерлар ишлаб чиқариш тез суръатлар билан тараққий қилмоқда. Кўп миқдорда ишлаб чиқарилаётган капрон, нейлон, лавсан, саран фортизан, вискоза ва ацетат ипаклар нитрон ва бошқа сунъий жунлар синтетик йўл билан олинган полимер толалардир. Булар табиий толалар — пахта ипак жун ва бошқалардан қолишмайди. Кўпинча, синтетик толалар табиий толалар билан аралаштириб ишлатилади. Саноатда сунъий толалардан ташқари, турли-туман синтетик полимер маҳсулотлар ҳам ишлаб чиқарилади.

Синтетик полимер моддалар — пластмасса, тола, каучук, плёнка, лок ва бошқалар арзон, пухта, енгил, эластик, коррозияланмаслиги ва бошқа ажойиб хоссаларига кўра улардан халқ хўжалигида тобора кенг фойдаланилмоқда.

Полимерлар медицинада сунъий органлар яшаш учун материал сифатида ва дориларнинг хоссаларини яхшилашда қўлланилмоқда.

Полимерларни олишда ва уларнинг хоссаларини яхшилашда радиацион усуллардан ҳам кенг фойдаланилади.

Бундай процесслар  $Co^{60}$ ,  $Cs^{137}$  ва бошқа  $\gamma$  — нурлар тарқатувчи радиоактив элементлар билан жиҳозланган махсус ускуналар ёки электрон тезлатгичлар ёрдамида амалга оширилади.  $\gamma$  — нурлар таъсирида мономер ва полимерларда актив марказлар ҳосил бўлиб, улар полимеризация, пайванд, қўшполимеризация, чокланиши ва бошқа реакцияларнинг ташаббусқори бўладилар. Масалан,  $\gamma$  — нурлар таъсирида чоклашда полиэтиленнинг хоссалари кескин даражада яхшиланади ёки целлюлозага полиакрилонитрил пайвандланганда унинг офтоб, иссиқлик ва микроорганизмларнинг таъсирига чидамлилиги ортади.

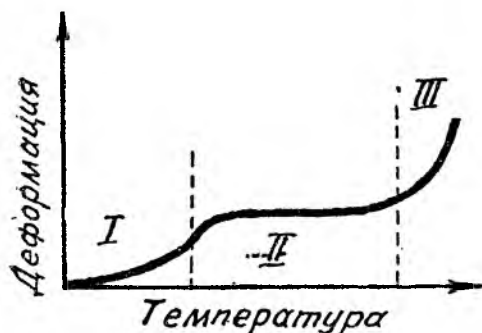
Полимерларнинг фойдаланишда талаб қилинадиган сифатлари уларнинг ёлғиз химиявий таркибигагина боғлиқ бўлмай, балки физикавий ҳолатларига ва физикавий тузилишларига (структурасига) ҳам боғлиқдир. Кўпинча полимерларнинг тузилиши уларнинг химиявий таркибига қараганда афзалроқ аҳамиятга эга бўлиб қолади. Полимерлар аморф ва кристаллик фазаларда бўлади. Аморф полимер уч хил физикавий ҳолатга эга.

### 19- §. Аморф полимерларнинг уч физикавий ҳолати

Температуранинг паст-баландлигига қараб, полимерлар шишасимон, юқори эластик ва қовушоқ оқувчан (қиёмсимон) ҳолатларда бўлади. Паст температурада улар шишасимон ҳолатда бўлиб, ташқи куч остида уларда фақат тез ва тўла қайтувчан, яъни ташқи куч олиниши биланоқ тўла йўқоладиган эластик деформация рўй беради. Бундай жисм Гук қонунига бўйсунди ва у „Гук жисми“ деб юритилади. Бу биринчи ҳолатдир.

Иккинчи ҳолат — юқори эластик ҳолати — температура яна кўтарилганда вужудга келади. Шишасимон ҳолатдан юқори эластик ҳолатга ўтиш температураси  $T_{ш}$  билан белгиланади.

Бу ҳолатдаги полимер жисмга ташқи куч таъсир қилганда унда эластик ва юқори эластик деформация рўй беради. Ташқи куч таъсири йўқолиши билан, аввало, тездан эластик деформация, сўнгра эса аста-секин юқори эластик деформация йўқолади. Юқори эластик деформация фақат катта молекулаларга хос бўлиб, улардаги звеноларнинг ва айрим қисмларнинг силжиши натижасидир, холос. Юқори эластик ҳолатда бўлиш маълум бир температурагача ( $T_{\kappa}$  қовушоқ оқувчанлик температурасигача) давом этади, сўнгра полимер модда қовушоқ оқувчан қиёмсимон ҳолатга ўтади ва бу вақтда ташқи куч таъсири остида қайтмас, яъни пластик деформация рўй беради (21- расм).



21- расм. Полимерларнинг термо-механик диаграммаси: I — шишасимон ҳолат; II — юқори эластик ҳолат; III — қиёмсимон ҳолат.

$T_{\text{ш}}$  ва  $T_{\kappa}$  температураларнинг оралиги ( $T_{\kappa} - T_{\text{ш}}$ ) полимернинг молекуляр оғирлигига боғлиқдир; полимернинг молекуляр оғирлиги қанча катта бўлса, ( $T_{\kappa} - T_{\text{ш}}$ ) оралиги ҳам шунча катта бўлади. Шунинг ҳам айтиш керакки, ҳар бир полимер учун  $T_{\text{ш}}$  ўзгармасдир, лекин  $T_{\kappa}$  полимернинг молекуляр оғирлигига боғлиқ. Хулоса қилиб айтганда, кичик молекулали жисмлар аста-секин иситилса фақат икки ҳо-

лат рўй беради, яъни улар шишасимон ҳолатдан тўппа-тўғри қиёмсимон ҳолатга ўтади. Полимерларда эса бу икки ҳолат орасида юқорида айтилганидек, яна бир ҳолат — юқори эластик ҳолат рўй беради.

Полимер моддаларнинг кристаллида оддий кристаллар, масалан, ош тузининг кристаллари каби маълум кристалл панжара бўлмайди. Улар бошқача тузилган ва шу билан бирга, тамомила тузилиб битмаган нуқсонли кристаллардир. Шундай бўлса ҳам полимер жисмнинг кристалл ҳолати унинг аморф ҳолатидан ўз хоссалари, айниқса, механик хоссаларни жиҳатидан фарқ қилади. Кристалл полимернинг энг характерли ери шундаки, унинг деформацияси бир кристалл ҳолатдан иккинчи кристалл ҳолатга ўтиш билан боғлиқ. Масалан, қалам шаклидаги бир кристалл полимер чўзилса (22- расм) аввало унинг бир ёки бир неча ерида ингичка жойлар — бўйинлар ҳосил бўлади (б). Чўзиш давом этиши билан ингичка жойлар узунлашиб, аввалги йўғон қисмлар қисқариб боради. Бу процесс давомида кучни ошириб боришнинг ҳожати йўқ, у ўзгармас куч остидаёқ давом эта боради (в). Ниҳоят, йўғон қисмлар бутунлай ингичка қисмга айланади (г, чўзиш давом этиши учун энди каттароқ куч керак бўлади. Бу куч узилишга олиб келади. Деформация натижасида ингичкалашган полимер

қиздирилса, яна аввалги ҳолатига қайтиши мумкин. Чўзилиш ва қисқариш механизми полимернинг бир кристалл ҳолатдан иккинчи кристалл ҳолатга ўтишидан иборат; бу ҳодиса одатдагича термик эмас, балки механик суюқланиш ва кристалланиш деб аталади.

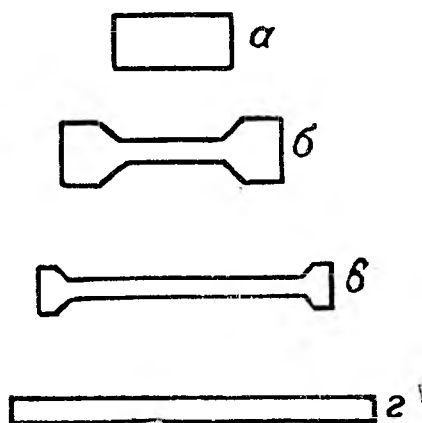
## 20- §. Полимер моддаларнинг эгилувчанлиги

Полимер моддалардаги пухталиқ ва катта деформация бошқа ҳеч қандай жисмда бўлмайди. Оддий қаттиқ жисмларда пухталиқ бўлгани билан деформация кам, суюқликларда деформация чексиз катта бўлгани билан пухталиқ жуда оздир. Демак, полимер моддалар қаттиқ ва суюқ жисмларнинг муҳим ишлатилиш хоссаларини ўзида мужассам қилган. Бунинг сабаби полимернинг ана шу эгилувчанлик хоссаси унинг эритмаларида ҳам сақланади.

Полимер эритмасидаги осмотик босим идеал эритмадагига қараганда катта. Бунинг сабабини текшириб чиқайлик.

Маълумки, осмотик босим эритмадаги заррачалар сонига пропорционал, яъни заррачалар, масалан, молекулалар сони қанча кўп бўлса, босим ҳам шунча катта бўлади. Агар биз полимер модда билан оддий модданинг заррачалари сони тенг бўлган изомоляр концентрациялик ўн, ёки юз процентли эритмаларни олиб, уларнинг осмотик босимини ўлчасак, полимер эритмасининг осмотик босими бир неча ўн ёки юз марта ортиқ чиқади. Нима учун? Бунинг сабаби шундаки, полимернинг занжирсимон йирик молекулалари эгилувчандир, яъни унинг турли қисмлари мустақил равишда ҳаракатланиши ва бинобарин, бу битта катта молекула оддий модда молекулаларидан бир қанчасининг кинетик ишини бажариши мумкин.

Полимерлар эритмасининг буғ босими ниҳоятда кичик бўлади. Уларнинг суюлтирилган эритмаси буғ босими, худди оддий моддаларнинг юқори концентрацияли эритмасининг буғ босими каби кичикдир. Бундай аномал ҳодисанинг сабаби ҳам полимернинг эгилувчанлигидадир. Шунга эътибор бериш лозимки, юқорида осмотик босимни таққослаган вақтимизда заррачалар сони тенг, яъни моляр концентрация ҳисобида олинган эритмаларни солиштириб кўрган эдик. Агар эритмаларни тенг процентли концентрацияда олсак, масала бутунлай тескари бўла-



22-расм. Кристалл ҳолатдаги полимер жисмнинг деформацияси механизми:

a — чўзилишдан олдинги шакл; б, в, z — чўзилиш давридаги шакллар.

ди. Масалан, 1% ли эритмаларни, яъни 1 г полимернинг 100 г эритувчидаги эритмасини ва 1 г қанднинг 100 г эритувчидаги эритмасини олайлик. Бунда полимер эритмасининг осмотик босими қанд эритмасиникидан, албатта, кичик бўлади, чунки ундаги заррачалар сони қанд эритмасидаги заррачалар сонига қараганда жуда камдир.

Полимер моддалар эритмаси (1% ли эритмаси ҳам) аномал катта қовушоқликка эга. Полимерларнинг ўзига хос хусусиятларидан бири ҳам уларнинг қовушоқлиги катта эритмалар ҳосил қилишидир. Полимернинг молекуласи қанча катта бўлса, эритманинг қовушоқлиги ҳам шунча катта бўлади. Лекин молекула занжири ҳар қанча катта бўлганда ҳам, вискозиметрнинг ингичка капилляридан, ҳатто ундан ҳам тор ерлардан осонлик билан ўта олади ва унинг ўтиши учун катта активланиш энергияси талаб этилмайди. Бунинг сабаби ҳам макромолекуланинг ўша эгилувчанлигидир. Полимерларнинг ҳамма хоссалари, жумладан, механик хоссалари ҳам уларнинг эгилувчанликлари билан боғлиқдир.

## 21- §. Полимер моддалар ҳақидаги янги тушунчалар

Полимерларнинг катта молекуладан иборат эканлиги ҳақидаги янги ва тўғри тушунча фанга осонлик билан кирган эмас. Биз юқорида полимер моддалар ва улар эритмасининг ажойиб хоссаларини ёлғиз шу тушунча, яъни молекулаларнинг ниҳоятда катталиги ва уларга хос эгилувчанлик билан изоҳлаб бердик.

Фанда, асосан, коллоид химияда, яқин вақтларгача нотўғри тушунча ҳам ҳукм суриб келган эди. Бу тушунчага кўра, полимерлар ва улар эритмасининг хоссалари бу моддаларнинг катта сольватланиш хусусиятидан келиб чиқади, яъни улар лиофил коллоид моддалардир. Бу даъво полимерларнинг эритмада катта заррачалардан иборат бўлишига асосланар эди. Уларга лиофоб коллоидларнинг қонунлари татбиқ қилинар эди, чунки лиофил коллоидларни текшириш анчагина орқада қолиб кетган ва тегишли қонуниятлар топилмаган эди. Лиофоб коллоидларнинг хоссалари полимерникига бутунлай ўхшаматгани ҳолда, уларга лиофоб коллоидлар қонунларини татбиқ этиш фандаги катта хатолардан бири эди. Масалан, суюлтирилган лиофоб коллоид эритмаларнинг қовушоқлиги қуйидаги Эйнштейн тенгласидан топилади:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi)$$

Бунда  $\eta$  ва  $\eta_0$  — эритма ва эритувчининг қовушоқлиги;  $\varphi$  — дисперсланган модданинг эритмадаги ҳажмий қисми.

Қовушоқлик лиофоб модданинг умумий ҳажмигагина боғлиқ бўлиб, заррачаларнинг катта-кичиклигига боғлиқ эмас; маса-

лан, сувдаги 0,2% ли ҳар қандай лиофоб суспензия олинса, унинг қовушоқлиги сувникига қараганда 0,5% ошади. Лекин каучук ёки бирор бошқа полимернинг 0,2% ли эритмасида қовушоқлик икки ҳисса ошиб кетади, яъни худди 40% модда эригани каби эффект рўй беради. Ўша вақтлари каучук молекуласининг катталигидан хабарсиз кишилар бу ҳодиса каучукнинг кучли сольватланишидан, яъни каучук эритувчининг кўп қисмини ўзига боғлаб олиши натижасида „эркин“ эритувчи камайиб кетиб, эритма 0,2% ли эмас, балки 200 марта қуюқроқ — 40% ли бўлиб қолишидан келиб чиқади деб тушунтирар эдилар. Бу нотўғри, албатта, чунки 0,2% ли реал системани 40% ли идеал системага (сольватация идеалликдан четланишни кўрсатади) тенглаштиришнинг ҳеч қандай физикавий маъноси йўқ. Хато шундаки, лиофоб система қонуни (масалан, Эйнштейн қонуни) полимерлар эритмасига ўринсиз татбиқ этилган. Полимерлар эритмасининг осмотик босими катталиги ҳам „сольватланиш“ назарияси („эркин“ эритувчининг камайиши) билан тушунтирилар эди. Бу ҳам нотўғри, чунки шу қадар кучли сольватланишга ҳожат йўқ. Дарҳақиқат, айтилган сольватланишни назарда тутиб қилинган ҳисоблар натижасида, баъзан, суюқликнинг сольватланган миқдори унинг бошланғич миқдорига қараганда кўп бўлиб чиқади.

Нима учун ёмон сольватланадиган мономер полимерга айлангандан сўнг у жуда кучли сольватланадиган бўлиб қолиши лозим, деган савол туғилади. Бундай ўзгариш бўлмайди, албатта. Шундай экан, гап полимернинг сольватланишида эмас, балки полимер молекуласининг макромолекула эканлигида ва бу катта молекуланинг эгилувчанлигидадир. Ҳақиқатан ҳам полимернинг ўз мономеридеги эритмасини олсак, унда сольватланиш деган гап бўлмайди, чунки мономернинг ва полимер звеноларининг физик-химиявий хоссалари бир хил, лекин осмотик босими, буғ босими, қовушоқлик ва бошқа хоссаларида юқорида келтирилган аномаллик бор. Демак, полимерлар эритмасини лиофоб коллоидлар сингари гетероген система деб қараш ва уларга лиофоб коллоидлар қонунини татбиқ этиш тўғри бўлмайди. Полимерлар эритмаси чин ва термодинамик жиҳатдан барқарор эритмадир ва унда ҳаддан ташқари сольватланиш ҳам йўқ.

## 22- §. Полимерларни ўрганишда физикавий усулларнинг қўлланилиши

Полимер моддаларининг муҳим хусусиятларини ўрганишда замонавий физикавий усуллардан фойдаланилади. Булар - оптик ва электрон микроскопия, рентгенография, инфрақизил ҳамда масспектроскопиялар ва ҳоказо.

Оптик ва электрон микроскоплари ёруғлик ҳамда электрон нурлари оқими ёрдамида жисм тузилишларини катталаштириб

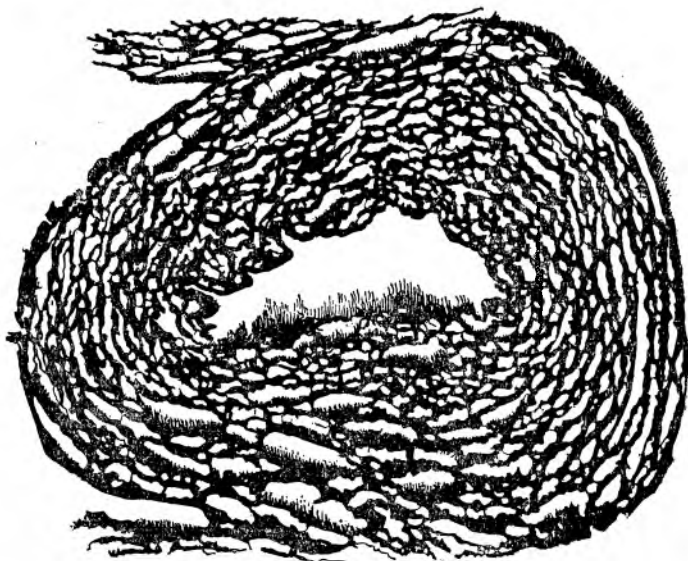


бера оладиган асбоблардир. Агар оптик микроскоплар (улар „ёруғлик микроскоплари“ деб ҳам юритилади) заррачаларни бир неча 100 ва 1000 мартагача катталаштириб кўрсатса, электрон нурларидан фойдаланадиган микроскоплар бир неча 10 минг ва ҳатто 100 минг марта катталаштириш қобилиятига эга.

Электрон микроскопларнинг бир неча хиллари бор. Улар бир-биридан энг кичкина заррачани „кўра олиш қобилияти“ билан фарқланади. Ҳозир электрон микроскопларнинг энг юқори кўра олиш қобилияти „1,5 Å“ (ангестрем, 1 Å —  $10^{-8}$  см) га тенг. Демак, бундай асбоблар билан полимер макромолекуласини бемалол кўриш мумкин ва бундай ишлар олиб боришда.

Кўпинча, макромолекулалар асосида ҳосил бўладиган барча мурраккаб тузилишлар: микрофибриллар, макрофибриллар, сферолитлар, монокристаллар ва ҳ. к. электрон микроскопи ёрдамида кузатилади. Масалан, ўз таркибида 95% дан ортиқ целлюлоза тутган пахта толаси фибрилл қатламларидан ташкил топганлиги, уларнинг сони ва ички тузилишлари (бир-бирларига нисбатан жойлашиш тартиби) ҳам электрон микроскопи воситасидагина кузатилади.

Маълум бўлишича, целлюлозанинг занжирсимон макромолекулалари узаро бирикиб, эни 100 — 120 Å ва узунлиги бир неча микронга (1 микрон = 10000 Å га тенг) тенг бўлган мик-



23-расм. Пахта толаси кўндаланг кесимининг электрон микроскопта кўрinishи.

рофибриллаларни ҳосил қилади. Булар, ўз навбатида янада йўғонроқ фибриллаларни (400—500 Å) ва қатламларни (0,1 микрон) вужудга келтиради.

Пахта толасининг кўндаланг кесмалари электрон микроскопда кўрилганда ана шу (юқорида айтиб ўтилган) фибрилл қатламларини худди арраланган дарахт кесмасида кузатиладиган ҳалқалар каби кўриш мумкин (23- расм). Бу сурат сунъий целлюлоза толаларида, масалан, вискоза ва ацетат ипаги, вискоза корди, фортизанларда кузатилмайди. Сунъий толаларда икки канал йўқ, уларда кичик фибриллаларгина учрайди ва уларнинг миқдори тола ишлаб чиқариш шароитига боғлиқ.

Рентгенография усули ёрдамида полимерларнинг фаза ҳолатлари (кристалл ёки аморф), макромолекулаларнинг бир-бирларига жипслашиб жойлашиш даражаси ва ҳоказолар аниқланади. Инфрақизил ва масспектроскопия усуллари эса моддаларнинг нозик ички тузилиши — макромолекуланинг тузилиш шакли (конформацияси), улар орасидаги мавжуд боғланишлар, функционал группаларнинг хилларини аниқлаш каби масалаларни ечишда ишлатилади.

Физикавий усуллар ёрдамида полимер моддаларнинг ва полимер маҳсулотларининг бир талай хоссалари синчиклаб ўрганилди. Натижада, полимерларнинг халқ хўжалигида ва техникада қўлланилиш соҳалари анчагина кенгайди.

---

## Ҳ 6 0 6

### МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ

Молекулаларнинг тузилиши анча вақтдан бери кўпгина олимларнинг фикрини жалб қилиб келди. Фақат атомларнинг мураккаблиги тасдиқлангандан ва тузилиши квант механикаси асосида аниқлангандан сўнггина молекулалар тузилишини ўрганиш соҳасида ҳам анчагина ютуқлар қўлга киритилди.

Ўтган асрнинг ўрталарида молекулаларнинг кўпгина химиявий хоссалари ўрганилган эди. Шуларга асосланиб, ўтган асрнинг эллигинчи йилларида А. М. Бутлеров ўзининг тузилиш назариясини яратди. Бу назарияга мувофиқ, молекулаларнинг хоссаси унинг таркибига кирган атомларнинг табиати ва миқдоридан ташқари, улар орасидаги боғланишнинг хусусиятига ва уларнинг фазода жойланишларига ҳам боғлиқдир. Молекула таркибидаги ҳар қайси атом молекула ҳосил бўлишида иштирок этар экан, ўзига хос химиявий куч билан таъсир қилади. Бунинг натижасида атомлар бир-бири билан бевосита ёки билвосита таъсирда бўлади. Молекулада бир-бирига ўзаро бевосита

та боғланган атомларгина эмас, ҳатто бир-биридан узоқ турган атомлар ҳам бир-бирига таъсир кўрсатади.

Фаннинг сўнгги тараққиётида, айниқса квант механика ёрдамида атомлар орасидаги боғланиш табиатини, атомларнинг бир-бирига бевосита ва билвосита таъсир қилишини ва уларнинг фазода жойланишини аниқлаш мумкин бўлди. Буларнинг ҳаммаси А. М. Бутлеров назариясининг тўғри эканлигини кўрсатди.

Маълумки, молекула барқарор системадир. Молекуладаги атомларни бир-биридан ажратиш учун маълум миқдорда энергия сарф қилиш керак бўлади. Бу эса молекуладаги атомларнинг бир-бири билан қандайдир куч воситасида боғланганлигини кўрсатади. Атомлар орасидаги бундай боғланиш химиявий кучларнинг, яъни валент кучларининг таъсир қилиши натижасида вужудга келади. Фақат атомлар тузилиши ўрганилгандан ва валентликнинг электрон хусусияти билан боғлиқлиги тасдиқ қилингандан сўнггина уларни тушунишга муваффақ бўлинди. Валентликнинг электрон табиатида эканлигини 1908 йилда В. Я. Курбатов таърифлаб берди. 1916 йилда Льюис ва Коссель бу тушунчани такомиллаштирдилар ҳамда валентликнинг электрон назариясини яратдилар.

Маълумки, химиявий реакцияларда фақат электронларгина иштирок қилади, яъни электронлар қайта группаланади ва бу группаланишда, кўпинча, ташқи қаватдаги электронларгина иштирок қилади. Шу сабабдан, химиявий ўзгаришларда ташқи электронлар қаватининг тузилиши, бу қаватдаги электронларнинг сони ва уларнинг энергетик поғоналари, атом ядроси билан нақадар мустаҳкам боғланганлиги алоҳида аҳамиятга эга. Валентликнинг 1—8 гача ўзгариши, Дальтоннинг бутун сонлар қаррали нисбати қонуни, валентликнинг бутун сонлардан иборатлиги ва унда тўйиниш хоссаси борлиги — буларнинг ҳаммаси ташқи қаватдаги электронлар сонининг 8 дан ошмаслигини ва фақат шу электронларнинггина химиявий реакцияда — қайта группаланишда иштирок қилишини кўрсатади.

Электронларнинг группаланиш характериға қараб, XIX асрнинг охирида электрон назарияси асосида атомлараро икки хил боғланиш (боғ) мавжудлиги аниқланди. Биринчи хил боғланиш *ион боғланиш* ёки *электровалент боғланиш* деб аталди. Бу боғланиш гетерополяр (кўп қутбли) боғланишдир. Бу хил боғланишда молекула қарама-қарши электр билан зарядланган қисмлардан иборат бўлади ва *гетерополяр бирикма* деб аталади.

Иккинчи хил боғланишда молекула зарядланмаган заррачалардан иборат бўлади. Бу хил боғланиш *гомеополяр* (бир хил қутбли) ёки *ковалент боғланиш* дейилади. Бундай боғланиш орқали ҳосил бўлган молекула *гомеополяр бирикма* деб аталади.

Маълум электронни атомдан узоқлаштириш учун керак бўладиган энергия электроннинг атомга боғланиш энергияси деб аталади. Атомлар ўз таркибидаги электронларнинг ҳаммасини бир хил осонликда беравермайди. 1908 йилда В. Я. Курбатов элементларнинг химиявий хоссаларини бири-бирига таққослаб, уларнинг маълум сондаги электронларини осонлик билан, қолганларини эса анча қийинлик билан беришини ва осон ажралувчи электронлар сони даврий системадаги группа номерига тенг эканини айтган эди. Биринчи группа элементлари бир электронни, иккинчи группа элементлари эса икки электронни осон беради ва ҳоказо. Моддалар тузилиши буни тасдиқлади ва бу ҳодисанинг сабабини тушунтириб берди.

Атомдан электронни узоқлаштириш узоқлаштирилаётган электронлар сонининг ошиб бориши билан қийинлашади. Биринчи электрон атомдан осон, иккинчи электрон ундан қийинроқ, учинчи электрон иккинчи электрондан қийинроқ ва ҳоказо ажралади, яъни кейинги электронларни ажратиш учун кўп энергия сарф қилиш керак бўлади. *Биргина электронни узоқлаштириш йўли билан атомни (ион, молекула, радикал) ионлантириш учун керак бўладиган энергия ионланиш потенциали дейилади.* Ионланиш потенциали биринчи, иккинчи ва ҳоказо электронларни атомдан бирин-кетин ажратиш учун таъсир қилиниши керак бўлган потенциалдир. Шундай экан, ионлантириш учун сарф қилинадиган энергия таъсир қилинган потенциал билан заряд миқдорининг кўпайтмасига тенг бўлади. Заряд миқдори доимо бир хил бўлганлигидан (электрон заряди) ионланиш энергияси ионланиш потенциалига пропорционал бўлади. Бу потенциал электрон-вольт (эв) бирлигида ифодаланади.

Шундай қилиб, ионланиш потенциали биринчи, иккинчи ва ҳоказо электронни атомдан узоқлаштириш учун керак бўладиган энергияни характерлайди. Ионланиш натижасида атом бир, икки ва ҳоказо зарядли ионга айланади. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, фақат биринчи электронни атомдан узоқлаштиришдаги ионланиш потенциали шу электроннинг атомга боғланиш энергиясига тенг бўлади. Бундан сўнгги ионланиш потенциаллари (иккинчи, учинчи ва ҳоказо) электроннинг атомга боғланиш энергиясидан кўп бўлади. Бунинг сабаби шундай: электроннинг атомга боғланиш энергияси нейтрал атомдан электронни узоқлаштириш учун керак бўлган энергия билан ўлчанади. Иккинчи, учинчи ва ҳоказо ионланишда эса электрон нейтрал атомдан эмас, балки бир, икки, уч ва ҳоказо зарядланган иондан ажратиб узоқлаштирилади ва электронни иондан узоқлаштириш учун нейтрал атомдан узоқлаштиришдагига қараганда кўп энергия керак бўлади.

Ионланиш потенциали спектроскопик, фотоионлаш, масса спектроскопик методлар ёрдамида аниқланади.

Жадвалда, мисол тариқасида I—IV даврдаги элементларнинг 1, 2, 3 нчи ионланиш потенциаллари берилган.

12- жадвал

Баъзи элементларнинг ионланиш потенциали (электрон вольт)

Z	Эл-т	$I_1$	$I_2$	$I_3$	Z	Эл-т	$I_1$	$I_2$	$I_3$
1	H	13,595	—	—	23	V	6,74	14,65	29,31
2	He	24,581	54,403	—	24	Cr	6,764	16,49	30,95
3	Li	5,390	75,619	122,419	25	Mn	7,432	15,636	33,69
4	Be	9,320	18,206	153,850	26	Fe	7,87	16,18	30,643
5	B	8,296	25,149	37,920	27	Co	7,86	17,05	33,49
6	C	11,256	24,376	47,871	28	Ni	7,633	18,15	35,16
7	N	14,53	29,593	47,426	29	Cu	7,724	20,29	36,83
8	O	13,614	35,108	54,886	30	Zn	9,391	17,96	39,70
9	F	17,418	34,98	62,646					
10	Ne	21,559	41,07	63,5					
11	Na	5,138	47,29	71,65					
12	Mg	7,644	15,031	80,12					
13	Al	5,984	18,823	28,44					
14	Si	8,149	16,34	33,46					
15	P	10,484	19,72	30,156					
16	S	10,357	23,4	35,0					
17	Cl	13,01	23,80	39,90					
18	Ar	05,755	27,62	40,20					
19	K	4,339	31,81	46					
20	Ca	6,111	11,868	51,21					
21	Sc	6,54	12,80	24,75					
22	Ti	6,82	13,57	22,47					

24- расмда биринчи ионланиш потенциали кўрсатилган.

Ионланиш потенциали элементнинг химиявий хоссаси билан боғлиқ бўлгани учун, ионланишдаги қонуниятлар билан танишиб ўтамиз.

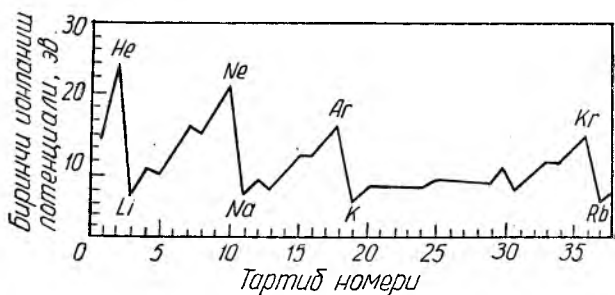
Биринчи ва иккинчи группа элементларининг биринчи ионланиш потенциалларини кўздан кечирайлик:

13- жадвал

I ва II группа элементларининг биринчи ионланиш потенциали

Li — 5,390;	Na — 5,138;	K — 4,339;	Rb — 4,176;	Cs — 3,893;
Be — 9,320;	Mg — 7,644;	Ca — 6,111;	Sr — 5,692;	Ba — 5,210.

Ишқорий-ер металлдан электронни узоқлаштириш учун ундан олдин турган ишқорий металлнинг электронини узоқлаштиришдагига қараганда кўп потенциал керак бўлади. Бунинг сабаби шуки, ишқорий металлларнинг ташқи электрон қаватида жуфтланмаган  $s$  электрон, ишқорий-ер металлларда эса жуфтланган  $s$  электрон бўлади. Шубҳасизки, жуфтланмаган  $s$  электронни узоқлаштириш жуфтланган  $s$  электронни узоқлаштиришга қараганда осондир. Худди шунингдек, иккинчи ва учинчи группа элементларининг ионланиш потенциалларини таққосласак,  $p$  электрон жуфтланган  $s$  электроннинг биттасига қараганда кучсиз боғланганини кўрамиз ва ҳоказо.



24- расм. Биринчи ионланиш потенциаллари.

Ҳар группада юқоридан пастга томон ионланиш потенциаллари камай боради. Бу эса юқоридан пастга тушган сари элементларда электроманфийлик камайиб, металлик хоссалар кучайишни кўрсатади.

Турли тартибдаги ионланиш потенциалларини таққосласак (12- жадвал), бир атомда бир асосий квант сони чегарасида ионланиш потенциалининг бир текис ўзгаришини, иккинчи асосий квант сонига ўтганда эса ионланиш потенциалининг қиймати кескин равишда ўзгаришини кўрамиз. Бу кескинлик жадвалда қалин чизиқ билан кўрсатилган. Жадвалдан бир қаватдан иккинчи қаватга (бир  $n$  дан иккинчи  $n$  га) ўтганда энергия поғонасининг катта ўзгариши, бир қават ичида эса текис ўзгариши кўриниб турибди.  $Li$  элементида ташқи қаватдаги ( $n = 2$ )  $2s$  электронни узоқлаштириш учун 5,390 вольт, ички қаватдаги ( $n = 1$ ) электронларни узоқлаштириш учун тахминан 14 ва 23 марта кўп энергия керак бўлади.

Худди шундай ҳол бошқа элементларда ҳам кўринади.

## 24- §. Электронга мойиллик

Атомларнинг химиявий хоссаларини характерлашда, ионланиш потенциаллари билан бирликда, электронга мойиллик ҳам алоҳида аҳамиятга эга. *Атомларнинг электронга мойиллиги*

нейтрал атомга (молекула, радикал) электрон бирлашганда ажралиб чиққан энергия билан ўлчанади. Атомнинг манфий зарядланган ионга айланиш вақтида ажралиб чиққан энергия шу атомнинг электронга мойиллиги деб аталади. Бу энергия, одатда, электрон-вольт/атом билан ўлчанади.

Электронга мойиллик масспектр, спектроскопик, электроннинг бирлашиш мувозанат константасини ўлчаш сингари методлар ёрдамида аниқланилади.

14- жадвалда баъзи элементларнинг электронга мойиллиги кўрсатилган. Бунда минус аломати энергия ютилишини кўрсатади.

14- жадвал

Баъзи элементларнинг электронга мойиллиги (электрон-вольт ҳисобида)

Элемент	эв	Элемент	эв	Элемент	эв
H	0,747	O	1,465	Si	1,46
He	0,19	F	3,58	P	0,77
Li	0,82	Ne	-0,57	S	2,07
Be	-0,19	Na	0,47	Cl	3,81
B	0,33	Mg	-0,32	Br	3,54
C	1,12	Al	0,52	J	3,29
N	0,05				

Электронга мойилликни ҳали аниқ ўлчашга муваффақ бўлинган эмас. Шу сабабли, юқоридаги жадвалда келтирилган рақамлар тахминийдир.

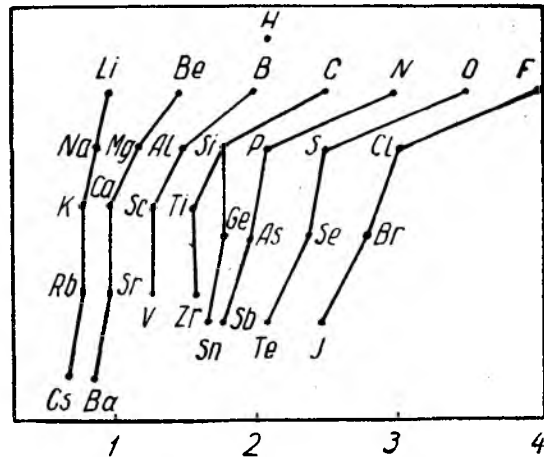
Агар 13 ва 14- жадваллар таққосланса, ионланиш потенциали билан электронга мойиллик орасида боғланиш йўқлиги кўринади. Бирор атомнинг ионланиш потенциали қанчалик юқори бўлса, яъни у ўзининг электронини қанчалик мустақам ушлаган бўлса, у бошқа электронни ўзига шунчалик осон бириктириши керак деган мулоҳаза бўлиши мумкин. Лекин бундай мулоҳаза тўғри эмас. Электронга мойиллик электрон қаватининг тузилишига боғлиқдир.

## 25- §. Электроманфийлик

Химиявий реакцияларда фақат электронлар иштирок қилади, яъни электронлар қайта группаланади. Шунга кўра, химиявий процесслар вақтида уларнинг йўналишини белгилаш учун атомларнинг электронларни узоқлаштириш ёки бириктириб олиш, яъни мусбат ёки манфий зарядланган ионларга айлана олиш қобилияти муҳим роль ўйнайди. Атомларнинг бу қобилиятини ионланиш потенциали ёки электронга мойиллик

Ўз ҳолича характерлай олмайди. Атомнинг бундай қобилиятини *электроманфийлик* деб аталган катталик характерлайди.

Электроманфийлик маъносини қуйидаги мисол билан тунтирайлик. А ва В атомлар химиявий реакцияга киришаётган бўлсин. Бунда қайси атом электрон бериши ва қайси атом бу электронни бириктириб олиши мумкин? Маълумки, энергиянинг афзаллик принципига мувофиқ, процесс система кам энергия запасига эга бўладиган томонга боради, яъни қайси процессда кўп энергия ажралиб чиқса (бу вақтда системанинг энергияси процессдан сўнг камаяди), процесс шу томонга қараб боради. Кўраётган мисолимизда процесс икки томонга йўналган бўлиши, бошқача қилиб айтганда, электронлар икки хил қайта группаланиши мумкин. Агар электрон А атомдан В атомга ўтса, у ҳолда ажралиб чиққан энергия В атомнинг электронга мойиллиги  $E_B$  билан А атомнинг ионланиш потенциали  $J_A$  орасидаги айирма  $(E_B - J_A)$  га тенг бўлади. Агар электрон В атомдан А атомга ўтса, ажралиб чиққан энергия  $E_A - J_B$  га тенг бўлади. Агар биринчи ҳолда иккинчи ҳолдига қараганда кўп энергия ажралиб чиқса, яъни  $E_B - J_A > E_A - J_B$  бўлса, электрон А атомдан В атомга ўтади. Агар, аксинча,  $E_B - J_A < E_A - J_B$  бўлса, электрон В атомдан А атомга ўтади. Шундай қилиб, электронларнинг қандай қайта группаланишини ионланиш потенциали билан электронга мойиллик биргаликдагина характерлай олади.  $E_B - J_A > E_A - J_B$  тенгсизликни  $E_B + J_A > E_A + J_B$  тенгсизлик кўринишида ёзиш мумкин. Кейинги тенгсизликка мувофиқ, электроннинг қайси томонга ўтиши (йўналиши) ионланиш потенциали билан электронга мойилликнинг йиғиндисига боғлиқдир. Бинобарин, ҳар бир атомнинг электроманфийлигини



25- расм. Баъзи элементларнинг электроманфийлиги.

$$x = \frac{J + E}{2}$$

деб ифодалаш мумкин.

25- расмда элементларнинг даврий жадвалдаги ўрнига қараб электроманфийлиги келтирилган. Бу расмда литийнинг электроманфийлиги шартли равишда бирга тенг қилиб, қолган элементларнинг электроманфийлиги эса шунга нисбатан олинган.



Расмдан кўринадики, энг кучли электроманфий элемент фтор, сўнгра кислород, ундай кейин хлор, энг кам электроманфий элемент цезийдир.

Сўнгги вақтларда тўпланган маълумотлар электроманфийликнинг бундай оддий тушунчаси атомнинг электронга муносабатини характерлашда етарли бўлмаганини кўрсатди.

## 26- §. Ион боғланиш

Ион боғланиш назариясини 1916 йилда Коссель яратди. Биз қуйида ана шу назарияни қисқача баён этамиз.

*Ион боғланиш электроманфийлик жиҳатидан бир-биридан катта фарқ қилган икки элемент орасида вужудга келади.* Демак, ион боғланиш биринчи группа металлари (ишқорий металллар) билан еттинчи группа элементлари (галлоидлар) орасида вужудга келади. Энг типик ион боғланиш  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$  бирикмаларида бўлади.

Ион боғланиш вужудга келишини  $\text{NaCl}$  мисолида кўриб чиқайлик. Хлор атоми натрий атомига қараганда анчагина электроманфий, шу сабабдан, улар бир-бирига маълум масофа яқинлашганда натрий ўзининг ташқи қаватдаги бир электронини хлорга беради ва хлор бу электронни бириктириб олади. Натижада натрий атоми мусбат зарядланган натрий иони  $\text{Na}^+$  га (катионга), хлор атоми эса манфий зарядланган хлор иони  $\text{Cl}^-$  га (анионга) айланади. Ҳосил бўлган бу ионлар бир-бирини жулон кучи билан тортиб туриши натижасида  $\text{NaCl}$  ҳосил бўлади. Шундай қилиб, ион боғланиш воситасида ҳосил бўлган молекула қарама-қарши электр билан зарядланган заррачалардан иборатдир. Ҳар қайси ион ўз атрофида электр майдони ҳосил қилади. Демак, бундай молекулаларда бир печа (энг камида иккита) электр майдони бўлади. Шу сабабдан, ион боғланиши бўлган молекула *гетерополяр (турли қутбли) бирикма* деб аталади. Гетерополяр бирикмаларда электр зарядининг зичлиги бутун молекула бўйлаб нотекис тақсимланган бўлади.

Электрон бериш ва қабул қилиш натижасида реакцияга жиришувчи атомларнинг ташқи қаватдаги электронларининг сони инерт газларнинг ташқи қаватдаги электронлари сонига тенг бўлиб қолади. Юқорида айтиб ўтилганидек, 8 (гелийда иккита) электрондан иборат қават барқарор қаватдир. Шундай қилиб, ион боғланиш вужудга келиши натижасида атомлар барқарор ҳолатга ўтади. Бинобарин, бериладиган ва бириктириб олинadиган электронларнинг сони атомларнинг, инерт газлардагидек, барқарор системага ўтиши кераклиги билан белгиланади. Масалан, натрийда  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  электронлар бор. У ташқи қаватдаги  $3s$  электронини берса, ташқи қаватда 8, яъни  $2s^2 2p^6$  электронлар қолади. Хлорда эса  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

$Zr^5$  электронлар бор, яъни хлорнинг ташқи электрон қавати 7 электрондан ( $3s^2 3p^5$ ) иборат. У натрий берган электронни бириктириб олганда, унинг ташқи қаватдаги электронлари сони 8 га етади. Демак, барқарор ҳолатга ўтиш учун Na бир электрон бериши, Cl эса бир электрон бириктириб олиши керак. Худди шунингдек, иккинчи гурппадаги металллар (Mg, Ca ва бошқалар) икки электронни бериб, икки валентли ионга ( $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$  га), учинчи гурппадаги Al эса уч электронни бериб,  $Al^{+++}$  га айланганда, улар барқарор ҳолатга ўтади. Аксинча, азот уч электрон, олтингургурт эса икки электрон қабул қилганда улар барқарор ҳолатга ўтади.

Бирор элементнинг электрон бериши ёки қабул қилиши ва у берадиган ёки қабул қиладиган электронлар сони фақат шу элементнинг ўзигагина эмас, балки унинг қайси элемент билан бирикаётганига ҳам боғлиқ. Масалан, олтингургурт водород билан бирикканда икки электрон қабул қилиб,  $S^{--}$  ионига айланади (яъни 2 манфий валентли бўлади), кислород билан бирикканда, аксинча, 6 электронни беради (яъни 6 мусбат валентли бўлади), чунки олтингургуртда  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  электронлар бор, яъни уларнинг ташқи электрон қавати 6 электрондан иборат. Шунинг учун, шароитга қараб, олтингургурт 6 электрон бериши ёки икки электрон қабул қилиши мумкин. 6 электрон берганда ҳам, 2 электрон қабул қилганда ҳам ташқи электрон қавати 8 электрондан иборат бўлиб қолади.

Худди шунингдек, водород ўртача электроманфийдир. У электроманфийлиги ўзиникидан кўра кучлироқ элементлар билан бирикиб мусбат валентли, электроманфийлиги кучсизроқ элемент билан бирикиб эса манфий валентли бўлиши мумкин. Масалан, водород фтор, хлор, кислород ва электроманфийлиги кучли бошқа элементлар билан бирикканда ўз электронини бериб, мусбат бир валентли ва аксинча, металл билан бирикканда ( $LiH$ ,  $NaH$ ) электрон қабул қилиб, манфий бир валентли бўлади. Шу сабабдан  $HCl$ ,  $HBr$  электролизида катодда водород ажралиб чиқади,  $LiH$  электролизида эса водород анодда ажралиб чиқади.

Маълумки, энг юқори мусбат валентлик билан энг юқори манфий валентликнинг йиғиндиси доимо 8 га тенг. Бунинг сабаби юқорида баён этилганлардан маълумдир.

Юқорида айтиб ўтилганидек, шароитга қараб, элемент ташқи қаватидаги электронларнинг ҳаммасини эмас, балки бир қисмини бериши мумкин. Бундай вақтда элемент ўзгарувчан валентли бўлади. Ташқи қаватдаги  $s$  электрон ядрога  $p$  электрондан кўра мустаҳкамроқ боғланган бўлади ва, шу сабабли, маълум шароитда  $p$  электрон берилиб,  $s$  электрон қолиши мумкин. Масалан, олтингургурт ташқи қаватдаги  $3s^2 3p^4$  электронларининг ҳаммасини ёки фақат  $3p^4$  электронларини бериши ва шунга қараб, 6 ёки 4 мусбат валентли бўлиши мумкин.

Фосфор, теллур, мышьяк, сурьма каби элементларда ҳам худди шундай бўлади.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, гетерополяр бирикмалар барча агрегат ҳолатларда ион боғланиш хусусиятини сақлаб қолади. Масалан, NaCl бирикма газ, суюқлик ва қаттиқ ҳолатларнинг ҳаммасида натрий ва хлор ионларидан иборат бўлади.

## 27- §. Ион боғ энергияси

Агар ионларни деформация қилинмайдиган шар деб фараз қилинса (лекин бу жуда ҳам тўғри эмас), улар ўртасидаги тортишув куч кулон қонунига мувофиқ:

$$f_m = \frac{e_1 e_2}{r^2} \quad (V, 1)$$

агар  $e_1 = e_2$  бўлса,  $f_m = \frac{e^2}{r^2}$ ; Тортишув энергияси  $U_m = \frac{e^2}{r}$  бўлади.

Ионлар жуда яқин масофагача яқинлашганда электрон қаватларнинг бир-бирига таъсири натижасида ионлар ўртасида итаришиш кучи вужудга келади. Борн-Лондон назариясига мувофиқ бу вақтда вужудга келган итариш энергияси:

$$u_u = \frac{B}{r^n} \dots \quad (V, 2)$$

$n$  — Борннинг итариш коэффициенти деб аталиб, бирдан анча катта сон бўлиб, унинг қиймати ионнинг табиатига боғлиқ. Масалан, He учун 5 га, Kr 12 га тенг.

Итариш кучи  $f_u = \frac{dU_u}{dr} = \frac{nB}{r^{n+1}}$  га тенг (V, 3)

$r_0$  — ораликда (потенциал ўранинг энг чуқур нуқтасида) мувозанат қарор топганда, бу кучлар тенглашади.

$$\frac{e^2}{r_0^2} = \frac{nB}{r_0^{n+1}}$$

бундан:

$$B = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n}$$

$B$  нинг бу қиймати (V, 2) тенгламага қўйилса:

$$u_u = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n \cdot r_0^n} = \frac{e^2}{nr_0} \quad (V, 4)$$

Ионлар ўртасидаги ўзаро таъсир энергияси  $u = u_m + U_u$  тенг бўлганликдан (V, 1) (V, 4) тенгламалардан

$$u = \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \dots \quad (V, 5)$$

Бу тенглама Борн тенгламаси деб аталади. Кўп валентли икки иондан ташкил топган молекула учун бу тенглама қуйидаги кўринишга киради:

$$u = \frac{z_1 z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \dots \quad (\text{V, 6})$$

$z_1, z_2$  — ионларнинг заряди (валенти).

Газ ҳолидаги бир валентли атомлардан газ ҳолидаги ионли молекула ҳосил бўлганда  $A + B = A + B -$  ажралган энергия ион молекула ҳосил бўлиш энергияси бўлади.

$$E_{AB} = - \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + E_B - J_A \quad (\text{V, 7})$$

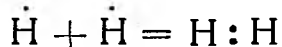
$E_B$  электронга мойиллик,  $J_A$  ионланиш энергияси.

## 28- §. Ковалент боғланиш

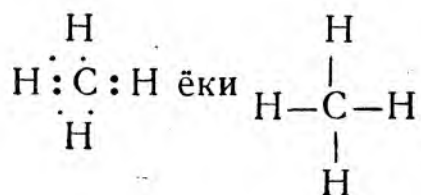
*Элементларнинг электроманфийлиги бир-бирига тенг бўлганда ковалент боғланиш вужудга келади.* Бундай боғланиш  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  сингари молекулаларда мавжуддир.

Ковалент боғланиш назариясини 1916 йилда Льюис таклиф қилган эди. Бу назарияга кўра, ковалент боғланиш ҳосил бўлишида электрон бир атомдан иккинчи атомга ўтмайди (чунки уларнинг электроманфийлиги бир хил), балки ўзаро таъсир қилувчи иккала атомга қарашли бўлиб қолади. Бу боғланишни водород молекуласи мисолида кўриб чиқайлик.

Льюис ковалент боғланишни схематик равишда қуйидагича кўрсатишни таклиф қилди: атомнинг ядроси шу элементнинг симболи билан, ташқи қаватдаги электронлар эса нуқталар билан ифодаланади. Шунга биноан, водород молекуласининг ҳосил бўлиши қуйидагича кўрсатилади:

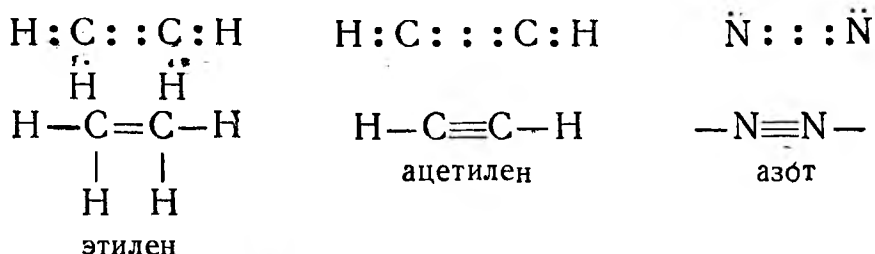


Боғланиш ҳосил қилишда иккала атомнинг электрони иштирок этади. Ҳар қайси атом ўз электронини ўртага ташлайди ва натижада электрон жуфти иккала атомнинг „қарамоғида“ бўлади ва иккала атом атрофида айланади. Электронлар умумлашиб, ядроларни ўзаро тортиб туради. Шундай қилиб, ҳар қайси атом атрофида икки электрон бўлади, яъни электронлар инерт газдаги (гелийдаги) каби группаланиб, барқарор система вужудга келади. Бошқа молекулаларда эса баъзи атом атрофидаги электронлар сони 8 га етади, натижада электронлар яна инерт газлардаги каби группаланади. Масалан, метан молекуласидаги боғланиш қуйидагича ифодаланади:

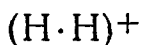


Ҳар қайси водород атоми атрофида иккита ва углерод атоми атрофида 8 та электрон айланади

Икки атомни боғлайдиган жуфт электронларнинг сони икки-учта бўлиши ҳам мумкин, Буни этилен, ацетилен ва азот молекуласидаги боғланишлар мисолида кўриш мумкин:



Бу мисоллардан кўринадикки, химиявий формуладаги валентлик ишораси бўлган чизиқча (—) бир жуфт электронга тўғри келади. Лекин икки атомни боғлайдиган электронлар тоқ ҳам бўлиши мумкин. Масалан,  $\text{H}_2^+$  иондаги боғга битта электрон тўғри келади:



NO молекуласидаги боғланишда азотнинг 3 электрони ва кислороднинг 2 электрони иштирок қилади ва ҳоказо.

Шундай қилиб, ковалент боғланишда, ўзаро таъсир қилувчи атомлар ташқи қаватдаги электронларнинг бир қисмини (ёки ҳаммасини) боғ ҳосил қилишга беради. Боғ ҳосил бўлишида иштирок этувчи бу электронлар иккала атомнинг таъсирида бўлиб, маълум вақтда бир атом ва маълум вақтда иккинчи атом атрофида айланади, маълум вақтда эса иккала атомнинг ядроси орасида бўлиб, уларга бир вақтда тортилади, бу билан эса иккала атомни бир система қилиб боғлайди.

Ковалент боғланиш кўпроқ органик бирикмаларда учрайди. Ковалент боғланишнинг табиатини фақат квант механикаси асосидагина изоҳлаб бериш мумкин бўлди.

Маълум системани ҳосил қилган массалар оралигидаги масофанинг ўзгариши билан системанинг потенциал энергияси (энергия запаси) ўзгаради. Масалан, молекуладаги атомларнинг бир-бирига нисбатан силжиши натижасида молекулаларнинг потенциал энергияси ўзгаради. Шу билан бир қаторда, баъзан молекулалар деформацияланганда атомлар орасидаги масофа ўзгармасдан қолиши мумкин. Бу вақтда ҳам деформацияланиш натижасида молекуланинг потенциал энергияси ўзгаради (масалан, юқори босим таъсирида).

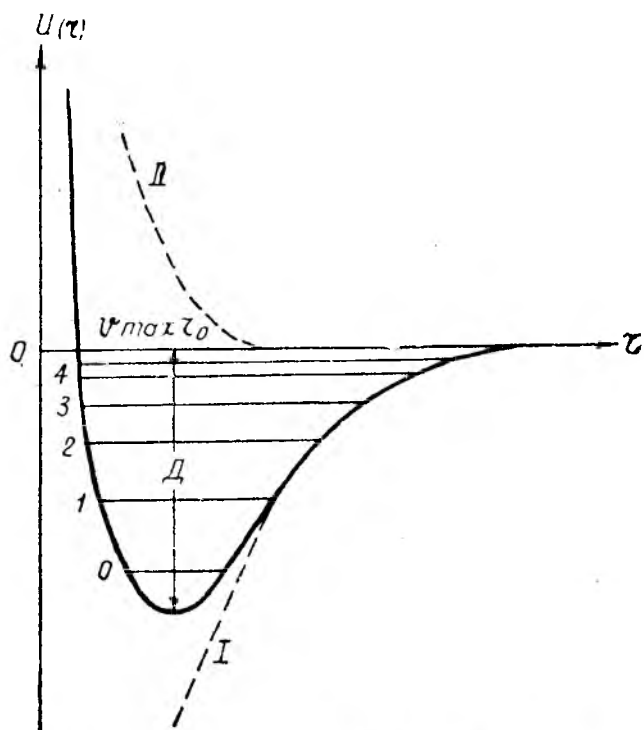
Потенциал чуқури диаграммаси юқоридаги ҳолларда молекула потенциал энергиясининг ўзгаришини ифодалайди.

Атомлар бир-бирига яқинлашганда улар орасидаги тортишув ва итаришув кучлари ўзгаради. Одатда, тортишув кучи манфий, итаришув кучи эса мусбат ишора билан белгиланади. 26- расмда атомлар орасидаги масофанинг ўзгариши билан

тортишув (I) ва итаришув (II) кучларининг ўзгариши кўрсатилган.

Масофа ўзгарганда тортишув кучи итаришиш кучига қараганда камроқ ўзгаради. Натижада бу икки кучнинг йиғиндиси (потенциал энергия) масофа ўзгариши билан ўзига хос тарзда ўзгаради. Одатда, бу ўзгариш расмда кўрсатилган шаклда бўлади. Расмда абсциссалар ўқига атомлар орасидаги масофа, ординаталар ўқига эса молекуланинг потенциал энергияси  $U(r)$  қўйилган. Ординаталар ўқида нолдан юқоридаги қийматлар итаришиш кучини, нолдан пастдаги қийматлар эса тортишиш кучини кўрсатади.

Расмдан кўриниб турибдики, эгри чизиқ потенциал чуқурини ҳосил қилади. Чуқурнинг чап томонидаги энергия мусбат ишорали бўлиб, чексиз қийматга эга, яъни атомлар бир-бирини итаради. Чуқурнинг ўнг томонидаги энергиянинг қиймати масофа чексиз ( $r \rightarrow \infty$ ) бўлганда эгри чизиқ асимптота бўлиб кетади.

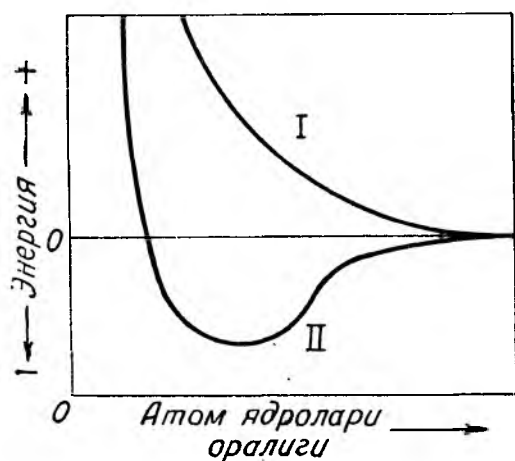


26-расм. Потенциаллар эгри чизиғи.

Энергиянинг  $r = \infty$  даги қиймати нолга тенг деб қабул қилинган. Бошқача қилиб айтганда, бир-биридан чексиз узоқлашган атомлар бир-бирига таъсир қилмайди. Атомлар орасидаги масофа  $r_0$  га тенг бўлганда, потенциал чуқури энг катта чуқурлик, молекуланинг потенциал энергияси эса минимум (D) бўлади. Демак, термодинамика қонунига мувофиқ, бу вақтда молекула энг барқарор ҳолатда бўлади.

Агар молекула мувозанат ҳолатдан четга чиқса, ундаги атомлар тебранма ҳаракатга келади. Расмдаги чуқурликни кўндалангига кесиб ўтган чизиқлар, ҳар хил квант сонли тебранма ҳаракат энергиясининг квант даражасини кўрсатади. Бу энергия даражалари чуқурни тўлдиради, лекин ундан ошиб чиқа олмайди. Тебранма ҳаракат энергияси потенциал эгри чизиғи билан учрашганда, батамом потенциал энергияга айланади. Потенциал чуқури ичида тебранма ҳаракат энергияси чизиғининг узунлиги тебраниш амплитудасига тенг бўлади. Амплитуда эса квант сони  $n$  билан катталаша боради ва чуқурлик оғзига (абсциссалар ўқига) етганда, чексиз қийматга

эга бўлади. Бу энергия даражасида молекула атомларга диссоциланади. Атомларни олдинги мувозанат ҳолатига қайтардиган кучнинг таъсири бўлмайди.  $U_{max}$  квант сонига мувофиқ келган тебраниш энергия даражаси абсциссалар ўқида тўғри келади ва тебраниш энергияси бу даражада диссоциланиш энергияси (Д)га тенг бўлади.



27-расм. Водород молекуласида потенциал энергиянинг масофага қараб ўзгариши.

молекуласида потенциал энергиянинг масофага қараб ўзгариши кўрсатилган. I эгри параллел ва II эгри антипараллел электронлар учун.

Паули қонидасига кўра, системада квант сонлар бир хил бўлган электронларнинг сони бирдан ортиқ бўлмаслигига мувофиқ, водород молекуласида электронларнинг спини антипараллел бўлиши керак.

Системадаги электронлар табиатига қараб, атомлар атрофида электронлар булутининг, яъни электр заряди зичлигининг тақсимланиши турлича бўлади. Агар электронларнинг спини параллел бўлса, икки атом орасидаги булут зичлиги атомларнинг ташқи томонларидаги зичликдан кам бўлади ва электронлар (атомлар) бир-бирини итаради. Агар, аксинча, электронларнинг спинлари антипараллел бўлса, иккала атом орасидаги булут зичлиги уларнинг атрофидагидан катта бўлади, ядро орасида электронлар майдони бир-бирини қоплайди ва натижада электронлар (атомлар) бир-бирини тортади. 28-расм, *a* ва *b* да юқорида айtilганлар схематик равишда кўрсатилган:

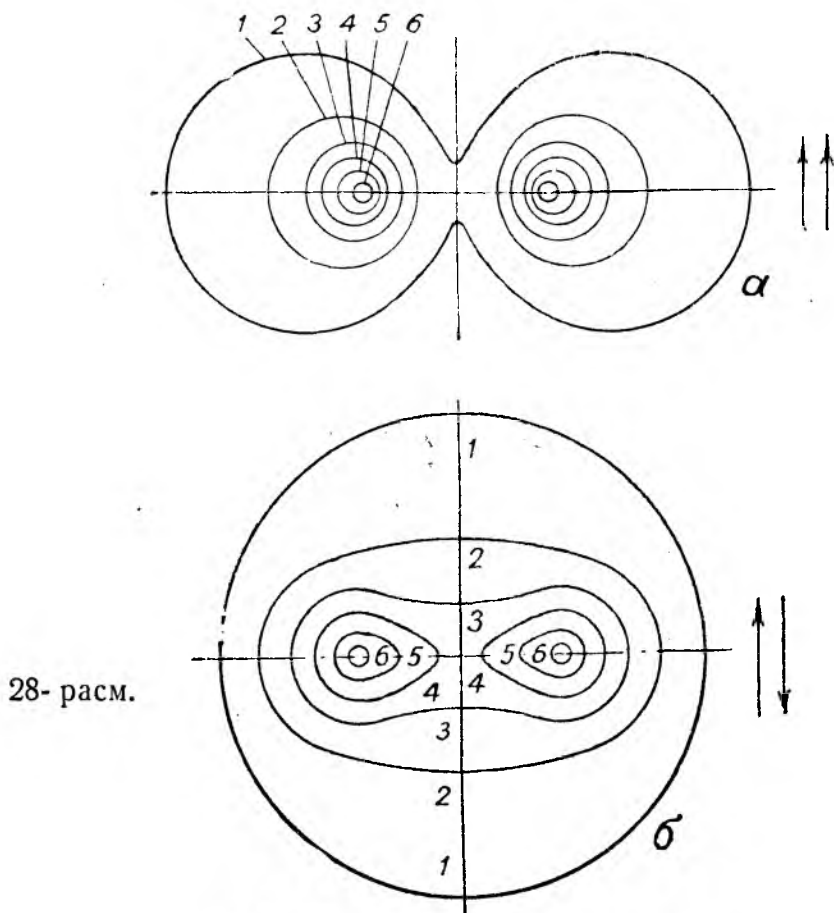
*a* — электронларнинг спини параллел бўлганда водород молекуласида электронлар булутининг тақсимланиши;

*b* — электронларнинг спини антипараллел бўлганда водород молекуласида электронлар булутининг тақсимланиши.

Бу расмдаги рақамлар шартли birlikда электронлар булутининг зичлигини кўрсатади.

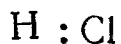
Маълумки, атом ядроси ҳам ўз ўқи атрофида айланади,

яъни унинг ҳам спини бор. Ядролар спини ҳам параллел ёки антипараллел бўлиши мумкин. Одатдаги температурада барқарор бўлган ортоводород молекуласида ядроларнинг спини параллел, паст температурада барқарорроқ бўлган параводород молекуласидаги ядроларнинг спини эса антипараллелдир.



### 29- §. Қутбли боғланиш

Қутбли боғланиш ўз табиати ва ҳосил бўлиш механизми жиҳатидан ковалент боғланишдан иборатдир. Ковалент боғланишда атомларнинг (элементларнинг) электроманфийлиги баравар бўлганлигидан (масалан,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  молекулаларида) электронлар жуфти икки атом ядросининг ўртасида бўлади. Агар элементларнинг электроманфийлиги бир-биридан ион боғланиш ҳосил қилишга олиб келадиган даражада фарқ қилмасдан, озгина фарқ қилса, электронлар жуфти электроманфийроқ элементга томон озроқ силжиган бўлади. Масалан, хлор атоми водород атомига қараганда электроманфийроқдир. Шунинг учун улар маълум масофагача яқинлашганда, электронлар қайта группаланади ва бу атомларни боғловчи боғ ҳосил бўлишида иштирок қилган электронлар жуфти хлор атомига томон озроқ силжиган бўлади. Бу боғланиш шартли равишда қуйидагича ифодаланади:





Ёки, кўпинча,  $H \rightarrow Cl$ ;  $C \rightarrow O$ ;  $H \rightarrow O$  кўринишда ёзилади (стрелка электроннинг қайси атомга силжиганини кўрсатади).

Шундай қилиб, қутбли боғланишда боғ ҳосил қилишда иштирок қилган электронлар жуфти иккала атом ядролари орасида симметрик тақсимланган ковалент боғланишдагидек) ёки атомлардан бирининг атрофидагина жойлашган (ион боғланишдагидек) бўлмайди, балки электронлар жуфтнинг булутини бутун система бўйича (иккала атом орасида) тақсимланади, лекин унинг зичлиги бир атом атрофида иккинчи атом атрофидагидан кўпроқ бўлади, натижада бир атом бир оз мусбат, иккинчи атом эса бир оз манфий зарядланиб қолади. Одатда, бу

$HCl$  кўринишида ёзилади. Бу  $Cl$  ва  $H$  нинг тўла зарядга эмас, бир қисм зарядга эга бўлишини кўрсатади. Атомларнинг қанча улуш заряд билан зарядланганлигини ҳисоблаш мумкин. Юқоридаги мисолда хлор манфий, водород эса мусбат зарядланган бўлади. Натижада ион боғланишдаги каби икки электр майдони вужудга келади.

Ўзаро таъсир қилувчи атомларнинг электроманфийлиги бир-биридан қанчалик кўп фарқ қилса, электрон жуфти ҳам шунчалик кўп силжиган бўлади. Масалан, электронлар жуфти  $HCl$  да  $HF$  дагидан кўпроқ силжиган. Шунини ҳам таъкидлаб ўтиш керакки, маълум молекулада 100% ион боғ ёки 100% ковалент боғ бўлмайди. Аслида бир молекулада турли типдаги боғлар турли улушда мавжуд бўлади.

### 30- §. Қутбли боғланиш ва молекулаларнинг қутблилиги

Қутбли боғланиш воситасида ҳосил бўлган молекулада электр заряди баравар тақсимланмаслиги юқорида кўриб ўтилди. Молекуланинг бир қисмида мусбат, иккинчи қисмида эса манфий заряд устун туради. Бундай молекулалар диполь бўлади. Миқдорий жиҳатдан баравар ва бир-биридан маълум  $l$  масофада турган  $e^+$  ва  $e^-$  қарама-қарши электр зарядларидан иборат система *диполь* (икки қутбли) система деб аталади. Демак, диполда мусбат ва манфий электр зарядларининг оғирлик маркази бир-бирини қопламайди, балки бир-биридан маълум узоқликда туради. Бу зарядлар миқдорининг улар орасидаги масофага кўпайтмаси *диполь моменти* дейилади:

$$\mu = el \quad (V, 8)$$

бу ерда  $\mu$  — диполь моменти.

Қутбли боғланиш ёки молекуланинг қутблилиги унинг диполь моментининг қиймати билан ўлчанади. *Диполь моменти* ноидан катта бўлган молекулалар қутбланган ёки диполь молекулалар дейилади.

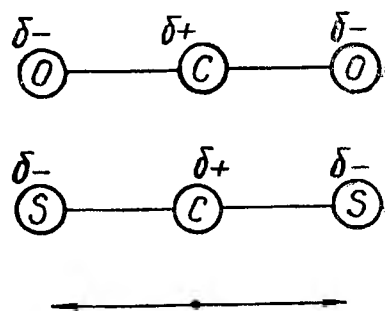
Диполь моментининг бирлиги сифатида  $10^{-18}$  эл. ст. бирлик қабул қилинган, бу бирлик дебай ( $D$ ) деб юритилади. Маса-

лан, сувнинг диполь momenti  $1,84 \cdot 10^{-18}$  эл. ст. бирлик  $1,84 D$  дир. Диполь momenti вектор катталиқ бўлиб, шартли равишда, мусбат заряддан манфий заряд томон йўналган деб қабул қилинган. Шу сабабдан қутбли боғ тутган ҳар қандай молекула ҳам қутбланган молекула бўлавермайди.

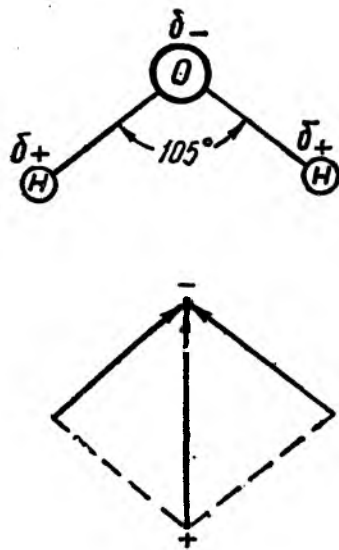
*Икки атомли молекулаларда* молекуланинг қутблилиги ундаги биргина боғланишнинг қутблилиги билан ўлчанади. Бир хил атомлардан иборат молекулаларда ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  ва бошқаларда) электр заряди бир текис тақсимланган, яъни  $\mu = 0$  бўлади. Турли атомлардан тузилган молекулаларда  $\mu$  нинг қиймати нолдан катта бўлади; атомларнинг электроманфийлиги бир-биридан қанчалик катта фарқ қилса,  $\mu$  нинг қиймати ҳам шунча катта бўлади. Демак, икки атомдан тузилган молекулаларда боғланиш қутбли бўлса молекула ҳам қутбланган бўлади.

*Кўп атомли молекулаларда* бир қанча қутбли боғланиш бўлиши мумкин. Молекуланинг диполь momenti, шу боғланишлар диполь моментининг параллелограмм қоидаси асосида қўшилган йиғиндисига тенг. Агар молекулада қутбли боғланиш бўлмаса, молекула ҳам қутбли бўлмайди. Агар молекулада биттагина боғланиш қутбли бўлиб, қолган боғланишлар қутбли бўлмаса, молекуланинг қутблилиги шу ягона қутбли боғланишнинг қутблилиги билан ўлчанади. Агар молекулада бир неча қутбли боғланиш бўлса, уларнинг диполь моментлари бир-бирига нисбатан жойланишига қараб, қўшилиши ёки ўзаро ейишиб кетиши (қисман ёки тўла) мумкин. Масалан,  $CO_2$  ва  $CS_2$  бирикмаларида боғланишлар қутбли, лекин улар бир чизиқда бир-бирига нисбатан симметрик жойлашган (29-расм). Шу сабабдан, бу молекулаларнинг умумий диполь momenti нолга тенг бўлади ( $\mu = 0$ ). Тажриба буни яхши тасдиқлади.

Агар молекула асимметрик тузилган бўлса, боғларнинг momenti бир-бири билан тўла ейишиб кетмайди, Масалан, сув молекуласида водород билан кислород орасидаги боғланишлар қутбли боғланиш бўлиб улар бир-бирига нисбатан  $\sim 105^\circ$  бурчак ҳосил қилади. Шунинг учун моле-



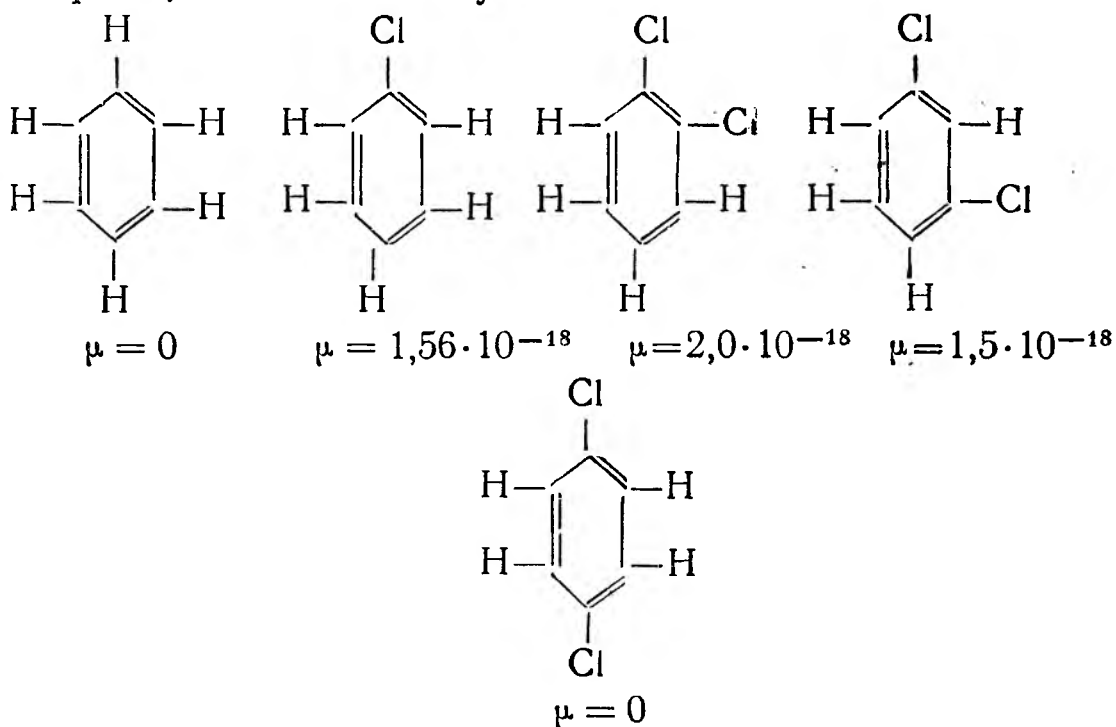
29- расм.  $CO_2$  ва  $CS_2$  молекулаларининг тузилиши. Пастда векторларнинг қўшилиши кўрсатилган.



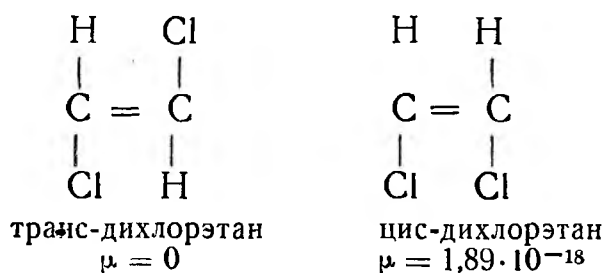
30- расм. Сув молекуласининг тузилиши. Пастда векторларнинг қўшилиши кўрсатилган.

куланинг умумий диполь momenti ундаги айрим диполларнинг параллелограмм қoидаси асосида қўшилган йиғиндисига тенгдир (30- расм).

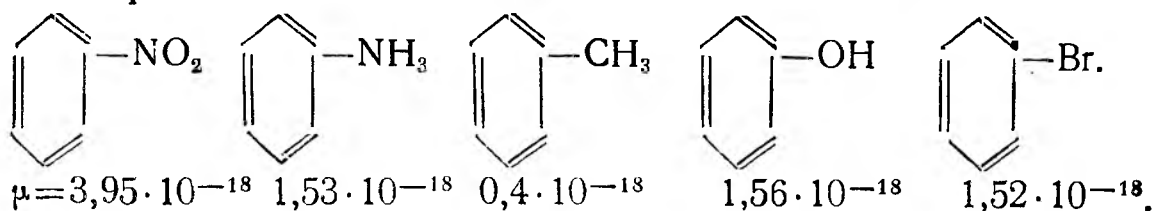
Агар молекуланинг симметриклиги унга бошқа атом ёки атомлар группасини (радикалларни) киритиш йўли билан бузилса, молекуланинг қутблилиги ортади; асимметриклик кучайган сари қутблилик ҳам оша боради. Бунга бензолнинг хлорли ҳосиласи мисол бўла олади:



Симметрик тузилган молекулада диполь моментининг нолга тенг эканини, асимметрик тузилган молекуланинг эса диполь momenti бўлишини транс ва цис-изомерлар мисолида ҳам кўриш мумкин:



Юқорида баён этилган ҳолларда диполь momenti қийматининг ортиши алмашган группанинг характерига (масалан, нақадар электроманфийлигига) ҳам боғлиқ, бу ўз-ўзидан равшандир. Масалан:

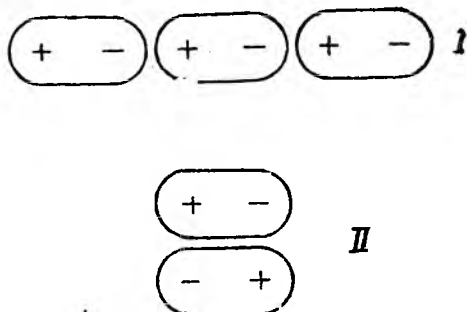


Қутбланган молекулаларнинг диполи *туғма диполь* дейлади. Масалан,  $H_2O$  да туғма диполь бор,  $H_2$  да эса туғма диполь йўқ.

Қутбли молекулаларда бир қанча умумий хоссалар бўлади. Молекулада диполнинг мавжудлиги натижасида молекулалар бир-бирига нисбатан маълум тартибда ўрнашади. Бир молекуланинг мусбат қутби иккинчи молекуланинг манфий қутбига тортилиб, электростатика қоидаси асосида жойлашади (31- расм).

Молекулалар шундай жойлашганда система жуда барқарор бўлади, чунки улар қарама-қарши ишорали қутблари билан бир-бирини тортади ва улар орасида боғланиш ҳосил бўлади. Бу боғланиш *диполаро боғланиш* дейлади. Агар диполаро боғланиш кучли бўлса, молекулалар бир-бири билан бирикиб, комплекс ҳосил қилиш орқали ассоциацияланиши мумкин.

Агар системада ион ва қутбли молекулалар бўлса, улар орасида *иондиполь боғланиш* вужудга келиши мумкин. Бу боғланиш электролитик диссоциланишда алоҳида роль ўйнайди.



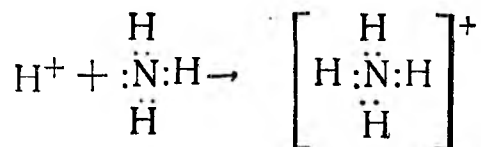
31- расм. Қутбли молекулаларнинг бир-бирига нисбатан жойланиши.

### 31- §. Координацион боғланиш

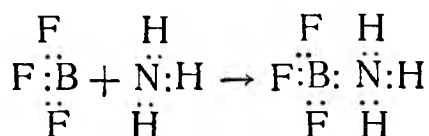
Бу хил боғланиш, кўпинча комплекс бирикмаларда учрайди. Бу боғланиш ўз табиати жиҳатидан ковалент боғланиш бўлиб, ундан фақат ҳосил бўлиш механизми билан фарқ қилади. Ковалент боғланишда электронлар жуфти иккала атомнинг электронларидан ҳосил бўлади. Координацион боғланишда боғ ҳосил бўлишида бир атомнинг электронларигина иштирок қилади, яъни боғ ҳосил қилувчи электронлар жуфтини бир атомгина беради. Электронини боғ ҳосил қилиш учун берган атом *донор* деб, бу электронлар воситасида боғланган иккинчи атом эса *акцептор* деб аталади. Шу сабабдан, координацион боғланиш, баъзан, *донор-акцептор боғланиш* деб ҳам аталади.

Одатда, „тақсимланмаган“ (боғ ҳосил қилишда иштирок қилмаган) электронлар жуфти бўлган атом ёки ион донор, тақсимланмаган электрон қавати тўлмаган ва электрон қабул қилиши мумкин бўлган атом ёки ион акцептор бўлади.

Аммиак водород иони билан бирикиб, аммоний ионини ҳосил қилганда, аммиак донор, водород иони эса акцептор бўлади:



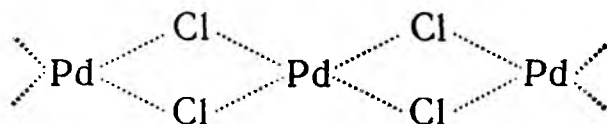
$\text{NH}_3\text{BF}_3$  комплекс бирикмаси ҳам шу йўсинда ҳосил бўлади:



Бунда ҳам аммиак донордир.

Сўнгги вақтларда донор-акцептор боғланиш юзасидан олиб борилган ишлар, бу хил боғланишнинг кенг тарқалганлигини кўрсатди. Бу текширишларга мувофиқ, координацион боғ ҳосил қилишда фақат тақсимланмаган электронларгина эмас, балки бўлинган жуфт электронлар ҳам иштирок этиши мумкин.

Масалан, галогенлар ўзларининг бўлинган жуфт электронлари билан боғ ҳосил қилиш орқали бир неча валентли бўлиб, турли бирикмалар беради. Масалан, хлор бир вақтда икки атом билан боғланиши натижасида  $\text{AlCl}_3$  нинг димери  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  ни ва ( $\text{PdCl}_2$ ) полимерини ҳосил қилади:



Бундай бирикмалар „кўприкли“ бирикмалар дейилади.

Шу билан бирга, боғ ҳосил қилган электронлар жуфтнинг фақат иккита атом ядроси атрофида эмас, балки бир қанча атом ядроси атрофида ҳаракат қилиши мумкин деб фараз қилинади.

### 32- §. Водород боғланиш

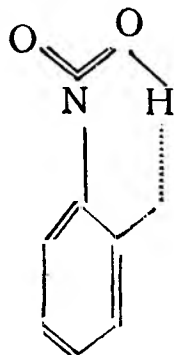
1887 йилда М. А. Ильинский кислород ёки азот билан бириккан водород бошқа атом билан ҳам бирика олишини, яъни водородда асосий валентликдан ташқари, қўшимча (ён) валентлик ҳам борлигини айтиб, бу ҳодисани назарий жиҳатдан асослаган эди. Водород боғи воситасида икки атом ёки икки молекула бир-бири билан боғланиши мумкин.

Водород атоми биттагина электрони борлиги жиҳатидан бошқа ҳамма атомлардан фарқ қилади. Агар у ўзининг бу ягона электронини электроманфий бошқа бир атом билан боғланишга берса, унинг ядроси — протон бир қадар электронсизланади — протон яланғочланади. Протон радиуси жуда кичик бўлгани сабабли ўз атрофида кучли электр майдони ҳосил қилади. Шунга кўра, у бошқа бирор атомга яқинлашганда,

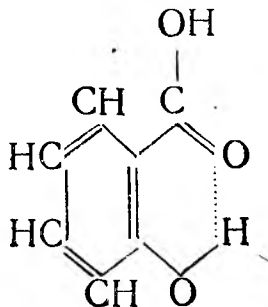
ундан итарилиш ўрнига, унинг электронларини ўзига тортади ва унга янада яқинлашади, баъзан, бу атомнинг электрон қаватлари ичига кириб олиши ҳам мумкин. Натижада водород боғланиши вужудга келади.

Водород атоми бирор атом билан ковалент боғланганда (масалан, углеводородларда, металл гидридларда) яланғочланган бўлмайди. Унинг атрофида электронлар жуфти айланиб туради. Шу сабабдан бундай ҳолларда водород боғланиш вужудга келмайди. Водород ўзидан кўра электроманфийроқ атом билан бирикиб, қутбли боғланиш ҳосил қилганда, бир қадар яланғочланади. Водород билан бириккан атомнинг электроманфийлиги қанчалик кучли бўлса, водород атоми шунчалик кўпроқ яланғочланади. Бундай ҳолларда водород боғланишнинг кучи ҳам шунчалик катта бўлади. Баён этилганларга кўра, водород боғланиш водороднинг фтор ва кислород билан бирикмаси ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) да кучлироқ, хлор ва азот билан бирикмаси ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ) да эса бир оз кучсизроқ бўлади. Умуман водород боғланиш кучсиз боғланишдир. Унинг энергияси 5—10 ккал/моль чамасидадир.

*o*-нитрофенол ўз хоссалари жиҳатидан *p*-нитрофенол ва *m*-нитрофенолдан анчагина фарқ қилади. Бу моддаларнинг хоссаларини текшириш — *o*-нитрофенол молекуласида водород боғланиш мавжудлигини ва бунинг натижасида қўшимча ҳалқа ҳосил бўлишини тасдиқлади:



Бу ерда нуқталар билан водород боғланиш кўрсатилган. *p*-ва *m*-нитрофенолларда эса нитрогруппа билан гидроксил группа бир-биридан узоқ масофада туради ва шунинг учун, водород боғланиш ҳосил бўлмайди. Водород боғланиш туфайли салицил кислота молекуласида ҳам қўшимча ҳалқа бўлади:



Водород боғланишни моддаларнинг ҳамма агрегат ҳолатларида учратиш мумкин.

Водород боғланишнинг квант механикаси назариясини Н. Д. Соколов яратган, бу назария донор-акцептор боғланиш ҳақидаги тасаввурга асосланган.

### 33- §. Валентлик йўналиши

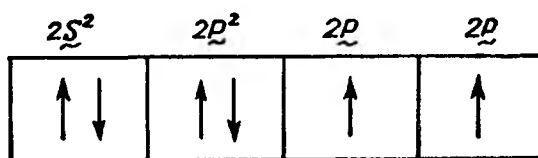
Боғ ҳосил қилувчи электроннинг хилига қараб валент кучлари фазода маълум йўсинда йўналган бўлади. Шу сабабдан, молекуладаги атомлар бир-бирига нисбатан маълум тартибда жойлашган бўлади. Вант-Гофф назариясига кўра, углерод атомининг тўртта валентлиги тетраэдр ҳосил қилади. Бу фактларнинг сабаби валентлик йўналишидир.

Химиявий боғланишда, боғ ҳосил қилувчи электронларнинг булутлари бир-бирини қоплайди. Қопланиш қанчалик тўлиқ бўлса, ядролар орасидаги электр зарядининг зичлиги ҳам шунча катта бўлади ва натижада атомлар бир-бирига кучлироқ тортилади.

Атомларнинг валентлик боғ ҳосил қилувчи электронлари турли энергетик поғонада (орбитада) бўлиши ва бунинг натижасида уларнинг булутлари заряди фазода турлича тақсимланиши мумкин.  $s$  электронларнинг булутлари доира шаклида бўлгани учун, ҳамма йўналишнинг қиймати бир хилдир. Шу сабабдан,  $s - s$  боғланишда атомлар бир-бирига қайси томонлари билан яқинлашмасин, барибир, бирлашаверади.

Юқорида айтилганларга биноан,  $s - s$  боғланишда валентлик йўналиши ҳодисаси рўй бермайди.

$p$  ва  $d, f, g$  электронларнинг булутлари фазода турли йўналишда турлича тақсимланган. Булутлар маълум ўқлар бўйлаб зичланган ва бу ўқлар, Декарт координаталар системасининг ўқлари каби, бир-бирига нисбатан  $90^\circ$  ли бурчак ҳосил қилган. Масалан, кислородда иккита жуфтланмаган  $p$  электрон бор:

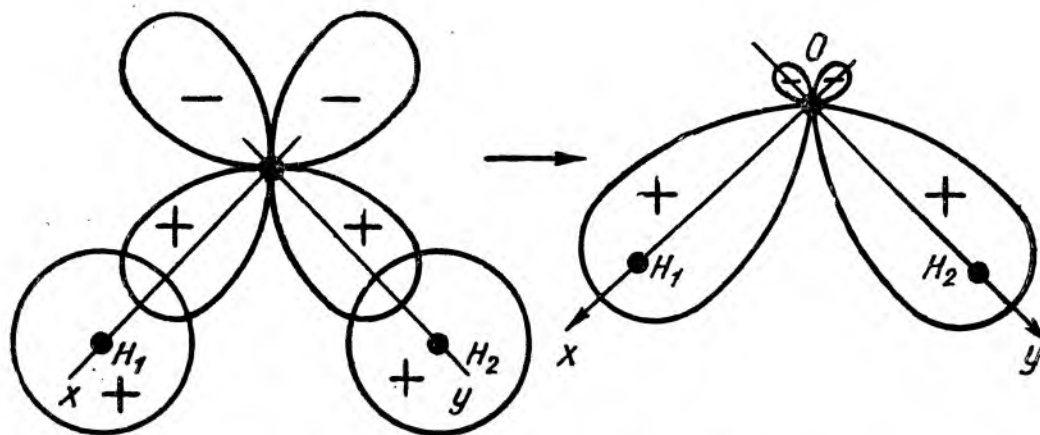


Шунинг учун, сув молекуласида кислород билан водород орасидаги  $s - p$  боғланишда валентликлар орасидаги бурчак  $90^\circ$  га тенг бўлиши керак. Бу ҳол 32- расмда схематик равишда кўрсатилган.

Ҳақиқатда эса бу бурчак  $90^\circ$  дан ортиқроқ. Бунинг сабабини кейинроқ айтиб ўтамиз.

Азот атомида жуфтланмаган учта  $p$  электрон бор ва улар бир-бирига нисбатан тик йўналган учта валентлик боғлари ҳо-

сил қилиши мумкин. Шунга кўра,  $\text{NH}_3$  молекуласи уч қиррали пирамида кўринишида бўлиб, бу пирамиданинг учида азот, асосларида эса водород атомлари туради. Валентлик боғининг (кучларнинг) фазода маълум томонга бундай йўналган бўлиши *валентлик йўналиши* дейилади.



32-расм. Сув молекуласидаги  $s-p$  боғланишлар.

Валентлик йўналиши туфайли молекуладаги атомлар (валентлик боғлари) бир-бирига нисбатан маълум бурчак ҳосил қилиб жойлашади. 15-жадвалда баъзи молекулалардаги валентлик бурчаклари берилган.

15-жадвал

### Валентлик бурчаклари

Молекулалар	Валентлик бурчакини ҳосил қилувчи боғлар	Бурчакнинг қиймати (тажрибада аниқланган)
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	$104,5^\circ$
$\text{Cl}_2\text{O}$	$\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}$	$116^\circ$
$\text{F}_2\text{O}$	$\text{F}-\text{O}-\text{F}$	$100^\circ$
$\text{SCl}_2$	$\text{Cl}-\text{S}-\text{Cl}$	$102^\circ$
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}-\text{S}-\text{H}$	$92^\circ 20'$
$\text{NH}_3$	$\text{H}-\text{N}-\text{H}$	$108^\circ$
$\text{PCl}_3$	$\text{Cl}-\text{P}-\text{Cl}$	$101^\circ$
$\text{PBr}_3$	$\text{Br}-\text{P}-\text{Br}$	$100^\circ$
$\text{PJ}_3$	$\text{J}-\text{P}-\text{J}$	$98^\circ$
$\text{AsCl}_3$	$\text{Cl}-\text{As}-\text{Cl}$	$103^\circ$
$\text{SbCl}_3$	$\text{Cl}-\text{Sb}-\text{Cl}$	$104^\circ$

Жадвалда кўрсатилганидек, тажриба йўли билан топилган валентликлараро бурчак қиймати назарий аниқланган қийматидан фарқ қилади. Бунинг сабаби шундаки, валентликлараро бурчакнинг қийматига боғланишнинг қутблилиги ва атомларнинг бир-биридан қанчалик катта-кичиклиги таъсир қилади.



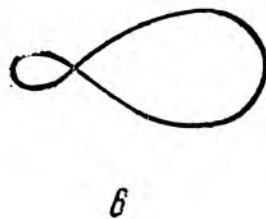
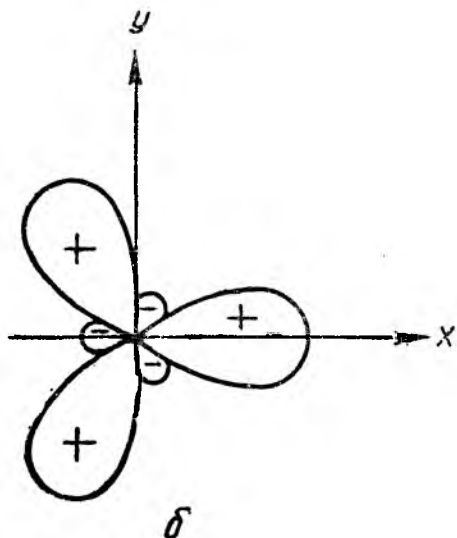
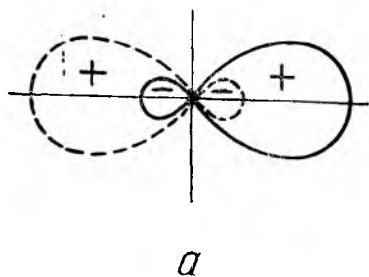
Масалан, Н—О—Н бурчаги  $90^\circ$  эмас, балки  $104,5^\circ$  га тенг. О—Н боғланиши қутбли боғланиш бўлиб, электрон жуфти кислород томон силжиган ( $H \rightarrow O$ ) ва, шунинг учун, водород атомлари бир оз мусбат зарядланган бўлади. Натижада водород атомлари ҳамда электрон жуфтлари бир-бири билан итаришади ва улар орасидаги бурчак кенгайди.

Агар бир атом ўзидан каттароқ атомларнинг бир нечаси билан бирикса, бу атомлар унинг валентлиги йўналган томонга сиғмаслиги мумкин. Натижада молекуладаги боғлар йўналиши бир оз силжийди.

Охирида шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, валентлик йўналиши фақат ковалент ва қутбли боғланишлар учунгина хос. Ион боғланишда валентлик йўналиши бўлмайди.

### 34- §. Гибридланиш

Углерод атомининг ташқи қаватида,  $2s 2p^3$  электронлар бор. Валентлик боғини шу  $2s 2p^3$  электронлар ҳосил қилади. Демак,  $CH_4$  молекуласида учта  $s-p$  боғ ва битта  $s-s$  боғ бўлиши ва улар бир-биридан фарқ қилиши керак. Ҳақиқатда эса углероднинг ҳамма валентлик боғлари бир хил бўлиб, улар бир-биридан фарқ қилмайди. Уч валентли бор атомида битта  $s$  ва иккита  $p$  электрон бор. Икки валентли бериллий ва симоб атомида битта  $s$  электрон ва битта  $p$  электрон бор. Бу атомларнинг бирикмасида ҳам турли типдаги валентлик боғлари бўлишини кутиш керак эди, лекин уларнинг бирикмаларида ҳам  $[B(CH_3)_3, BeCl_2, HgCl_2, HgBr_2, HgJ_2]$  бир хил қийматли валентлик боғлари ҳосил бўлади. Бу ҳолнинг сабаби гибридланиш ҳодисасидир. Боғланган атомларда, яъни молекуляр орбитада (яъни атомлар молекулада бўлганида) электронлар, „соф“  $s$  ёки  $p$  орбиталар бўйлаб эмас, балки гибрид деб аталган орбита бўй-



33- расм. (а, б, в)  $sp$ ,  $sp^2$  ва гибрид электронлар булути.

лаб тақсимланади. Квант механикаси асосида ҳисоблаш бундай тақсимланишда система энергиясининг кам бўлишини, яъни бу тақсимланишнинг энергетик жиҳатдан афзаллигини кўрсатди. Гибрид орбиталарда электронлар булути „соф“  $s$  ёки  $p$  орбиталардагига қараганда ўзаро кўпроқ қопланади ва натижада мустақкам боғ ҳосил бўлади.

Углерод атомида битта  $s$  ва учта  $p$  орбита ўрнига  $sp^3$  — тўртта гибрид орбита вужудга келади ( $sp^3$  — гибридланиш). 34- расмда  $s$ ,  $p$  ва гибрид орбиталарнинг электрон булути схематик равишда кўрсатилган.

Бу тўртта гибрид тетраэдр шаклида бўлади. Шу сабабдан углерод атомининг тўртта атом билан бирикишидан ҳосил бўлган молекулада валентликлараро бурчаклар тахминан тетраэдр бурчагига ( $109^{\circ}28'$  га) тенг бўлади. Боғланган бор атомида „соф“ битта  $s$  ва иккита  $p$  орбита ўрнига учта  $sp^2$  — гибрид орбита бўлади ( $sp^2$  — гибридланиш). Улар бир текисликда бири-бирига нисбатан  $120^{\circ}$  бурчак ҳосил қилиб жойлашади. Рух, кадмий ва симоб галогенидларда битта  $s$  ва битта  $p$  орбита гибридланади ( $sp$  — гибридланиш).

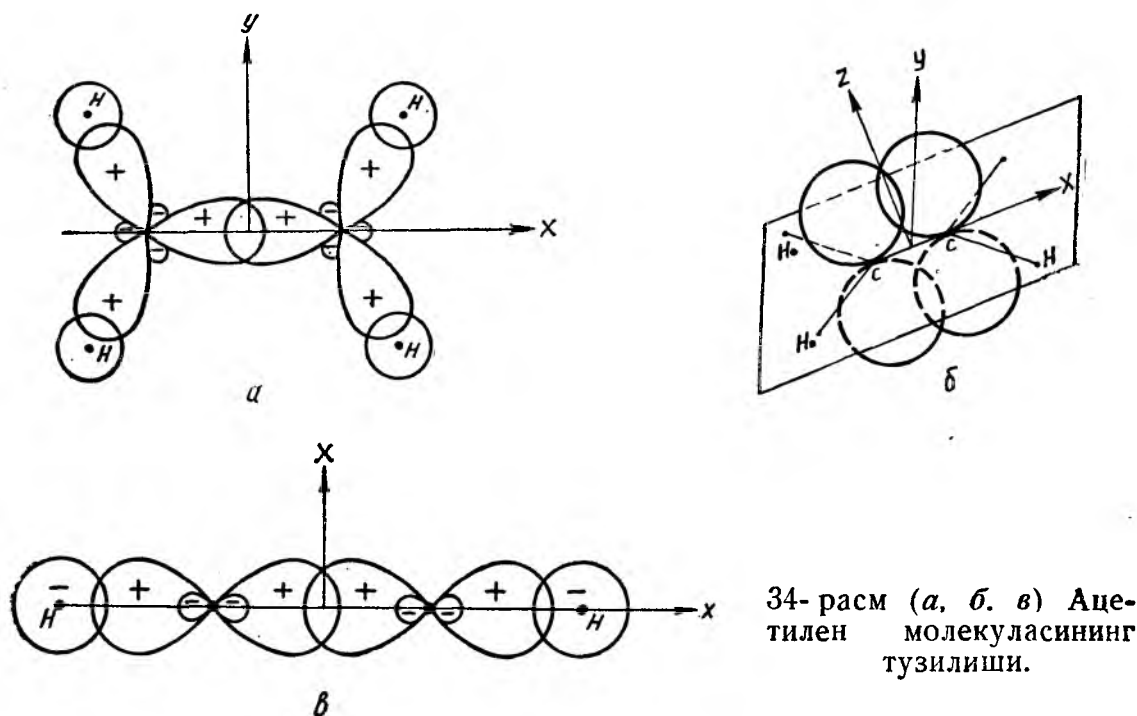
### 35- §. $\sigma$ ва $\pi$ боғланишлар

Валентлик йўналиши нуқтаи назаридан кўпламчи (бирламчи, иккиламчи, учламчи) боғларни кўриб чиқайлик. Маълумки, углерод атомлари ўзаро бирикканда  $C-C$ ,  $C=C$ ,  $C\equiv C$  боғланишларни ёки азот атомлари  $N\equiv N$  боғланишни ҳосил қилади.  $C-C$  боғланишда боғ бир жуфт,  $C=C$  боғланишда икки жуфт,  $C\equiv C$  боғланишда эса уч жуфт электрондан иборат. Бу боғланишларда валентлик қандай йўналган?

Углерод тўрт атом билан бирикиб, тўйинган бирикма ( $CH_4$ ,  $CCl_4$ ) ҳосил қилганда валентлик иккала атом ядросининг марказини бирлаштирувчи ўқ бўйлаб йўналади, валентлик боғини ҳосил қилган электронлар эса шу ўққа параллел бўлган текисликда ҳаракат қилади. Бунда электронлар булути ўзаро кўпроқ қопланади ва энергетик жиҳатдан афзал бўлади. Худди шунингдек,  $C-C$  боғланишини ҳосил қилган электронлар ҳам бир чизиқда жойлашган бўлади. Бу боғланиш  $\sigma$  боғланиш (сигма боғланиш) дейилади.  $\sigma$  боғланиши  $s$  электронлари бор атомларда шу атомнинг иккита  $s$  электрони ўртасида ( $H_2$ ,  $Li_2$ ),  $p$  электронлари бор атомларда эса уларнинг иккита  $p$  электрони ўртасида ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ) ва ниҳоят, бир атомнинг  $s$  электрони билан иккинчи атомнинг  $s$  электрони ёки гибридланган электрон ўртасида ҳосил бўлиши мумкин. Умуман айтганда, якка боғ доимо  $\sigma$  боғ бўлади.

Энди  $C=C$  боғланишни кўриб чиқайлик.  $C_2H_4$  да ҳар қайси углерод атоми учта қўшни атом (иккита  $H$  ва битта  $C$  атоми) билан ўралади ва уларнинг ҳаммаси билан  $\sigma$  боғ ҳосил қилади. Лекин ҳар қайси углерод атомида биттадан жуфтланмаган  $p$

электрон ортиб қолади. Углерод атомлари орасидаги иккинчи боғ  $2p$  электронлардан ҳосил бўлади.  $p$  электронларнинг булути „8“ шаклида бўлиб, иккинчи боғ  $\sigma$  боғга нисбатан тик жойлашади, яъни  $p$  электронлар икки атом ядросини бирлаштирган ўққа нисбатан тик текисликда ҳаракат қилади. Бу боғланиш  $\pi$  боғланиш (пи боғланиш) деб аталади. Квант механикаси асосида қилинган ҳисоблаш боғланишнинг бундай йўналишида



34- расм (а, б, в) Ацетилен молекуласининг тузилиши.

электронлар булути ўзаро мумкин қадар кўпроқ қопланишини кўрсатди.

$C=C$  боғланишда битта  $\sigma$  боғ, битта  $\pi$  боғ,  $C\equiv C$  боғланишда битта  $\sigma$  боғ ва иккита  $\pi$  боғ ва ниҳоят,  $N\equiv N$  боғланишида битта  $\sigma$  боғ, иккита  $\pi$  боғ бор. Умуман, атомлар орасидаги боғлар сони бирдан ортиқ бўлса, улардан биттаси  $\sigma$  боғ, қолганлари эса  $\pi$  боғ бўлади. Шунинг ҳам айтиш керакки,  $\sigma$  ва  $\pi$  боғлар доимо бир-бирига нисбатан тик жойлашган бўлади. 34- а, б, в- расмларда  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  молекулаларининг тузилиши схематик равишда кўрсатилган.

$\pi$  боғланишда электронлар булути  $\sigma$  боғланишдагига қараганда ўзаро камроқ қопланган бўлади. Шу сабабдан  $\sigma$  боғланиш  $\pi$  боғланишдан кўра мустаҳкамроқдир.  $C-C$  боғининг энергияси  $59 \text{ ккал/моль}$  га,  $C=C$  боғининг энергияси эса  $100 \text{ ккал/моль}$  га тенг. Бинобарин,  $\pi$  боғнинг энергияси тахминан  $40 \text{ ккал/моль}$  га тенг. Демак,  $\sigma$  боғ  $\pi$  боғга нисбатан 1,5 марта мустаҳкамроқдир.  $C_2H_4$  молекуласида учта  $s p^2$  — орбита бир текисликда бир-бирига нисбатан  $120^\circ$  бурчак ҳосил қилиб жойлашган. Шунга кўра,  $C_2H_4$  — молекуласи текис бир юзада жойлашган. Битта  $\pi$  боғ эса бу текис-

ликка тик йўналган.  $C_2H_2$  молекуласида иккита  $\sigma$  боғ бир текисликда ўзаро  $180^\circ$  бурчак ҳосил қилиб жойлашган. Иккита  $\pi$  боғ бир-бирига тик жойлашган. Шу сабабдан таркибида углерод атоми бўлган молекуланинг фазода жойланиши углерод атомини ўраб олган атомларнинг сони билан белгиланади. Углерод атоми тўрт атом билан ўралганда ( $CH_4$ ,  $CCl_4$ ) молекула тетраэдр тузилишида бўлади. Уч атом билан ўралганда ҳамма атом бир текисликда жойлашади ( $H_2C=CH_2$ ,  $RCOR$  ва ҳоказо), икки атом билан ўралганда эса атомлар бир тўғри чизиқда ётади (ацетилен бирикмалари,  $KCN$  ва ҳоказо).  $\sigma$ ,  $\pi$  боғлар тўғрисида схематик тасаввур бердик. Аслида эса бу ҳол бир оз мураккаброқ бўлиб,  $\sigma$ ,  $\pi$  — электронларнинг юзада эмас фазода ҳаракат қилишини тасвирлаши керак.

### 36- §. Қутбланиш

Моддаларнинг тузилиши уларнинг электр ва магнит хоссларига боғлиқ бўлади. Шу сабабдан, моддаларнинг электромагнит хоссларини текшириш уларнинг тузилишини ўрганишга ва тузилишнинг хоссларга қандай таъсир этишини билишга ёрдам беради. Моддаларнинг (молекулаларнинг) электромагнит хосслари ундаги электронларнинг „хатти-ҳаракати“га боғлиқ. Кўпинча, химиявий реакциялар электромагнит майдонида ёки ёруғликда боради. Масалан, электролит эритмаларида ионлардан вужудга келган электр майдони қўшни атом-молекулаларга таъсир қилади. Шу сабабдан, моддаларнинг электромагнит хоссларини ўрганиш химиклар учун алоҳида аҳамиятга эга. Биз бу ўринда моддаларнинг электр хоссларига қисқагина тўхталиб ўтамиз.

Атом ёки молекула статик электр майдонига киритилса, унинг мусбат ва манфий зарядлари майдоннинг қарама-қарши зарядланган қутблари томон, яъни модданинг мусбат зарядлари майдоннинг манфий қутби томон, манфий зарядлари эса майдоннинг мусбат қутби томон силжийди. Натижада, мусбат ва манфий зарядлар бир-биридан узоқлашади ва уларнинг маркази бир-биридан маълум масофада жойлашади. Шундай қилиб, диполь ҳосил бўлади. Демак, майдонга қутбланмаган модда киритилса, у қутбланиб қолади, қутбланган модда киритилганда эса унинг қутблилиги (диполлиги) ошади. Моддаларнинг майдон таъсирида бундай ўзгариши, *яъни ташқи электр майдони таъсирида электрон ва атом ядро булутини, молекула ва ионларнинг бир-бирига нисбатан силжишига қутбланиш дейилади*. Майдон таъсирида вужудга келган диполь *индукцияланган диполь* деб аталади.

Қутбланиш майдоннинг кучланганлигига пропорционалдир:

$$P = aE \quad (V, 9)$$

бу ерда  $E$  — майдоннинг кучланганлиги,  $P$  — индукцияланган диполь momenti,  $a$  — қутбланувчанлик [молекула (атом) электр зарядларининг майдон таъсирида силжиши] (V, 2) тенгламадан  $a$  нинг ўлчамлигини аниқлаш мумкин.

$$[a] = \frac{P}{E} = \frac{[e][l]}{[E]} = \frac{[e][l]}{[e]} [l^2] = [l^3]$$

Демак,  $a$  нинг ўлчамлиги сантиметр куб, яъни ҳажм бўлади.

Қутбланиш электр майдони таъсирида электрон булутининг силжишини, яъни электрон булути ишғол қилган янги ҳажмни кўрсатади. Шу сабабдан, қутбланишнинг миқдори молекула ҳажми чамасида ( $\text{Å}^3 - 10^{-24} \text{ см}^3$ ) бўлади. Квант мехникаси асосида қилинган ва бошқа хил ҳисоблашлар ҳам қутбланишнинг электрон орбитасининг учинчи даражасига тенглигини кўрсатди.

Клаузиус-Мосотти диэлектрикларнинг қутбланиши учун, юқорида айтилганларга асосланиб, қуйидаги тенгламани чиқарди:

$$P = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_0 a \quad (\text{V}, 10)$$

бу ерда  $P$  — молекуланинг қутбланиши;

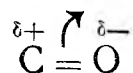
$D$  — диэлектрик константаси;  $M$  — молекуляр оғирлик;  $\rho$  — модданинг зичлиги;  $N_0$  — Авогадро сони;  $\pi = 3,14$ ;  $a$  — қутбланувчанлик;  $\frac{4}{3} N_0 a$  — шар шаклидаги молекуланинг  $N_0$  марта кўпайтирилган ҳажми, яъни грамм-молекуляр ҳажми.

Қутбланиш уч хил бўлади: электрон қутбланиш ( $P_e$ ), атом (ёки ядро) қутбланиш ( $P_a$ ) ва ориентацион (жойланиш) қутбланиш ( $P_o$ ). Умумий қутбланиш ана шу қутбланишларнинг йиғиндисидан иборатдир:

$$P = P_e + P_a + P_o. \quad (\text{V}, 11)$$

*Электрон қутбланиш* — электронлар майдоннинг мусбат қутби томон силжишини характерлайди. Қутбланиш натижасида ядро ва электрон бир-бирига нисбатан силжийди, атомда мусбат ва манфий зарядларнинг маркази бир-бирига тўғри келмайди. Бу ўзгариш 35-расмда схематик равишда водород атоми мисолида кўрсатилган.

Химиявий боғ ҳосил қилган электронлар қутбланганда боғ ҳам қутбланади.  $\pi$ - боғ  $\sigma$ - боғга нисбатан кучлироқ қутбланади. Боғ қутбланиши натижасида бу электронлар орқали боғланган атомлар электр билан қисман зарядланади. Бу қуйидагича кўрсатилади:

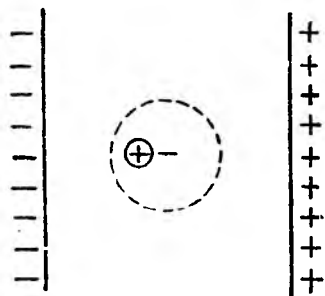


$\uparrow$  — қутбланишнинг йўналишини, яъни электронларнинг силжиш томонини кўрсатади. Оддий бирламчи боғларда қисман зарядланиш электроннинг 0,3 зарядидан ошмайди.

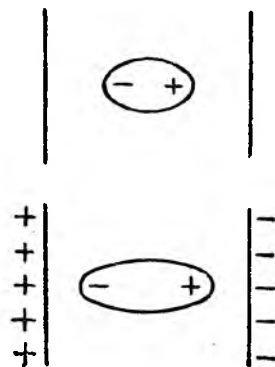
Электронлар силжиши фақат водород сингари содда атомлардагина эмас, ҳар қандай модда, мураккаб моддаларда ҳам содир бўлади. Лекин молекулалардаги электронлар турлича силжиши мумкин, электрон қанчалик бўш боғланган бўлса, у шунчалик кўп силжийди, яъни кўп қутбланади. Электронлар ядродан узоқлашган сари кучли қутбланади. Демак, ташқи қаватдаги электронлар осон қутбланади. Бош квант соннинг бир хил қийматида *p*-электронлар *s*-электронга нисбатан осон қутбланади.

*Атом қутбланиш.* Атом ядросини электр майдоннинг манфий қутби томон силжишини характерлайди.

Атом қутбланиш фақат молекула ва мураккаб ионлардагина содир бўлади. Молекулаларда зарядланган атомлар ёки ядролар (ёки атомлар группаси) қарама-қарши томонга силжийди. 36- расмда молекулада атом қутбланиш схематик равишда кўрсатилган.



35- расм. Электрон қутбланиш.



36- расм. Атом қутбланиш.

Расмда кўрсатилганидек, молекуланинг қарама-қарши зарядланган атомлари бир-бирига нисбатан силжиб, улар орасидаги масофа ортади ва натижада, молекуланинг қутблилиги ошади, қутбланмаган (туғма диполи бўлмаган) молекула қутбланган молекулага айланиши ҳам мумкин.

Электрон ва атом қутбланиш деформация билан содир бўлганлигидан, бу қутбланишларнинг йиғиндиси, баъзан: *деформацион* (ёки *индукцион*) *қутбланиш* деб ҳам аталади:

$$P_{\partial} = P_{\circ} + P_a$$

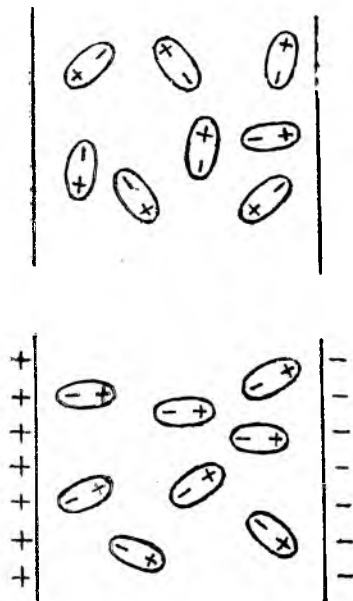
Ядро электрондан оғир бўлгани учун, атом қутбланиш электрон қутбланишдан кўп марта кам бўлади. 16- жадвалда баъзи моддалар атом ва электрон қутбланишининг қиймати келтирилган.

Ориентация қутбланиш фақат қутбли молекулалардагина содир бўлади. Майдон бўлмаганда тартибсиз ўрнашган

## Баъзи моддаларнинг атом ва электрон қутбланиши

Модда	$P_g$ (см <sup>3</sup> )	$P_a$ (см <sup>3</sup> )
Бензол	25,05	0,55
Гексан	29,33	0,26
Углерод (IV)- хлорид	25,78	1,2
Углерод (IV)- сульфид	19,38	2,3

қутбли молекулалар майдонга киргач, ўз ўқи атрофида ҳаракатини давом эттириб, мусбат қутблари билан майдоннинг манфий қутби томон, манфий қутблари билан эса майдоннинг мусбат қутби томон бурилади. Бундай қутбланиш 37- расмда кўрсатилган.



37- расм. Ориентацион қутбланиш.

Қутбланган молекуланинг қутбланиши қутбланмаган (туғма диполи бўлмаган) молекуланинг қутбланишидан фарқ қилади. Иккала хил молекулада электрон қутбланиш ҳам, атом қутбланиш ҳам содир бўлади. Туғма диполи бор молекулаларда эса бу хил қутбланишлардан ташқари, майдон таъсирида ориентацион қутбланиш ҳам кузатилади. Ориентацион қутбланиш натижасида молекуланинг диполлари майдон кучланишига параллел жойлашади ва молекула минимум потенциал энергияга эга бўлади.

Юқорида келтирилган (V, 10) тенгламага мувофиқ, қутбланиш температурага боғлиқ эмас. Ҳақиқатан ҳам, деформацион қутбланиш ва шу жумладан, туғма диполи бўлмаган молекулаларнинг қутбланиши температурага боғлиқ бўлмайди ва улар учун (V, 10) тенглама ўринлидир. Лекин қутбли молекулаларда қутбланиш температуранинг ўзгариши билан ўзгаради. Температура кўтарилиши билан қутбланиш камаяди ва унинг учун (V, 10) тенглама ўринли бўлмайди. Бу вақтда  $P$  нинг миқдори  $\frac{b}{4}$  дан кўп бўлади. Бу ҳолнинг сабаби қуйидагилардан иборат: температура кўтарилиши билан молекулаларнинг ҳаракати кучайиб, уларнинг ориентацияланиши қийинлашади. Натижада ориентацион қутбланиш камаяди ва у қуйидаги тенгламадан ҳисоблаб топилади.

$$P_0 = \frac{4}{9} \frac{\pi N_0}{kT} \mu^2 \quad (\text{V, 12})$$

бу ерда  $\mu$  — туғма диполь,  $k$  — Больцман константаси.

(V, 13) тенгламадан ориентацион қутбланишнинг тахминий қийматини ҳисоблаб чиқиш мумкин. Бу қиймат одатдаги температурада  $10^{-23} \text{ см}^3$  чамасида бўлади. Демак, ориентацион қутбланиш индукцион қутбланишдан бир даража чамаси кўп бўлади.

Юқорида айтганимизча, умумий қутбланиш деформацион ва ориентацион қутбланишларнинг йиғиндисига тенг, яъни  $P = P_D + P_O$  бўлганидан қутбли молекулалар учун Клаузиус-Мосотти тенгласини қуйидагича ёзишга тўғри келади:

$$P = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_0 \left( a + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (\text{V, 13})$$

Бу тенгламадан фойдаланиб молекуланинг диполь моменти аниқлаш мумкин. Агар қуйидаги ишоралар киритсак:

$$Y = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{\rho}; \quad A = \frac{4\pi N_0 a}{3}; \quad B = \frac{4\pi N_0 \mu^2}{3k}; \quad x = \frac{1}{T}$$

юқоридаги тенглама қуйидаги кўринишга киради:

$$Y = A + Bx$$

Демак, ординаталар ўқига  $Y$  ва абсциссалар ўқига  $x$  қўйилса  $\text{tg } \alpha = B = \frac{4\pi N_0 \mu^2}{3k}$  бўлади. Бундан  $\mu$  ни аниқлаш мумкин. Ординаталар ўқи кесишган нуқтага тенг. Демак,  $A = \frac{4\pi N_0 a}{3}$  дан фойдаланиб  $a$  қийматларини аниқлаш мумкин.

Рефракция. Биз юқорида моддалар статик электр майдони таъсирида жойлашганда, уларда содир бўладиган ўзгаришларни кўриб чиқдик. Моддадан электромагнит тебраниши ўтган вақтда ўзгарувчан электр майдони вужудга келади. Ўзгарувчан ана шундай майдон таъсирида моддаларда юз берадиган ўзгаришлар алоҳида аҳамиятга эга. Ўзгарувчан бундай майдон моддадан ёруғлик ўтганда ҳам вужудга келади. Агар статик майдон диэлектрик константаси билан характерланса, нур тўлқинининг майдони синдириш кўрсаткичи  $n$  билан характерланади. Электромагнит назариясига мувофиқ, нурнинг тўлқин узунлиги жуда катта бўлганда:

$$n = \sqrt{D} \quad \text{ёки} \quad n^2 = D$$

бўлади. Агар  $D$  нинг бу қиймати Клаузиус-Мосотти тенгламасига қўйилса, қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_0 a \quad (\text{V, 14})$$

$R$  рефракция деб аталади. Демак,  $n^2 = D$  бўлганда,  $P = R$  бўлиши керак. Бу тенглама фақат туғма диполи бўлмаган



моддаларгагина хос. Қутбланган молекулалар учун  $D > n^2$  ( $D_2$  ва  $n^2$  нинг қиймати майдон такрорлигига ҳам боғлиқ) ва  $P > R$  бўлади.

Қутбланган молекулаларда  $D$  нинг  $n^2$  га,  $P$  нинг  $R$  га тенг бўлмаслиги сабаблари қуйидагилардир. Нурнинг электр майдони тез ўзгарувчан бўлиб, унинг ўзгариш тезлиги (такрорлиги)  $4 \cdot 10^{-14} \text{ сек}^{-1}$  га тенг (кўзга кўринадиган нур учун). Иссиқлик таъсирида молекулаларнинг айланма чайқалиш такрорлиги  $10^{-11} - 10^{-12} \text{ сек}^{-1}$  га тенг. Шундай қилиб, молекуланинг туғма диполи нур майдонида қутбланишга улгура олмайди, янги яъни қутбланган молекула ўзгарувчан майдонда ориентацион қутбланишга учрамайди, унинг диполи ўзгармасдан қолади. Шу сабабдан, ўзгарувчан майдонда қутбланмаган ва қутбланган молекула бир хилда қутбланади ва  $P$  нинг қиймати иккала молекула учун ҳам бир хил бўлади. Бундай ҳолда тенглама (V, 14) ўз кучини сақлаб қолади.

Худди шунингдек, оғир ядро ҳам тез ўзгарувчан майдонда қутбланишга улгура олмайди. Натижада атом қутбланиш содир бўлмай, балки камаяди. Шундай қилиб, рефракция фақат электрон қутбланишга тенг бўлиб қолади:

$$R = P_э \quad (\text{V}, 15)$$

Молекуляр рефракция (ёки солиштирма рефракция) молекуладаги ҳамма электронларнинг қутблашишини кўрсатади. (V, 15) тенгламага мувофиқ, молекуляр рефракциянинг қиймати температурага ва босимга боғлиқ эмас. Шу билан бирга, унинг қиймати модданинг агрегат ҳолатига ҳам боғлиқ бўлмайди. Шундай қилиб, рефракция моддани характерловчи энг аҳамиятли физик константаларнинг биридир.

Рефракция аддитив хоссадир, молекуланинг рефракцияси шу молекулани ташкил қилган атомлар ва тузилиш таркибий қисмлари (боғ, ҳалқалар) рефракциясининг йиғиндисига тенг бўлади.

Рефракциянинг аддитивлигига индукцион эффект кам таъсир қилади, лекин ёндош боғлар эффекти таъсир қилади. Бу вақтда кузатилган рефракция аддитивлик қойдасига биноан ҳисоблаб чиқилган рефракциядан ортиқ бўлади. Бу ҳодиса *рефракция экзальтацияси* дейилади.

Рефракциянинг аддитивлиги моддаларнинг тузилишини аниқлашга имкон беради; моддаларнинг тузилишини рефракциянинг аддитивлигидан фойдаланиб аниқлаш бу соҳадаги физик методларнинг биридир.

### 37- §. Ионларнинг қутбланиши

Молекуладаги ионлар бир-бирига таъсир қилади. Яқинликда турган қарама-қарши электр билан зарядланган ионлар ўзаро қутбланади. Ионларда қутбланувчанлик ва қутбловчилик хоссаси бор.

Қутбланувчанлик электрон қавати тузилишининг хилига, ион зарядига ва ион радиусига боғлиқ. Асосан ташқи қаватдаги электронлар қутбланади. Баравар зарядли ва тахминан бир хил радиусли ионларда инерт газларни электрон қатлам тузилишига ўхшаш тузилишга эга бўлган ионлар кам ва ташқи қаватида 18 электрони бўлган ионлар кўп қутбланади. Даврий жадвалда битта группага жойлашган ва демак бир хил зарядга ва электрон қават тузилишига эга бўлган ионларда даврий жадвал бўйлаб юқоридан пастга борган сари қутбланувчанлик ошади. Агар элемент бир неча хил ион ҳосил қилса, ион заряди ортиши билан қутбланувчанлик камаяди. Бунга сабаб заряд ортиши билан радиуснинг камайиши ва натижада ядро билан электронларнинг тортишуви кучайганлигидир.

Қутбловчилик қобилият ҳам электрон қаватининг тузилиш хилига, ион заряди ва радиусига боғлиқ. Бунда юқорида баён этилганларнинг тескараси бўлади.

Маълумки, анионларнинг ўлчами катта. Шунинг учун улар катионларга нисбатан кам қутбловчилик қобилиятига эга, шунга кўра анионларда қутбланиш бир томонлама, фақат қутбланувчанлик қобилияти бор дейиш мумкин. Агар катион осон деформацияланувчи бўлса, бу ҳолда катионда вужудга келган диполь анионга таъсир қилиб, унинг қутбловчилик қобилиятини оширади. Бунга қўшимча қутбланиш эффекти дейилади.

Қўшимча қутбланиш ва умуман қутбланишлар йиғиндиси таъсирида электрон атмосфералари бир-бирини тортади, демак, бир-бирига тортилади, натижада диполь узунлиги камаяди, ҳатто ядро ўртасидаги оралиқдан калта бўлади. Бу ҳол водород бор молекулаларда яққол кўринади. Водород галоидларда, водород ионнинг радиуси кичик бўлганлигидан эътиборга олмаслик мумкин. Бунда водород билан галоген ўртасидаги оралиқ галогеннинг радиусига тенг бўлиши керак. Ваҳоланки бундан кам бўлади. Масалан,  $r_{\text{Cl}} = 1,81\text{Å}$ ,  $d_{\text{H}-\text{Cl}} = 1,28\text{Å}$ .

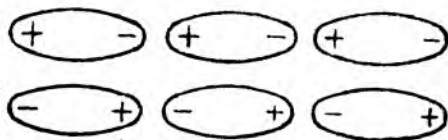
Бу водород ион (протон) анионнинг электрон қавати ичига чуқурлашиб кириб кетган, демакдир. Шундай қилиб қутбланиш атомаро масофани қисқартиради, натижада диполь моменти камаяди, ионли боғни қутбли (ковалент) боғга айлантиради. Ион боғланишли молекулаларда бир қисм ковалент боғ мавжудлиги молекуланинг мустаҳкамлигини оширади. Шунга кўра Борн тенгламаси (V, 7) қуйидаги кўринишга киради:

$$E_{\text{AB}} = \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + E_{\text{B}} - J_{\text{A}} + E_{\text{K}} \quad (\text{V}, 16)$$

$E_{\text{K}}$  — қутбланиш мавжудлигида ионлар ўртасидаги тортишувни эътиборга олган миқдор.

### 38- §. Молекулалараро куч

Маълумки, химиявий жиҳатдан валентликлари тўйинган ва электронейтрал молекулалар бир-бирига яқин келганда ўзаро тортишади. Демак, молекулаларни бир-бирига тортиб турадиган молекулалараро куч мавжуддир. Бу куч таъсирида газлар суюқликка айланади, молекулалар бир-бирига тортилиб, мустақкам кристалл ҳосил қилади, бир молекула иккинчи молекула юзасига тортилиб адсорбиланади ва ҳоказо. Молекулалараро куч Ван-дер-Ваальс тенгламасида эътиборга олинган ва у  $\frac{a}{V^2}$  га тенг. Шу сабабдан, молекулалараро куч Ван-дер-Ваальс кучи деб аталади. Узоқ вақтларгача Ван-дер-Ваальс кучининг табиати номаълум бўлиб келди, фақат сўнгги вақтлардагина бу кучнинг табиати ойдинлаштирилди — бу куч ҳам атомлараро куч сингари, электр табиатига эга эканлиги аниқланди. Молекулалараро куч, асосан, уч хил кучдан (эфектдан) — ориентацион, индукцион ва дисперсион кучлардан иборат. Энди бу кучларга қисқагина тўхталиб ўтамиз.



38- расм. Диполларнинг жойланиши.

Ориентацион куч. Бу куч қутбланган молекулалар орасида вужудга келади. Қутбланган молекулалар бир-бирига нисбатан маълум тартиб билан жойлашади. Уларнинг қарама-қарши ишорали қутблари бир-бирига яқинлашган вазиятда ўрнашади (38- расм). Натижада қарама-қарши ишорали қутблар электростатик куч (кулон кучи) билан бир-бирига тортилади. Диполлар орасидаги бундай куч *ориентацион эффе́кт (куч)* деб аталади. Кизоми Ван-дер-Ваальс кучи ориентацион эффе́ктдан иборат деб фараз қилган эди. Шу сабабдан, бу куч Кизоми кучи деб ҳам аталади.

Ориентацион кучнинг энергияси

$$U_0 = - \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{\kappa T r^6} \quad (V,17)$$

бу ерда  $\mu_1, \mu_2$  — бир-бирига тортишаётган молекулаларнинг доимий туғма диполь моменти;  $\kappa$  — Больцман константаси;  $r$  — молекулалар орасидаги масофа,  $T$  — абсолют температура. Иссиқлик таъсиридаги ҳаракат қутбланган молекулаларнинг тартибли жойланишига тўсқинлик қилганлигидан, ориентацион куч температурага тескари пропорционал бўлади. Тенглама олдидаги минус (—) ишораси энергиянинг тортишув эканини кўрсатади (итариш энергияси плюс (+) ишораси билан ифодланади).

Индукцион куч Бу кучни Дебай кашф этган. Бир-бирига яқин келган молекулаларнинг бири қутбланган ва иккинчиси қутбланмаган (туғма диполи бўлмаган) молекула деб

фараз қилайлик. Бу вақтда туғма диполи бўлмаган молекула туғма диполли молекула таъсирида қутбланади. Натижада иккинчи молекулада индукцион диполь вужудга келади ва туғма диполь билан индукцион диполь тортишади. Шундай қилиб, бу молекулалар бир-бирини тортишади. Бу тортишиш кучи *индукцион куч* дейилади. Унинг энергияси қутбли молекуланинг туғма диполи ( $\mu$ ) га ва туғма диполи бўлмаган молекуланинг қутбланувчанлиги ( $a$ ) га пропорционал бўлади:

$$U_u = \frac{2a\mu^2}{r^6} \quad (V, 18)$$

Дисперсион куч. Туғма диполи бўлмаган молекулалар ҳам бир-бирини тортишади, акс ҳолда, улар суюқликка айланмаслиги керак эди. Бундай молекулалар орасида ориентацион ва индукцион тортишиш кучларининг бўлиши мумкин эмас (масалан, инерт газлар). Улар дисперсион куч билан тортилиб туради.

Дисперсион кучнинг табиатини схематик равишда тушунтирамиз. Масалан, водород атомини олсак, унинг ягона электрони ядронинг гоҳо бир томонида, гоҳо иккинчи томонида бўлиши мумкин. Шунинг учун водород атомининг дақиқа диполь моменти нолга тенг бўлмайди. Агар аргон атомини олсак, ядро атрофида 18 та электрон айланиб юради. Бирор пайтда бу электронларнинг ярмиси ядронинг бир томонида, ярмиси эса иккинчи томонида айланиб юриши эҳтимолдан узоқ, шунинг учун аргоннинг диполь моменти нолга тенг бўлиши мумкин эмас. Шундай қилиб, аргон диполь моментининг қиймати ва йўналиши ҳар онда турлича бўлади. Лекин электронларнинг бир вақтда ядронинг икки томонида гуруҳланиш эҳтимоллиги ўзаро тенгдир. Шу мазмунда аргоннинг диполь моменти нолга тенг дейилади. Тажрибада ана шу ўртача диполь ўлчанади.

Атом-молекулаларда маълум вақтда вужудга келадиган диполь моменти *флуктацион диполь моменти* дейилади. Юқорида келтирилган мисолимизда аргоннинг маълум вақтда ҳосил бўладиган, яъни флуктацион диполи атом атрофида электрмайдони вужудга келтиради. Бу майдон қўшни атомга таъсир қилиб, унинг зарядини силжитади ва натижада, аргон билан бу атом орасида тортишув содир бўлади.

Бу ҳодисанинг сабабини қуйидагича тушунтириш тўғрироқ бўлади. Таъсир қилувчи атом-молекулани гармоник осциллятор деб қараш мумкин. Бу ҳолда атом-молекуладаги электронларни мувозанат ҳолати чегарасида гармоник тебранаётган заррачалар деб қараш мумкин. Электронлар бундай тебраниб турганлигидан, атомнинг ҳар дақиқада (ўртача диполь моменти нолга тенг бўлса ҳам) диполь моменти нолга тенг бўлмайди. Шунинг учун осцилляторлар (атом-молекулалар) бир-бирига тортилади. Бундай тортишиш кучи *дисперсион куч* дейилади.

Бу кучни квант механикаси тасавури ёрдамида дастлаб Лондон жашф этган ва қуйидаги тенглама билан ҳисоблаб чиқарган эди:

$$U_{\partial} = -\frac{3}{2} - \frac{J_1 J_2}{J_1 + J_2} - \frac{a_1 a_2}{r^6} \quad (V, 19)$$

Бу ерда  $J_1, J_2$  — биринчи ва иккинчи атомнинг ионланиш потенциаллари билан боғланган миқдор.  $J = 2E_0 = h\nu_0$ , бунда  $E_0$  — ноль энергия ( $T = 0$  даги энергия),  $\nu_0$  — ноль энергияга тўғри келган тебраниш такрорлиги,  $a_1, a_2$  — уларнинг қутбланувчанлиги.

Бир хил атом учун:

$$U_{\partial} = -\frac{3}{4} \frac{J_a^2}{r^6}. \quad (V, 20)$$

Шундай қилиб, туғма диполи бор молекула билан туғма диполи бўлмаган молекула орасидаги тортишув кучи ориентацияцион, индукцион ва дисперсион кучлар йиғиндисидан иборатдир:

$$U = U_0 + U_u + U_{\partial} = -\left| \frac{2\mu^4}{3kT} + 2a\mu^2 + \frac{3}{4} Ja^2 \right| \frac{1}{r^6} \quad (V, 21)$$

Демак, молекулалараро куч, молекулалар орасидаги масофанинг олтинчи даражаси билан камаяди. Молекулалараро куч химиявий кучга нисбатан анчагина кучсиз бўлиб, одатда, бир неча ккал/моль бўлади. 17- жадвалда баъзи молекулалар учун юқоридаги учала кучнинг қиймати берилган.

17- жадвал

#### Ван-дер-Ваальс кучи

Газ	$\mu \cdot 10^{18}$ 10	$a \cdot 10^{18}$ 10	$U_0 r^6$ эрг. см <sup>6</sup>	$U_u \cdot r^6$ эрг. см <sup>6</sup>	$U_{\partial} \cdot r^6$ эрг. см <sup>6</sup>
СО	0,12	1,99	0,0034	0,057	67,5
Н <sub>2</sub>	0,38	5,40	0,35	1,58	38,2
НВг	0,78	3,58	6,2	4,05	176
НСl	1,03	2,63	18,6	5,4	105
НН <sub>3</sub>	1,50	2,21	84	10	93
Н <sub>2</sub> О	1,84	1,48	190	10	47

Жадвалда кўрсатилганидек, индукцион куч доимо кичик бўлади. У, одатда, Ван-дер-Ваальс кучининг 5 процентини ташкил қилади. Туғма диполь моменти кичик бўлган молекулалар (СО, Н<sub>2</sub>) да ориентацияцион куч жуда кичик, кучли қутбланган молекулалардагина бир оз катта қийматга эга бўлади. Ҳамма ҳолларда ҳам Ван-дер-Ваальс кучининг кўпчилик қисмини дисперсион куч ташкил қилади.

Таъсир қилувчи молекулалар жуда яқин масофага келганда, улар орасида итариш кучи вужудга келади. Умуман, юқоридаги уч хил асосий кучдан бошқа кучлар ҳам бор. Лекин уларнинг қиймати жуда кичик, биз уларга тўхталиб ўтирмаймиз.

Охирида шуни қайд қилиб ўтмоқчимизки, водород боғланиш молекулалараро кучларнинг биридир. Бинобарин, молекулалар бир-бирига водород боғ воситасида тортилиши мумкин.

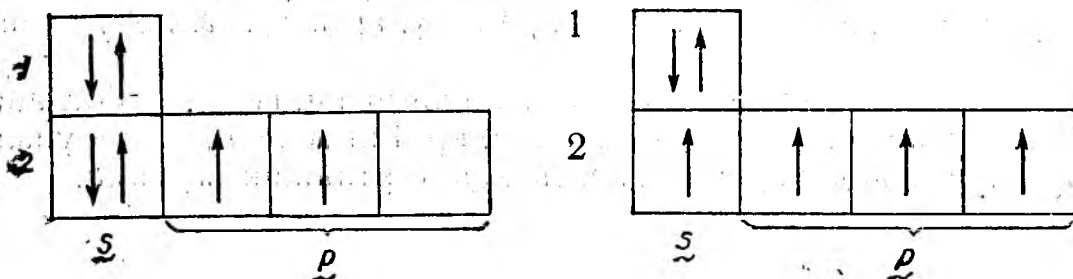
### 39- §. Валентлик

Валентлик тушунчасини химияга 1853 йилда Э. Франкленд киритган. Валентлик маълум элемент атомининг бошқа элемент атоми билан бирлашиш ёки алмашилиш қобилиятидир. Валентлик моҳияти ва кўрилган қонуниятни тушунтиришга атом тузилиши ўрганилгандан сўнг, квант механикаси асосидагина муваффақ бўлинди. Коссел (1916 йил) назариясига мувофиқ, элементлар (ёки элементлар группаси) химиявий бирикканда биттаси электронини беради ва иккинчиси бу электронни қабул қилади. Шунга кўра, валентлик ташқи электрон қаватдаги электронлар сонини инерт газлардаги сингари 8 (ёки 2) электронга етказиш учун берилиши ёки қабул қилиниши керак бўлган электронлар сонига тенг. Лекин Коссел назарияси ковалент боғ ҳосил бўлганда тўғри келмайди. Льюис бўйича, валентлик элемент атомлари электрон жуфти ковалент боғ ҳосил қилиш учун берган электронлар сонига тенг. Коссел ва Льюис назариялари расман бўлиб бир ёқламадир.

Валентликнинг моҳияти 1926 йилда Квант механикаси назарияси асосида Гейтлер ва Лондон томонидан ойдинлаштирилди. Бу назарияга мувофиқ, *элементнинг валентлиги унинг атомидаги жуфтланмаган (якка) электронлар сонига тенг*. Масалан, ишқорий металллар атомининг ташқи қаватида битта  $s$  — электрон бор. Шунга кўра, улар бир валентлидир. Кислород атомининг ташқи қаватида 6 электрон бўлиб, булардан иккита  $s$  — электрон ва иккита  $p$  — электрон жуфтлашган, иккита  $p$  — электрон жуфтлашмаган. Шунга кўра, у икки валентлидир.

Баъзан атомларда яккаланган электронлар реакция жараёнида ҳосил бўлади. Масалан, углерод атомида  $s^2 2s^2 2p^2$  электронлар бор. Хунда қондасига мувофиқ иккита яккаланган  $p$  — электронлар бор. Реакция пайтида қўзғалиб тўпланган  $2s^2$  электрон яккалашиб  $2s 2p$  — электронга айланади. Бу эса 96 ккал энергия талаб қилади. Лекин бу энергия яккаланган электронлар таъсири натижасида (боғ ҳосил қилганда) ажралган энергия билан кўпроқ қопланади. Шундай қилиб, углерод атомида битта  $s$  ва учта  $p$  жуфтлашмаган электронлар бор,

демак, углерод 4 валентли бўлади. Қуйида электронларнинг яққаланиши схема тарзида кўрсатилган.



Баъзан, атомларнинг ҳаяжонлашиб бошқа валент ҳолатга ўтиши, битта электронни бошқа атомга бериши ёки бошқа атомнинг битта электронини бирлаштириши билан бориши мумкин. Масалан, азот атомининг ташқи қаватида  $2s^2 2p^3$  — электронлар бор.  $s$  — электронлар жуфтлашган,  $p$  — электронлар жуфтлашмаган. Битта  $s$  — электронни бошқа атомга бериб мусбат зарядланади ва ташқи қаватда тўртта (битта  $s$  ва учта  $p$  — электрон) яққа электронга эга бўлади. Шундай қилиб, азот мусбат тўрт валентли бўлади ( $\text{NH}_4^+$ ). Шу йўл билан углерод мусбат уч ва манфий 3, кислород мусбат 3 ва манфий 4, азот мусбат 4 ва манфий 2 валентли бўлиши мумкин ва ҳоказо.

Гейтлер ва Лондоннинг химиявий боғ ҳосил бўлиш механизми тўғрисидаги тасавури мураккаб молекулалардаги боғларнинг ҳосил бўлиш механизмини тушунтиришда асос бўлди. Бу тасавурлар Слейтер ва Полингни электрон жуфти методи ёки валентликнинг спин назариясида тараққийлаштирилди.

Электрон жуфти методининг асосий ҳолатлари қуйидагилардан иборат:

1. Яққа боғлар икки атомга қарашли қарама-қарши спинли электрон жуфтдан ҳосил бўлади. Бунда уларнинг электрон булути бир-бирини қоплайди ва бу жойда булут зичлиги ортади. Натижада системанинг потенциал энергияси камаяди, яъни боғ ҳосил бўлади.

2. Боғ тўлқин функциянинг кўп қопланиши томон йўналган бўлади.

3. Атомдаги орбиталар ичидаги фақат бир-бирини кўп қоплайдиган орбиталаргина химиявий боғ ҳосил қилади.

#### 40- §. Молекуляр орбиталлар методи

Электрон жуфти методи, кўпчилик молекулалардаги боғларнинг хусусиятини яхшилаб тушунтириб берди. Лекин баъзи молекулалардаги боғларни тушунтириб бера олмади. Масалан,  $\text{H}_2^+$  молекуласида битта электрон бўлганлигидан боғ ҳам бир электрон воситасида вужудга келади. Баъзи молекулада жуфтланмаган электрон бўлади. Бундай атом ёки атом группасига

*радикал* дейлади.  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_2$  молекулаларда шундай жуфтланмаган электрон мавжудлиги тасдиқланган. Кислород атомининг ташқи қаватида  $2p$  жуфтланмаган электрон бор, боғ ҳосил бўлганда бу электронлар жуфтланади. Кислород молекуласига жуфтланмаган электрон қаердан келиб қолди? Бундай саволларга электрон жуфти методи жавоб бера олмади.

Электрон жуфти методини мукамаллаштириш устида олиб борилган ишлар, валентлик (химиявий боғ) соҳасида янги методни очишга олиб келди. Бу метод *молекуляр орбиталлар* (қисқача  $\text{MO}$ ) методи бўлиб, химиявий боғларни квант-механика асосида тушунтиришда ҳозирги мавжуд методларнинг энг зиёди ҳисобланади. Биз бу метод тўғрисида қисқача тасаввур бериш билан чегараланамиз.

Молекулада атомдаги сингари орбиталлар (энергиявий даража) бўлиб, молекула ҳосил бўлганда электронлар маълум молекула орбитасида жойлашади. Атомларда орбиталлар  $4$ - квант сони билан атом орбиталари характерланганидек, молекуляр орбита ҳам тўрт квант сонлари молекуляр орбиталлар билан характерланади. Атомда электрон энергияси  $n, l$  — қийматига боғлиқ бўлиб,  $m$  — нинг қийматига боғлиқ бўлмаган эди. Молекуляр орбитанинг фазода жойлашишини  $\lambda$  — квант сони характерлайди. Бу сон ўз функционал маъноси билан  $m$  — га ўхшашдир.  $\lambda$  ҳам  $m$  га ўхшаб  $0, \pm 1, \pm 2 \dots$  қийматларга эга бўлади.  $m$  — нинг қиймати  $s, p, f, d$  ҳарфлари билан ифодалангани сингари,  $\lambda$  — нинг қиймати ҳам  $m$  қиймати сингари  $\sigma, \pi, \delta \dots$  ҳарфлари билан ифодалананади.

Молекулада икки атом ядросини боғлаган йўналиш бошқа йўналишлардан фарқ қилади. Шунга кўра, электрон энергияси молекулада  $\lambda$  — қийматларга боғлиқ бўлади.

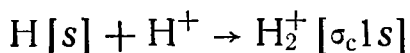
Паули принципига мувофиқ,  $\sigma$  — орбитада тўртта квант сони бир хил бўлган иккита электрон бўлиши мумкин эмас.  $\pi$  — ва  $\delta$  — орбиталарда тўрттадан электрон бўлиши мумкин. Бу орбиталарда  $\lambda$  икки хил қийматга — мусбат ва манфий қийматга эга бўлади ва буларнинг ҳар қайсисида спиннинг икки қиймати тўғри келади.

Молекуляр орбиталар икки хил бўлади: *антибоғловчи* ёки *бўшатувчи орбиталар* ва *боғловчи орбиталар*. Бўшатувчи орбиталарда электрон булутлари икки ядро ўртасида зичланмайди (параллел электронлари сингари) ва шунга кўра улар бир-бирини итаради. Боғловчи орбиталарда электрон булутлари аксинча электрон булутларни зичлиги икки ядро ўртасида қуюқлашган бўлади (антипараллел электрондек) ва ядролар бир-бирига тортилади. Тахминан, битта бўшатувчи орбита битта боғловчи орбитанинг таъсирини йўқ қилади (ҳатто унинг таъсири бир оз кучлироқ бўлади).

Боғловчи орбиталарда электрон атомдагига қараганда ядрога яқинроқ жойлашган бўлади, бўшатувчи орбитада эса аксинчадир.

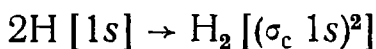


Бу тасаввурни мисолларда кўрайлик.  $H_2^+$  молекуласининг ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

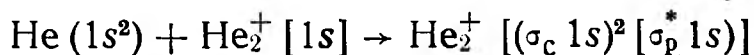


Бу битта  $1s$  атом орбитадан битта  $1\sigma$  молекуляр боғла- ниш орбита ҳосил бўлади.

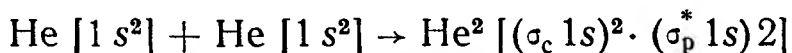
Худди шундай  $H_2$  молекуласининг ҳосил бўлиши:



Икки  $1s$  атом орбитаси боғловчи икки  $1\sigma$  молекуляр орбита ҳосил қилади. Иккита боғловчи электрон битта химиявий боғ- га тўғри келади.  $He_2^+$  ва  $He_2$  молекулаларининг тузилишини кўрайлик.  $He_2^+$  молекуласида учта  $s$  электронни молекуляр орбитада жойлаштириш керак. Иккита электрон боғловчи  $\sigma_c 1s$  орбита, биттаси эса бўшатувчи  $\sigma_p^* 1s$  орбитага жойлашади (бўшатувчи орбита\* аломати билан юргизилади):

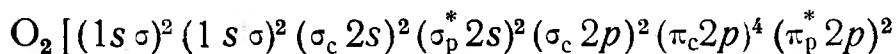


Шундай қилиб,  $He_2^+$  молекуласида иккита боғловчи электрон ва битта бўшатувчи электрон бор. Демак, бу молекула  $H_2$  дек бўлмаса ҳам бир қадар мустаҳкам бўлиши керак. Ҳақиқатан ҳам  $He_2^+$  молекуласи мавжуд.  $He_2^+$  боғ энергияси  $70 \text{ ккал/моль}$ ,  $H_2$  боғ энергияси  $104 \text{ ккал/моль}$  га тенг. Энди  $He_2$  молекула- сини кўрайлик:



Юқорида айтганимиздек, битта бўшатувчи электрон битта боғ- ловчи электроннинг таъсирини йўқотганлигидан,  $He_2$  молеку- ласи мустаҳкам эмас, шунга кўра  $He_2$  молекуласи мавжуд эмас.

Кислород атомининг ташқи қаватида 6 та электрон бор, де- мак,  $O_2$  — молекуласида 12 электрон молекуляр орбитага қуйи- дагича жойлашади:



$(\pi_p^* 2p)$  бўшатувчи орбитада тўртта электрон бўлиши мумкин, лекин  $O_2$  молекуласида иккита электрон жойлашган. Булардан биттаси  $+$ , иккинчиси  $\lambda$  қийматли. Хунда қондасига мувофиқ булар якка параллел электронлардир. Шундай қилиб, молеку- ляр орбита методи  $O_2$  молекуласида қандай қилиб иккита жуфтлашмаган электрон мавжуд бўлишини тушунтириб бера- ди. 12 электрондан тўрттаси бўшатувчи ва 8 таси боғловчи орбиталарда, шундай қилиб, ортиқча боғловчи электронлар сони 4 га тенг. Кислород икки валентли, икки боғ ҳосил қи- лади.

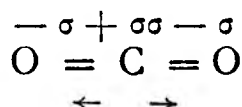
## Молекулаларнинг тузилишини аниқлаш

Молекулаларнинг тузилиши икки усул — химиявий ва физикавий усуллар билан аниқланади. Химиявий усул билан аниқлаш аналитик ва органик химия курсларида баён этилади. Бу усулнинг камчилиги шуки, у узоқ вақт, кўп иш бажариш ва текшириладиётган моддадан кўп миқдорда олишни талаб этади.

Сўнгги вақтларда молекулаларнинг тузилиши кўп ҳолларда физикавий усулда аниқланади. Бу усул аниқ, кам вақт ва кам модда талаб қилади. Физикавий усул бир неча хил бўлиб, улар, асосан, икки группага бўлинади: 1) молекулаларнинг тузилишини, уларнинг аддитив хоссаларини (моляр ҳажм, паракхор, молекуляр рефракция асосида) аниқлаш усуллари ва 2) молекулаларнинг тузилишини уларнинг оптик, электр, магнит ва бошқа физикавий хоссалари асосида аниқлаш.

**Диполь моменти.** 97- бетда диполь моментни ўлчаш усули келтирилган эди. Диполь моментни ўлчаш орқали молекуланинг ўлчами, валент бурчаклари, заряднинг молекула бўйлаб тақсимланиши, химиявий боғнинг турлари тўғрисида мулоҳаза олиб бориш мумкин.

Масалан, диметил эфир  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  молекуласида  $\text{CH}_3$  ва  $\text{O}$  группаси бир чизиқда  $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$  ёки маълум бурчак билан жойлашиши мумкин. Тажрибада топилган диполь момент  $\mu = 1,3 \cdot 10^{-27}$  к·м га тенг. Агар улар бир чизиқ бўйлаб жойлашганда эди  $\mu = 0$  бўлар эди. Демак, улар бурчак ( $111^\circ$ ) ташкил қилиб жойлашган.  $\text{CO}_2$  молекуласи  $\mu = 0$  га тенг. Демак, улар бир чизиқ бўйлаб  $\text{C} = \text{O} = \text{O}$  жойлашган.  $\text{C} - \text{O}$  боғ қутбли боғ бўлганлигидан электрон заряднинг бир томонга силжиганини кўрсатади.



қутбланиш (диполь) йўналишини,  $+\sigma$ ,  $-\sigma$  ортиқча зарядни кўрсатади.  $\text{C} = \text{O}$  да  $\sigma = 0,4$ , яъни электрон заряднинг 40% ини ташкил қилади.

## 41- §. Молекулаларнинг спектри

Атом тузилишини ўтганимизда атом спектрининг ҳосил бўлиши ва атом спектри маълум қонуният билан жойлашган айрим чизиқлардан иборат эканлигини кўрган эдик. Молекулада, атомдаги сингари электронларни бир энергиявий даражадан бошқа энергиявий даражага ўтиши билан бир қаторда энергиянинг турлича ўзгаришига олиб келадиган бир қанча процесслар мавжудлигидан унинг спектри ҳам анча мураккаб бўлади.

Молекуланинг ўзи ва айрим атом (атом группалари) айланма ва тебранма ҳаракатда бўлиши мумкин. Шунга кўра, тебранма ва айланма спектр ҳосил бўлади. Ҳар қайси атом группасининг ўзига хос характерли тебранма ва айланма спектри бор. Энергиянинг ўзгариши билан борадиган бундай процесслар кўп бўлганлигидан, молекула спектри чизиқлардан эмас, йўллардан иборат бўлади, яъни *йўлли спектр* олинади.

*Айланма спектр.* Юқорида қайд қилинган бу хил айланма спектр узоқ инфрақизил ва микротўлқин областларни ўз ичига олади. Бу чизиқда нурлатиш манбаи бўлиб қиздирилган сим ва магнитронлар (ёки клистронлар) хизмат қилиши мумкин. Айланма ҳаракат энергияни ядро ёки нур майдонида диполланувчи фақат диполь моментни молекулаларгина ютиши мумкин. Айланма спектр ёрдамида ядро ўртасидаги масофани (валент узунлигини) катта аниқлик билан топиш мумкин.

Квант-механикавий ҳисоблар икки атомли молекуланинг оғирлик марказидан ўтган ўз атрофидаги айланма ҳаракат энергияси учун қуйидаги ифодани беради.

$$E_{\text{ай}} = \frac{h^2}{8I^2} J(J+1) \quad (\text{V}, 22)$$

$J$  — айланма квант сони бўлиб, 0, 1, 2, 3... қийматли бўлиши мумкин.  $B$  — айланиш энергиясининг momenti. Агар  $m_1, m_2$  — иккала атомнинг массаси, улар ўртасидаги масофа эса

$$B = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r \quad (\text{V}, 23)$$

$J$  битта бирликка ўзгарганда, ( $J' = J + 1$ ) икки энергиявий даражадаги энергиянинг фарқи  $\Delta E_{\text{ай}}$ :

$$\Delta E_{\text{ай}} = \frac{h^2}{8\pi^2 B} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{h^2}{4\pi B} (J+1)$$

Иккинчи томондан  $E_{\text{ай}} = n\partial$  бўлгани учун

$$\partial = \frac{h}{4\pi^2 B} (J+1)$$

Айланма спектрдаги қўшни ютилиш полосаларнинг такрорланиш фарқи:

$$\Delta\partial = \frac{h}{4\pi^2 B} (J+1 - J)$$

ёки

$$\Delta\partial = \frac{h}{4\pi^2 B} \quad (\text{V}, 24)$$

(V, 23 ва V, 24) тенгламаларни биргаликда ечиб аниқлаш мумкин.

*Тебранма спектр.* Тебранма ҳаракатдаги энергиянинг ўзгариши айланма ҳаракатдагига қараганда 10 марта катта бўлади.

Бу энергиявий ўзгаришлар яқинги инфрақизил областга тўғри келади. Тебранма ҳаракат билан бир қаторда айланма ҳаракат ҳам содир бўлади. Шунга кўра, соф тебранма ҳаракат спектри олиб бўлмайди. Тебранма-айланма спектри олинади. Тебранма спектр ёрдамида молекуланинг диссоциланиш энергиясини аниқлаш мумкин.

Молекулада тебранма ҳаракат хиллари кўп бўлади. Бу ҳаракатлар ичида энг оддийси икки атомнинг уларни бирлаштирувчи чизиқ бўйлаб мустақил равишда тебранишидир. Бу тебранишнинг кучайиши молекуланинг диссоциланишига олиб келади.

Агар молекулага берилаётган нурланиш энергияси аста-секин оширила борилса, ниҳоят молекула диссоциланиши мумкин. Агар шундан кейин ҳам нурланиш энергияси оширила борилса ҳосил бўлган атомларнинг илгариланиш ҳаракати тезлашади, бу ҳаракат квантланмайди, демак, шундан сўнг узлукли спектр бошланади. Демак, маълум тўлқин узунликда узлуксиз спектр тамом бўлиб, тўлқин узунлиги янада оширилганда узлукли спектр бошланади, бу чегара диссоциланиш энергиясини беради.

#### 42- §. Инфрақизил спектр (ИКС)

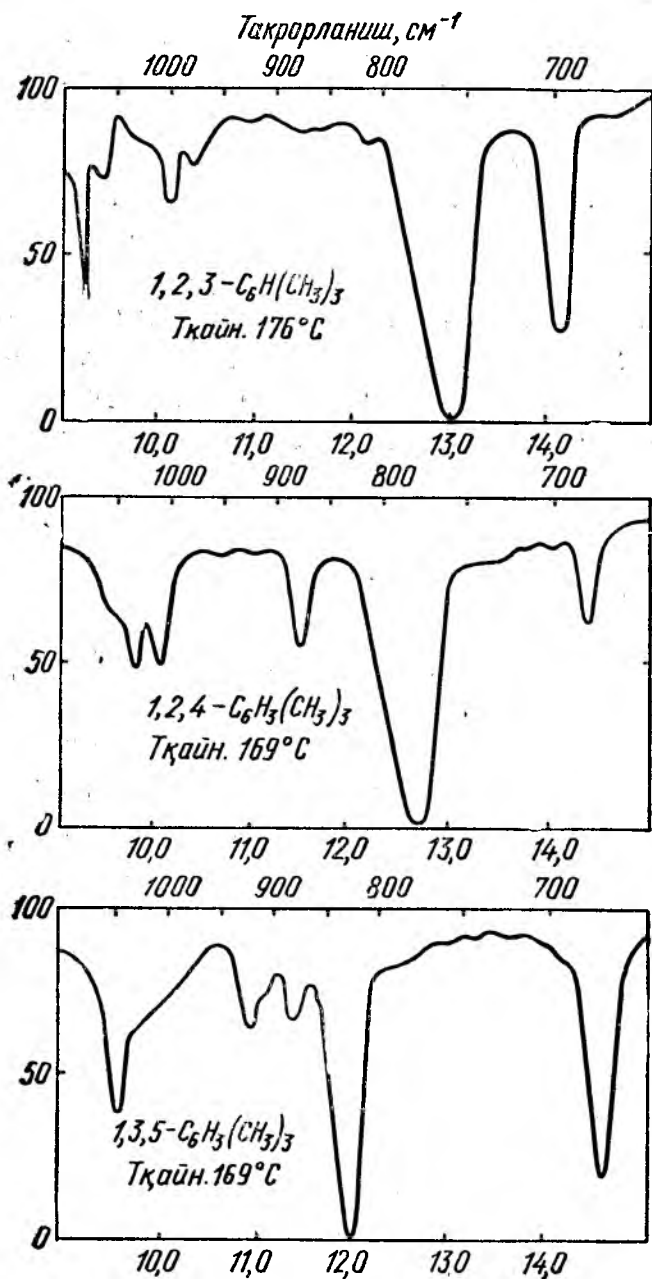
Ҳозир бизда инфрақизил спектр олиш учун ИКС — 14 ва ИКС — 20 маркали спектрографлар қўлланилмоқда. Бу спектрографлар ёрдамида тебранма-айланма спектр олинади. Қутбланган ва ёки тебранма ҳаракат натижасида диполга эга бўлиши мумкин бўлган моддаларнинггина ИКС — спектри олиш мумкин. ИКС — спектрини модданинг учала агрегат ҳолида ҳам олиш мумкин. Ютилган энергия  $J$  — ни тўлқин узунлигига  $\lambda$  (ёки такрорликка  $\nu$ ) боғланиши текширилади. Шундай қилиб,  $\nu_{ай}$  — айланма,  $\nu_{теб}$  — тебранма спектри олинади.

ИКС — спектри текшириш шуни кўрсатдики, ҳар қайси атом группаси қайси молекулада бўлмасин бир хил ютилиш такрорлигига эга. Бу миқдор *характеристик такрорлик* дейилади. Масалан, ҳамма алифатик кетонлар учун характеристик такрорлик,  $1710 \text{ см}^{-1}$  га тенг бўлган О — Н боғиники  $3683 \text{ см}^{-1}$  га тенг ва ҳоказо. Справочникларда ҳар қайси боғ ва функционал группанинг характеристик такрорлиги берилган бўлади.

ИКС — спектрларнинг характеристик такрорлигини таққослаш, моддаларни бир-биридан фарқ қилиш, аниқлаш, уларнинг тозалигини аниқлаш ва миқдорий анализ қилишга имкон беради. Баъзан моддаларни уларнинг химиявий хоссалари ёки қайнаш (музлаш) температураси сингари хоссаларига қараб бир-биридан фарқлаш мумкин бўлмайди. ИКС — спектр билан буни жуда осон ва тезликда билиш мумкин. Масалан, 39- расм-

да мисол тариқасида триметил бензолнинг изомерлари ИКС — келтирилган.

ИКС — ёрдамида водород боғ мавжудлигини, молекулалар-аро ва ички молекуляр таъсир натижасида юз берадиган ўзгаришларни, масалан валент бурчакларнинг ўзгаришини, бир боғнинг йўқолиб бошқа боғ ҳосил бўлишини, системада кучланиш мавжудлигини ва шунга ўхшаш ўзгаришларни аниқлаш



39- расм.

мумкин. Бу метод полимер моддаларнинг физикавий, химиявий хоссаларини ҳамда уларнинг таркибини ўрганишда кенг қўлланилади.

**Нурнинг комбинацион ёйилиши (НКЁ)** моддалар ҳамма агрегат ҳолатларида; нурни ютиш ва чиқариш билан бир қаторда уни ёйиши ҳам мумкин. Бу ҳодиса деярли бир вақтда ҳинд олими Роман, совет олимлари Мандельштам ва Ландеберг томонидан аниқланган. Бу ҳодиса Роман эффекти ҳам дейилади. Спектрда моддага йўнатилган нурнинг такрорлиги  $\nu$  — хос бўлган чизиқдан бошқа, бу чизиқни икки томонидан, яъни  $\nu - \nu_k$ ,  $\nu + \nu_k$  такрорликларни акс эттирадиган қатор қўш чизиқлар пайдо бўлади. Бу чизиқларнинг вужудга келишига сабаб фотон  $h\nu$  молекула билан ноэластик тўқнашиш натижасида икки хил ҳодиса содир бўлишидир: 1) бир қисм молекула нормал энергиявий даражадан юқорироқ энергиявий даражага ўтади, берилган нурнинг бир қисм

энергияси бунга сарф бўлиши натижасида  $\nu - \nu_k$  такрорликларга хос чизиқлар ҳосил бўлади ёки 2) фотон ўз энергиясини ҳаяжонланган молекулаларга бериши мумкин. Бу молекула нормал ҳолга ўтганда энергияни фотонга беради ва  $\nu + \nu_k$  га хос чизиқлар пайдо бўлади.

НКЁ — спектрида ҳам айланма-тебранма ҳаракатларнинг ўтиши намоён бўлади. Демак, ИКС — берган маълумотларни

бу метод ҳам беради. Бу методни диполь моментга эга бўла олмайдиган моддаларга ҳам қўллаш мумкин. Шунга кўра ИКС — кўринмайдиган характерли чизиқлар НКЕ спектрида кўрилиши мумкин. Бу метод билан молекуланинг энергиявий ҳолатини характерлайдиган маълумотларни олиш мумкин. Масалан, энтропия, иссиқлик сифими, боғ энергияси ва бошқалар.

#### 43- §. Атом ва молекулаларнинг магнит хоссаси. Радиоспектроскопия

Моддалар магнит майдонига киргизилганда икки хил ўзгариш юз беради. Баъзи моддалар бунда майдонга тортилади, майдон устига озод осилган бундай моддалар майдонга тик равишда ўрнашишга интилади. Бундай моддалар *диамагнит* моддалар дейилади. Бир хил моддалар майдон томонидан тортилади ва майдонли куч чизиқлари бўйлаб жойлашишга интилади. Бундай моддалар *парамагнит* моддалар дейилади. Маълумки, ҳаракат қилаётган зарядланган ҳар қандай заррача электр токи вужудга келтиради, демак шу билан магнит майдони вужудга келади. Худди шундай, электрон ҳам орбита бўйлаб ( $m$  — магнит квант сони билан характерланади) ва спин бўйлаб ўз ўқи атрофида ( $s$  — спин квант сони билан характерланади) ҳаракат қилганда юқоридаги ҳол юз беради.

Атом, ион ёки молекуланинг тўла магнит моменти орбитал ва спин моментларнинг вектор қоидаси бўйича йиғиндисига тенг. Орбитал моментлар ёки бир-бири билан (компенсация) кетади ёки қўшни атомларнинг қўзғатувчиси таъсирида ейишиб кетади. Агар молекулада ҳамма электронлар жуфтланган бўлса, йиғинди магнит моменти нолга тенг бўлади. Диамагнит моддаларни йиғиш магнит моменти нолга тенг бўлади, парамагнит моддаларнинг магнит моменти нолдан фарқ қилади. Демак, якка электрони бор моддалар парамагнит моддалар бўлади. Масалан, кислород молекуласида иккита жуфтланмаган электрон бор. Агар кучли магнитнинг бир қутби суяқ кислородга яқинлаштирилса у магнитга тортилади.

Парамагнит модда магнит майдонига киритилганда унинг магнит моменти икки хил йўналиши мумкин: 1) ташқи майдон кучланиш вектори томон ёки 2) бошқа томонга йўналган бўлиши мумкин. Биринчи ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш учун:

$$\Delta E = h\nu = MgH$$

энергия талаб қилинади.  $H$  — майдон кучланиши,  $M$  — Бор магнетони,  $g$  — ажралишнинг спектроскопик фактори.

$M = \frac{e}{4\pi mc} = 0,92731 \cdot 10^{-23}$  дж/тл тенг бўлиб, атом магнетизмида бирлик сифатида қабул қилинган.  $g$  — молекулани майдонда қандай жойлашишига боғлиқ.

Парамагнитларда бир магнит энергиявий даражадан иккинчи магнит энергиявий даражага ўтишда нурланиш энергия ютилиш биринчи мартаба 1944 йилда Е. К. Завойский томонидан кузатилган эди. Бу ҳодисаларда ютиладиган нурнинг такрорлиги радиотўлқинлари чамасида бўлади. Шунга кўра бу ҳодисага асосланган методлар — электрон парамагнит резонанс ва ядро магнит резонанс методлар радиоспектроскопик методлар деб аталади. Электрон парамагнит резонанс (ЭПР) методи шу ҳодисага асосланган.

Ўзгарувчан магнит майдонига текшириლაётган модда ўрнаштирилади ва бу майдонга тик равишда клистрон (генератор) ёрдамида маълум такрорликда радиотўлқин берилади. Аста-секин магнит майдоннинг кучланиши  $H$  — ошира борилади. Юқоридаги тенгламага мувофиқ

$$\nu = \frac{MgH}{h} \quad (V, 25)$$

тенгламанинг ўнг томони оша боради.  $H$  маълум қийматида тенгламани ўнг томони  $\nu$  — тенг бўлади, яъни бу тенгламанинг шарти бажарилади. Бунда, магнитланган модда томонидан радиотўлқин (энергия) ютилади. Бу ҳол  $J - N$  диаграммасида максимум ёки ЭПР — сигнали шаклида намоён бўлади ( $J - N$  радиотўлқин ютилишининг интенсивлиги). Одатда  $\frac{dJN}{dH}$  — диаграмма қўлланилади.

ЭПР — спекторини кузатиш парамагнит молекула ва радикалларда спин ва умумий заряд зичлигининг молекула бўйлаб тақсимланиши, ковалентлик даражасини, диполь момент, турли молекуляр орбиталар энергияси ва ҳоказолар тўғрисида маълумот беради.

ЯМР — ядро магнит резонанси. Маълумки, ядро нуклонлардан иборат. Нуклонларнинг спини бор ва  $s + \frac{1}{2}$  ва  $-\frac{1}{2}$  қийматга эга бўлади. Агар ядрога нуклонлар сони жуфт бўлса ( $C^{12}$ ,  $O^{16}$ ,  $s^{32}$ ) умумий спин квант сони нолга тенг бўлади. Агар уларнинг сони тоқ бўлса ( $F^{19}$ ,  $C^{13}$ ) умумий спин  $+\frac{1}{2}$  ёки  $-\frac{1}{2}$  қийматга эга бўлади. Шуларга қараб ядрога мусбат заряд ҳам турлича тақсимланади. Зарядли ядро ўз ўқида айланганда парамагнит моддалар сингари магнит моментига эга бўлади. Радио нурланиш берилганда энергия ютиб бир магнит энергиявий даражадан иккинчи магнит энергиявий даражага ўтади. Бунда ҳам ЭПР да кўрилган ҳоллар кўрилади.

ЯМР — методи энг яхши методлардан бири бўлиб, моддаларнинг умумий ва ҳатто нозик тузилишларини ҳам кўрсатиб беради.

## ТЕРМОДИНАМИКА АСОСЛАРИ

Термодинамика сўзи грекча *therme* — иссиқлик ва *dinamis* — куч сўзларидан олинган бўлиб, унинг маъноси иссиқлик билан боғлиқ бўлган кучлар (энергия) тўғрисидаги фан демакдир.

Термодинамика теплотехника фанининг тараққиёти асосида вужудга келган бўлса-да, ҳозирги вақтда у бошқа соҳаларда ҳам кенг кўламда татбиқ этилади.

Термодинамика физиканинг энг муҳим қонунларига асосланади. Бу қонунлар учта бўлиб, улар *термодинамиканинг асосий қонунлари* дейилади. Суюқликларни буғлатиш йўли билан бир-биридан ажратиш, диффузия, эриш, совиш, исиш, химиявий реакциялар, гальваник процесслар, кристалланиш ва шу каби кўпгина процессларни термодинамика қонунлари асосида ўрганиш қулай. Термодинамика қонунларини ўрганишдан аввал термодинамикада кенг ўрин олувчи *система* тушунчаси билан танишиб чиқамиз.

### 44- §. Система ва термодинамик хоссалар

Термодинамиканинг вазифаси турли системаларнинг хоссаларини ва уларда бўлаётган процессларни ўрганишдан иборат.

Ташқи муҳитдан амалда ёки хаёлда ажратиб олинган ва бир-бирига таъсир этиб турадиган модда ёки моддалар группаси *система* деб аталади. Масалан, бирор газ, суюқлик ёки қаттиқ жисм аралашмаси ёки бирор асбобда, масалан, совитгич машина, ректификацион колонка, атом реактори ва ҳоказоларда бўлаётган реакция — буларнинг ҳаммаси турли ҳолатлардаги системалардир. Системанинг физикавий ва химиявий хоссалари тўплами шу системанинг *ҳолати* деб аталади. Бу хоссалардан бирортасининг ўзгариши бошқаларининг ҳам ўзгаришига сабаб бўлади, чунки улар турли қонуниятлар асосида ўзаро боғланган.

Системанинг ўз-ўзича ўзгара оладиган параметрлари *мустақил ўзгарувчилар* дейилади. Турли ҳолда уларнинг сони турлича бўлиши мумкин. Агар маълум массали бирор газни кузатсак, унинг ҳолати иккита мустақил ўзгарувчи —  $v$  ва  $t$  ёки  $p$  ва  $t$  га боғлиқ бўлади. Агар мустақил ўзгарувчилар қиймати ўзгармас бўлса, системанинг термодинамик хоссаларида ҳеч қандай ўзгариш рўй бермайди. Бундай ҳолат *системанинг термодинамик мувозанат ҳолати* дейилади. Термодинамика техникада содир бўладиган турли процессларни, умуман, ўзи текширадиган ҳамма объектларни турли системалардаги мувозанат ҳолатлар сифатида ўрганади. Термодинамика системаларнинг термодинамик хоссаларини —  $p$ ,  $r$ ,  $v$ ,  $t$  билан боғлиқ бўлган хоссаларини аниқлаш билан шуғулланади. Тер-



модинамиканинг вазифаси турли процесслардаги иш, иссиқлик ва ҳамма тур энергиянинг ўзаро айланиш миқдорий қонуниятларини ўрганишдир.

#### 45- §. Термодинамиканинг биринчи қонуни

Термодинамиканинг биринчи қонунини М. В. Ломоносов кашф этган. Бу қонун физиканинг асосий қонуни, яъни энергиянинг сақланиш қонуни бўлиб, иссиқлик чиқариш ёки ютиш ва иш бажариш билан боғлиқ бўлган ҳодисаларга татбиқ қилинади.

Термодинамиканинг биринчи қонунига кўра, *энергия йўқолмайди ва йўқдан бор бўлмайди. Агар бирор процесс давомида энергиянинг бир тури йўқолса, унинг ўрнига эквивалент миқдорда бошқа бир тури пайдо бўлади.*

Системанинг энергияси унинг ҳолат функциясидир. Системанинг энергия миқдори унинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш йўлига эмас, балки шу иккала бошланғич ва охириги ҳолатларнинг ўзигагина боғлиқ.

Агар система ташқи муҳитдан ажратилган бўлса, яъни ташқи муҳит ва система орасида ҳеч қандай энергия алмашинмаса, бундай системанинг энергия запаси ўзгармас бўлади, чунки бундай ҳолда энергиянинг бир тури фақат эквивалент миқдордагина бошқа турига айланади.

Иш ва иссиқлик энергиянинг бир турдан бошқа турга ўтиш процесси натижасидир деб қаралади. Агар энергия бўлмаса, иссиқлик ҳам бўлмайди, иш ҳам бажарилмайди. Шунга биноан, термодинамиканинг биринчи қонунини „энергия сарф қилмасдан туриб иш бажара оладиган машина ясаб бўлмайди“ деб таърифлаш мумкин. Бундай машина „биринчи хил абадий двигатель“ („перпетуум мобиле“) деб аталади. Демак, „биринчи хил абадий двигатель“нинг бўлиши мумкин эмас.

Иш ва иссиқликнинг эквивалентлиги. Иссиқликнинг ўлчов бирлиги сифатида калорияни, ишнинг ўлчов бирлиги сифатида килограммометр, эрг ёки жоулни қабул қиламиз.

Иссиқлик ва иш ўзаро эквивалентдир. Жуда кўп тажрибалар 427 кгм иш сарф қилинганда 1 ккал иссиқлик ҳосил бўлишини ёки 1 ккал иссиқлик ёлғиз 427 кгм иш бажара олишини кўрсатди. 1 кичик калория иссиқликка  $0,427 \text{ кгм} = 4,1875 \cdot 10^7 \text{ эрг} = 4,1875 \text{ жоуль}$  иш тўғри келади. Бу сонлар *иссиқликнинг механик эквиваленти* дейилади. 1 жоуль ишга тўғри келадиган ва сон жиҳатидан 0,233615 кал га тенг бўлган иссиқлик миқдори *ишнинг иссиқлик эквиваленти* деб аталади.

Агар  $A$  — иш миқдори ва  $Q$  — шу ишни бажариш учун сарфланган иссиқлик миқдори бўлса, у ҳолда:

$$A = EQ \quad Q = \frac{1}{E} \cdot A \quad (\text{VI}, 1)$$

бўлади, бу ерда  $E = 0,427 \text{ кгм} = 4,1875 \cdot 10^7 \text{ эрг} = 4,1875 \text{ жоуль}$  иссиқликнинг механик эквиваленти,  $\frac{1}{E}$  эса  $0,238615 \text{ кал га тенг}$  бўлиб, ишнинг иссиқлик эквивалентидир. Агар иш билан иссиқлик бир хил бирликда (масалан калорияда) олинса, у ҳолда:

$$A = Q \quad (\text{VI, 2})$$

бўлади.

Шундай қилиб, иш ва иссиқлик ўзаро эквивалент катталиклардир. Бу катталиклар орасидаги боғланишни чуқурроқ текшириб кўрамиз.

Система бир қанча процесслардан сўнг ўзининг аввалги ҳолатига қайтиб келса, бундай процесс *айланма процесс* ёки *цикл* деб аталади. Агар процесс натижасида система  $Q$  иссиқлик берса ва ташқи кучлар унга қарши  $A$  иш бажарса, ёки система  $Q$  иссиқлик олиб, ташқи кучларни енгиш ишини ( $A$ ) бажарса, процесс натижасида системада ҳеч қандай ўзгариш бўлмаса, бу системада  $A = Q$  бўлади.

Ҳақиқатан ҳам, агар айланма процессда  $A \neq Q$  дейилса, бу ҳол энергияни йўқотиш ёки йўқдан бор қилиш деган сўз бўлар эди, яъни бу билан энергиянинг турлари орасидаги эквивалентлик қонуни инкор этилган бўлар эди. Ўз-ўзидан кўришиб турибдики, иккала ҳол ҳам энергиянинг сақланиш қонунига мутлақо зиддир.

Айланма бўлмаган процессларда фақат баъзи ҳоллардагина иш билан иссиқлик ўзаро тенг бўлиши мумкин. Масалан, идеал газ ўзгармас температурада кенгайса, иссиқлик газнинг кенгайиши учунгина сарф бўлади ва бу ҳолда иссиқлик бажарилган ишга тенг бўлади.

Умуман, айланма бўлмаган процессларда иш билан иссиқлик бир-бирига тенг бўлмайди. Бу тенгсизликни айланма бўлмаган қуйидаги процесс мисолида кўриш мумкин. Ҳар қандай қаттиқ модда суюқланаётган пайтда маълум миқдорда иссиқлик ютади. Аммо суюқланиш пайтида ютилаётган иссиқликнинг жуда оз қисми модданинг кенгайишига сарфланади. Шунинг учун  $A < Q$  бўлади. Баъзи қаттиқ моддалар, масалан муз суюқланган пайтда ҳатто ўз солиштирма ҳажмини кичрайтиради. Бундай пайтда  $A$  (кенгайиш иши)  $Q$  дан кичик бўлибгина қолмай, ҳатто манфий қийматга ҳам эга бўлади.

Кенгайиш иши  $Q$  дан кичик бўлганда, ютилаётган иссиқликнинг бир қисми модданинг яъни системанинг ички энергиясини ўзгартиришга сарф бўлади. Демак, айланма бўлмаган процесслар вақтида системага берилаётган иссиқлик системанинг иш бажарилишига ва унинг ички энергиясини ўзгартиришга сарф бўлади:

$$Q = A + \Delta U \quad (\text{VI, 3})$$

агар бу миқдорлар жуда кичик бўлса, қуйидагича ёзилади:

$$dQ = dA + dU \quad (\text{VI, 4})$$

(VI, 3) ва (VI, 4) тенгламалар термодинамика биринчи қонунининг аналитик ифодасидир. Агар системанинг ички энергияси бошланғич ҳолатда  $U_1$  га, охириги ҳолатда эса  $U_2$  га тенг бўлса, унинг процесс мобайнида ўзгариши:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

бўлади. Шунинг учун (VI, 3) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$Q = U_2 - U_1 + A$$

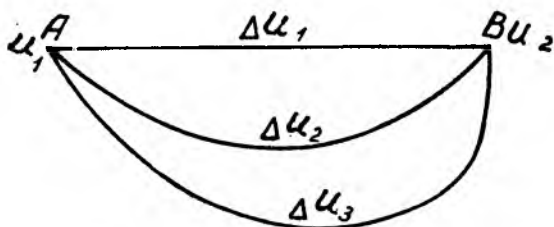
Айланма процесслар учун  $Q = A$  бўлганлигидан  $U_2 = U_1$  бўлади, яъни система процесс натижасида ўзининг бошланғич ҳолатига қайтиб келса, унинг ички энергияси қиймати бошланғич ҳолатидагича қолади ва процесс (цикл) натижасида ички энергиянинг ўзгариши нолга тенг бўлади.

Ички энергия химиявий термодинамикада энг асосий катталиклардан ва термодинамик хоссалардан биридир.

Молекуланинг илгарилама ва айланма ҳаракати, атом ва атомлар группасининг тебранма ҳаракати, электронлар ҳаракатининг энергияси, ядро энергияси ва бошқа хил энергияларнинг йиғиндиси *ички энергияни* ташкил қилади. Кинетик ва потенциал энергиялар ички энергияга кирмайди.

Жисмнинг ички, кинетик ва потенциал энергияси бирга-ликда шу жисмнинг *тўла энергияси* бўлади.

Ички энергия ҳолат функциясидир. А ҳолатдан В ҳолатга ўтаётган система ички энергиясининг ўзгариши йўлга боғлиқ бўлмайди (40- расм) яъни:



40- расм.

$$\Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta U_3$$

бўлади.

Системанинг ўтиш йўли деганда унинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтаётганида босим, ҳажм, температура ва уларнинг функциялари бўлган термодинамик хоссаларнинг қандай қийматларда ўтганлиги назарда тутилади. Масалан, поршенли цилиндр ичидаги газдан иборат система берилган бўлсин ва биз газнинг температура кўтарилиши билан кенгайишини ўрганаётган бўлайлик. Системани иситиш йўли билан унга 100 кал иссиқлик бердик, дейлик. Газ иситилаётганда поршенни қўзғатиб ёки қўзғатмай, газнинг (системанинг)  $p, v, t, U$

катталикларига ҳар хил қиймат бериб бориш, яъни системани турли йўлдан\* олиб бориш мумкин. Шу йўсинда бир мувозанат ҳолатдан бошқа мувозанат ҳолатга ўтилганда системанинг кўпгина хоссалари ўзгаради. Шуниси ҳам борки, улардан баъзиларининг ўзгариши йўлга боғлиқ бўлади, баъзилариники эса йўлга боғлиқ бўлмайди. Бу нарсанинг фан ва техникада катта аҳамияти бор.

Системанинг ҳолати мустақил ўзгарувчилар орқали аниқланади ва график усулда текислик ёки фазода нуқта билан кўрсатилади. Шунга кўра, ички энергиянинг ўзгариши йўлга боғлиқ бўлмагани учун, уни нуқта функцияси деб айтиш мумкин.

Биз турли системаларда ҳар хил процессларни амалга оширганимизда система ички энергиясининг абсолют қийматини эмас, балки унинг шу процесс натижасида ўзгаришинигина ҳисоблаймиз, чунки ички энергиянинг абсолют қийматини ҳисоблаш учун уни ташкил этувчи ҳар хил энергияларнинг қийматларини билиш керак. Система ички энергиясининг бирор процесс натижасида ўзгариши системага берилган иссиқлик миқдори билан система бажарган иш орасидаги айирмага тенг.

Энди газ  $v_1$  дан  $v_2$  гача кенгайганда бажарилган ишни топамиз:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

Бу иш йўлга боғлиқ, чунки босимнинг ҳажм ўзгариши билан ўзгаришига қараб, системанинг бажарган иши турлича бўлади.

Системага берилган иссиқлик  $dQ$  ҳам  $dQ = dA + dU$  формула орқали  $dA$  билан боғлиқ бўлганлиги учун унинг ўзгариши ҳам йўлга боғлиқдир. Агар бажарилган иш ( $dA$ ) нолга тенг бўлса ( $v = \text{const}$  — изохорик процесс) ёки процессда босим ўзгармаса ( $p = \text{const}$  — изобарик процесс),  $dQ$  ҳам  $dU$  сингари тўла дифференциал бўлади. Математикадан маълумки, тўла дифференциаллар йўлга боғлиқ эмас.

Изохорик процессда  $dv = 0$ , шунинг учун  $\int_{v_1}^{v_2} pdv = 0$  ва  $dQ_v = dU$  бўлади. Бунда  $dQ_v$  тўла дифференциалдир.  $p = \text{const}$  бўлганда ҳам  $dQ$  тўла дифференциал бўлади. Бу Гесс қонунининг асосидир. Буни кейинроқ кўриб чиқамиз.

Умуман олганда, бирор функциянинг тўла дифференциал бўлиши учун: 1)  $f(x, y) = Mdx + Ndy$  функциядаги  $M$  ва  $N$

\* Прессларни акс эттирувчи диаграммалардаги чизиқлар йўли кўзда тутилади.

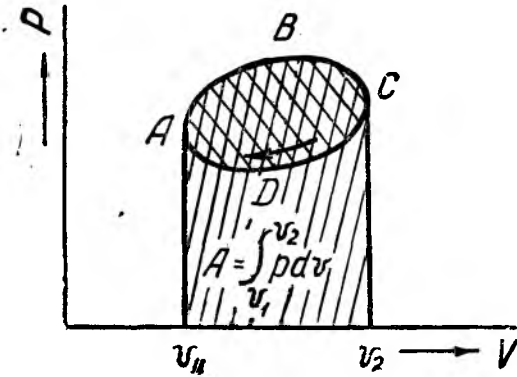
коэффициентларнинг хусусий ҳосилалари ўзаро тенг, яъни  $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$  бўлиши ва 2) функциянинг айлана бўйича олинган интегралли нолга тенг бўлиши, яъни  $\oint f(x, y) dx dy = 0$  бўлиши шарт.

Элементар иш ( $dA$ ) бу шартларга жавоб бера оладими?

Оддий системаларда, масалан, гомоген, яъни бир фазали системаларда системанинг ҳолатини икки ўзгарувчи билан, масалан  $v$  ва  $T$  билан тўла ифодалаш мумкин. Шунинг учун  $dA = p dv$  ифодасида  $dT$  ҳам бўлиши керак эди, лекин у бўлмагани учун бу ифодага ноль киритиб, уни бошқача ёзиш мумкин:

$$dA = p dv + Q dT.$$

Биринчи шартни татбиқ этиб кўрамиз.  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_T$  бўлиши керак, лекин  $\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_T = 0$ ,  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \neq 0$ . Демак,  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \neq \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_T = 0$  бўлади: лекин тенгламанинг чап томони  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$  ноль эмас. Демак,  $dA$  тўла дифференциал бўлмайди. Бинобарин у нуқта функцияси бўлмай, балки йўлга боғлиқ функциядир.



41-расм.

Энди, иккинчи шартни текшириб кўрамиз. Система айланма процессда  $ABC$  йўлни ўтганда  $ABC$   $v_2 v_1 > 0$  иш бажаради (41-расм). У  $CDA$  йўлни ўтганда эса системанинг ҳажми қисқаради ва бунда  $CDA$   $v_1 v_2 < 0$  иш бажариллади. Йўлнинг  $ABC$  қисмида бажарилган иш мусбат,  $CDA$  қисмида бажарилган иш эса манфий ҳисобланади. Бу икки ишнинг айирмаси  $ABCD$  доира

юзига, яъни шу доира бўйича олинган интегралга тенг. Бу иш нолдан катта. Тўла дифференциаллик шартига биноан у ноль бўлиши керак эди. Демак, бу шартга кўра ҳам  $dA$  тўла дифференциал эмас.

#### 46- §. Термодинамика биринчи қонунининг аналитик ифодаси

$$dQ = dU + p dv \quad (\text{VI, 5})$$

Бу тенглама термодинамика биринчи қонунининг аналитик ифодасидир. Юқорида айтилганидек, системанинг ҳолатини аниқлаш учун ўзаро боғланмаган иккита ўзгарувчининг ўзи кифоя. Бундай ўзгарувчилар сифатида ҳажм ва температурани

қабул қиламиз. Система  $dQ$  иссиқлик олганда бу иссиқлик таъсирида унинг ҳажми  $dv$  га, температураси эса  $dT$  га ўзгаради. Лекин шундай бўлса ҳам  $dQ = dv + dT$  тарзида ёзиб бўлмайди, чунки ҳажм, температура ва иссиқликнинг ўлчов бирликлари ҳар хилдир.

Ҳажми  $l$  га, температурани  $C_v$  га (пропорционаллик коэффициентларига) кўпайтириб, уларни бир хил ўлчовда — энергия ўлчовида ифодалаш ва:

$$dQ = ldv + C_v dT \quad (\text{VI, 6})$$

деб ёзиш мумкин.

Агар мустақил ўзгарувчилар сифатида  $P$  ва  $T$  олинса,

$$dQ = hdp + Cp dT \quad (\text{VI, 7})$$

деб ёзсак бўлади. Бу тенгламалардаги  $l$ ,  $C_v$ ,  $h$  ва  $C_p$  — пропорционаллик коэффициентлари калорик коэффициентлар дейилади.

(VI, 6) ва (VI, 7) тенгламалар ҳам термодинамика биринчи қонунининг аналитик ифодасидир.

Энди биз бу тенгламалардаги пропорционаллик коэффициентларининг физик маъносини аниқлаймиз. (VI, 6) тенгламани олиб текширайлик. Процесс пайтида системанинг температураси ўзгармайди деб қабул қилсак:

$$T = \text{const}, \quad dT = 0, \quad dQ = ldv$$

бўлади. Бундан:

$$l = \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right)_T$$

келиб чиқади. Демак, калорик коэффициент ўзгармас температурада системанинг ҳажмини бир бирлик ўзгартириш учун сарф бўлган иссиқлик миқдорини кўрсатади. Агар  $v$  ўзгармас бўлса,  $dQ = C_v dT$  ва  $C_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v$  бўлади; демак,  $C_v$  коэффициент ўзгармас ҳажмда системанинг температурасини  $1^\circ$  ўзгартириш учун керак бўлган иссиқлик миқдорини кўрсатади. Бошқача қилиб айтганда,  $C_v$  системанинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик сифимидир.

Худди шундай фикр юритиш натижасида (VI, 7) тенгламадан:

$$h = \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T, \quad C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

ифодаларни ҳосил қиламиз. Бу ифодаларнинг биринчисидан кўринадики, калорик коэффициент ( $h$ ) ўзгармас температурада системанинг босимини бир бирлик ўзгартириш учун керак бўлган иссиқлик миқдоридир. Иккинчи ифодадан  $C_p$  системанинг ўзгармас босимдаги иссиқлик сифими эканлиги кўриниб турибди.

(VI, 5) даги  $dQ$  нинг қийматини (VI, 6) тенгламага қўйсақ:

$$dU + pdv = ldv + C_v dT \quad (\text{VI, 8})$$

келиб чиқади.  $U$  — системанинг ҳолат функцияси бўлганлиги учун, уни қуйидагича ёза оламиз:

$$U = f(v, T)$$

Бу ифодани дифференциалласак:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT \quad (\text{VI, 9})$$

келиб чиқади. Буни (VI, 8) тенгламадаги ўрнига қўйсақ:

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p\right] dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT = ldv + C_v dT$$

бўлади. Математика қонунларига биноан, ўзгарувчиларнинг дифференциаллари ( $dv$ ,  $dT$ ) олдидаги коэффициентлар ўзаро тенг бўлиши керак:

$$l = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p \quad (\text{VI, 10})$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (\text{VI, 11})$$

(VI, 5) ва (VI, 7) тенгламаларни бир-бирига солиштирамиз:

$$dU + pdv = hdp + C_p dT \quad (\text{VI, 12})$$

Бу тенгламада ўзгарувчилар 4 та: ички энергия  $U$ , ҳажм  $v$ , босим  $p$  ва температура  $T$ . Биз мустақил ўзгарувчилар сифатида шулардан иккитасини, масалан, босим ва температурани қабул қилайлик.  $U$  ҳолда ички энергия ва ҳажм бу икки мустақил ўзгарувчининг функциясига айланади:

$$U = f(p, T); \quad v = \varphi(p, T)$$

Буларни дифференциалласак:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT \quad \text{ва} \quad dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \quad (\text{VI, 13})$$

бўлади. Бу тенгламадан  $dU$  ва  $dv$  нинг бу қийматларини (VI, 12) га қўйиб, бир хил ўзгарувчилар олдидаги коэффициентларни бараварлаштираемиз:

$$h = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad \text{ва} \quad C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (\text{VI, 14})$$

ҳосил бўлади.

$C_p$  ва  $C_v$  учун олинган ифодаларни таққослаш  $C_p$  нинг  $C_v$  дан кўра мураккаброқ эканини кўрсатади.

(VI, 6) ва (VI, 7) тенгламаларни бир-бирига солиштирамиз:

$$ldv + C_v dT = hdp + C_p dT \quad (\text{VI, 15})$$

Бу тенгламадан ҳамма керакли ифодаларни олиш мумкин, лекин бунинг учун ҳар гал бир хил иккита мустақил ўзгарувчи олиш керак, чунки системанинг ҳолатини аниқлаш учун иккита ўзгарувчан етарли эди, булар  $p$  ва  $v$ ,  $v$  ва  $T$  ёки  $p$  ва  $T$  бўлиши мумкин. Масалан,  $P$  ва  $T$  ни олайлик, у ҳолда,  $v = \varphi(p, T)$  бўлади. (VI, 15) тенгламадаги  $dv$  ўрнига унинг (VI, 13) даги қийматини қўйиб ва таркибида дифференциал тарзидаги бир хил ўзгарувчи бўлган ҳадларни ихчамлаб, ана шу ўзгарувчилар олдидаги коэффициентларни бараварлаштираемиз:

$$h = l \left( \frac{dv}{dp} \right)_T; \quad C_p = C_v + l \left( \frac{dv}{dT} \right)_p \quad (\text{VI, 15a})$$

келиб чиқади. Бу тенгламадаги  $l$  нинг (VI, 10) тенгламадаги қийматини қўйсақ:

$$C_p - C_v = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (\text{VI, 16})$$

ҳосил бўлади.

#### 47- §. Термодинамика биринчи қонунининг идеал газларга татбиқи

Жоуль қонуни. Жоуль қонуни идеал газларнинг ички энергияси билан температураси, босими ва ҳажми орасидаги муносабатни кўрсатади.

*Ўзгармас температурада ўзгармас массали идеал газнинг ҳажми ва босими ўзгариши билан унинг ички энергияси ўзгармайди.* Идеал газнинг ички энергияси шу газ температурасининг функциясидир, яъни:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0 \quad U_T = \text{const!}$$

Бу қонунни Жоуль топган бўлиб, уни 1809 йилда Гей-Люссак ва 1844 йилда Жоулнинг ўзи тажриба асосида изоҳлаб бердилар.

Идеал газ ички энергиясининг ҳажм ва босимга боғлиқ эмаслиги газ молекулалари орасида ўзаро таъсир йўқлиги натижасидир. Молекулалар ўзаро қанчалик яқин ёки узоқ бўлмасин, уларнинг энергияси фақат температура ўзгаргандагина ўзгаради.

Бу қонунга биноан, идеал газ бўшлиққа кенгайганда ташқи кучларга қарши иш бажармайди (масалан, кенгайиш вақтида поршеннинг қаршилиқ кучини енгмайди) ва бу пайтда унинг температураси ўзгармайди:  $aQ = dU + dA$ ;  $dA = 0$ ;  $dU = 0$ , чунки  $U = \text{const}$ ;  $aQ = 0$ ;  $Q = \text{const}$ , демак,  $T = \text{const}$ .

Яна шу қонунга кўра, ўзгармас температурада идеал газнинг сиқилиш вақтида сарфланган иш батамом иссиқликка ай-



ланади. Ҳақиқатан ҳам,  $dQ = dU + dA$  ифодада  $T = \text{const}$  ва  $U = \text{const}$  да  $dU = 0$  бўлгани учун  $dQ = dA$  бўлади.

Аксинча, газ изотермик кенгаётган пайтда бу газ қабул қилган иссиқлик бажарилаётган ишга тенг бўлади.

Демак, идеал газлар учун

$$\left(\frac{dU}{dv}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

Бинобарин, (VI, 6) ва (VI, 7) тенгламалар идеал газлар учун қуйидагича ёзилади:

$$l = p, \quad C_v = \frac{\partial U}{\partial T} \quad (\text{VI, 17})$$

Бундан  $dU = C_v dT$  бўлади,  $C_v$  температурага боғлиқ эмас деб фараз қилиб, бу ифодани интегралласак:

$$U = \int C_v dT + \text{const} = C_v T + U_0$$

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v (T_2 - T_1) \quad (\text{VI, 18})$$

келиб чиқади. Бу ерда:  $U_0$  — интеграллаш доимийси. Идеал газлар учун:

$$1) \quad pv = RT \quad \text{ва} \quad v = \frac{RT}{p}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p},$$

$$2) \quad (\text{VI, 16}) \quad \text{тенгламада} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0$$

Шуларга биноан:

$$C_p - C_v = R$$

бўлади; бу ерда ҳам  $C_p$  ва  $C_v$  — газнинг ўзгармас босим ва ўзгармас ҳажмдаги моляр иссиқлик сифими. Энди (VI, 14) тенгламани олиб кўрайлик; идеал газлар учун:

$$l = p \quad \text{ва} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{-RT}{p^2} = -\frac{v}{p};$$

демак:

$$h = -v \quad (\text{VI, 19})$$

Буларга биноан (VI, 2) ва (VI, 3) тенгламалар идеал газлар учун қуйидагича ёзилади:

$$dQ = pdv + C_v dT \quad (\text{VI, 20})$$

$$dQ = -vdp + C_p dT \quad (\text{VI, 20a})$$

Жоуль қонунидан келиб чиқадиган бу хулосалар фақат идеал газлар учун тўғридир. Реал газларга келсак, уларнинг ички энергияси фақат температурага боғлиқ бўлмай, ҳажм ва босимга ҳам боғлиқдир.

## 48- §. Термодинамиканинг биринчи қонуни ва адиабатик процесслар

Система ташқи муҳит билан иссиқлик алмашмаганда бажарилган процесслар *адиабатик процесслар* деб аталади. Демак, адиабатик процессларда  $dQ = 0$  бўлади.

Газнинг жуда катта тезлик билан кенгайиши ва сиқилиши ёки ташқи муҳит таъсиридан ниҳоят даражада ихота қилинган асбобларда (адиабатик калориметрларда) содир бўладиган процесслар, масалан, портлаш, ҳавода ва суюқликда товуш тўлқинларининг тарқалиши реал адиабатик процессга мисол бўла олади.

Идеал газларда адиабатик процесс пайтдаги ҳажм, босим ва температуранинг ўзаро боғланишини кўрсатувчи ифодаларни топиш учун (VI, 20) тенгламадан фойдаланамиз:

$$dQ = pdv + C_v dT;$$

$dQ = 0$  бўлгани учун:

$$pdv + C_v dT = 0$$

бўлади.

$p = \frac{RT}{v}$  дан  $p$  нинг қийматини юқоридаги тенгламага қўйиб, тенгламанинг ҳамма ҳадларини  $T$  га бўлсак:

$$R \frac{dv}{v} + C_v \frac{dT}{T} = 0$$

келиб чиқади.

$$R = C_p - C_v$$

бўлганлигидан

$$(C_p - C_v) \frac{dv}{v} + C_v \frac{dT}{T} = 0$$

бўлади. Бу тенгликнинг иккала томонини  $C_v$  га бўлиб,  $\frac{C_p}{C_v} = k$  эканини назарда тутсак:

$$(k - 1) \frac{dv}{v} + \frac{dT}{T} = 0$$

келиб чиқади. Буни интегралласак:

$$\ln v^{k-1} + \ln T = \text{const}$$

ёки

$$Tv^{k-1} = \text{const} \quad (\text{VI, 21})$$

ҳосил бўлади.

Энди, (VI, 20 a) тенгламадан фойдаланайлик. Бунда ҳам  $-vdp + C_p dT = 0$  бўлади.  $v = \frac{RT}{p}$  дан  $v$  нинг қийматини ўрнига қўйиб, тенгламанинг иккала томонини  $T$  га бўламиз:

$$-R \frac{dp}{p} + C_p \frac{dT}{T} = 0$$

бундан:

$$-(C_p - C_v) \frac{dp}{p} + C_p \frac{dT}{T} = 0$$

Буни  $C_v$  га бўлсак:

$$-(k - 1) \frac{dp}{p} + k \frac{dT}{T} = 0$$

келиб чиқади, уни интегралласак:

$$-\ln p^{k-1} + \ln T^k = \text{const}$$

бўлади, бундан:

$$\frac{T^k}{p^{k-1}} = \text{const} \quad \text{ёки} \quad T p^{\frac{1-k}{k}} = \text{const} \quad (\text{VI, 22})$$

ҳосил бўлади.

(VI, 21) ни (VI, 22) га бўлсак, адиабатик процесснинг 3-тенгламасини ҳосил қиламиз:

$$pv^k = \text{const} \quad (\text{VI, 23})$$

(VI, 21), (VI, 22) ва (VI, 23) тенгламалар Пуассон тенгламаларидир.

$pv = \text{const}$  тенгламадан келиб чиқадиган эгри чизиқ *изотерма* деб аталганидек, (VI, 23) тенгламага тўғри келадиган эгри чизиқ *адиабата* деб аталади.

Изотермик ва адиабатик процесс тенгламаларининг диаграммасини бир-бирига солиштириш адиабатик процесс пайтида босимнинг тезроқ ўзгаришини кўрсатади.

Демак, адиабата ва изотерма эгри чизиқлари маълум бир нуқтада кесишади. Шундай қилиб, текисликнинг ҳар бир нуқтасидан фақат битта изотерма ва битта адиабата ўтказиш мумкин. Уларнинг кесишув нуқтасида  $p_1 = p_2$ ;  $v_1 = v_2$ ;  $T_1 = T_2$  бўлгани учун  $T v^{k-1} = \text{const}$  тенгламадаги  $T$  ва  $v$  лар ўрнига  $pv = RT$  дан  $v$  ёки  $T$  нинг қийматини қўйиб, адиабатик процесснинг бошқа тенгламаларини чиқариш мумкин.

Адиабатик процессда фақат  $Q$  ўзгармас бўлиб,  $p$ ,  $v$  ва  $T$  ўзгарувчандир.

Табиатда рўй берадиган ҳодисалардан товушнинг тарқалиши адиабатик процессдир. Товуш тўлқинлари шунчалик тез тарқаладики, натижада ҳавонинг кетма-кет рўй бераётган кенгайиш ва сиқилиш процесси вақтида иссиқлик олиш ёки иссиқлик бериш бўлмайди.

Лаплас формуласига биноан, газда товушнинг тарқалиш тезлиги:

$$U = \sqrt{k \frac{p}{d}} \quad (\text{VI, 24})$$

бўлади; бу ерда  $d$  — газнинг зичлиги,  $k = \frac{C_p}{C_v}$ ;  $p$  — газнинг босими.

Агар товушнинг бир хил босимли иккита газдаги тезлигини бир-бирига солиштирсак:

$$\frac{U_1}{U_2} = \sqrt{\frac{k_1 d_1}{k_2 d_2}}$$

бўлади.  $U_1$ ,  $U_2$  ва  $d_1$ ,  $d_2$  тажрибада топилса ва бир газ учун  $k$  нинг қиймати маълум бўлса, бу тенглама ёрдамида иккинчи газ учун  $k$  нинг қийматини топиш мумкин. Газларнинг иссиқлик сифимини топишда қўлланиладиган энг оддий усул ана шу тенгламага асосланади.

#### 49- §. Турли процесслар вақтида бажарилган иш

Газнинг кенгайиш ёки сиқилиш пайтида бажарилган элементар иш:

$$dA = p dv$$

умумий иш эса:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

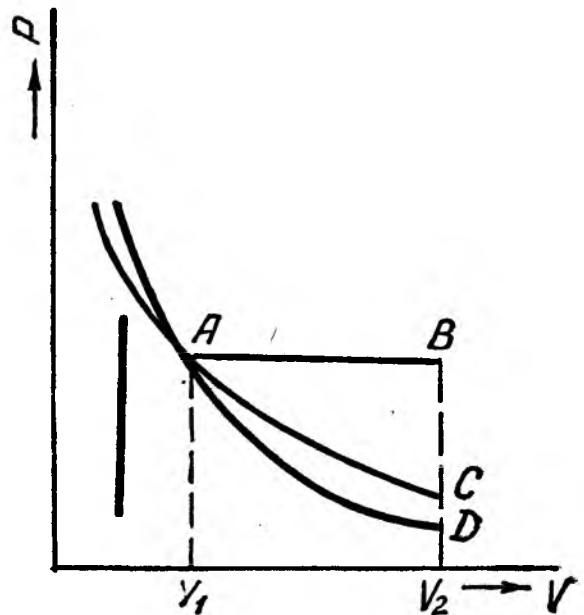
бўлади. Умумий иш ҳажм ўзгарганда босимнинг қандай ўзгаришига боғлиқ. Изохорик процессда системанинг ҳажми ўзгармайди:

$$v = \text{const}, \quad dv = 0.$$

Шунинг учун иш ҳам нолга тенг бўлади.  $P-V$  диаграммасида бу процесс ординаталар ( $P$ ) ўқига параллел чизиқ билан кўрсатилади (42- расм).

Масалан, иссиқликдан кенгаймайдиган цилиндрга газ тўлдириб, поршень бемалол ҳаракат қила олмайдиган ҳолга келтирилган бўлса, газ қиздирилганда иш бажарилмайди, балки босим ошиб боради, холос.

Изобарик процессда ( $P = \text{const}$ ) системанинг босими ўзгармайди, ҳажми эса газнинг қизиши натижасида ортади ёки со-



42- расм. Турли процессларда бажарилган ишлар.

виши натижасида камаяди. Газнинг ҳажми ўзгарганда бажарилган иш қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p(v_2 - v_1) \quad (\text{VI, 25})$$

$p v = n dRT$  тенгламадан 2 хил температура учун  $v_1$  ва  $v_2$  ни топиб, (VI, 25) тенгламага қўйсак:

$$A = nR(T_2 - T_1) \quad (\text{VI, 26})$$

бўлади. Изобарик процесда системага берилган иссиқликнинг бир қисми иш бажаришга, бир қисми эса системанинг ички энергиясини оширишга сарф бўлади.

45- расмда изобара  $AB$  чизиғи билан тасвирланган: изобарик иш шу чизиқ тагидаги  $V_1 ABV_2$  нинг юзига тенгдир.

Изотермик процесс ( $T = \text{const}$ ) да системанинг температураси ўзгармайди ва унга берилган иссиқликнинг ҳаммаси иш бажаришга сарф бўлади:

$$dU = 0, \quad dQ = dA = p dv$$

Изотермик процесс пайтида бажарилган ишни топиш учун ҳажм ўзгарганда босимнинг қандай ўзгаришини билиш керак. Идеал газ учун  $p v = nRT$  формуладан фойдалансак:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{nRT dv}{v} = nRT \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (\text{VI, 27})$$

бўлади, (45- расмда изотерма  $AC$  чизиғи билан ифодаланган, изотермик иш шу чизиқ остидаги  $V_1 ACV_2$  нинг юзига тенгдир). Агар системанинг бошланғич ва охириги ҳажмлари ўрнига унинг босимидан фойдалансак, (VI, 27) формула қуйидагича ёзилади:

$$A = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{VI, 28})$$

Изотермик иш ўзгармас массали газ ҳажм ёки босимларининг нисбатига боғлиқ бўлиб, уларнинг абсолют қийматига боғлиқ эмас. Масалан, 1 моль газни 100 атм босимдан 200 атм босимгача сиқиш учун сарфланадиган ишнинг миқдорига тенг бўлади, яъни босим камайтирилганда (100 атм дан 100 мм га туширилганда) ҳажм катталашиб иш ўзича қолаверади. Шу сабабдан изотерма чизиғи гиперболик эгри чизиқдир.

Адиабатик процесс ( $dQ = 0$ ) пайтида бажарилган ишни ҳисоблаш учун идеал газ ички энергиясининг ўзгаришини билиш керак, чунки адиабатик процесда иш ички энергия ҳисобига бажарилади:

$$dQ = dA + dU = 0 \quad dA = -dU$$

Идеал газ учун (VI, 20a) тенгламадан фойдаланиш мумкин. Адиабатик процесснинг шартига ( $dQ = 0$  га) биноан:

$$pdv = -C_v dT$$

$dA = pdv$  бўлгани учун:

$$dA = -C_v dT; A = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v (T_1 - T_2) \quad (\text{VI, 29})$$

бўлади. Бу ерда  $T_1 > T_2$ , яъни адиабатик кенгайиш пайтида идеал газнинг температураси пасаяди. Бу формула ишни калория ҳисобида аниқлашга имкон беради. Агар ишни механик бирликларда ҳисоблаш лозим бўлса,  $T_1$  ва  $T_2$  ўрнига унинг газлар қонунидан олинган қийматини қўямиз:

$$A = \frac{C_v}{R} (p_1 v_1 - p_2 v_2)$$

бу ерда:

$$\frac{C_v}{R} = \frac{C_v}{C_p - C_v} = \frac{1}{k - 1}$$

Демак:

$$A = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{k - 1} \quad (\text{VI, 30})$$

42- расмда адиабата  $AD$  эгри чизиғи билан ифодаланган. Адиабатик процесс пайтида бажарилган иш бу эгри чизиқ тагидаги  $V_1 A D V_2$  нинг юзига тенгдир. Расмдан яққол кўринадики, газ  $V_1$  ҳажмдан  $V_2$  ҳажмгача кенгайётган пайтда бажарилаётган иш процесснинг қайси йўл билан бораётганига боғлиқ. Газ  $V_1$  дан  $V_2$  гача кенгайган пайтда бажарилган энг катта иш изобарик процессга, энг кам иш эса адиабатик процессга тўғри келади.

## 50- §. Термохимия. Гесс қонуни

Энди, термодинамиканинг биринчи қонунини турли химиявий процессларга татбиқ қиламиз. Одатда, химиявий процесслар пайтида иссиқлик чиқиши ёки иссиқлик ютилиши ва системанинг кенгайиши ёки сиқилиши сабабли система механик иш бажаради. Бундан ташқари, шу химиявий реакцияларнинг ўзи электр энергиясини ёки бошқа тур энергияни ютиши ёки чиқариши ҳам мумкин.

*Химиявий реакцияларнинг иссиқлик эффектини ва унинг турли факторлар билан қандай боғланганини ўрганадиган фан термохимиядир.*

Термохимиянинг тараққиёти физик химия фанининг тараққий этишида катта аҳамиятга эга бўлди. Термохимияга рус олимлари М. В. Ломоносов ва Г. И. Гесс, француз олимлари Лавуазье, Лаплас, Берто ва бошқалар асос солган.

Термохимия қонунлари билан танишишдан аввал шуни айтиб ўтиш лозимки, термодинамикада системага берилган иссиқлик мусбат ишора билан, система чиқарган иссиқлик эса манфий ишора билан ифодаланади. Термохимияда эса, аксинча, система чиқарган иссиқлик мусбат ишора билан, системага ютилган иссиқлик эса манфий ишора билан белгиланади. Шу билан бирга, термохимия иссиқлик эффектини термодинамика иссиқлик эффектидан фарқ қилиш учун, термохимия иссиқлик эффекти устига чизиқча қўйилади:  $\bar{Q}$ . Демак:

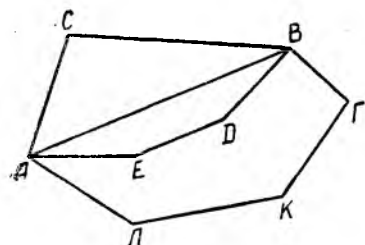
$$+ Q = - \bar{Q}_1 \quad (\text{эндотермик процесс})$$

$$- Q = + \bar{Q}_1 \quad (\text{экзотермик процесс})$$

Лекин система бажарган иш доимо мусбат ишора билан, система ҳолатини ўзгартириш учун бажарилган иш эса манфий ишора билан белгиланади. Масалан, газнинг поршенни кўтариш иши мусбат, поршеннинг газни босиб, унинг ҳажмини камайтириш иши эса манфий ишора билан олинади.

Гесс қонуни 1836 йилда кашф этилган бўлиб, термохимиянинг асосий қонунидир. Бу қонун қуйидагича таърифланади:

*Агар дастлабки моддалардан охирги моддалар турли йўллар билан олиниши мумкин бўлса, бу йўлларда қандай оралиқ реакциялар бўлишидан қатъи назар, умумий иссиқлик эффекти ҳар бир йўл учун бир хил қийматга эга ва оралиқ реакциялар иссиқлик эффектларининг йиғиндисига тенг бўлади. Яъни химиявий реакцияларнинг иссиқлик эффекти дастлабки ва охирги моддалар ҳолати билан таркибига боғлиқ бўлиб, реакция олиб борилган йўлга боғлиқ эмас.*



43- расм. Гесс қонунига оид схематик мисол.

Гесс қонунини яхшироқ тушуниш учун қуйидаги схемани кўриб чиқамиз:

Масалан,  $A_1, A_2, A_3$  моддалардан  $B_1, B_2, B_3$  моддалар олиш керак бўлсин. Реакцияни 3 хил йўл билан олиб бориш мумкин деб фараз қилайлик (43- расм).

Биринчи йўл берилган моддалардан тўғридан-тўғри охирги моддалар олиш йўли;

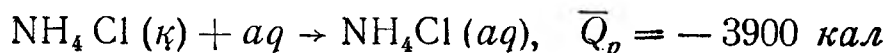
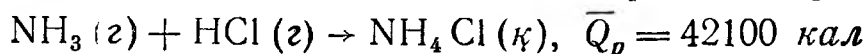
бундаги иссиқлик эффекти  $\bar{Q}_1$ , иккинчи

йўл кетма-кет борадиган 3 та реакция орқали дастлабки моддалардан охирги моддалар олиш йўли, бундаги иссиқлик эффекти  $\bar{Q}_2, \bar{Q}_3, \bar{Q}_4$ , учинчи йўл эса кетма-кет борадиган 4 та реакция орқали бошланғич моддалардан охирги моддалар олиш; бундаги иссиқлик эффекти  $\bar{Q}_5, \bar{Q}_6, \bar{Q}_7$  ва  $\bar{Q}_8$  бўлсин. Гесс қонунига биноан:

$$\bar{Q}_1 = \bar{Q}_2 + \bar{Q}_3 + \bar{Q}_4 = \bar{Q}_5 + \bar{Q}_6 + \bar{Q}_7 + \bar{Q}_8$$

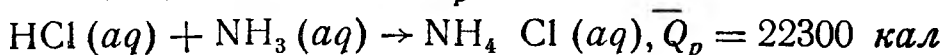
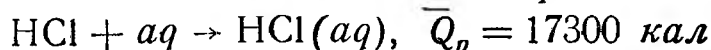
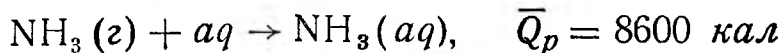
бўлади.

Мисол тариқасида, аммоний хлорид эритмасининг олини-  
шини кўриб чиқамиз. Биринчи йўлдаги реакциялар:



Ж а м и            38200 кал

Иккинчи йўлдаги реакциялар:



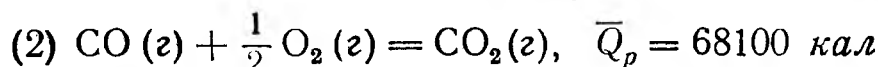
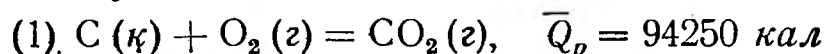
Ж а м и            38200 кал

Қавс ичидаги белгилар моддаларнинг агрегат ҳолатини кўр-  
сатади; (z) — газ ҳолат, (c) — суюқ ҳолат, (к) — қаттиқ ҳолат,  
aq (aqua — латинча) сув демакдир.  $\bar{Q}_p$  — химиявий реакциянинг  
ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти.

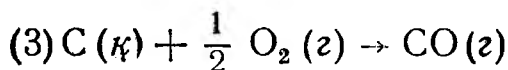
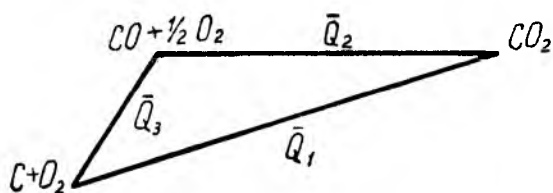
Иккала йўлда ҳам бир хил агрегат ҳолатдаги моддалардан  
турли реакциялар ёрдамида аммоний хлорид эритмаси олин-  
ди. Иккала йўл бўйича топилган иссиқлик эффекти, гарчи  
ўзаро тенг бўлмаса ҳам, бир-биридан жуда кам фарқ қилади.  
Бу фарқ тажрибанинг хатосидир.

Гесс қонунининг аҳамияти шундан иборатки, бу қонунга  
асосланиб, охиригача бормайдиган ёки амалга ошириш мумкин  
бўлмаган реакцияларнинг иссиқлик эффектини топиш мумкин.

Масалан, тоза кўмирни ва тоза CO ни тўла ёндириб, CO<sub>2</sub>  
олиш ва бу реакцияларнинг иссиқлик эффектини тажрибада  
топиш мумкин:



Аммо кўмирни ёндириб то-  
за CO олиб бўлмайди, бунда  
қисман CO<sub>2</sub> ҳам ҳосил бўлади.  
Демак, тажрибада калориметр  
ёрдами билан



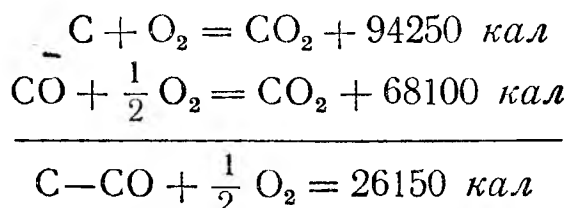
44- расм. CO<sub>2</sub> нинг ҳосил бўлиш  
йўллари.

реакциянинг иссиқлик эффек-  
тини топиб бўлмас экан.

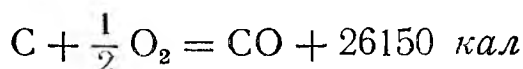
Аммо Гесс қонунига биноан (3) реакция (1) реакциянинг  
биринчи босқичи бўлгани учун (2) ва (3) реакциялар иссиқ-  
лик эффектнинг йиғиндиси (1) реакциянинг иссиқлик эффек-  
тига тенг бўлиши керак (44- расм).



Гесс қонунидан фойдаланиш учун берилган термохимиявий тенгламаларга, улар бир вақтнинг ўзида массаларнинг ҳам, энергияларнинг ҳам маъносини ифодалагани учун, алгебраик тенгламалар деб қараб, улардан исталган химиявий реакция тенгламасини ва унинг иссиқлик эффектини аниқлаш мумкин. Масалан, (1) реакция тенгламасидан (2) реакция тенгламасини айирамиз. У ҳолда:



ёки



ҳосил бўлади. Демак, бизга керакли (3) тенглама ва унга мос реакциянинг иссиқлик эффекти келиб чиқди.

Гесс қонунидан физик химияда кўп фойдаланилади. Бу қонун химиявий боғланишларнинг энергиясини, молекулаларнинг структурасини ўрганишда айниқса катта аҳамиятга эга.

Энди Гесс қонунининг термодинамика ифодалари билан боғланишини кўриб чиқамиз.

Системага ютилган ёки системадан чиқарилган иссиқлик термодинамиканинг биринчи қонунига биноан, йўлга боғлиқ бўлиб, умумий ҳолда тўла дифференциал эмас. Гесс қонунига мувофиқ эса бу иссиқлик йўлга боғлиқ эмас. Лекин бунда ҳеч қандай келишмовчилик ва қарама-қаршилик йўқ.

Термодинамика биринчи қонунининг аналитик ифодаси бўлган:

$$dQ = dU + pdv$$

тенгламада  $dQ$  икки ҳолда тўла дифференциал бўлади. Бу ҳолларнинг биринчиси химиявий процесс ўзгармас ҳажмда борган ҳол:

$$pdv = 0 \quad dQ_v = dU \quad Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

ёки, термохимия ифодаси билан ёзилса:

$$\bar{Q}_v = U_1 - U_2 = -\Delta U \quad \bar{Q}_v = -\Delta U \quad (\text{VI, 31})$$

бўлади, чунки  $\bar{Q}_v = -Q_v$  химиявий процесснинг ёки реакциянинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик эффекти дейилади ва у сон қиймати жиҳатидан система ички энергиясининг ўзгаришига тенг бўлади.

Бу ҳолларнинг иккинчиси процесс ёки реакция ўзгармас босимда борадиган ҳол, бунда ҳам  $dQ$  тўла дифференциал бўлади:

$$dQ = dU + pdv$$

Буни интегралласак:

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(v_2 - v_1)$$

$$Q_p = (U_2 + pv_2) - (U_1 + pv_1) \quad (\text{VI, 32})$$

бўлади.  $U + pv$  ни  $H$  орқали белгиласак:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

ёки

$$\bar{Q}_p = -\Delta H \quad (\text{VI, 33})$$

келиб чиқади.

$H$  функцияси *энтальпия* ёки, бошқача қилиб айтганда, *иссиқлик сақлами* деб аталади. Бу функция ҳолат (нуқта) функцияси бўлиб, унинг ўзгариши процесснинг йўлига эмас, балки системанинг бошланғич ва охириги ҳолатларига боғлиқдир. Шунинг учун  $dQ_p$  ва  $d\bar{Q}_p$  ҳам тўла дифференциалдир. Ўзгармас босимда бораётган процесс ёки реакциянинг иссиқлик эффекти система иссиқлик сақламининг ўзгаришига тенглиги (VI, 33) тенгламадан кўришиб турибди.

(VI, 31) ва (VI, 32) тенгламалардан:

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_v - p\Delta v$$

$$Q_p = Q_v + p\Delta v$$

бўлади, чунки ўзгармас босимдаги процессда иш ҳам бажарилади.

Агар реакция натижасида 1 моль газ ҳосил бўлса, ёки йўқолса, у ҳолда:

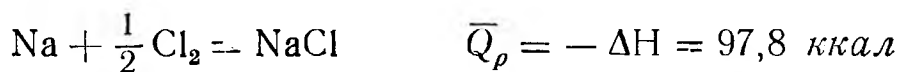
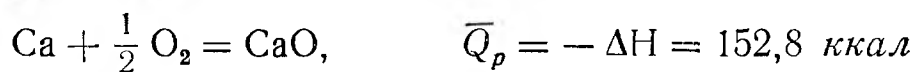
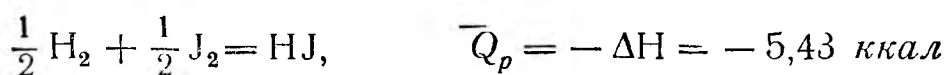
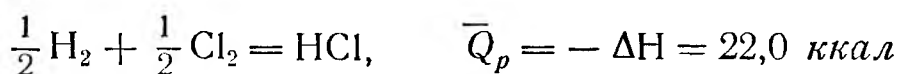
$$p\Delta v = pv = \pm RT \quad (\text{VI, 34})$$

бўлади; бу ерда  $v$  — 1 моль газнинг ҳажми. Агар  $\Delta v > 0$  бўлса,  $\bar{Q}_p < \bar{Q}_v$  бўлади,  $\Delta v < 0$  бўлса,  $\bar{Q}_p > \bar{Q}_v$  бўлади. Биринчи ҳолда, иссиқлик  $RT$  кал иш бажаришга сарф бўлса, иккинчи ҳолда ҳажмнинг камайиши натижасида  $RT$  кал иссиқлик ажралиб чиқади ва у  $\bar{Q}_p$  га қўшилиб,  $\bar{Q}_p > \bar{Q}_v$  бўлади. Шунинг учун ҳажм қисқариши билан бораётган химиявий процессда  $\bar{Q}_p > \bar{Q}_v$  бўлади, яъни ўзгармас босимда реакциядан кўпроқ иссиқлик ажралиб чиқади.

### 51- §. Химиявий бирикмаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги

Химиявий бирикмаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги билан химиявий процессларнинг иссиқлик эффекти орасида фарқ бор. Химиявий процесс тушунчаси хилма-хил процессларни ўз ичига олиши мумкин. Масалан, тузнинг сувда эриши, нейтралланиш реакциялари, мономер модданинг полимерланиши ва бошқалар ана шундай процесслардир.

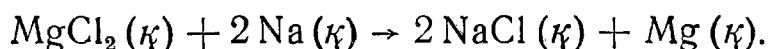
Оддий (элементар) моддалардан бирикма ҳосил бўлишида чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори *бирикманинг ҳосил бўлиш иссиқлиги* деб аталади, масалан.



Ҳосил бўлиш иссиқлигининг сон қийматига ва ишорасига қараб бирикманинг нақадар барқарор ёки беқарор эканлигини билиш мумкин. Агар бирикма ҳосил бўлиш пайтида иссиқлик кўп чиқса, бу бирикма анча барқарор бўлади ва аксинча, иссиқлик кам чиқса, бирикма беқарор бўлади. Юқорида келтирилган мисоллардан кўринадики  $\text{HI}$   $\text{HCl}$  га қараганда анча беқарордир. Тажриба буни тўла тасдиқлайди. Кўпгина ҳолларда ҳосил бўлиш иссиқлиги тўғридан тўғри калориметрик усул билан аниқланади. Шундай бўлса ҳам бирикманинг ҳосил бўлиш иссиқлигини топишда, асосан, Гесс қонунидан фойдаланилади. Химиявий реакциянинг иссиқлик эффекти температурага ва модданинг ҳолатига боғлиқ бўлгани учун, иссиқлик эффекти жадвалларда маълум температура, босим ва модданинг бирор ҳолатига мосланган бўлиши керак.

Жадвалларда келтирилган сонлардан фойдаланиб, химиявий реакциянинг иссиқлик эффектини топиш мумкин

Масалан,  $\text{MgCl}_2$  га  $\text{Na}$  таъсир эттирилса, реакция натижа-сида  $\text{Mg}$  ажралиб чиқади:



$$Q_p = 152,8 \quad 0 \quad 2 \cdot 97,8 \quad 0$$

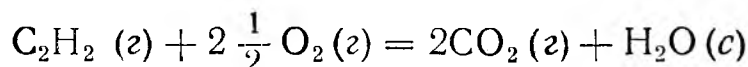
Агар  $\text{MgCl}_2$  оддий модда бўлганда эди  $\text{NaCl}$  ҳосил бўлишида чиққан иссиқлик шу реакциянинг иссиқлик эффекти бўлар эди. Аммо  $\text{MgCl}_2$  мураккаб модда, шу сабабли унинг парчаланиб реакцияга киришуви учун ҳосил бўлиш иссиқлигига тенг иссиқлик сарфланиши керак. Шунга кўра,  $\text{NaCl}$  ҳосил бўлишида чиқадиган иссиқликнинг бир қисми  $\text{MgCl}_2$  нинг парчаланиши учун сарф бўлади, натижада реакциянинг иссиқлик эффекти:

$$(2 \cdot 97,8) - 152,8 = 42,8 \text{ ккал}$$

бўлади. Моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги аниқланганда турли химиявий боғланишларнинг энергияси ҳам топилади.

Термохимиянинг каттагина қисми органик моддаларнинг ёниш иссиқлигини аниқлаш билан шуғулланади. Бундай реакциялар калориметрик бомбаларда олиб борилади (45- расм).

Агар модданинг ёниш иссиқлиги маълум бўлса, унинг ҳосил бўлиш иссиқлигини топиш мумкин. Масалан, ацетиленнинг ёниш иссиқлиги ва реакцияси берилган бўлсин:



$$x \qquad \qquad \qquad 2 \cdot 94,25 \qquad 68,33$$

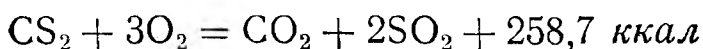
$$2 \cdot 94,25 + 68,33 - x = Q \text{ ёниш.}$$

$$x = 2 \cdot 94,25 + 68,33 - Q \text{ ёниш.}$$

Бу ерда  $x$  — ацетиленнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги;  $Q$  — ёниш иссиқлиги (калориметрда аниқланади).

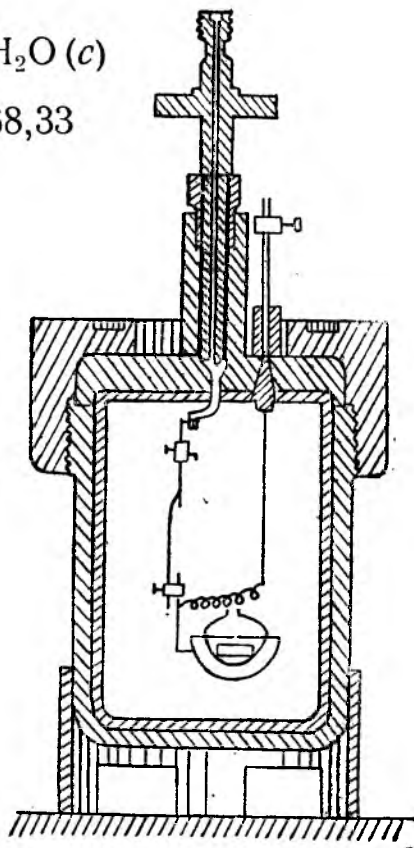
Углерод сульфид ( $CS_2$ ) нинг ёниш иссиқлиги 258,7 ккал га тенг. Унинг  $C + S_2 \rightarrow CS_2 + \bar{x}$  реакция натижасида ҳосил бўлиш иссиқлиги ( $\bar{x}$ ) қуйидагича топилади.

$CS_2$  ни Бертлонинг калориметрик бомбасида ёндирамыз:



Ёниш маҳсулоти  $CO_2$  нинг ҳосил бўлиш иссиқлиги 94,25 ккал,  $SO_2$  нинг ҳосил бўлиш иссиқлиги эса 69,3 ккал га тенг; бинобарин  $94,25 + 2 \cdot 69,3 - \bar{x} = 258,7 - x = -25,85 \text{ ккал}$ .

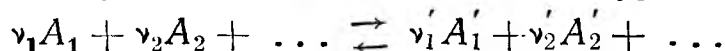
Демак,  $CS_2 (c)$  нинг  $C (q)$  ва  $S (q)$  дан ҳосил бўлиш процесси эндотермик процесс экан.



45- расм. Бертлонинг калориметрик бомбаси.

## 52- §. Химиявий реакциянинг иссиқлик эффектига температуранинг таъсири. Кирхгоф тенгламаси

Химиявий реакцияларнинг иссиқлик эффекти температурага боғлиқ бўлади. Бу боғланишни ифодаловчи муносабатни келтириб чиқариш учун қуйидаги реакцияни кўриб чиқамиз:



Бу реакцияда  $A_1, A_2, \dots$  — дастлабки моддалар,  $A_1', A_2', \dots$  — охирги моддалар. Дастлабки моддаларнинг моляр иссиқлик сифими  $C_1, C_2, \dots$  ва охиргилариники  $C_1', C_2', \dots$  бўлсин. Реакциядан олдин системанинг температураси  $T$ , реакциядан кейин эса  $T + dT$  бўлсин. Бу ўзгаришни икки хил йўл билан амалга ошириш мумкин.

Биринчи йўл (47- расм). Реакцияни ўзгармас  $T$  температурада система  $a$  ҳолатдан  $b$  ҳолатга келгунча ( $ab$  бўйлаб) давом эттирамиз. Процесс охирига етиб,  $Q$  иссиқлик эффекти ҳосил бўлгач, реакция маҳсулотини яна  $dT$  га ( $C$ ) гача иситамиз. Бу вақтда қуйидагича иссиқлик сарф бўлади:

$$(\nu'_1 C'_1 + \nu'_2 C'_2 + \dots) dT = \Sigma (\nu' C') dT$$

Шундай қилиб,  $abc$  йўл бўйича иссиқлик эффектнинг йиғиндиси:

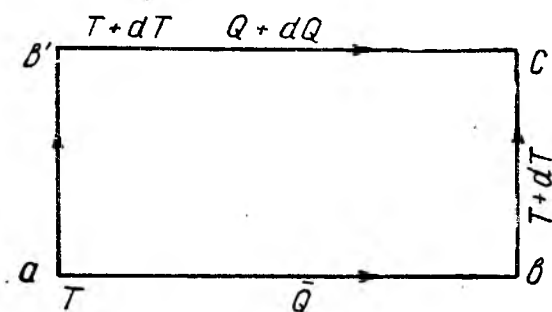
$$Q - \Sigma (\nu' C') dT$$

бўлади.

Иккинчи йўл. Аввал дастлабки моддаларни  $T$  дан  $T + dT$  температурагача ( $ab'$ ) бўйлаб иситамиз. Бунинг учун қуйидагича иссиқлик сарф қиламиз:

$$(\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2 + \dots) dT = \Sigma (\nu C) dT$$

Сўнгра реакцияни ўзгармас  $T + dT$  температурада ( $b'c$  бўйлаб) олиб борамиз.  $Q$  иссиқлик температурага нисбатан узлуксиз функция бўлгани учун температура озгина ўзгарганда у ҳам озгина ўзгаради, яъни температура  $T + dT$  бўлганда иссиқлик эффекти  $Q + dQ$  бўлади. Демак,  $ab'c$  йўлдаги умумий иссиқлик эффекти:



—  $\Sigma (\nu C) \cdot dT + \bar{Q} + d\bar{Q}$

46- расм. Кирхгоф қонунини чиқариш учун схема.

бўлади.

Агар юқорида баён қилинган процесслар ўзгармас босимда ёки ўзгармас ҳажмда рўй берса, Гесс қонунига биноан, биринчи ва иккинчи йўлнинг иссиқлик эффекти ўзаро тенг, яъни:

$$\bar{Q}_v - \Sigma (\nu' C'_v) dT = - \Sigma (\nu C_v) dT + \bar{Q}_v + d\bar{Q}_v$$

ёки

$$\bar{Q}_p - \Sigma (\nu' C'_p) dT = - \Sigma (\nu C_p) dT + \bar{Q}_p + d\bar{Q}_p$$

бўлиши керак.

Бундан:

$$\frac{d\bar{Q}_v}{dT} = \Sigma (\nu C_v) - \Sigma (\nu' C'_v) = \Sigma [\nu C]_v \quad (\text{VI, 35})$$

ёки

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dT} = \Sigma (\nu C_p) - \Sigma (\nu' C'_p) = \Sigma [\nu C]_p$$

келиб чиқади;  $\bar{Q} = \Delta U$ ;  $\bar{Q}_p = \Delta H$  бўлгани учун:

$$\frac{d\bar{Q}_v}{dT} = \frac{d(\Delta U)}{dT} = \Sigma (\nu C)_v; \quad \frac{d\bar{Q}_p}{dT} = \frac{d(\Delta H)}{dT} = \Sigma (\nu C)_p$$

бўлади. Келгусида биз бу тенгламаларни индексларсиз, яъни:

$$\frac{d\bar{Q}}{dT} = \Sigma (\nu C) \quad (\text{VI, 36})$$

кўринишида ёзаверамиз; бу ерда  $\Sigma (\nu C)$  — дастлабки ва охириги моддалар иссиқлик сифимлари йиғиндисининг айирмаси. Бу тенгламадан амалда фойдаланишда процесс кетаётган шароитни эсдан чиқармаслик лозим.

(VI, 35) ва (VI, 36) тенгламалар Кирхгоф тенгламалари дейилади ва процесс иссиқлик эффектнинг температурага қараб ўзгаришини кўрсатади. Кирхгоф қонунига кўра, бирор процесс иссиқлик эффектнинг термик коэффиценти система умумий иссиқлик сифимининг ўзгаришига тенгдир.

Иссиқлик эффектнинг температуранинг функцияси сифатида ифодалаш учун (VI, 36) тенгламани интеграллаш керак:

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \int_0^T \Sigma [\nu C] dT \quad \text{ёки} \quad \bar{Q} = \bar{Q}_{T_0} + \int_{T_0}^T \Sigma (\nu C) dT \quad (\text{VI, 37})$$

бу ерда  $Q_0$  — абсолют нолдаги иссиқлик эффекти;  $Q_{T_0} - T_0$  температурадаги иссиқлик эффекти.  $\bar{Q}$  ни ҳисоблаб топиш учун иссиқлик сифимининг абсолют нолгача қандай ўзгаришини ва иссиқлик эффектнинг бирор температурадаги, масалан, уй температурасидаги қийматини билиш лозим. Иссиқлик сифимининг абсолют нолгача бўлган қиймати маълум бўлмаган ҳолда ҳам бу формулани ишлатиш мумкин. Аммо бу ҳолда топилган натижа шартли қийматга эга бўлади; ундан ана шу температуралар оралигидагина фойдаланиш мумкин.

### 53- §. Термодинамиканинг иккинчи қонуни

Термодинамиканинг биринчи қонуни бирор системада турли энергияларнинг ўзаро эквивалентлигини ҳамда система қабул қилаётган ёки бераётган иссиқлик, бажарилаётган иш ва ички энергиянинг ўзгариши орасидаги боғланишларни кўрсатса-да, бу процессларнинг бориши мумкинлиги, йўналиши ва характери тўғрисида ҳеч қандай маълумот бермайди.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни, аввало, текширилаётган системада айна температура, босим, концентрация ва бошқаларда қайси процесс ўз-ўзича кета олишини, унинг қанча иш бажаришини, айна шароитда системанинг мувозанат ҳолати қандай эканлигини кўрсатади.

Термодинамиканинг иккинчи қонунидан фойдаланиб, бирор процессни амалга ошириш учун қандай шароит яратиш лозим-

лигини аниқлаш мумкин. Шунинг учун ҳам термодинамиканинг иккинчи қонуни амалий жиҳатдан катта аҳамиятга эга.

Шуни ҳам айтиш лозимки, термодинамиканинг иккинчи қонунда статик хоссалар бўлиб, бу қонун кўпгина таркибий қисмлардан иборат бўлган ва чегараланган системалар учун татбиқ қилинади. Бу ҳол термодинамика ўрганиши лозим бўлган системанинг чегарали бўлишини талаб қилади, чексиз системаларда эса, у нотўғри хулосаларга олиб келади. Масалан, бутун оламни ва, ҳатто, бирор планетани чегарали система деб қабул қилиш нотўғри бўлади. Шунинг учун, чексиз оламни чегарали деб фараз қилиб, унга иккинчи қонунни татбиқ этиш баъзи олимларни идеалистик хулосалар чиқаришга олиб келди. Бу хулосаларга кўра ҳамма энергия иссиқликка айланар ва иссиқлик ўз-ўзича ишга айлана олмагани учун оламда ҳаракат тўхтар, температура ошиб кетиб, иссиқлик ҳалокати, яъни „қиёмат қойин“ бўлар эмиш. Ҳеч қандай илмий асосга эга бўлмаган бу идеалистик фикрларни Больцман ва бошқа материалист олимлар аллақачонлар фош қилиб, фандан улоқтириб ташладилар.

#### 54- §. Процессларнинг ўз-ўзича бориш имконияти ва йўналиши

Маълумки, ишнинг миқдори ҳам, турли формадаги энергиянинг миқдори ҳам икки хил катталиқ, яъни интенсивлик фактори билан сиғим факторининг кўпайтмаси сифатида қаралиши мумкин.

Интенсивлик фактори бир системадаги энергиянинг бошқа бир системага ўтиш қобилиятини, ўтишга интилиши ва имкониятини характерлайди — унинг потенциални белгилайди. Температура, босим, электр зарядининг потенциалли ва бошқалар интенсивлик факторлари бўлиб, уларнинг қиймати модда миқдорига боғлиқ бўлмайди.

Бир системадан иккинчи системага ўтаётган энергиянинг ёки системалар орасида бажарилаётган ишнинг миқдори интенсивлик факторидан ташқари, энергиянинг бир системадан иккинчи системага ўтишида иштирок этувчи модда миқдори билан алоқадор бўлган сиғим факторларига ҳам боғлиқдир. Масалан, конденсатор зарядсизланаётганда бажариладиган иш конденсатор пластинкалари орасидаги потенциаллар айирмасига ва бир пластинкадан иккинчи пластинкага ўтаётган электр зарядлари миқдорига боғлиқ. Лекин системанинг бир қисмидан иккинчи қисмига модда ёки энергиянинг ўз-ўзича ўтиш процессининг мумкинлиги, йўналиши ва чегараси фақат интенсивлик факторларининг ўзаро айирмасигагина боғлиқ бўлади.

Масалан, иссиқлик температураси юқори бўлган жисмдан температураси паст бўлган жисмга ўз-ўзича ўтади ва бу про-

цесс температура тенглашгунча давом этади. Агар ҳар биридаги газнинг босими турлича бўлган икки идиш ўзаро туташтирилса, газлар босим тенглашгунча бир идишдан иккинчи идишга ўз-ўзича ўтади (газлар диффузияси босимлар тенг бўлганда ҳам бораверади).

Зарядланган икки жисм ўтказгич орқали ўзаро туташтирилса, электр зарядлари потенциали юқори бўлган жисмдан потенциали паст бўлган жисмга ўз-ўзича ўтаверади, бу процесс потенциаллар тенглашгунча давом этади.

Ўз-ўзича борувчи процессларга бир хил босим остидаги икки газнинг аралашуви ҳам мисол бўла олади. Бу процесс ҳар бир газнинг парциал босими (концентрацияси) идишларнинг ҳамма ерида бир хил бўлиб қолишига олиб келади.

Юқоридаги мисоллардан ҳар бир процесснинг ўз-ўзича бориши маълум шартларга боғлиқ эканлиги кўринади. Масалан, иссиқликнинг ўтиши температуралар, газнинг ўтиши босимлар, электрнинг ўтиши эса потенциаллар айирмасига боғлиқ бўлади. Буларнинг ҳаммаси интенсивлик факторларидир.

Химия учун ниҳоятда аҳамиятли бўлган интенсивлик фактори ҳам бор. Бу фактор *химиявий потенциал* деб аталади: турли ўзгаришлар пайтида системадаги компонентнинг бир фазадан бошқа фазага ўз-ўзича ўтиш процессининг йўналиши ва чегараси ана шу химиявий потенциалга боғлиқ бўлади.

Компонент химиявий потенциалнинг (интенсивлик факторининг) шу компонент миқдорининг ўзгаришига (сиғим факторига) кўпайтмаси химиявий энергиянинг ўзгаришини кўрсатади.

Шундай қилиб, процессларнинг ўз-ўзича бориш шартларини ўрганишда биринчи усул интенсивлик факторининг тенглашиш йўналишини текширишдан иборатдир. Иккинчи усул биринчи усулга қараганда анча умумий бўлиб, у ҳам термодинамиканинг иккинчи қонунидан келиб чиқади.

Айни шароитда ҳар бир термодинамик система учун термодинамик процессларнинг ўз-ўзича бориши мумкинлиги, йўналиши ва чегарасини белгиловчи умумий кўрсаткич бор. Бундай кўрсаткичлар ролини шу системани ташкил қилувчи моддаларнинг ва умуман системанинг термодинамик параметрлари ўйнаши мумкин.

Чегараланган, яъни ташқи муҳитдан ажратилган системада (бундай системаларнинг ички энергия запаси ва ҳажми ўзгармас бўлади) бундай кўрсаткич ролини *энтропия* деб аталувчи термодинамик параметр ўйнайди.

Термодинамика иккинчи қонунининг кўрсатишича, чегараланган системаларда системанинг энтропиясини оширувчи процессларгина ўз-ўзича боради ва улар энтропиянинг қиймати энг катта бўлгунча давом этади.

Юқорида келтирилган ўз ўзича борувчи процессларнинг ҳаммасида системанинг энтропияси ортади. Бирга турган икки



жисм энтропиясининг йиғиндиси уларнинг температуралари яқинлашган сари ортиб бориб, температура тенглашганда максимал қийматга эга бўлади. Икки хил босим остида турган икки газ энтропиясининг йиғиндиси шу газлар босими баробарлашганда максимал бўлади. Икки идишда турган икки хил газ бир-бирига аралаштирилса, улардан ҳар бирининг парциал босими иккала идишда баробарлашганда, бу газлар энтропиясининг йиғиндиси максимал қийматга эга бўлади. Шунинг учун ҳам икки идишда турган икки хил газ, уларнинг босими бир хил бўлишига қарамай, ўз-ўзича аралашади. Бу процесс *мусбат (ўнг) процесс* деб аталади. Процесснинг бирор йўналишда ўз-ўзича рўй бериши бу процессни тескари (чап) йўналишда амалга ошириб бўлмайди, деган сўз эмас. Ўнг процессларга қарама-қарши ўлароқ, чап процессларнинг бориши учун ташқаридан энергия сарф қилиш керак, яъни улар ўз-ўзича содир бўлмайди. Иссиқликни паст температурали жисмдан юқори температурали жисмга олиб ўтиш мумкин, аммо бунинг учун совитиш машинаси қуриш ва уни ишлатишга энергия сарфлаш лозим.

Ўз-ўзича борувчи процесслар иш манбаи ролини ўйнай олади. Масалан, водород билан кислороднинг ўзаро реакцияга киришиб, сув ҳосил қилиши ўз-ўзича борувчи процесс бўлиб, иш бажариши мумкин. Аксинча, сувнинг парчаланиши ва умуман, маълум термодинамик шароитда ўз-ўзича бормайдиган реакциялар энергия сарф қилиш натижасида амалга оширилиши мумкин. Электролиз ёрдамида моддалар ажратиб олиш, фотохимиявий реакциялар ва бошқалар ана шундай процесслардир.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни яна шу нарсани кўрсатадики, икки жисм орасидаги температуралар айирмасидан фойдаланиб бажариладиган иш билан босим ёки электр потенциаллари айирмасидан фойдаланиб бажариладиган иш орасида принципал фарқ бор. Иссиқликнинг ҳаммаси ишга айланмай, фақат бир қисмигина айланади, қолган қисми эса совитгичга ютилиб кетади. Энергия (босим ва электр қуввати) ишга батамом айлантирилиши мумкин.

Иссиқликни батамом ишга айлантириш мумкин бўлмаса ҳам, ишдан температуралар айирмасини ҳосил қилиш ёки ошириш учун тўла фойдаланиш мумкин. Машина деталларининг ишқаланиш кучи ёки ўтказгичнинг электр қаршилиги назарда тутилмаса, иш батамом иссиқликка айланади деса бўлади.

Бундай фарқнинг сабаби шундаки, ишни иссиқликка айлантириш пайтида заррачаларнинг тартибли ҳаракати қиздирилаётган жисм заррачаларининг бетартиб ҳаракатига айланади. Иссиқлик ишга айланаётган пайтда, аксинча, заррачаларнинг бетартиб ҳаракати тартибли ҳаракатга айланади. Ўз-ўзидан тушунарлики, биринчи процесс иккинчи процессга қараганда осонроқ боради.



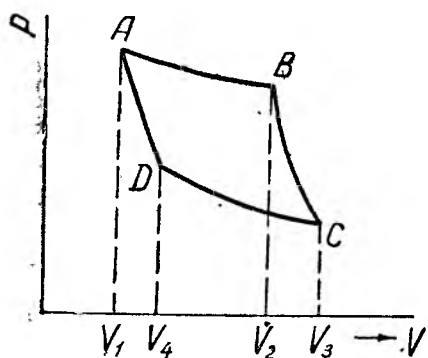
олиб борилса, процесс тамом бўлгандан кейин, газда ҳам, атрофдаги муҳитда ҳам ўзгариш бўлмайди. Шунинг учун бу процесс тўла қайтар процессга анча яқинлашади (47- расм).

## 56- §. Карно цикли. Термодинамика иккинчи қонунининг таърифи

Термодинамиканинг иккинчи қонуни ҳам, биринчи қонун каби, кишилар тўплаган тажриба материалларига асосланган постулат (ҳақиқат) дир. Термодинамик системалар хусусиятининг иккинчи қонун ва ундан келиб чиқадиган хулосаларга мос келиши бу қонуннинг тўғри эканлигини тасдиқлайди.

Иккинчи қонуннинг хилма-хил таърифи бўлса ҳам, лекин улар бир-бирига эквивалентдир. Томсон иккинчи қонунни қуйидагича таърифлади. *Иссиқликни ишга айлантириш учун жисмни совитишнинг ўзи кифоя эмас.*

Буни қуйидагича тушуниш лозим. Умуман, иссиқлик ишга айлана олади. Буни биз ҳар бир иссиқлик машинасида кўришимиз мумкин. Аммо иситгичдан олинган иссиқликни ишга батамом айлантириб бўлмайди, чунки иссиқликнинг бир қисми совитгични иситиш учун сарф бўлади. Демак, иссиқлик ишга айланаётган пайтда иситгич совиши билан бирга бирор совитгич иссиқликнинг ишга айланмайдиган қисми ҳисобига исиши ҳам шарт. Буни Карно цикли анализидан яққол кўриш мумкин. Масалан, иш жисми сифатида идеал газдан фойдаланадиган бир идеал иссиқлик машинаси бор деб фараз қилайлик. У маълум бир иситгичдан олинаётган иссиқлик ҳисобига иш бажараётган бўлсин. Иш бажариш процесси циклик, яъни айланма процесс тарзида рўй беради, айланма процессдаги ҳар бир процесс эса кетма-кет содир бўладиган қуйидаги тўрт қисмдан иборат дейлик:



48- расм. Карно цикли.

- 1) газнинг изотермик кенгайиши;
- 2) газнинг адиабатик кенгайиши;
- 3) газнинг изотермик сиқилиши;
- 4) газнинг адиабатик сиқилиши.

Иш жисми сифатида бир моль идеал газ оламиз.

Бошлангич ҳолатда ( $A$  нуқтада) газнинг температураси  $T$ , босими  $P$  ва ҳажми  $V_1$  бўлсин (48- расм).

Температураси  $T_1$  бўлган иситгичдан олинаётган иссиқлик ҳисобига газ  $V_1$  дан  $V_2$  гача изотермик кенгайсин. Кенгайиш изотермик бўлганлиги учун газнинг ички энергияси ўзгармайди, кенгайиш иши ( $A_1$ ) эса иситгичдан олинаётган иссиқлик ( $Q_1$ ) ҳисобига бажарилади ва у (VI, 27) тенгламага биноан:

$$Q_1 = A_1 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (A_1 > 0)$$

бўлади. Расмда эса бу иш  $ABV_2V_1$  юзига тенгдир.

Расмда бу процесс  $AB$  изотерма билан кўрсатилган.

Биринчи процесс натижасида  $B$  нуқтага келган газни иситгичдан ажратиб, адиабатик кенгайтирамиз. Адиабатик кенгайтириш пайтида газ, ташқи муҳитдан ажратилган бўлгани учун, иссиқлик ололмайди ва барча иш газ ички энергиясининг камайиши ҳисобига бажарилади. Ички энергиянинг камайиши оқибатида газнинг температураси  $T_2$  га тушади, ҳажм эса  $v_3$  бўлиб қолади. Температуранинг камайиши унча катта бўлмагани учун бу интервалда иссиқлик сиғими  $C_v$  ни ўзгармас деб олиш мумкин. У ҳолда ички энергиянинг ўзгариши:

$$\Delta U = C_v(T_2 - T_1) \quad (\Delta U < 0)$$

ва бажарилган иш:

$$A_2 = -\Delta U = C_v(T_1 - T_2) \quad (A_2 > 0)$$

бўлади. Расмда эса бу иш  $BCV_3V_2$  юзига тенгдир. Расмда бу процесс  $BC$  адиабата билан ифодаланган.

Газга температураси  $T_2$  бўлган совитгични келтирамиз ва уни шу температурада  $CD$  бўйича изотермик сиқамиз. Сиқишни газнинг ҳажми  $v_4$  га қадар камайгунча, яъни  $D$  нуқтагача давом эттирамиз. Газ изотермик сиқилгани учун унинг ички энергияси ўзгармай қолади. Газни сиқиш учун сарф қилинган  $A_3$  иш тамомила иссиқликка айланади ва совитгичга ютилади. Унинг миқдори:

$$-Q_2 = RAT_2 \ln \frac{v_4}{v_3} = A_3 = -V T_2 \ln \frac{v_3}{v_4} \quad (A_3 < 0)$$

бўлади. Расмда эса бу миқдор  $CDV_4V_3$  нинг юзига тенгдир.

Бу процесс  $CD$  изотерма билан ифодаланган.

$D$  нуқтада газдан совитгични ажратиб, охириги, тўртинчи процессни амалга оширамиз — газни адиабатик сиқамиз. Бунинг натижасида газ ҳажми  $v_1$ , температураси  $T_1$ , босими  $P_1$  бўлган бошланғич ҳолатга келади.

Адиабатик сиқиш вақтида сарфланган иш ( $A_4$ ) газнинг ички энергиясини оширишга кетди:

$$A_4 = \Delta U = C_v(T_1 - T_2) \quad (A_4 < 0) \quad (\Delta U > 0)$$

Бу иш расмда  $DAV_1V_4$  нинг юзига тенгдир.

Расмда бу процесс  $DA$  адиабата билан ифодаланган.

Тўртала процессни умумлаштириб, шуни айтиш керакки, улар тўлиқ айланма процессни ташкил этгани учун газнинг ички энергияси ўзгармайди. Иситгичдан олинган ва совитгичга берилган иссиқликлар айирмаси бажарилган умумий ишга тенгдир:

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$

$A_2$  билан  $A_4$  катталик жиҳатидан тенг аммо ишора жиҳатидан қарама-қарши эканликларини ҳисобга олсак:

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_3$$

$$Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4} \quad (a)$$

келиб чиқади.  $BC$  ва  $DA$  адиабатик процессларга Пуассон формулаларини татбиқ қилсак:

$$BC \text{ бўйича: } T_1 v_2^{k-1} = T_2 v_3^{k-1}$$

$$DA \text{ бўйича: } T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_4^{k-1}$$

бўлади, уларни бир-бирига бўлиб ва  $k - 1$  даражали илдизини олсак,  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}$  эканлиги исбот қилинади. Буни (a) га қўйсак,

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

ҳосил бўлади. Бу иш  $ABCD$  юзига тенгдир.

Бу ифоданинг чап томонини  $Q_1$  га, ўнг томонини эса унга тенг бўлган  $RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}$  га бўлиб, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{v_2}{v_1}}{RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}}$$

ёки

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (с)$$

$Q_1 - Q_2$  айирма иситгичдан олинган иссиқликнинг ишга айланган қисмини кўрсатади. Унинг  $Q_1$  га бўлган нисбати *фойдали иш коэффициентини* ( $\eta$ ) дейилади. Бинобарин, (с) ифоданинг ўнг қисми ҳам фойдали иш коэффициентидир. Шунинг учун

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (VI, 38)$$

бўлади.

Демак, машинанинг фойдали иш коэффициентини фақат иситгич ва совитгичнинг температурасигагина боғлиқдир. Масалан, температуралар  $200^\circ$  ва  $100^\circ$  С бўлса:

$$\eta = \frac{473 - 373}{473} = 0,21 \text{ яъни } \eta = 21 \%$$

бўлади. Шартга биноан,  $T_1 > T_2$  бўлгани учун  $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$  ифода ноль билан бир орасидаги қийматларга эга бўлиши мумкин.  $T_1 = T_2$  бўлганда иш бўлмайди ( $\eta = 0$ ). Машинанинг фойдали иш коэффициентини 1 га тенг бўлиши учун совитгичнинг температураси  $0^\circ$  К бўлиши керак. Бу мумкин эмас.

Энг такомиллашган иссиқлик машинаси учун ҳам иссиқликнинг ишга айлантрилишида (VI, 38) тенглама билан боғлиқ бўлган чегара бор. Шунинг учун ҳам Оствальд термодинамика иккинчи қонунини таърифлаб, иккинчи хил абадий двигателнинг, яъни ҳеч қандай қўшимча энергия сарф қилмай туриб, фақат атрофдаги муҳитнинг иссиқлиги ҳисобига иш бажарувчи машинанинг бўлиши мумкин эмас деган эди.

Фойдали иш коэффициентини тўғрисида хулоса чиқариш учун юқорида фақат иккита изотермик ва иккита адиабатик процессдан иборат циклдан фойдаландик, чунки шу  $T_1$  ва  $T_2$  температуралар орасида ишлайдиган ва фойдали иш коэффициенти Карно цикликидан катта бўла оладиган бошқа циклниң ўзи йўқ. Карно циклининг фойдали иш коэффициенти иш жисми табиатига боғлиқ эмас, яъни идеал газ ўрнига бошқа бирор модда ишлатилганда ҳам фойдали иш коэффициентининг қиймати ўзгармайди.

### 56- §. Энтропия

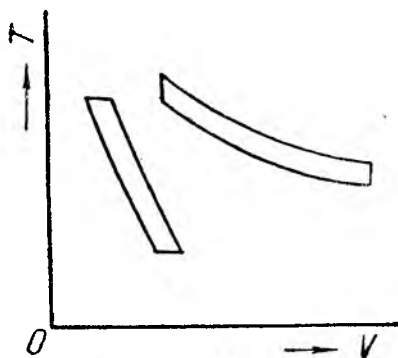
(VI, 38) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ ёки } 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ ёки } \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

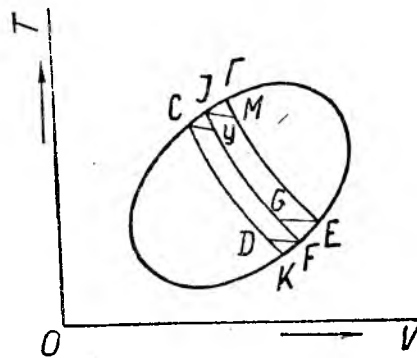
Бундан:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \text{ ёки } \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (a)$$

келиб чиқади.



49- расм. Икки турдаги чексиз кичик циклар.



50- расм. Берилган циклни Карнонинг чексиз кичик цикллари йиғиндиси билан алмаштириш.

Карнонинг чексиз кичик цикллари икки усул билан тузилиши мумкин (49- расм).

I. Изотермалар жуда қисқа, улар мобайнида олинаётган ва берилаётган иссиқлик миқдори жуда кичик бўлсин. Бундай ҳолда (a) ифодани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_2}{T_2} = 0$$

II. Адиабаталар жуда кичик (50- расм), шунинг учун температуралар айирмаси ҳам кичик. У ҳолда (а) ифодани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{dQ}{Q_2} = \frac{dA}{Q_2} = \frac{dT}{T} \text{ ёки } \frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}$$

$$Q = T \frac{dA}{dT} \quad (\text{VI, 39})$$

Энди, қуйидаги жуда муҳим теоремани исботлаймиз: ҳар бир қайтар цикл жуда кўп чексиз кичик Карно цикллари билан алмаштирилиши мумкин. Цикл умумий ҳолда эллипс шаклидаги ёпиқ эгри чизиқ билан берилган бўлсин. Биз уни бир қанча адиабаталар ёрдамида  $CJFK$ ,  $JGEF$  ва шу каби чексиз кичик цикллarga бўлишимиз мумкин (51- расм); адиабаталарнинг цикл эгри чизиғи билан кесишув нуқталари орқали  $CY$ ,  $JM$ ,  $GE$ ,  $DE$ , ... изотермаларни ўтказиб  $CYFD$  типидagi чексиз кичик Карно циклларини ҳосил қиламиз. Иссиқликнинг фойдали ишга айланган қисмини кўрсатувчи  $CJFK$  циклни юзи  $CYFD$  Карно цикликидан иккинчи тартибли чексиз кичик қийматга фарқ қилиши, чунки  $CY$  ва  $JY$ ,  $FG$  ва  $FD$  ларнинг бирини тартибли чексиз кичик қийматлар эканлиги расмдан кўриниб турибди. Шунинг учун юзлари иккинчи тартибли чексиз кичик  $CJY$  ва  $FKD$  ларни юзлари биринчи тартибли чексиз кичик  $CYFD$  га ( $YF$  — чекли катталиқ) нисбатан ташлаб юбориш мумкин.

$CJ$  эгри чизиғи бўйлаб олинган иссиқлик  $CY$  бўйлаб олинган иссиқликка тенг, чунки машина  $JY$  адиабата бўйлаб иссиқлик олмайди. Худди шунга ўхшаш  $FD$  ва  $FK$  бўйлаб берилаётган иссиқлик ҳам ўзаро тенгдир. Шундай қилиб, ( $SJFK$ ) чексиз кичик  $SJFK$  циклни чексиз кичик  $CYFD$  цикл билан, бутун циклни эса ана шундай чексиз кичик Карно цикллари йиғиндиси билан алмаштириш мумкин. Бундай Карно цикллари учун қуйидаги ифодани ёза оламиз:

$$\frac{dQ_1'}{T_1'} - \frac{dQ_2'}{T_2'} + \frac{dQ_1''}{T_1''} - \frac{dQ_2''}{T_2''} + \frac{dQ_1'''}{T_1'''} - \frac{dQ_2'''}{T_2'''} + \dots = 0$$

$$\sum \frac{dQ}{T} = 0$$

Бу алгебраик йиғиндини қуйидагича ёзса ҳам бўлади:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (\text{VI, 40})$$

∮ ишораси ёпиқ контур бўйича олинган интегрални кўрсатади.

Изотермик иссиқликнинг шу иссиқлик берилаётган пайтдаги температурага нисбати келтирилган иссиқлик дейилади. Икки адиабата билан кесилган ҳар қандай изотерма учун, улар бўйлаб берилган ёки олинган иссиқлик миқдори турлича бўлишидан қатъи назар, келтирилган иссиқлик уларнинг ҳаммаси учун тенгдир.

$Q_1$  билан  $Q_2$  ўзаро тенг бўлмаса ҳам  $\frac{dQ_1}{T_1}$  ва  $\frac{dQ_2}{T_2}$  ўзаро тенглиги Карно циклидан кўриниб турибди. Шундай қилиб,  $Q_1$  ва  $Q_2$  йўлга боғлиқ,  $\frac{dQ_1}{T_1}$  ёки  $\frac{dQ_2}{T_2}$  ифодалар эса йўлга боғлиқ эмас. Маълумки, йўлга боғлиқ бўлмаган катталиклар тўла дифференциал бўлади.

Математикада мана бундай теорема бор: агар ёпиқ контур бўйича олинган интеграл нолга тенг бўлса, шундай бир функция борки, унинг тўла дифференциали интеграл остидаги ифодага тенг. Бу функцияни  $S$  билан белгилайлик.

Юқоридаги теоремага кўра,  $S$  нинг тўла дифференциали  $dS = \frac{dQ}{T}$  бўлади. Бу  $S$  функцияни Клаузиус энтропия деб атади.

Агар система 1- ҳолатдан 2- ҳолатга қайтса, система энтропиясининг ўзгариши:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 \quad (\text{VI, 41})$$

бўлади. Келтирилган иссиқлик йўлга боғлиқ бўлмагани учун энтропиянинг ўзгариши ҳам (худди ички энергиянинг ўзгариши каби) йўлга боғлиқ бўлмайди. Математик жиҳатдан олганда энтропия иссиқликнинг экстенсивлик факторидир.

Энтропиянинг йўлга боғлиқ эмаслигини қуйидаги мисолда кўрсатиш мумкин:  $ABCD A$  ва  $ABCE A$  дан иборат икки цикл оламиз (51- расм). Иккала ҳолда ҳам  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$  бўлади. Уларни  $ABC$  ва  $CDA$  (ёки  $CEA$ ) бўйича иккита интегралга бўлиб юборамиз. Уларни ана шу йўллар бўйича интегралласак:

$$[ABC] + [CDA] = 0$$

$$[ABC] + [CEA] = 0$$

келиб чиқади.

Бундан кўринадики,  $[CDA] = [CEA]$ , яъни  $\oint \frac{dQ}{T}$  нинг  $C$  дан  $A$  гача интегралли йўлга боғлиқ эмас. Система энтропияси унинг ҳар бир ҳолатида, шу билан бирга,  $A$  ва  $C$  нуқталарида ҳам маълум қийматга эга. Лекин системанинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтишида энтропиянинг ўзгариши йўлга боғлиқ бўлмайди.

Термодинамиканинг биринчи қонунига кўра:

$$dQ = du + dA$$

эди. Бу ифодада  $dQ$  билан  $dA$  умуман, тўла дифференциаллар эмас. Агар унинг чап ва ўнг томонини  $T$  га бўлсак, қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\frac{dQ}{T} = dS = \frac{du + dA}{T}$$



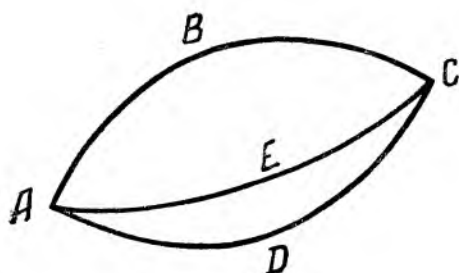
Бу ифоданинг ҳамма ҳадлари тўла дифференциалдир. Ундан қуйидаги тенгламаларни ҳосил қилиш мумкин:

$$TdS = du + dA \text{ ёки } du = TdS - dA$$

Бу тенгламалар термодинамиканинг жуда муҳим тенгламаларидан бўлиб, қайтар процессларнигина ўз ичига олади. Улар термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларини ўзаро боғлайди.

### 58- §. Қайтмас процесслар учун энтропия

Қайтар процесслардан иборат цикл учун  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$  эканини кўрдик. Қайтмас процесслардан иборат цикл учун эса келтирилган иссиқликлар йиғиндиси нолдан кичик, яъни  $\int \frac{dQ}{T} < 0$



51- расм.

бўлади. Бу тенгсизлик Клаузиус тенгсизлиги дейилади. У ҳақиқатда мавжуд эканлигини тушуниш учун Карно циклининг фойдаланиш коэффициентини қайтмас цикликдан катта эканлигини эсга олиш kifоя.

Шуни доимо ёдда тутиш керакки, энтропия нуқта функцияси бўлганлигидан, қайтар циклда ҳам, қайтмас циклда ҳам унинг ўзгариши (агар иккала цикл ҳам системанинг бир ҳолатидан бошланса) бир хил бўлади.

Масалан, 51- расмда  $A$  — биринчи ҳолат,  $C$  — иккинчи ҳолат.  $ABC$  процессни қайтмас равишда,  $CDA$  процессини эса қайтар равишда олиб борайлик. У ҳолда цикл учун Клаузиус тенгсизлигига биноан:

$$\text{Қайтмас } \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \text{қайтар } \int_2^1 \frac{dQ}{T} < 0 \text{ ёки (VI, 41) га биноан:}$$

қайтмас  $\int_1^2 \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 < 0$  ёки қайтмас  $\int_1^2 \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1$  бўлади. Буни дифференциал кўринишда ёзсак:

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

келиб чиқади. Шу билан бирга, бундай ёзиш ҳам мумкин:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (\text{VI, 42})$$

У ҳолда

$$dU \ll TdS - dA \text{ ёки } dA \ll TdS - dU$$

бўлади. Бу ерда тенглик ишораси қайтар, тенгсизлик ишораси эса қайтмас процессларга оиддир. Лекин иккала хил процессларда ҳам энтропиянинг ўзгаришлари бир-бирига тенг. Чунки энтропия ҳолат функцияси, яъни  $A$  ва  $C$  нуқталар ҳолатигагина боғлиқ, булар эса процесснинг қайтар ва қайтмаслигига боғлиқ эмас. Демак, қайтмас процессларда энтропиянинг катталиги бажарилган ишга нисбатан деб тушунишимиз лозим. Иш эса ҳақиқатан ҳам кам бажарилади. Булардан система бажараётган иш процесс қайтар бўлган ҳоллардагина максимал бўлади деган хулоса келиб чиқади. Шунинг учун қайтар процесслар вақтида бажарилаётган иш максимал иш дейилади.

Ташқи муҳитдан ажратилган системалар муҳит билан иссиқлик алмашмайди, яъни  $dQ = 0$  бўлади. Бинобарин, бундай системалар учун (VI, 42) га кўра,  $dS \geq 0$  бўлади. Агар системада фақат қайтар процессларгина рўй берса:  $dS = 0$ ;  $S = \text{const}$ , агар процесс қайтмас бўлса:

$$dS > 0 \text{ ва } S_2 - S_1 > 0$$

бўлади, натижада энтропия қиймати орта боради. Клаузиуснинг „иссиқлик ҳалокати“ бўлади деган идеалистик фикри ана шунга асосланган эди, Клаузиус энтропия максимумга интилмоқда деб қабул қилган. Ҳақиқатда эса энтропия орта боришининг маълум чегараси бор.

## 59- §. Термодинамика иккинчи қонунининг статистик табиати

Термодинамиканинг биринчи қонуни кўп заррачалардан иборат системаларга ҳам, кам заррачалардан иборат системаларга ҳам татбиқ қилинади. Иккинчи қонун эса статистик характерга эга бўлиб, фақат кўп заррачалардан иборат системаларгагина татбиқ қилинади, чунки статистика қонунлари ана шундай системаларгагина татбиқ қилиниши мумкин.

Термодинамиканинг иккинчи қонунда статистик табиат борлигини XIX асрнинг охирида Л. Больцман, У. Гиббс, Н. Н. Пирогов ва М. Смолуховский айтиб ўтган эдилар. Термодинамикада асосий параметрлар бўлган температура билан босим статистик табиатга эга. Масалан, температура молекулалар илгарилама ҳаракатининг ўртача кинетик энергиясига боғлиқ. Худди шунингдек, молекулаларнинг идиш деворларига урилиш эффектининг йиғиндиси газнинг босими бўлади.

Кўп заррачалардан иборат системаларнинг ҳолатини ҳозирги вақтда механиканинг оддий қонунлари асосида ифода қилиб бўлмайди. Аммо эҳтимоллик назарияси қонунларини механика қонунлари билан биргаликда татбиқ этиш натижасида системанинг айна ҳолати қанчалик эҳтимолликка эга эканлигини аниқлаш мумкин. Шундай қилиб, кўп заррачалардан иборат системалар эҳтимоллик қонунлари билан ифода қилинади.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни солиштирилаётган ҳолатларнинг қанчалик эҳтимолликка эга эканини белгилайди ва кўп заррачалардан иборат системада эҳтимоллиги кичик бўлган ҳолатдан эҳтимоллиги катта бўлган ҳолатга ўтишгина мумкин эканлигини кўрсатади.

Масалан, икки газнинг ўзаро аралашуви процесси ўз-ўзича бориши мумкинлиги (бу мусбат процесс деб аталади) ва аксинча, уларнинг бир-биридан ўз-ўзича ажралиши (бу манфий процесс деб аталади) мумкин эмаслиги сабабини статистик қонунлар асосида тушунтириш мумкин.

Масалан, бир идишнинг тўсиқ билан ажратилган икки қисмида бир хил температура ва бир хил босимда икки хил газ бор, деб фараз қилайлик. Тўсиқ олиб ташланиши билан бу икки газ молекулалари ўзаро аралаша бошлайди. Бу процесс ўз-ўзича боради ва бунда энтропия ортади. Система эҳтимоллиги кичик бўлган ҳолатдан эҳтимоллиги катта бўлган ҳолатга (иккала газ молекулалари идишнинг бутун ҳажмига бир текис тарқалган ҳолатга) ўтади. Аммо, аксинча, газлар аралашмасидаги бир газ молекулалари идишнинг бир томонига, иккинчи газ молекулалари эса идишнинг иккинчи томонига ўз-ўзича тўпланиб қолиш эҳтимоллиги шу қадар озки, амалда бу процесс рўй бермайди.

Агар молекулаларнинг сони оз бўлса, бундай хулосаларни чиқариш мумкин бўлмас эди. Ҳақиқатан ҳам, юқоридаги мисолда текширилаётган заррачаларнинг сони ёлғиз 4 та бўлиб, уларнинг 2 таси бир хил ва қолган 2 таси бошқа хил бўлса, маълум бир вақтда иккита бир хил заррача бир томонда, қолган иккита бир хил заррача иккинчи томонда бўлиб қолиши мумкин.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, заррачалар сони етарли даражада кўп бўлган ҳолларда флуктуация ҳодисаси рўй бериши, яъни ҳажмнинг жуда кичик қисмларида газ зичлигининг қиймати ўртача қийматидан маълум томонга четланиши мумкин. Газ заррачаларининг сони қанчалик оз бўлса, бу четланишнинг даражаси шунчалик юқори бўлади. Бу маълумотлардан иккита хулоса қилиш мумкин. Биринчи хулоса, энтропиянинг ошиши эҳтимолликнинг ошиши билан боғлиқ экан,  $S = f(W)$ . Бунинг математик ифодаси Больцман формуласидир  $S = k \ln W$ .  $W$  — термодинамик эҳтимоллик. Система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганда эҳтимоллиги қанча хисса ўзгаришини кўрсатувчи сон  $K$  — Планк турғунлиги:  $K = \frac{R}{N}$ ;  $R$  — универсал газ турғунлиги,  $N$  — авагадро сони, яъни, энтропия термодинамик эҳтимоллик логарифмасига тўғри пропорционалдир. Иккинчи хулоса, ҳар қандай манфий, ўз-ўзича кетмайдиган процессни, жуда кичик бўлсада, бирон эҳтимолликка эга бўлгани учун термодинамиканинг иккинчи қонунини абсолют деб бўлмайди. Шу билан у биринчи қонундан ажралади.

## 60- §. Термодинамика иккинчи қонунининг татбиқи

Термодинамиканинг иккала қонуни ҳам турли процессларни ўрганишда татбиқ этилишини кўриш учун, Клаузиус — Клапейрон тенгламаси билан танишиб чиқамиз.

Системада рўй бераётган процесс бир фазанинг иккинчи фазага айланишидан, масалан, суюқликнинг буғланиши ёки қаттиқ модданинг суюқланишидан иборат, деб фараз қилайлик. Бундай процесс вақтида система иссиқлик ютади (тескари процесс пайтида иссиқлик чиқаради) ва ўз энергиясини ҳамда энтропиясини ўзгартиради.

Термодинамика биринчи қонунига биноан:

$$dU = dQ - pdv$$

$$dQ = ldv + C_v dT \quad (a)$$

$$dU = (l - p) dv + C_v dT \quad (б)$$

(a) ни  $T$  га бўламиз:

$$dS = \frac{l}{T} dv + \frac{C_v}{T} dT \quad (в)$$

$dU$  билан  $dS$  тўла дифференциал бўлганлиги учун, уларга нисбатан тўла дифференциаллар тўғрисидаги қуйидаги теоремани татбиқ этамиз:

Агар  $dz = Mdx + Ndy$  ифодасида  $z = f(x, y)$  бўлиб,  $dz$  тўла дифференциал бўлса, у ҳолда:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

бўлар эди. Бу тенгликни (б) ва (в) га татбиқ қиламиз:

$$\frac{\partial}{\partial T} (l - p) = \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T \text{ ва } \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{l}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{C_v}{T}\right)$$

ёки

$$\frac{\partial l}{\partial T} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T \text{ ва } \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{l}{T} = \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T$$

Буларнинг ўзаро тенглигидан:

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (г)$$

келиб чиқади; бу ерда  $l$  — ўзгармас температурада системанинг ҳажмини бир birlik ошириш учун керак бўлган иссиқлик миқдори. Бу ерда  $u$  бир фазанинг иккинчи фазага айланиш пайтидаги яширин ўтиш иссиқлигидир. Одатда, у 1 грамм ёки 1 моль модда учун аниқланади ва  $\lambda$  билан белгиланади. Маълум оғирлик бирлигидаги модданинг ўтиш пайтидаги ҳажмининг ўзгариши  $v_2 - v_1$  бўлса ( $v_1$  билан  $v_2$  фазаларнинг солиштирма ҳажми) у ҳолда:

$$l = \frac{\lambda}{v_2 - v_1}$$

бўлади. (с) формуладаги  $l$  ўрнига бу ифодани қўйиб, қуйидаги формулани ҳосил қиламиз:

$$\lambda = T(v_2 - v_1) \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (д)$$

Бу формула Клаузиус—Клапейрон тенгламасидир.

### 61- §. Газнинг ички энергияси

Юқорида идеал газнинг ички энергияси унинг температурасига боғлиқ эканлиги айтиб ўтилган эди.

Реал газнинг ички энергияси фақат температуранинггина эмас, балки ҳажм ёки босимнинг ҳам функциясидир:

$$U = \varphi(v, T)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT$$

Бу ифодани (б) билан солиштириб ва (г) ни ҳисобга олиб, қуйидагини топамиз:

$$\left( \frac{dU}{dv} \right)_T = l - p = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - p \quad (VI, 43)$$

Идеал газлар учун  $l = p$  ва  $\left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = 0$  бўлади. Реал газлар учун бу ҳосила нолга тенг бўлмайди. Ван-дер-Ваальс тенгламасини олайлик:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}; \quad \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}$$

демак:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = \frac{a}{v^2}; \quad dU = \frac{adv}{v^2}.$$

Бундан, ўзгармас температурада:

$$U_2 - U_1 = \int_{v_1}^{v_2} \frac{adv}{v^2} = \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}, \quad (VI, 44)$$

температура ўзгарганда эса:

$$U_2 - U_1 = \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} + \varphi(T) \quad (а)$$

бўлади. Бундан ҳосила олинса,  $\frac{\partial U}{\partial T} = C_v$  ифодага кўра:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \varphi'(T) = C_v$$

бўлади. Демак,  $\varphi'(T) dT = C_v dT$  ёки  $\varphi(T) = C_v T + \text{const}$  ёки

$$\varphi(T) = C_v(T_2 - T_1)$$

Шундай қилиб, умумий ҳолда (а) тенглама

$$U_2 - U_1 = C_v (T_2 - T_1) + \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} \quad (\text{VI, 45})$$

бўлади, яъни реал газ ички энергиясининг ўзгариши идеал газникидан кўп бўлади, чунки у кенгайиш вақтида молекулаларнинг ўзаро тортишишига қарши иш бажаради.

## 62- §. Идеал газнинг энтропияси

Термодинамиканинг биринчи қонунига биноан, идеал газ учун:

$$dQ = pdv + C_v dT$$

бўлади. Демак:

$$dS = \frac{Pdv}{T} + \frac{C_v dT}{T} = R \frac{dv}{v} + C_v \frac{dT}{T} \quad (\text{а})$$

Агар  $C_v$  температурага боғлиқ эмас деб қабул қилсак, у ҳолда:

$$S = R \ln v + C_v \ln T + S_0 \quad (\text{б})$$

бўлади; бу ерда  $S_0$  интеграллаш доимийси бўлиб, унинг сон қиймати бизга маълум эмас. Шунинг учун биз газ бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганда энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаб топамиз. Бунинг учун (а) ифодани иккала ҳолатга тўғри келувчи температура ва ҳажм чегарасида интеграллаймиз:

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{v_2}{v_1} + C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{VI, 46})$$

Агар иссиқлик сифими температурага боғлиқ бўлса, уни ҳисобга олиш керак:

$$C_v = C_0 + aT + bT^2 + \dots$$

у ҳолда:

$$dS = R \frac{dv}{v} + \left( \frac{C_0}{T} + a + bT + \dots \right) dT$$

бундан

$$S = R \ln v + C_0 \ln T + aT + \frac{b}{2} T^2 + \dots + S_0$$

ёки

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{v_2}{v_1} + C_0 \ln \frac{T_2}{T_1} + a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \dots$$

бўлади.  $S$  ва  $S_2 - S_1$  ни  $v$  ва  $T$  нинг эмас,  $p$  ва  $T$  нинг функцияси сифатида ифода қилиш мумкин. Бунинг учун юқоридаги

ҳамма ишларни иккинчи  $dQ = -vdp + C_p dT$  тенглама билан такрорлаб чиқариш керак. У ҳолда:

$$dS = -\frac{vdp}{T} + \frac{C_p}{T} dT$$

бўлади  $\frac{v}{T} = \frac{R}{P}$  бўлганлиги учун:

$$dS = -R \frac{dp}{P} + C_p \frac{dT}{T}$$

бундан

$$S = -R \ln p + C_p \ln T + S_0$$

ёки

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{p_1}{p_2} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{VI, 47})$$

Иссиқлик сизими температурага боғлиқ бўлса:

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{p_1}{p_2} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \dots$$

бўлади. (а), (б), (VI, 46) тенгламаларда  $v$  ўрнига  $v = \frac{RT}{P}$  ни қўйганимизда ҳам худди шу тенгламалар чиқади.

Юқорида кўриб ўтилган изохорик, изобарик, изотермик ва адиабатик процессларни энтропия — температура диаграммасида кўрсатиш диққатга сазовордир.

Термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан

$$dQ = TdS$$

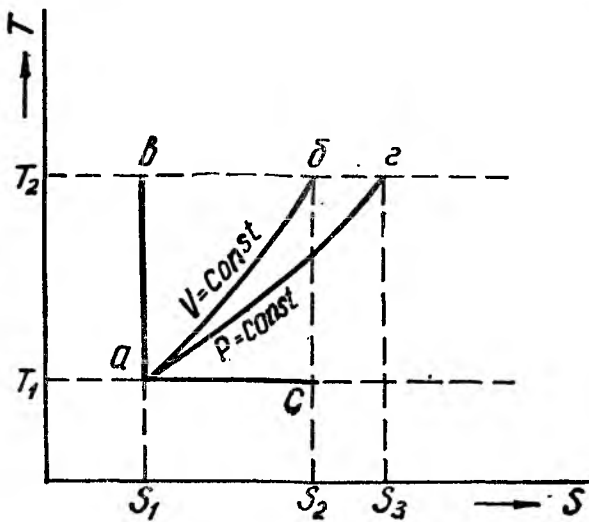
эди.

Қайтар адиабатик процесс учун  $S = \text{const}$ , қайтар изотермик процесс учун эса  $Q = T(S_2 - S_1)$ . Агар ординаталар ўқи бўйлаб температура, абсциссалар ўқи бўйлаб эса энтропия қўйилса, адиабата вертикал  $ab$  чизигидан, изотерма эса горизонтал  $ac$  чизигидан иборат бўлади,  $ac$  тўғри чизиги остидаги юза система олган иссиқликни ифодалайди. Карно цикли бу диаграммада тўғри бурчакли  $abc$  шаклдан иборат (52- расм).

Изохоранинг ( $v = \text{const}$ ) тенгламасини (VI, 46) дан чиқарамиз:

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 C_v \lg \frac{T_2}{T_1}$$

52- расм. Энтропия диаграммаси.



изобаранинг ( $p = \text{const}$ ) тенгламасини эса (VI, 47) дан чиқарамиз:

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 C_p \lg \frac{T_2}{T_1}$$

$v = \text{const}$  ва  $p = \text{const}$  учун энтропия эгри чизиқлари 52- расмда кўрсатилган.

$C_p > C_v$  бўлганлиги учун газ изохора шароитида иситилганда унинг энтропияси ( $S_2 - S_1$ ) изобарадагига қараганда ( $S_3 - S_1$ ) камроқ ўзгаради.

Моддаларнинг қаттиқ, суюқ ва буғ ҳолатларининг энтропияси. Планк постулати. Исталган модданинг энтропиясини ҳисоблаб топиш мумкин. Масалан, босим ўзгармас бўлган ҳолларда қуйидаги формуладан фойдаланса бўлади:

$$dQ = hdp + C_p dT$$

Шартга биноан,  $p = \text{const}$ . Демак:

$$dQ = C_p dT$$

ва

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{VI, 48})$$

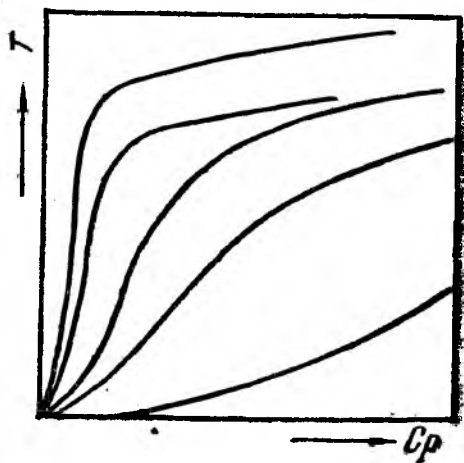
Модда бир агрегат ҳолатдан иккинчисига ўтаётган пайтда энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаш учун яширин ўтиш иссиқлигининг температурага нисбатини олиш керак. Бундай ўтиш пайтида температура ўзгармас бўлганлиги учун:

$$dS = \frac{dQ}{T} \text{ дан } S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$$

бўлади, бу ерда  $Q$  — ўтиш иссиқлиги.

(VI, 48) тенглама ёрдамида энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаш учун модда иссиқлик сифимининг температура билан қандай боғланганлигини билиш керак.  $T = 0^\circ\text{K}$  да ҳамма моддалар қаттиқ ҳолатда бўлади дейиш мумкин\*.

Иссиқлик сифимининг температурага қараб ўзгариши ва унинг  $0^\circ$  дан бир неча градус юқоридаёқ нолга яқинлашиши аниқланган (53- расм).



53- расм. Иссиқлик сифимининг температурага қараб ўзгариши.

\* Абсолют нол яқинида қотмай суюқ ҳолда бўла оладиган моддалардан ёлғиз гелий маълум.



Масалан, олмос учун  $T=88^{\circ}\text{K}$  да иссиқлик сифими ( $C_p$ ) 0,03 га ва мис учун  $T=23,5^{\circ}\text{K}$  да иссиқлик сифими ( $C_p$ ) 0,22 га тенгдир.

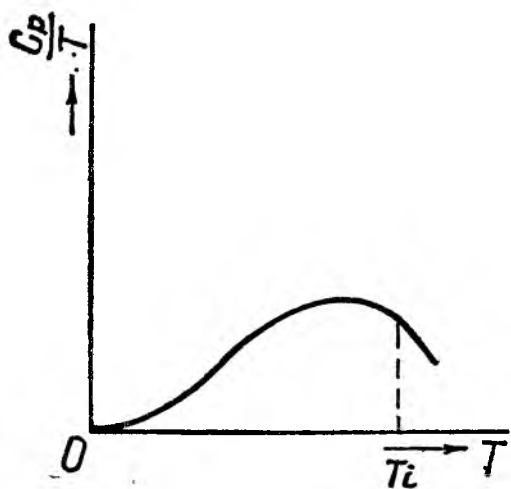
Ана шундай натижалар асосида  $\frac{C_p}{T}$  нинг қийматларини турли температуралар учун ҳисоблаймиз. Масалан, қуйидаги жадвалда муз учун олинган натижалар берилган.

18- ж а д в а л

Музнинг энтропияси

$T^{\circ}$	$C_p$	$\frac{C_p}{T}$	$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$	$T^{\circ}$	$C_p$	$\frac{C_p}{T}$	$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$
10	0,03	0,003	—	200	6,66	0,0333	0,69
20	0,42	0,21	0,095	250	8,46	0,0338	8,34
30	1,05	0,035	1,00	260	9,21	0,0354	8,66
60	2,43	0,0405	1,57	270	11,16	0,0413	9,09
100	3,84	0,0384	3,16	273	12,00	0,439	9,18
150	5,25	0,0350	4,91				

Бу қийматлар асосида  $T - \frac{C_p}{T}$  эгри чизигини чизамиз ва бирор усул билан, масалан, планиметр ёрдами билан эгри чизиқ ва абсцисса ўқи орасида юзни  $0^{\circ}$  дан бошлаб берилган температурагача бўлган оралиқ учун ҳисоблаймиз. Маълумки, бундай юз  $\int_0^T \frac{C_p dT}{T} = S - S_0$  интегралининг қийматидир. Нернст ишларига асосланиб, Планк қуйидаги гипотезани майдонга ташлади:



54- расм.  $\frac{C_p}{T}$  нинг температурага боғлиқлиги.

$T=0^{\circ}\text{K}$  да ҳар қандай индивидуал кристалл қаттиқ модданинг энтропияси нолга тенг, яъни бундай моддалар учун  $S=0$  бўлади. Бу гипотезага кўра ҳозиргина баён қилинган усул берилган температура  $T$  да қаттиқ модданинг абсолют энтропиясини ҳисоблашга имкон беради. Аммо Планк гипотезаси мунтазам тuzилмаган кристалл қаттиқ моддалар ва аморф моддалар учун тўғри келмайди. Шу сабабли  $0^{\circ}\text{K}$  да уларнинг энтропияси нолдан озгина бўлса-да фарқ қилади.

Планк гипотезасига асосланиб, музнинг  $T=273^{\circ}$  даги энтропия-

си 9,18 энтропия бирлигига тенг эканлигини топамиз. Бу температурада муз 79,68 кал/г иссиқликни ютиб, суюқликка айланади. 1 моль сув учун энтропиянинг ўзгаришини қуйидагича топамиз:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{1435,5}{273,2} = 5,25.$$

Демак, 0°С да сувнинг моляр энтропияси 9,18 + 5,25 = 14,43 кал/град бўлади.

Бу сув 25° иситилганда энтропиянинг қанча ортишини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланамиз:

$$\Delta S = \int_{273}^{298} \frac{C_p dT}{T}$$

Сувнинг иссиқлик сифими  $C_p$  ни температуранинг бу оралигида ўзгармас деб фараз қилиб, 1 моль сув учун энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаймиз:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T}{T_0} = 1,001 \cdot 18 \cdot 2,3031 \lg \frac{298}{273} = 1,58$$

бу ерда 1,001 — сувнинг солиштирма иссиқлик сифими.

25°С да 1 атм босим остида турган суюқ сувнинг абсолют энтропияси 14,43 + 1,58 = 16,01 кал/град дир. Энди, 25°С да сув буғининг энтропиясини ҳисоблаб кўрайлик. Сувнинг бу температурада буғланиш иссиқлиги 10450 кал/моль га тенг. Энтропиянинг ўзгариши эса:

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{10450}{298,2} = 35,04$$

бўлади. Демак, сув буғининг энтропияси 25°С да:

$$16,01 + 35,04 = 51,05 \text{ кал/град}$$

Аммо бундай буғнинг босими 0,0313 атм дир. Буғнинг босими 1 атмосфера ортганда энтропия қандай ўзгаришини ҳисоблаш мумкин (бу буғ идеал газ қонунларига бўйсунувчи гипотетик буғ бўлади). Бунинг учун қуйидаги формуладан фойдаланамиз:

$$\Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 4,575 \lg \frac{0,0313}{1} = -6,88$$

Демак, сув буғининг 25°С ва 1 атм даги энтропияси:

$$51,05 - 6,88 = 44,17 \text{ кал/град}$$

бўлади.

Турли моддаларнинг энтропиясини ўзаро солиштириш учун бир хил, стандарт шароит сифатида температура 25°С ва босим 1 атм бўлган шароит қабул қилинган. Энтропиянинг бундай шароит учун ҳисобланган қийматлари унинг стандарт қийматлари дейилади ва турли хил химиявий мувозанатларни ҳисоблашда кенг татбиқ этилади.

## 63- §. Характеристик функциялар

Ўзи ёки ҳосилалари орқали системанинг термодинамик хоссаларини очиқ ифодалаш мумкин бўлган функция *характеристик функция* деб аталади.

Термодинамикада энг кўп ишлатиладиган характеристик функциялар 5 та бўлиб, улар қуйидагилардан иборат: 1) изобарик-изотермик потенциал —  $Z$ ; 2) изохорик-изотермик потенциал —  $F$ ; 3) ички энергия —  $U$ ; 4) энтальпия —  $H$ ; 5) энтропия —  $S$ .

Булардан дастлабки 4 таси термодинамик потенциаллар деб ҳам юритилади, аммо, кўпинча, бу термин  $Z$  ва  $F$  га нисбатан ишлатилади.

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунига биноан, қайтар процесслар учун ҳам, қайтмас процесслар учун ҳам:

$$dA \ll TdS - dU \quad (\text{VI, 49})$$

эди. Бундан (агар температура ўзгармаса):

$$A \ll T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) \text{ ёки } A \ll (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \quad (\text{VI, 50})$$

келиб чиқади. Охирги ифодадан кўринадики, процесснинг максимал иши  $A$  системанинг бошланғич ва охирги ҳолатларида  $(U - TS)$  функциянинг қийматлари айирмасига тенг.

Изотермик процесслардаги мувозанатни ўрганишда  $(U - TS)$  функциядан кенг фойдаланилади. Бу функция изохорик-изотермик (ёки, қисқача изохорик) потенциал ёхуд эркин энергия дейилади ва, одатда,  $F$  ҳарфи билан белгиланади:

$$F = U - TS \quad (\text{VI, 51})$$

(VI, 50) дан:

$$A \ll F_1 - F_2 \quad (\text{VI, 52})$$

Демак, ўзгармас температурада системанинг иши процесс мобайнида  $F$  функциянинг камайишига тенг ёки ундан кичик экан. (VI, 51)дан қуйидаги келиб чиқади:

$$U = F + TS$$

Агар  $TS$  ни  $G$  билан белгиласак, у ҳолда:

$$U = F + G \quad (\text{VI, 53})$$

бўлади. Бу ифодани (VI, 52) билан солиштириб, система иш бажараётган пайтда ички энергиянинг бир қисмигина ишга айланиши мумкин деган хулосага келамиз. Ички энергиянинг ишга айланадиган ана шу қисми эркин энергия бўлади.

Шундай қилиб, ички энергиянинг ўзгармас температурада ишга айлана оладиган қисми *эркин энергия* деб аталади.

Агар процесс қайтар бўлса, бу иш максимал иш деб аталади ва қиймат жиҳатидан эркин энергиянинг камайишига тенг бўлади. Процесс қайтмас бўлганда эса бу иш миқдор

жиҳатидан эркин энергиянинг камайишидан кичик, чунки қайтмас процессларда эркин энергиянинг бир қисми ишқаланиш, нурланиш ва бошқалар натижасида бекорга исроф бўлади ва бажарилган иш максимал бўлмайди.

Ички энергиянинг ўзгармас температурада ишга айланмайдиган қисми ( $G$ ) *боғланган энергия* дейилади.  $G = TS$  бўлганлигидан  $S = \frac{G}{T}$  дир. Демак, системанинг энтропияси бир градусга тўғри келадиган боғланган энергияга тенг. Энтропия ўзгармас температурада иш бера олмайдиган энергиянинг ўлчов бирлигидир.  $dA = pdv$  деб олиб, қуйидагини ёзиш мумкин:

$$dU = TdS - pdv \quad (\text{VI, 54})$$

(VI, 51) ни дифференциалласак:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

келиб чиқади. Бу тенгламага (VI, 54) дан  $dU$  нинг қийматини қўйиб, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$dF = -pdv - SdT \quad (\text{VI, 55})$$

Эркин энергия системанинг ҳолат функцияси бўлганлигидан, мустақил ўзгарувчилар сифатида  $v$  ва  $T$  ни қабул қилсак:

$$F = f(v, T) \text{ ва } dF = \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v dT$$

келиб чиқади. Буни (VI, 55) билан таққосласак, қуйидагилар ҳосил бўлади:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S \quad (\text{VI, 56})$$

Демак, босим ўзгармас температурада система ҳажмининг ортиши билан эркин энергиянинг камайиш ўлчови, энтропия эса ўзгармас ҳажмда температуранинг ортиши билан эркин энергиянинг камайиш ўлчовидир.

(VI, 56) даги  $S$  нинг қийматини (VI, 51) га қўйиб, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v$$

Бу тенгламани системанинг икки ҳолати учун ёзсак:

$$F_1 = U_1 + T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_v$$

$$F_2 = U_2 + T\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_v$$

бўлади. Уларни бир-биридан айириш натижасида қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T\frac{\partial}{\partial T}(F_1 - F_2)_v$$

Ўзгармас ҳажмда  $F_1 - F_2 = A_v$ ,  $U_1 - U_2 = \bar{Q}_v$  бўлгани учун:

$$A_v = \bar{Q}_v + \left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right)_v T \quad (\text{VI}, 57)$$

бўлади. Бу тенглама Гиббс — Гельмгольц тенгламаси дейилади.

Максимал  $A$  нинг ҳажм ўзгармас бўлган ҳолга тўғри келишини кўрсатиш учун унга  $v$  индекси қўйилган. Демак системанинги ҳажми ва температураси ўзгармаган ҳолларда бажарилиши мумкин бўлган максимал ишни ана шу тенглама ёрдамида топа оламиз.  $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$  нисбат максимал ишнинг температурага қараб ўзгаришини кўрсатади.

Бу формула ёрдамида қайтар гальваник элементнинг максимал (электрик) ишини, ўзгармас ҳажмда газнинг бирор адсорбентга ютилиши вақтидаги максимал ишини топиш мумкин.

Агар процесс ўзгармас босим ва ўзгармас температурада олиб борилаётган бўлса, максимал иш  $A_p$  билан ифодаланadi. Бу иш гетероген системанинги, масалан, суюқликнинг ўзгармас  $P$  ва  $T$  даги кенгайиши бўлсин. Бундай қайтар процесс учун:

$$A_p = F_1 - F_2 = p\Delta v \quad (\text{VI}, 58)$$

бўлади; бу ерда  $\Delta v = v_2 - v_1$  ҳажмнинг ўзгариши.

#### 64- §. Изабарик-изотермик ёки термодинамик потенциал

Агар системада бир вақтнинг ўзида ҳам максимал фойдали иш, ҳам кенгайиш иши бажарилаётган бўлса, бундай ҳол учун термодинамиканинги биринчи қонуни қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$dQ = dU + dA_v + pdv$$

бу ерда  $dA_v$  — максимал фойдали иш. Максимал фойдали иш ўзгармас босимда ҳам, ўзгармас ҳажмда ҳам бир хил бўлганлиги учун, уни  $dA_v$  билан белгилаш мумкин.  $Pdv$  эса процесс ўзгармас босимда бораётганда бажарилиши шарт бўлган кенгайиш ишидир.

Бундан:

$$dA_v = dQ - dU - pdv$$

бўлади.  $dQ \leq TdS$  эканлигини ҳисобга олсак:

$$dA_v \leq TdS - dU - pdv \quad (\text{VI}, 59)$$

келиб чиқади. Бу формуладан фойдаланиш учун эса температура ҳам, босим ҳам ўзгармас бўлиши шарт.  $P$  ва  $T$  ўзгармас деб фараз қилиб, (VI, 59) тенгламани интегралласак, қуйидаги келиб чиқади.

$$A_v \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p(v_2 - v_1)$$

ёки

$$A_v \leq (U_1 - TS_1 + pv_1) - (U_2 - TS_2 + pv_2) \\ U - TS + pv = Z \quad (\text{VI, 60})$$

деб олсак:

$$A_v \geq Z_1 - Z_2 \quad (\text{VI, 61})$$

бўлади. Бу тенглама  $P$  ва  $T$  ўзгармас бўлган ҳоллар учун ишлатилади.  $Z$  функция системанинг текшириладиган ҳолатларигагина боғлиқ, шунинг учун у *ҳолат функцияси*дир.  $A_v$  иш система бажараётган фойдали иш бўлиб, унинг таркибига фойдасиз бўлган кенгайиш иши кирмайди. Процесс қайтар бўлганда бу иш максимал бўлади ва қиймат жиҳатидан  $Z$  нинг камайишига тенглашади. Процесс қайтмас бўлган ҳолларда эса унинг қиймати  $Z_1 - Z_2$  дан кичикдир.

Максимал фойдали иш ( $A_v$ ) билан ўзгармас босимдаги иш ( $A_p$ ) орасидаги боғланишни топиш учун,  $F = U - TS$  эканлигидан фойдаланиб, (VI, 60) ни қуйидагича кўчириб ёзамиз:

$$Z = U - TS + pv = F + pv$$

Буни системанинг икки (бошланғич ва охириги) ҳолати учун қуйидагича ёзиш мумкин:

$$Z_1 = F_1 + pv_1$$

$$Z_2 = F_2 + pv_2$$

Буларнинг айирмаси:

$$Z_1 - Z_2 = F_1 - F_2 + p(v_1 - v_2)$$

бўлади; фойдали иш  $Z_1 - Z_2 = A_v$ , ўзгармас босимдаги иш

$$A_p = F_1 - F_2$$

эди, шунинг учун:

$$A_v = A_p + p(v_1 - v_2)$$

бўлади. Агар  $p(v_2 - v_1) = p\Delta v$  деб олсак:

$$A_v = A_p - p\Delta v$$

$$A_p = A_v + p\Delta v \quad (\text{VI, 62})$$

бўлади. Бу ерда  $A_p$  — системанинг ўзгармас температура ва босимдаги тўла иши.

Энди, ўзгармас босим ва температурадаги системалар учун Гиббс-Гельмгольц формуласини чиқаришга ўтамиз. Бунинг учун (VI, 60) ни қуйидагича кўчириб ёзамиз:

$$Z = (U + pv) - TS = H - TS$$

$$H = Z + TS = Z + G \quad (\text{VI, 63})$$

Шундай қилиб, энтальпия ички энергия каби икки қисмга ажратилиши мумкин: биринчи қисм  $Z$  — ўзгармас босим ва

температурада ишга айлана оладиган қисм, иккинчи қисм  $G$  — боғланган энергия. Шунинг учун  $Z$  ўзгармас босимдаги эркин энергия деб ҳам юритилади. (VI, 60) тенгламани дифференциаллаймиз:

$$dZ = dU - TdS - SdT + pdv + vdp$$

Бу ифодага  $dU = TdS - pdv$  ни қўйиб, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$dZ = -SdT + vdp \quad (\text{VI, 64})$$

$Z$  — системанинг ҳолат функцияси эканлигини ҳисобга олсак  $p$  ва  $T$  мустақил ўзгарувчилар бўлганлиги учун:

$$Z = f(p, T)$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p dT$$

бўлади. Охириги формулани (VI, 64) билан таққослаш:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = v \text{ ва } \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = -S$$

эканлигини кўрсатади. Демак, системанинг ҳажми ўзгармас температурада босим ортиши билан изобарик потенциалнинг кўпайиш ўлчови, энтропия эса ўзгармас босимда температура ортиши билан изобарик потенциалнинг камайиш ўлчовидир.

Энди, (VI, 63) тенгламани қуйидагича кўчириб ёзиш мумкин:

$$Z = H + \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p T$$

Бу тенгламани системанинг икки ҳолати учун ёзайлик:

$$Z_1 = H_1 + T \left(\frac{\partial Z_1}{\partial T}\right)_p$$

$$Z_2 = H_2 + T \left(\frac{\partial Z_2}{\partial T}\right)_p$$

Уларнинг айирмаси:

$$Z_1 - Z_2 = H_1 - H_2 + T \frac{\partial}{\partial T} (Z_1 - Z_2)$$

бўлади. Бундан:

$$A_p = \bar{Q}_p + T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T}\right)_p \quad (\text{VI, 65})$$

келиб чиқади. Бу тенглама ўзгармас босимда борувчи процесслар учун Гиббс-Гельмгольц тенгламасидир.

Гиббс-Гельмгольц тенгламаси юқорида кўриб ўтилган икки кўринишдан ташқари, яна қуйидаги кўринишда ҳам ёзилади:

$$A_p = \bar{Q} + T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T}\right)_p$$

Юқорида чиқарилган тенгламаларни кўчириб ёзамиз:

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdv \\dF &= -pdv - SdT \\dG &= vdp - SdT \\dH &= vdp - TdS\end{aligned}\quad (\text{VI, 65a})$$

Агар мустақил ўзгарувчилар сифатида дифференциаллар остида турган катталиклар қабул қилинса, бу 4- тенгламанинг ҳар бири системанинг бирор хоссасини ифодаловчи оддий математик формула эканлиги кўринади.

Бу тенгламадан:

$U$	$v$	ва	$S$	нинг	функцияси
$H$	$p$	ва	$S$	"	"
$F$	$v$	ва	$T$	"	"
$G$	$p$	ва	$T$	"	"

эканлигини кўрамиз.

Биз системанинг исталган термодинамик хоссасини шу функциялар ва уларнинг ҳосилалари ёрдамида очиқ ифодалашимиз мумкин. Шунинг учун улар *характеристик функциялар* дейилади.

$v$ ,  $p$ ,  $T$  ва  $S$  параметрлардан қайсилари мустақил ўзгарувчилар сифатида қабул қилинишига қараб, характеристик функциялардан бири олинади. Масалан, ўзгарувчилар  $v$  ва  $S$  бўлса, характеристик функция  $U$  бўлади.

Аммо характеристик функция сифатида бирор функцияни танлашда улардан қайси бирининг қулай бўлишига эътибор бермоқ лозим. Масалан,  $U$  ва  $H$  ҳажм, босим ва энтропиянинг функцияси Аммо  $S$  нинг кириши бу икки функциядан фойдаланиш учун маълум қийинчиликлар туғдиради, чунки биз энтропияни тўғридан-тўғри ўлчаш имкониятига эга эмасмиз. Шунинг учун характеристик функция сифатида, кўпинча,  $F$  ва  $G$  дан фойдаланилади, чунки улар аниқланиши осон бўлган катталиклар —  $v$ ,  $p$  ва  $T$  нинг функцияларидир.

## 65- §. Мувозанат ва унинг умумий шартлари

Ташқи муҳит ўзгармаганда ўзгармай сақланувчи термодинамик ҳолат *системанинг мувозанат ҳолати* деб аталади. Ташқи шароит узоқ вақт ўзгармай қолиши мумкин эмас. Шунинг учун ҳар бир мувозанат ҳолат вақт ўтиши билан ўзгаради.

Ф. Энгельс: „Ҳар бир мувозанат нисбий ва вақтинчадир“ деган эди. Мувозанатнинг хиллари кўп бўлиб, улардан энг муҳими барқарор мувозанатдир.



Барқарор мувозанат ҳолати шундай ҳолатки, уни беқарор ҳолатларга келтириш учун албатта ташқи иш сарфлаш керак.

Барқарор мувозанат ҳолатидаги системага ташқаридан бирор куч таъсир қилса, бу системада шу таъсирга пропорционал ўзгариш рўй беради. Агар бу таъсир тўхтатилса, система ўз ҳолатига қайтиб келишга интилади. Барқарор мувозанат ҳолатига яна шу ҳам хоски, бундай мувозанатга икки қарама-қарши томонидан эришиш мумкин.

Термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан, ҳар бир система интиладиган мувозанат ҳолати берилган шароитда эҳтимоллиги энг юқори ҳолатдир.

Физика нуқтан назаридан олганда, барқарор мувозанат ҳолати динамик ҳолатдир, чунки мувозанат ҳолати системада ҳеч қандай процесснинг йўқлиги ёки бормаётганлиги натижасида эмас, балки бир вақтнинг ўзида ўзаро қарама-қарши йўналишларда бораётган процесслар тезликларининг тенглашиши натижасида вужудга келади.

Масалан, буғ билан суюқликдан иборат система барқарор мувозанат ҳолатига эга бўлиши учун, вақт бирлиги ичида суюқликдан учаётган молекулаларнинг сони буғдан конденсатланаётган молекулалар сонига тенг бўлиши керак.

Суюқлик ўз буғи билан мувозанатда бўлиши учун температура ва босим ўзгармаслиги керак. Маълумки:

$$TdS = dU + pdv$$

бундан:

$$T(S_2 - S_1) = U_2 - U_1 + p(v_2 - v_1)$$

бўлади. Бу ерда 1 индекси суюқликка, 2 индекси эса буғга тегишлидир. Охириги ифодани қуйидаги ҳолга келтириш мумкин:

$$U_1 - TS_1 + pv_1 = U_2 - TS_2 + pv$$

ёки

$$G_1 = G_2$$

Демак, суюқлик билан буғнинг термодинамик (изобарик) потенциаллари ўзаро тенг бўлганда улар мувозанатга келади.

Мувозанатнинг умумий шартларини татбиқ этиш учун Гиббс таклиф қилган йўлдан фойдаланиш қулай ва маъқулдир. Бунинг учун, қайтар процесс мувозанат ҳолатлар қаторидан иборатлигини, система мувозанат ҳолатига келиши учун унда фақат қайтар процессларгина бориши лозимлигини назарга олиш керак

Қайтар процесслар учун

$$dS = \frac{dq}{T}, \quad dq = dU + pdv$$

бўлганлигидан:

$$dS - \frac{dU + pdv}{T} = 0$$

бўлади. Демак, энергия ва ҳажм ўзгармас бўлганда  $(dS)_{U, V} = 0$  мувозанат шартини ифодалайди.

Мувозанатнинг Гиббс берган асосий шартини қуйидагича таърифлаш мумкин: ташқи муҳитдан ажратилган, демак, энергияси ва ҳажми ўзгармас бўлган система мувозанатда тура олиши учун унинг ичида қандай процесс боришига қарамай, энтропияси ўзгармас, яъни  $(dS)_{v, v} = 0$  бўлиши керак.

Ташқи муҳитдан ажратилган системада энтропиянинг фақат ортиши мумкин бўлгани сабабли (агар процесс қайтмас бўлса), система беқарор мувозанат ҳолатига келиши учун унинг энтропияси қиймати максимал бўлиши, яъни барқарор мувозанатнинг қуйидаги умумий шarti бажарилиши керак:

$$(dS)_{v, U} \leq 0$$

Мувозанат шартига бошқача таъриф бериш ҳам мумкин. (VI, 55) тенгламага биноан, системанинг чексиз кичик қайтар ўзгаришлари учун  $dF = pdv - SdT$  бўлмоғи лозим. Демак,  $v$  ва  $T$  ўзгармас бўлганда  $(dF)_{v, T} = 0$  ифода системадаги процессларнинг қайтувчанлик шартидир.

Ташқи муҳитдан ажратилган системада энергия кўпая олмагани учун  $v$  ва  $T$  ўзгармас бўлганда барқарор мувозанатнинг умумий шarti:

$$(dF)_{v, T} \geq 0$$

бўлади.

Худди шунингдек,  $P$  ва  $T$  ўзгармас бўлганда барқарор мувозанатнинг умумий шarti қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$(dG)_{P, T} \geq 0$$

Барқарор мувозанатнинг умумий шartлари асосан ана шулардан иборат.

## 66- §. Химиявий системалар ва химиявий потенциал

Юқорида кўриб ўтилган боғланишлар таркиби ўзгармас системаларга оид эди. Энди, процесс вақтида системанинг бир қисмидан иккинчи қисмига модда ўтиши билан боғлиқ ҳолларни кўриб чиқамиз

Гиббснинг мувозанат тўғрисидаги шarti ҳажми (ёки босими) ва температураси билан бир қаторда, таркиби ўзгарувчи системаларга ҳам татбиқ қилиниши мумкин.

Системанинг таркиби, кўпинча, уни ташкил қилувчи компонентларнинг моляр сони билан ифодаланади.

Бундай процесс пайтида таркиби ўзгарувчи системалар учун ички энергия ( $U$ ) фақат ҳажм ( $v$ ) ва энтропия ( $S$ ) нинггина эмас, балки компонентлар массаларининг ҳам функция-сидир:

$$U = f(v, S, n, n_2, \dots, n_k)$$

У ҳолда:

$$dU = \left(\frac{dU}{dv}\right)_{s, n_1, \dots} dv + \left(\frac{dU}{dS}\right)_{v, n_1, \dots} dS + \left(\frac{dU}{dn_1}\right)_{v, s, n_2, \dots} dn_1 + \dots + \left(\frac{dU}{dn_{k-1}}\right)_{v, s, n_k, \dots} dn_{k-1} + \left(\frac{dU}{dn_k}\right)_{v, s, n_1, \dots, n_{k-1}} dn_k \quad (a)$$

бўлади. Бу ифодани  $dU = -pdv + TdS$  тенглама билан солиштириб ва  $\left(\frac{dU}{dn_i}\right)_{v, s, n_1, \dots, n_i}$  ни  $\mu$  билан белгилаб, қуйидаги-ларни ёза оламиз:

$$\left(\frac{dU}{dv}\right)_{s, n_1, \dots} = -p; \quad \left(\frac{dU}{dS}\right)_{v, n_1, \dots} = T; \quad \left(\frac{dU}{dn_i}\right)_{v, s, n_1, \dots} = \mu_i, \quad n_{i-1}, n_{i+1}, \dots = \mu_i \quad (б)$$

бу ерда  $\mu_i$  компонентларнинг химиявий потенциали ( $\mu$ ) ни ҳисобга олсак, ( $a$ ) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$dU = TdS - pdv + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k$$

ёки

$$dU = TdS - pdv + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$dU$  учун олинган бу ифодадан  $dF_1, dG$  ва  $dH$  ни чиқаришда фойдаланиб, (VI, 65  $a$ ) даги формулаларнинг ҳар бирига  $\sum_{\mu} dn$  ни қўшиб ёзамиз:

$$\begin{aligned} dU &= -pdv + TdS + \sum_{\mu} dn \\ dH &= vdp + TdS + \sum_{\mu} dn \\ dF &= -pdv + SdT + \sum_{\mu} dn \\ dG &= vdp - SdT + \sum_{\mu} dn \end{aligned} \quad (c)$$

Постулатга биноан,  $p$  ва  $T$  ўзгармас бўлганда система барқарор мувозанатга келиши учун  $dG = 0$  бўлиши керак. Демак, ўзгармас босим ва температурада химиявий системанинг мувозанат шартлари қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\sum_{\mu} dn = 0$$

(с) дан қуйидаги ифодаларни чиқариш жуда осон:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left( \frac{dU}{dn_i} \right)_{v, s, n_1, \dots, n_{i-1}} & dn_i &= \left( \frac{dF}{dn_i} \right)_{v, T, n_1, \dots, n_{i-1}} & dn_i &= \\ &= \left( \frac{dH}{dn_i} \right)_{p, s, n_1, \dots, n_{i-1}} & dn_i &= \left( \frac{dG}{dn_i} \right)_{p, T, n_1, \dots, n_{i-1}} & dn_i & \end{aligned}$$

Бу ифодалардан яққол кўринадики, химиявий потенциал барча параметрлар ва компонентларнинг массаси ўзгармаганда  $i$  ишораси билан кўрсатилган компонент миқдорининг кўпайиши билан характеристик функциянинг ортшига тенг.

### 67- §. Жисмларнинг буғ босимлари. Клаузиус-Клапейрон қонуни

Модда бир агрегат ҳолатдан иккинчи агрегат ҳолатга ўтаётганда унинг турли хоссалари ўзгаришини ўзаро боғлаш мумкин.

Модда мувозанат ҳолатида турган системанинг бирор ( $\alpha$ ) фазасидан иккинчи ( $\beta$ ) фазасига ўтаётган бўлса, бу системанинг ҳар бир фазаси учун қуйидаги ифодаларни ёза оламиз:

$$\begin{aligned} dL^{(\alpha)} &= -S^{(\alpha)} dT + v^{(\alpha)} dp \\ dL^{(\beta)} &= -S^{(\beta)} dT + v^{(\beta)} dp \end{aligned}$$

Кузатилаётган фазалар орасида мувозанат бўлганда  $\Delta Z = 0$ , демак,  $dL^{(\alpha)} = dL^{(\beta)}$  бўлади. Бунга асосланиб, юқоридаги тенгламаларнинг ўнг томонларини ҳам ўзаро тенглаштирамиз-да, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\frac{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} = \frac{dp}{dT}$$

Ҳажмлар айирмасини  $\Delta v$  билан белгиласак ва қайтар процесслар учун:

$$S^{(\beta)} - S^{(\alpha)} = \Delta S = \frac{q_{ўтиш}}{T} = \frac{L}{T}$$

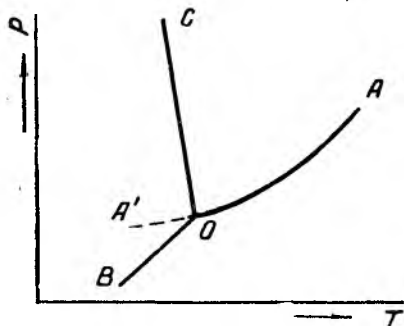
эканлигини ҳисобга олсак, булардан қуйидаги муносабатни чиқарамиз:

$$L = T \frac{dp}{dT} \Delta v \quad (\text{VI, 66})$$

бу ерда  $L$  — буғланиш, суюқланиш, сублиматланиш, учуш, полиморф ўзгариш ва бошқа фазовий ўзгаришларнинг иссиқлик эффекти;  $\frac{dp}{dT}$  — икки фаза орасида мувозанат сақланган ҳолда системада температуранинг ўзгариши билан босимнинг ўзгариши.

Юқоридаги тенглама ҳам Клаузиус-Клапейрон тенглама-сидир. Буғланиш ва сублиматланиш процесслари учун бу тенглама тўйинган буғ босимининг температурага қараб ўзгаришини, ҳажмнинг ўзгаришини ва ўтишнинг иссиқлик эффектини, суюқланиш ва айланиш процесслари учун эса айланиш температурасининг босимга қараб ўзгаришини, ҳажмнинг ўзгаришини ва ўтиш иссиқлигини ўзаро боғлайди.

Агар модда бир фазадан иккинчи фазага ўтиш пайтида ҳажмнинг ўзгариши катта бўлса, ўтиш температурасининг босимга қараб ўзгариши ҳам катта бўлади.



55- расм.

Бундай ҳол буғланиш ва сублиматланиш процессларига тўғри келади. Суюқланиш, полиморф ўзгариш рўй бераётган бўлса, ҳажмнинг ўзгариши кичик бўлганлиги учун, ўтиш температурасининг босимга қараб ўзгариши ҳам кичик бўлади. Буни сувнинг ҳолат диаграммасини ифодаловчи 55- расмдан яққол кўриш мумкин.

(VI, 66) тенгламани исталган миқдордаги модда учун татбиқ қилиш мумкин. Аммо шунга эътибор бериш кераки,  $L$  ва  $\Delta v$  модданинг тенг миқдорларига ҳисобланган бўлиши лозим.

Буғланиш процесслари учун (VI, 66) тенгламани қуйидаги кўринишда ёзса бўлади:

$$L_{\text{буғ}} = T \frac{dp}{dT} (VL_{\text{буғ}} - V_c) \quad (\text{VI, 66 } a)$$

бу ерда  $L_{\text{буғ}}$  — моляр буғланиш иссиқлиги;  $VL$  — буғнинг моляр ҳажми;  $V_c$  — суюқликнинг моляр ҳажми.

(VI, 66 *a*) тенглама суюқликларнинг буғланиш иссиқлигини ва тўйинган буғ босимини ҳисоблашда ишлатилади. Бундай ҳисоблар учун, тенгламадан кўриниб турганидек, суюқлик ва буғ фазасининг мувозанат вақтидаги моляр ҳажмини (демак, зичлигини) билиш керак. Бундай катталиклар кўпчилик ҳоллар учун аниқланган эмас, уларни аниқлаш эса маълум қийинчиликлар билан боғлиқдир. Шунга кўра, критик температурадан анча узоқ бўлган температураларда суюқликнинг зичлигидан кўра буғнинг зичлиги жуда кичик бўлгани учун суюқликнинг ҳажми ҳисобга олинмайди ва (VI, 66 *a*) тенглама қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$L_{\text{буғ}} = T \frac{dp}{dT} V_{\text{буғ}} \quad (\text{VI, 67})$$

Бундан ташқари, босим унча катта бўлмаган ҳолларда буғга идеал газ қонунларини татбиқ қилиш мумкин. Буғнинг ҳажмини унинг температураси ва босими билан алмаштира бўлади.

У ҳолда (VI, 67) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$L_{\text{буғ}} = T \frac{dp}{dT} \frac{RT}{P} = \frac{RT^2 dp}{P dT}$$

ёки

$$L_{\text{буғ}} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \quad (\text{VI, 68})$$

(VI, 68) тенгламадан фойдаланилаётганда газларнинг универсал константаси ( $R$ ) ва буғланиш иссиқлиги ( $L$ ) бир хил ўлчов бирлигида олиниши керак. Кўпинча, улар 1 моль модда учун калория билан ифодаланади.

Дифференциал кўринишида берилган бу тенглама кенг фойдаланиш учун унча қулай эмас. Масалан, буғланиш иссиқлигини тўғридан-тўғри ҳисоблаш учун ундан фойдаланиб бўлмайди.

У буғ босимининг ўзини эмас, балки унинг температура бўйича олинган ҳосиласинигина ҳисоблаш учун имкон беради. (VI, 68) тенгламадан фойдаланиш учун уни интеграллаш лозим. Уни қуйидагича ёзамиз:

$$d \ln p = \frac{L}{RT^2} dT \quad (\text{VI, 69})$$

Бу тенгламани интеграллаш учун  $L$  нинг  $T$  билан қандай боғланганлигини билиш керак, чунки температура ортиши билан буғланиш иссиқлиги камайиб боради ва критик температурада буғ билан суюқлик орасида сезиларли фарқ қолмаганлигидан нолга айланади. Аммо буғланиш иссиқлиги буғ босимининг унча катта бўлмаган қийматлари учун ва температуранинг кичик интервалларида температурага боғлиқ эмас деса бўлади. Шундай ҳол учун (VII, 69) тенгламани интегралласак, қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\ln p = -\frac{L_{\text{буғ}}}{RT} + C \quad (\text{VI, 70})$$

бу ерда  $C$  — интеграллаш доимийси.

(VI, 70) тенгламадан фойдаланиш учун, аввало, интеграллаш доимийси  $C$  ни танлаб олиш керак. Бунинг учун суюқликнинг берилган температура оралигидаги буғланиш иссиқлигининг қиймати ва шу оралиқда бўлган бирор температурадаги буғ босими маълум бўлиши лозим. Шундагина бошқа температуралар учун буғ босимини ҳисоблаб топиш мумкин.

Агар (VI, 69) тенглама  $T_1$ ,  $T_2$  ва  $P_1$ ,  $P_2$  интервалларида интегралланса, унинг бошқачароқ кўриниши келиб чиқади:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{L_{\text{буғ}}}{R} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ёки

ёхуд

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{L_{\text{буғ}}}{2,303 \cdot 1,987} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\lg P_2 - \lg P_1 = \frac{L_{\text{буғ}}}{4,575} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{VI, 71})$$

Буғ босими бир неча температура учун маълум бўлса бу тенгламадан фойдаланиб, буғланиш (учиш) иссиқлигини топиш мумкин, ёки агар бирор температура учун буғ босими ва буғланиш иссиқлиги маълум бўлса, буғ босимининг иккинчи температурадаги қийматини ҳисоблаб топиш мумкин.

(VI, 70) ва (VI, 71) тенгламаларининг энг муҳим жойи шундаки, агар  $\lg p$  ординаталар ўқиға,  $\frac{1}{T}$  абсциссалар ўқиға қўйилса, улар тўғри чизиқ ҳосил қилади. Бу тўғри чизиқдан фойдаланиб, суюқликнинг буғланиш иссиқлигини топиш мумкин.

Юқоридаги тенгламалардан:

$$L = \frac{\Delta \lg p}{\Delta \frac{1}{T}} \cdot 4,575$$

эканлиги яққол кўриниб турибди. Бундан  $L$  ни тажриба йўли билан аниқлашда кенг фойдаланилади.

Температуранинг кенгроқ интервалларида суюқликларнинг ва қаттиқ моддаларнинг буғ босими температуранинг мураккаб функцияси бўлади.

56- расмда турли суюқлик ва суюқлантирилган газлар буғ босимининг температурага қараб ўзгариши кўрсатилган.

Буғ босимининг температурага боғлиқ эканлигини тўлароқ кўрсатувчи ифодани топиш учун буғланиш иссиқлигининг температура билан боғланишини ҳисобга олиш лозим.

Бунинг учун Кирхгоф тенгламасидан фойдаланилади:

$$\frac{dQ}{dT} = \sum (vc)$$

Текширилаётган (кузатилаётган) ҳол учун бу тенглама қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$\frac{dL}{dT} = C_s - C_c$$

Буғланиш иссиқлигининг температура билан боғланишини  $L = L_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots$  қатор кўринишида берсак (VI, 69) тенглама:

$$d \ln p = \frac{L}{RT^2} dT + \frac{a}{R} \frac{dT}{T} + \frac{b}{R} dT + \frac{C}{R} T dT + \dots$$

бўлади. Буни интегралласак:

$$\ln p = -\frac{L_0}{RT} + \frac{a}{R} \ln T + \frac{b}{R} T + \frac{CT^2}{2R} + \dots + \text{const} \quad (\text{VI, 72})$$

келиб чиқади.

Бу тенгламадан кўринадики, буғ босимининг температура билан боғланиши унчалик мураккаб эмас, балки абсциссалар ўқига  $\frac{1}{T}$ , ординаталар ўқига эса  $\lg p$  қўйилса, кўп ҳолларда бу боғланиш 5б- расмда берилган тўғри чизиқлардан иборат бўлади, холос. Бу ҳол (VI, 72) тенгламадаги қўшимча ҳадларнинг қиймати унчалик катта эмаслигини кўрсатади.

Нернст  $\frac{a}{1,987} = \frac{7}{2 \cdot 2} = 1,75$ ,  $b = \epsilon$  деб олди ва  $T$  дан кейинги ҳадларнинг ҳаммасини  $C'$  билан белгилаб, (VI, 72) тенгламани қуйидаги кўринишга келтирди:

$$\lg p = -\frac{L_0}{4,575T} + 1,75 \lg T - \frac{\epsilon}{4,575} T + C' \quad (\text{VI, 73})$$

Шундай қилиб, бир неча температурадаги буғ босими маълум бўлса, улардан фойдаланиб,  $L_0$ ,  $C'$  ва  $\epsilon$  ни ҳисоблаб топиш мумкин; бу ердаги  $C'$  шартли химиявий константа дейилади.

## 68- §. Буғланиш иссиқлиги. Трутон қонуни

Ўз буғи билан мувозанатда турган суюқликдан 1 моль суюқликни буғга айлантириш учун керак бўлган иссиқлик миқдори шу суюқликнинг буғланиш иссиқлиги деб аталади.

Буғланиш пайтида суюқликка иссиқлик берилишига қарамай, унинг температураси ўзгармайди. Шунинг учун, буғланиш иссиқлиги изотермик ёки яширин иссиқлик деб ҳам юритилади.

Буғланиш пайтида суюқликнинг температураси ўзгармаса, унга берилаётган иссиқлик нималарга сарф бўлади?

Бу иссиқлик, биринчидан, молекулалар орасидаги ўзаро тортишув кучини енгишга ва, иккинчидан, ҳосил бўлаётган буғнинг ташқи босимини енгиши учун керак бўлган ишни бажаришга сарф бўлади.



Агар ташқи босим  $p$  ва ҳосил бўлган бугнинг шу босимдаги ҳажми  $\Delta V$  бўлса, у ҳолда, бугнинг кенгайиш натижа-сида бажарган иши  $p\Delta V$  бўлади. Бу ерда  $\Delta V$  — бугнинг ҳажми  $V_2$  дан суюқлик ҳажми  $V_1$  нинг айирмаси.  $V_2$  га қараганда  $V_1$  жуда кичик бўлганлигидан  $\Delta V = V_2$  десак ҳам бўлади. Мен-делеев = Клапейрон тенгламасига биноан, 1 моль буг учун  $PV_2 = RT$  бўлади. (бу ерда буг идеал газ қонунларига бўйсун-нади деб фараз қилинади).

Умумий буғланиш иссиқлигини  $L$  билан белгиласак:

$$L = \lambda_i + RT$$

бўлади; бу ерда  $\lambda_i$  — умумий буғланиш иссиқлигининг моле-кулалараро тортишиш кучини енгиш учун кетган қисми.

$L$  нинг асосий қисмини  $\lambda_i$  ташкил этади. Буни сув учун олинган қуйидаги жадвалдан кўриш мумкин.

19- жадвал

$t^\circ\text{C}$	0	20	50	100	200
$\frac{L}{M}$	594,7	584,1	567,9	539,1	467,5 кал/г
$\frac{\lambda_i}{M}$	564,7	551,9	532,5	498,7	420,0 кал/г

Бирор суюқликнинг молекулалари орасидаги тортишув кучи қанча катта бўлса, бу суюқлик учун  $\lambda_i$  нинг қиймати ҳам шунча катта бўлади. Бу эса молекулаларнинг буғга ўтишини қийинлаштиради, суюқликнинг буғ босимини камайтиради. Бундай суюқликларнинг қайнаш температураси юқори бўлади.

Буғланиш иссиқлиги ( $L$ ) билан қайнаш температураси ( $T$ ) орасида боғланиш бор, бу боғланиш *Трутон қоидаси* дейи-лади.

*Турли суюқликларнинг атмосфера босимида қайнаш пайтидаги моляр буғланиш иссиқлиги уларнинг қайнаш температурасига пропорционалдир:*

$$L_{\text{қайн.}} = kT_{\text{қайн.}} \quad \text{ёки} \quad \frac{L_{\text{қайн.}}}{T_{\text{қайн.}}} = k$$

Пропорционаллик коэффиценти  $k$  Трутон коэффиценти деб аталади, бу коэффицент кўпчилик нормал суюқликлар учун 21 га тенг. Ассоциланган суюқликлар учун  $k > 21$ . Паст температурада қайновчи баъзи газлар учун  $k < 21$ . Бу ҳол молекулалар орасидаги таъсир унча кучли эмаслигини кўрсатади. Турли суюқликлар учун  $L_{\text{қайн.}}$ ,  $T_{\text{қайн.}}$  ва  $k$  нинг қийматлари 20- жадвалда берилган.

Энтропиянинг турли процесслар вақтида ўзгаришини ҳисоб-лаш методини эсга олсак:

$$\frac{L_{\text{қайн.}}}{T_{\text{қайн.}}} = \int \frac{dQ}{T} = \Delta S = k$$

эканлигини кўраимиз.

Модда	$L_{\text{қайн.}}$	$T_{\text{қайн}}$	$k = \frac{L}{T_{\text{қайн.}}}$
He	20	4,3	4,7
H <sub>2</sub>	218	20	10,9
N <sub>2</sub>	1336	77	17,4
O <sub>2</sub>	1629	90	18,1
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	6580	308	21,4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	7058	329	21,5
HNO <sub>3</sub>	7250	359	20,2
PCl <sub>3</sub>	7280	348	20,9
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	7340	354	20,7
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7379	353	20,9
AsCl <sub>3</sub>	7500	404	18,6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	9030	429	21,0
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	9570	491	19,5
Hg	14200	630	22,5

Демак, Трутон коэффициенти 1 моль суюқлик ўзгармас температурада бугга айланаётган пайтда энтропиянинг ўзгаришини кўрсатади. Кўпчилик моддалар учун энтропиянинг бу ортиши кичик чегараларда ўзгаради ва 21 га яқин бўлади.

## VII б о б

### ГОМОГЕН МУВОЗАНАТЛАР

#### 69- §. Химиявий мувозанатлар

Қайтар реакциялар охирига қадар бормайди, яъни реакция учун олинган моддаларнинг ҳаммаси эмас, балки бир қисми реакция маҳсулотига айланади. Шундай қилиб, қайтар реакциялар натижасида *реакцион аралашма* ҳосил бўлади.

Қайтар реакцияларнинг охиригача бормаслик сабаби бу реакцияларда қарама-қарши икки процесс — тўғри ва тесқари процесс содир бўлади. Бу процессларнинг тезликлари бараварлашганда реакция аралашманинг таркиби айни шароитда ўзгармай қолади, яъни система *химиявий мувозанат ҳолатига* келади.

Қарама қарши икки процесснинг тезлиги бараварлашганда *реакцион аралашманинг таркиби узоқ вақт ўзгармай қоладигин барқарор ҳолат химиявий мувозанат ҳолати* дейилади.

Химиявий мувозанат молекуляр-кинетик, термодинамик ва статистик нуқтаи назардан қаралиши мумкин.

Химиявий мувозанатнинг *молекуляр-кинетик* нуқтаи назардан қаралиши қуйидаги фаразларга асосланади: а) дастлабки моддаларнинг заррачалари бир-бири билан тўқнашгандаги реакция содир бўлиши мумкин, б) заррачалар орасидаги тўқнашишлар сони дастлабки моддаларнинг концентрациялари (газларда эса парциал босимлари) кўпайтмасига пропорционал бўлади, в) реакция тезлиги тўқнашишлар сонига пропорционалдир; бу фаразлар қайтар реакцияларда содир бўладиган қарама-қарши процессларнинг иккаласи учун ҳам тааллуқли бўлиб, қарама-қарши процессларнинг тезликлари бараварлашганда система химиявий мувозанат ҳолатига келади.

Химиявий мувозанатни вужудга келтирган процессларнинг табиатини, яъни уларнинг ҳақиқий кинетикасини билиш жуда қийин ва кўпинча, биз уни била олмаймиз, балки система химиявий мувозанат ҳолатига келган пайтдаги натижани кузатамиз, холос. Шунинг учун химиявий мувозанатлар, асосан, термодинамик нуқтаи назардан қаралади.

Термодинамикадан фойдаланиб, „қайтар процесслар“\* да системанинг энтропиясини ва изотермик потенциалларининг ўзгаришини ифодаловчи тегишли тенгламалар олиш мумкин. Шунинг учун, барча реакцияларни химиявий мувозанат ҳолатига келадиган қайтар процесслар деб қабул қилсак, бундай системаларга „термодинамик қайтар процесслар“ қонунларини татбиқ эта оламиз. Термодинамик усулнинг афзаллиги шундаки, термодинамика тенгламалари ўзгаришни вужудга келтирган процессларнинг механизмига боғлиқ эмас, балки системанинг дастлабки ва охири ҳолатларига боғлиқдир. Демак, термодинамика қонунларини химиявий реакцияларга татбиқ

---

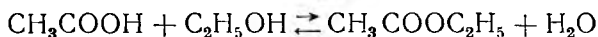
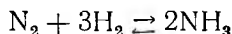
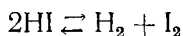
\* „Қайтар процесс“ деган термин физикавий химияда икки маънода ишлатилади; биринчидан, бу термин китобнинг термодинамика қисмида баён қилинган узлуксиз мувозанат ҳолатлари билан борадиган фаразий процессларга нисбатан ишлатилади. Бундай процессларда системанинг эркин энергияси (ёки изобарик потенциали) ўзгармай қолади:  $\Delta F = 0$  (ёки  $\Delta G = 0$ ) ва „таъсир этувчи куч“нинг қиймати „қаршилик кўрсатувчи куч“нинг қийматига баравар бўлади. Бундай қайтар процессларни амалга ошириш мумкин бўлмаса ҳам, улар ёрдамда реакциянинг максимал ишини ҳисоблаб топса бўлади; иккинчидан, „қайтар процесс“, „қайтар реакция“ деган терминлар орқали *туғри* ва *тескари* йўналишда бора оладиган реал процесслар ифодаланади.

Масалан,  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  реакциясининг йўналиши ўзгармас температурада *реакцион аралашмадаги*  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  ва  $\text{HI}$  нинг концентрациясига боғлиқ,  $S_{\text{ромбик}} \rightleftharpoons S_{\text{монокл}}$  процессининг йўналиши эса температурага боғлиқ; температура  $96^\circ$  дан юқори бўлса, процесс ўнг томонга, температура  $96^\circ$  дан паст бўлганда эса чап томонга боради. Демак, маълум шароитда  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  процесси ҳам,  $S_{\text{ромб}} \rightleftharpoons S_{\text{монокл}}$  процесси ҳам қайтар процесслардир. Лекин бу процесслар маълум тезлик билан ўз-ўзича борадиган реал процесслардир, шунинг учун „қайтар процесс“нинг биринчи маъноси нуқтаи назардан қараганда бу процессларни „қайтмас“ процесслар дейиш керак.

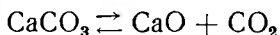
этиш билан система қандай қилиб, қандай механизм ёрдамида мувозанат ҳолатига келиб қолганини билиб бўлмайди, бироқ реакцияга киришувчи моддаларнинг химиявий мувозанат ҳолатидаги миқдорлари қандай нисбатда эканини билиб олса бўлади.

Химиявий мувозанатларни ҳисоблаш мақсадида олиб борилган ишлар классик термодинамикани янги қонун ва янги усуллар билан бойитди.

Бу бобда химиявий мувозанатга оид барча масалалар муқаммал баён қилинади. Реакция борадиган муҳитнинг бир жинсли ёки кўп жинсли бўлишига қараб химиявий мувозанатлар *гомоген* ёки *гетероген мувозанатлар* деб аталади. Газларда ва эритмаларда (чўкмаси бўлмаган эритмаларда) бўладиган мувозанатлар гомоген мувозанатлардир; масалан:



Гетероген мувозанат бир неча фазадан иборат системадаги реакция натижасида қарор топади. Кальций карбонатнинг парчаланишида қарор топган химиявий мувозанат гетероген мувозанатга мисол бўла олади:

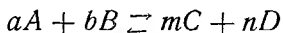


### 70- §. Массалар таъсири қонуни ва мувозанат константалари

Н. Н. Бекетов, Сен-Клер-Девиль, Бертоле ва бошқа олимларнинг текширишлари натижасида химиянинг асосий қонунларидан бири — *массалар таъсири қонуни* кашф этилди.

1867 йилда Гульдберг билан Вааге химиявий реакцияларнинг боришини кинетик нуқтаи назардан қараб, массалар таъсири қонунини қуйидагича таърифладилар: *реакциянинг тезлиги реакцияга киришадиган моддалар концентрацияларининг кўпайтмасига пропорционалдир.*\*

Масалан:



реакцияни олайлик. Чапдан ўнгга борадиган (тўғри) реакциянинг тезлиги  $A$  ва  $B$  моддалар концентрацияларининг кўпайтмасига пропорционалдир:

$$V_1 = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Бу ерда  $C_A$  ва  $C_B$  — реакция учун олинган  $A$  ва  $B$  моддаларнинг моляр концентрациялари;  $k_1$  — тўғри реакциянинг тезлик

\* Улар концентрацияни „актив масса“ ва тезликни „таъсир“ деб атаган эдилар.

константаси, яъни реакциянинг шу реакцияга киришувчи моддалардан ҳар қайсисининг концентрацияси 1 га тенг бўлган пайтдаги тезлиги. Дарҳақиқат, агар  $C_A = C_B = 1$  бўлса,  $V_1 = k_1$  бўлади.  $k_1$  нинг қиймати реакцияга киришувчи моддаларнинг табиатига, температурага ва катализатор бор-йўқлигига боғлиқ, лекин моддаларнинг концентрацияларига боғлиқ эмас.

Тескари реакциянинг тезлиги:

$$V_2 = k_2 \cdot C_c^m \cdot C_D^n$$

бу ерда  $k_2$  — тескари реакциянинг тезлик константаси,  $C_c$  ва  $C_D$  —  $C$  ва  $D$  моддаларнинг моляр концентрацияси\*.

Реакция бораётганда реакция учун олинган моддаларнинг концентрациялари ва шу билан бирга, тўғри реакциянинг тезлиги вақт ўтиши билан камайиб боради. Айни вақтда реакция маҳсулотининг концентрацияси ортиб боради; шу сабабли тескари реакциянинг тезлиги ҳам ортади. Ниҳоят шундай бир пайт келадикки, иккала реакциянинг тезлиги бараварлашади; шу пайдан бошлаб реакция аралашманинг таркиби ўзгармай қолади. Бу ҳолат химиявий мувозанат ҳолатидир. Системада химиявий мувозанатнинг қарор топиши график равишда 57- расмда тасвирланган.

Химиявий мувозанат ҳолатида  $V_1 = V_2$  ёки  $k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_2 C_c^m \cdot C_D^n$  бўлиши керак. Бундан:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_c^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

келиб чиқади. Маълум бир температурада  $k_1$  ва  $k_2$  ўзгармас катталиқ бўлгани учун, уларнинг нисбати ҳам ўзгармасдир:

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c \text{ ёки } K_c = \frac{C_c^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (\text{VII, 1})$$

бу ерда  $K_c$  — мувозанат константаси;  $K_c$  нинг қиймати реакцияга киришувчи моддаларнинг табиатига ва температурага боғлиқ, лекин аралашмадаги моддаларнинг концентрациясига боғлиқ эмас.

\*  $C_A$  ва  $C_B$  нинг  $a$  ва  $b$  даражаларига  $C_c$  ва  $C_D$  нинг  $m$  ва  $n$  даражаларига кўтарилиши массалар таъсири қонунидан келиб чиқади, агар  $2A + 3B \rightleftharpoons 4C$  реакция берилган бўлса, биз уни  $A + A + B + B + B \rightleftharpoons C + C + C$  шаклида ёзишимиз мумкин. Реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрациялари кўпайтмасига пропорционал бўлганидан, тўғри реакциянинг тезлиги

$$V_1 = k_1 [A] \cdot [A] \cdot [B] \cdot [B] \cdot [B] \text{ ёки } V_1 = k_1 [A]^2 \cdot [B]^3$$

тескари реакциянинг тезлиги эса:

$$V_2 = k_2 [C] \cdot [C] \cdot [C] \cdot [C] \text{ ёки } V_2 = k_2 [C]^4$$

бўлади. Бу ерда  $[A]$ ,  $[B]$  ва  $[C]$  реакцияга киришувчи  $A$ ,  $B$  ва  $C$  моддаларнинг концентрациялари.

(VII, 1) тенглама массалар таъсири қонунининг миқдорий ифодасидир.

Демак, химиявий мувозанат вақтида реакция маҳсулотлари концентрациялари кўпайтмасининг реакцияга киришмай қолган дастлабки моддалар концентрациялари кўпайтмасига нисбати ўзгармас температурада ўзгармас катталиқдир.

Мувозанат константасини ҳисоблашда концентрациядан (моль/л) фойдаланилса, мувозанат константаси  $K_c$  билан белгиланади. Агар мувозанат константасини ҳисоблашда концентрациядан фойдаланилмай, унга пропорционал бўлган бошқа катталиқлардан фойдаланилса, мувозанат константасининг қиймати бошқача бўлиши ҳам мумкин. Масалан, бу мақсад учун ўзаро таъсир этувчи газларнинг парциал босимларидан фойдаланилса, мувозанат константаси қуйидагича ифодаланади:

$$K_p = \frac{P_C^m \cdot P_D^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (\text{VII, } 1a)$$

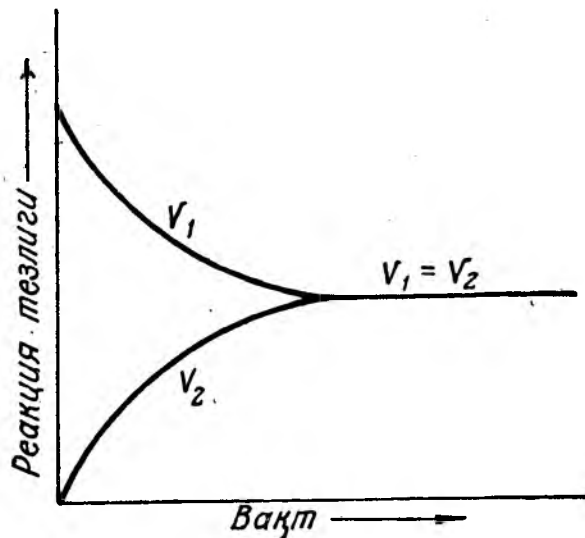
Бу ерда  $P_A, P_B, P_C, P_D$  — ўзаро таъсир этувчи газларнинг мувозанат вақтидаги парциал босимлари,  $K_p$  — парциал босимлар билан ифодаланган мувозанат константаси.

$K_c$  ва  $K_p$  орасидаги муносабатни моддаларнинг ҳолат тенгламасидан фойдаланиб топиш мумкин. Агар система идеал газ қонунларига бўйсунди деб фараз қилинса  $PV = nRT$  дан фойдаланилади. Бундан:

$$P = \frac{n}{V} RT$$

бу ерда  $\frac{n}{V}$  концентрация бўлгани учун  $P = CRT$  дир. Масалан,  $A$  нинг парциал босими  $P_A = C_A \cdot R \cdot T$ ; ҳар қайси модданин парциал босимини шу тариқа ифодалаб,  $K_p$  учун қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{P_C^m \cdot P_D^n}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{C_C^m \cdot (RT)^m \cdot C_D^n (RT)^n}{C_A^a (RT)^a \cdot C_B^b (RT)^b} = \\ &= \frac{C_C^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot (RT)^{(n+m)-(a+b)} \end{aligned}$$



57-расм. Қарама-қарши икки реакция тезлигининг вақт ўтиши билан бараварлашуви натижасида системанин мувозанат ҳолатига келиши.

ёки

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (\text{VII, } 1б)$$

бу ерда  $\Delta n = (n + m) - (a + b)$ ; агар реакция вақтида молекулаларнинг сони ўзгармаса, яъни  $\Delta n = 0$  бўлса,  $K_c = K_p$  бўлади.

Мувозанат константасини моляр концентрация ва парциал босимлар билангина эмас, балки мувозанатдаги аралашма компонентларининг моллари сони ёки уларнинг моляр қисмлари\* билан ҳам ифодалаш мумкин.

Юқоридаги реакциянинг мувозанат константаси учун  $K_c$  ва  $K_p$  дан ташқари қуйидаги икки ифода ҳам берилиши мумкин:

$$K_n = \frac{n_C^m \cdot n_D^n}{n_A^a \cdot n_B^b} \quad (\text{VII, } 1в)$$

$$K_N = \frac{N_C^m \cdot N_D^n}{N_A^a \cdot N_B^b} \quad (\text{VII, } 1г)$$

бу ерда  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_C$  ва  $n_D$  мувозанатда турган аралашмадаги  $A$ ,  $B$ ,  $C$  ва  $D$  моддаларнинг моллари сони;  $K_n$  — компонентларнинг моллар сони билан ифодаланган мувозанат константаси;  $K_N$  — моляр қисмлар билан ифодаланган мувозанат константаси.  $K_N$  билан  $K_c$  орасида қуйидаги боғланиш бор:

$$K_N = K_c \left( \frac{V}{n_A + n_B + n_C + n_D} \right)^{\Delta N} \quad (\text{VII, } 2а)$$

бу ерда  $V$  — мувозанатдаги аралашманинг умумий ҳажми,  $K_p$  билан  $K_n$  орасида ҳам шунга ўхшаш боғланиш борлигини билиш қийин эмас:

$$K_p = K_n \left( \frac{n}{n_A + n_B + n_C + n_D} \right)^{\Delta N} \quad (\text{VII, } 2б)$$

бу ерда  $P$  — мувозанатдаги системанинг умумий босими. Мувозанат константасининг қиймати концентрацияга, парциал босимга ва катализаторнинг иштирок этиш-этмаслигига боғлиқ бўлмай, фақат реакцияга киришувчи моддаларнинг табиатига ва температурагагина боғлиқдир. Одатда,  $K_c$ ,  $K_n$  ва  $K_N$  ифо-

---

\* Системадаги бир модда моллари сонининг шу системадаги барча моддалар моллари сонига нисбати айни модданинг *моляр қисми* деб аталади. Агар система учта моддадан тузилган бўлса, биринчи модданинг моляр қисми

$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3}$ , иккинчи модданинг моляр қисми  $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3}$ , учинчи модданинг моляр қисми эса  $N_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}$  бўлади. Бу ерда  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  биринчи, иккинчи ва учинчи модданинг моллари сони.

далари эритмаларда борадиган реакциялар учун,  $K_p$  эса газ системаларда борадиган реакциялар учун қўлланилади.

Вант-Гофф 1885 йилда термодинамика асосида массалар таъсири қонунини келтириб чиқарди.

Массалар таъсири қонунини гомоген мувозанатлар учун химиявий потенциалнинг ўзгаришини ҳисоблаш орқали келтириб чиқарамиз. Бунинг учун идеал газ қонунларига бўйсунадиган системаларни кўриб чиқайлик



мувозанатда қатнашаётган моддаларнинг химиявий потенциалларини  $\mu_A$ ,  $\mu_B$ ,  $\mu_C$  ва  $\mu_D$  билан ишоралайлик. Мувозанат ҳолатида  $D$  модданинг  $n$  моли ҳосил бўлиши учун  $B$  модданинг  $b$  моли ва  $A$  модданинг  $a$  моли сарф қилиниши сабабли, компонентлар химиявий потенциалларининг алгебраик йиғиндиси нолга тенгдир:

$$\sum \mu_i n_i = m\mu_C + n\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0. \quad (\text{VII, 3a})$$

$$\text{Агар } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (\text{VII, 4})$$

эканлигини эътиборга олсак, юқоридаги ифода қўйидагича ёзилади:

$$(m\mu_C^0 + n\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT(m \ln P_C + n \ln P_D - a \ln P_A - b \ln P_B) = 0$$

бундан

$$\ln \frac{P_C^m \cdot P_D^n}{P_A^a \cdot P_B^b} = - \frac{1}{RT} (m\mu_C^0 + n\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) \quad (\text{VII, 5})$$

ни оламиз. Бу ифоданинг ўнг томони ўзгармас температурада ўзгармас миқдор бўлгани учун уни  $\ln K_p$  билан белгилаш мумкин.

$$\text{У ҳолда: } \ln \frac{P_C^m \cdot P_D^n}{P_A^a \cdot P_B^b} = \ln K_p \text{ ёки } K_p = \frac{P_C^m \cdot P_D^n}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

бўлади, бу эса массалар таъсири қонунининг математик ифодасидир.

Химиявий мувозанат вақтида системанинг изобарик потенциали минимал қийматга эришади, яъни  $dG = 0$  бўлади.

Агар газлар аралашмасига идеал газ қонунларини татбиқ этсак, 1 моль миқдордаги ҳар қайси компонентнинг парциал изобарик потенциали  $G_i$  билан унинг парциал босими орасидаги боғланишни ҳосил қиламиз:

$$G_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i, \quad (\text{VII, 6})$$

бу ерда  $\mu_i$  — айти температурада ўзгармас катталиқ. Унинг қийматини аниқлашга зарурият йўқ, чунки  $G_i$  ни ҳисоблашда уни тушириб қолдириш мумкин.  $\mu_i^0$  нинг сон қиймати  $P_i = 1 \text{ атм}$  бўлгандаги  $G_i$  га тенг.

Кислород, водород ва сув бугининг парциал изобарик потенциалларини (VII, 6) формула асосида топсак, системада изобарик потенциалнинг умумий ўзгариши учун қўйидаги ифода келиб чиқади:

$$\Delta G = 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 2RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{O}_2}^0 - RT \ln P_{\text{O}_2} - 2\mu_{\text{H}_2}^0 - 2RT \ln P_{\text{H}_2}$$

ёки

$$\Delta G = (2\mu_{\text{H}_2\text{O}} - 2\mu_{\text{O}_2} - 2\mu_{\text{H}_2}) + RT(2 \ln P_{\text{H}_2\text{O}} - \ln P_{\text{O}_2} - 2 \ln P_{\text{H}_2})$$

Мувозанат вақтида  $\Delta G = 0$  бўлади. демак:

$$(2\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{O}_2} - 2\mu_{\text{H}_2}) = -RT(2 \ln P_{\text{H}_2\text{O}} - \ln P_{\text{O}_2} - 2 \ln P_{\text{H}_2})$$



ёки

$$-\frac{1}{RT} (2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \mu_{\text{O}_2}^0 - 2\mu_{\text{H}_2}^0) = \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} \quad (\text{VII, 7})$$

ёхуд

$$\frac{1}{RT} (\mu_{\text{O}_2}^0 + 2\mu_{\text{H}_2}^0 - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0) = \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

Бу тенгламанинг чап қисми ўзгармас катталиқдир; биз уни  $\ln K_p$  билан белгилаймиз. У ҳолда:

$$\ln K_p = \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} \quad \text{ёки} \quad K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

бўлади, бу эса массалар таъсири қонунининг математик ифодасидир.

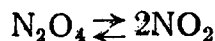
Температура ва ҳажм ўзгармас бўлганда изохорик потенциал ( $F$ ) дан фойдаланиб, массалар таъсири қонунининг  $K_c$  билан ифодаланган тенгламасини чиқариш мумкин.

Биз бу ерда массалар таъсири қонунини  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  реакцияси учун келтириб чиқардик. Худди шу йўл билан:



реакцияси учун (VII, 1), (VII, 1 а) тенгламаларини келтириб чиқариш мумкин.

1- мисол.  $0^\circ$  ва  $P = 1 \text{ атм}$  босимда азот қўш оксид  $\text{N}_2\text{O}_4$  нинг 11 проценти азот (IV)- оксид  $\text{NO}_2$  га ажралади. Шунга асосланиб:



реакциянинг  $0^\circ$  даги мувозанат константаси  $K_p$  ни топинг.

Е ч и ш: бу мувозанат учун:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

бўлади. Агар реакция учун 1 моль  $\text{N}_2\text{O}_4$  олинган бўлса, унинг  $\alpha$  қисми (мисолимизда 11 %)  $\text{NO}_2$  га ажралади: натижада  $2\alpha$  моль  $\text{NO}_2$  ҳосил бўлади ва  $(1 - \alpha)$  моль  $\text{N}_2\text{O}_4$  қолади.  $\alpha$  ни  $\text{N}_2\text{O}_4$  нинг диссоциация даражаси деб қараш мумкин. Ҳосил бўлган  $\text{NO}_2$  билан ортиб қолган  $\text{N}_2\text{O}_4$  орасида мувозанат қарор топади.

Дастлабки аралашмада 1 моль  $\text{N}_2\text{O}_4$  ва 0 моль  $\text{NO}_2$  бор эди; мувозанат ҳолатидаги аралашмада  $(1 - \alpha)$  моль  $\text{N}_2\text{O}_4$  ва  $2\alpha$  моль  $\text{NO}_2$  ҳосил бўлади. Демак, барча моддаларнинг мувозанат ҳолатидаги моллари сони:

$$1 - \alpha + 2\alpha = (1 + \alpha) \text{ моль}$$

бўлади. Шунинг учун  $\text{N}_2\text{O}_4$  ва  $\text{NO}_2$  нинг парциал босимлари қуйидагича топилади:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P; \quad P_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot P$$

бу ерда  $P$  — мувозанат ҳолатидаги системанинг умумий босими. Бундан:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot P\right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P$$

келиб чиқади. Масаланинг шартига кўра:

$$\alpha = 11\% \text{ ёки } 0,11; P = \text{атм}; \text{ шунинг учун: } K_p = \frac{4 \cdot 0,11^2}{1 - 0,11^2} \cdot 1 = 0,049$$

бўлади.

## 71- §. Химиявий мойиллик

Баъзи реакциялар шиддатли, баъзилари суст боради; баъзи моддалар ҳатто бир-бирига таъсир этмайди. Шунга асосланиб, моддаларнинг „химиявий мойиллиги“ деган тушунча киритилган. Бу тушунча моддаларнинг химиявий жиҳатдан ўзаро таъсир этиш қобилиятини ифодалайди. Агар моддаларнинг „химиявий мойиллиги“ катта бўлса, бу моддалар орасида шиддатли реакция боради. Масалан, водород билан хлорнинг бирикиш реакцияси ана шундай реакциялардандир.

Химиявий реакцияларнинг боришини химиявий мойиллик асосида характерлаш учун унинг ўлчовини топиш керак эди. Моддаларнинг химиявий мойиллигини ўлчашнинг бир неча усули таклиф қилинган. Даставвал, химиявий мойилликнинг ўлчови сифатида реакция тезлигини қабул қилиш керак, дейилди. Лекин бу фикр тез фурсатда ўз кучини йўқотди, чунки реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддаларнинг ҳолатигагина эмас, балки бошқа сабабларга ҳам (масалан, катализаторнинг иштирок этиш-этмаслигига) боғлиқдир.

Бертло моддаларнинг химиявий мойиллигини ўлчаш учун реакциянинг иссиқлик эффектидан фойдаланишни таклиф қилиб, қуйидаги принципни таърифлади:

*Ташқаридан энергия олмайдиган системадаги моддалар орасида бориши мумкин бўлган реакциялардан қайси бирида энг кўп иссиқлик ажралиб чиқса, ўша реакция ўз-ўзича содир бўлади.*

Бертло принципига мувофиқ, моддалар орасида содир бўладиган реакциянинг иссиқлик эффекти қанчалик катта бўлса, шу моддаларнинг химиявий мойиллиги шунчалик кучли ва реакция натижасида ҳосил бўлган модда шунчалик барқарор бўлади.

Водород кислород билан бирикиб, сув ҳосил қилганда, металллар хлор билан бирикиб хлоридлар ҳосил қилганда ва металллар кислоталарга таъсир этганда, дарҳақиқат, юқорида айтилганча бўлади. Бертло принципини ана шундай экзотермик реакциялар учунгина (ўшанда ҳам паст температураларда) татбиқ қилиш мумкин. Лекин эндотермик реакциялар учун уни татбиқ қилиб бўлмайди; агар Бертло принципи ҳар қандай шароитда ҳам тўғри бўлса, эндотермик реакциялар сира бўлмаслиги лозим эди, чунки эндотермик реакцияларда иссиқлик ютилади, яъни реакциянинг иссиқлик эффекти манфий бўлади. Эндотермик реакцияларнинг ва қайтар реакция-

ларнинг мавжудлиги Берто принципи умумий принцип эмаслигини кўрсатди.

1874 йилда А. Л. Потилицин ва 1875 йилда Д. И. Менделеев Берто принципи умумий принцип эмаслигини ва фақат  $T = 0$  бўлгандагина бу принцип тўғри эканлигини кўрсатдилар.

Кейинроқ бориб, Гиббс, Потилицин, Вант-Гофф ва бошқаларнинг ишлари натижасида *моддалар орасидаги химиявий мойилликнинг ўлчови қайтар реакция бажара оладиган максимал иш* эканлиги аниқланди.

Шунинг учун  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$  бўлганда реакция бажарган максимал иш эркин энергиянинг камайишига тенгдир:

$$A_{\text{макс}} = -\Delta F$$

Агар реакция вақтида  $P = \text{const}$  ва  $T = \text{const}$  бўлса, химиявий мойиллик изобарик потенциалнинг ўзгариши билан ўлчанади:

$$A_{\text{макс}} = -\Delta G$$

Дарҳақиқат: 1)  $\Delta G$  нинг ва  $\Delta F$  нинг қиймати фақат дастлабки ва охириги моддаларнинг хоссаларига ҳамда уларнинг термодинамик ҳолатларига боғлиқ бўлиб, процесс қандай йўл билан ўтказилишига боғлиқ эмас; 2)  $\Delta G$  ва  $\Delta F$  ишорасининг мусбат ёки манфий бўлиши процесснинг йўналишини кўрсатади; 3) мувозанат вақтида  $\Delta G$  минимал қийматга эга бўлади, яъни системада ўз-ўзидан борадиган процесслар содир бўлмайди.

Демак,  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  бўлганда химиявий мойилликнинг ҳақиқий ўлчови  $\Delta G$ , Берто принципига мувофиқ эса  $\Delta H$  дир.  $\Delta G$  ни ўлчашдан кўра  $\Delta H$  ни ўлчаш осонроқ. Шунинг учун улар орасидаги боғланишни билиш керак. Улар орасида боғланиш қуйидагича:

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

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, Берто принципини икки шарт мавжуд бўлганда: 1)  $\Delta S = 0$  бўлганда ва 2)  $T = 0$  бўлганда татбиқ этиш мумкин.

Амалда  $\Delta S$  ва  $T$  нинг нолга тенг бўлиши шарт эмас.  $\Delta H$  ва  $\Delta G$  нинг ишоралари бир хил бўлгани учун жуда паст температураларда фақат экзотермик реакциялар ўз-ўзича бора олади. Демак, паст температураларда Берто принципидан фойдаланиш мумкин.

Қаттиқ ва суюқ моддалар орасида борадиган реакциялар учун одатдаги температурада  $\Delta S$  ва  $T\Delta S$  кичик бўлади ва  $\Delta G$  билан  $\Delta H$  орасида қарийб фарқ бўлмайди. Лекин ўз-ўзича борадиган эндотермик реакциялар учун  $\Delta G$  ва  $\Delta H$  орасидаги фарқ жуда катта, уларнинг ишоралари ҳам бир-биридан фарқ қилади. Масалан, графитнинг 1 атм босимда ёниш реакцияси учун  $\Delta G$  ва  $\Delta H$  нинг қийматлари бир-бирига яқин; лекин 1 атм босимда углерод билан водороддан пентаннинг ҳосил бўлиш реакцияси учун  $\Delta G$  билан  $\Delta H$  қиймат жиҳатдан ҳам,

ишора жиҳатидан ҳам бир-биридан катта фарқ қилади; бу реакция учун  $\Delta H < 0$ , лекин  $\Delta G > 0$ ; бошқача қилиб айтганда, Бертло принципига мувофиқ, бу реакцияни амалга ошириш мумкин; бироқ  $\Delta G$  нинг ишорасига қараганда бу реакцияни амалга ошириб бўлмайди.  $P = 1 \text{ атм}$  бўлганда ҳақиқатан ҳам реакция бормайди.

## 72 - §. Химиявий реакциянинг изотермик тенгламаси

Реакциянинг мувозанат константаси билан эркин энергиянинг ўзгариши ( $\Delta F$ ) орасида ( $P = \text{const}$  ва  $T = \text{const}$  бўлганда  $\Delta G$  орасида) жуда муҳим муносабат бор. Бу муносабат, моддаларнинг реакцияга киришиш қобилияти билан системанинг термодинамик ва электрохимиявий факторлари орасидаги боғланишни ифодалайди ҳамда *химиявий реакциянинг изотермик тенгламаси* (ёки Вант-Гоффнинг изотермик тенгламаси) деб аталади. Термодинамиканинг иккинчи қонунидан фойдаланиб, бу тенгламани икки усулда: 1) изобарик потенциалнинг ўзгаришини ҳисоблаш ва 2) айланма процессни текшириш асосида чиқариш мумкин.

I усул. Таркибида жуда кўп миқдорда  $A$ ,  $B$ ,  $C$  ва  $D$  моддалар бор система берилган; системада бу моддаларнинг миқдори шу қадар кўпки,  $A$  моддадан  $a$  моль,  $B$  моддадан  $b$  моль сарф бўлиб,  $C$  моддадан  $m$  моль,  $D$  моддадан  $n$  моль ҳосил бўлганда системанинг таркиби ҳам ва бошқа бирор фактори ҳам ўзгармайди. Айтиб ўтилган моддалар орасида:



реакция ўзгармас температура ва ўзгармас босимда, лекин мувозанат ҳолатидан бошқа шароитда содир бўлади, деб фараз қилайлик.

Реакция содир бўлган вақтда химиявий потенциалнинг ўзгариши:

$$\sum \mu_i \, dn_i = m\mu_C + n\mu_D - a\mu_A - b\mu_B$$

бўлади, бу ерда  $\mu_i$  — химиявий потенциал;  $dn_i$  — миқдор дифференциали.

(VII, 6) тенгламадан фойдаланиб,  $\mu_A$ ,  $\mu_B$ ,  $\mu_C$  ва  $\mu_D$  ларнинг қийматларини юқоридаги тенгламага қўямиз. У вақтда қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\sum \mu_i n_i = (m\mu_C + n\mu_D - a\mu_A - b\mu_B) + RT \quad (m \ln P_C^1 + n \ln P_D^1 - a \ln P_A^1 - b \ln P_B^1)$$

бу ерда  $P_A^1$ ,  $P_B^1$ ,  $P_C^1$  ва  $P_D^1$  — мувозанат ҳолатидан бошқа шароитдаги парциал босимлар.

(VII, 7) тенгламага асосланиб:  $(m\mu_C + n\mu_D - a\mu_A - b\mu_B)$  нинг ўрнига  $RT \ln K_p$  ни қўямиз. У ҳолда:

$$\sum \mu_i n_i = RT (m \ln P'_C + n \ln P'_D - a \ln P'_A - b \ln P'_B) - RT \ln K_p$$

ёки  $d(\Delta G) = -SdT + vdp + \sum \mu_i dn_i$  дан  $T = \text{const}$  ва  $P = \text{const}$  бўлганида  $\sum \mu_i n_i$  ўрнига  $\Delta G$  ни қўямиз, натижада:

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{P'_C{}^m \cdot P'_D{}^n}{P'_A{}^a \cdot P'_B{}^b} - \ln K_p \right) \quad (\text{VII, 8})$$

бўлади.  $-\Delta G = A_p$  (максимал иш) бўлганидан, (VII, 8) тенгламани қуйидагича ёзамиз:

$$A_p = RT \left( \ln K_p - \ln \frac{P'_C{}^m \cdot P'_D{}^n}{P'_A{}^a \cdot P'_B{}^b} \right) \quad (\text{VII, 8a})$$

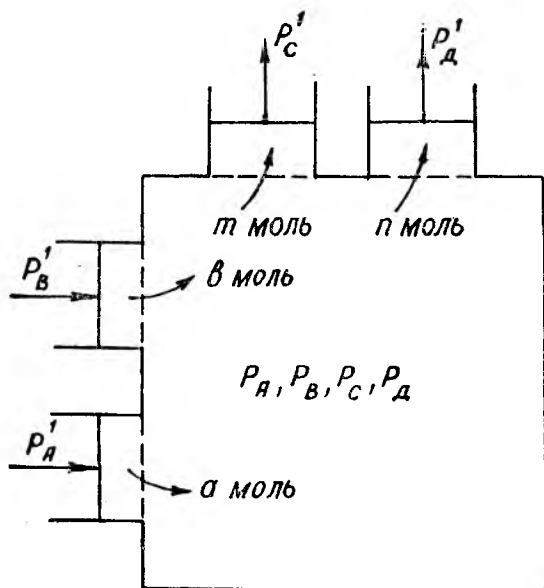
Ўзгармас температура ва ўзгармас ҳажмда борадиган процесслар учун изохорик потенциалнинг ўзгариши:

$$\Delta F = RT \left( \ln \frac{C'_C{}^m \cdot C'_D{}^n}{C'_A{}^a \cdot C'_B{}^b} - \ln K_c \right) \quad (\text{VII, 9})$$

бўлади, бу ерда  $C'_A, C'_B, C'_C, C'_D - A, B, C, D$  моддаларнинг мувозанат ҳолатдан бошқа шароитдаги моляр концентрациялари.  $V = \text{const}$  ва  $T = \text{const}$  бўлганда  $-\Delta F = A_v$ ; шунинг учун:

$$A_v = RT \left( \ln K_c - \ln \frac{C'_C{}^m \cdot C'_D{}^n}{C'_A{}^a \cdot C'_B{}^b} \right) \quad (\text{VII, 9a})$$

бўлади. (VII, 9 ва VII, 9a) тенгламаларни фақат газлар орасидаги реакциялар учун эмас, балки эритмалардаги реакциялар учун ҳам татбиқ этиш мумкин. Бу тенгламалар



58- расм. „мувозанат яшиги“

асосида  $T = \text{const}$  ва  $P = \text{const}$  ёки ( $T = \text{const}$  ва  $V = \text{const}$  бўлганида  $A_p$  (ёки  $A_v$ ) ни ҳисоблаш мумкин. (VII, 8, 8a, 9, 9a) тенгламалар ўзгармас температурада татбиқ этилгани учун улар реакциянинг изотермик тенгламалари деб аталади.

II усул. Бу усулда реакциянинг изотермик тенгламаси „мувозанат яшиги“ ёки „Вант-Гофф яшиги“ ёрдамида чиқарилади.

Масалан, идеал газлар орасида борадиган  $aA + bB \rightleftharpoons mC + nD$  реакцияни олайлик.

Моддаларнинг мувозанат вақтидаги парциал босимлари  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  ва  $P_D$  бўлсин. Бу реакция 58- расмда келтирилган махсус „мувозанат яшиги“ да ўтказилади. Яшикда мувозанат ҳолатидаги аралашма бор, деб фараз қилайлик. Бу яшикнинг ҳажми шу қадар катта бўлсинки, яшикка 2—3 моль газнинг қўшилиши ёки унинг яшикдан чиқиб кетиши яшикда мувозанатда турган аралашманинг босимини ўзгартирмасин. Яшик газли тўртта идиш билан уланган; тўртала идиш билан яшик орасига тўртта ярим ўтказгич парда қўйилган. Бу ярим ўтказгич пардаларнинг ҳар бири фақат бир газни ўтказди.

Идишлардаги газларнинг босими ҳар хил бўлиши мумкин: биринчи идишдаги газнинг босими  $P_A^I$ , иккинчи идишдагиники  $P_B^I$ , учинчи идишдагиники  $P_C^I$  ва тўртинчи идишдагиники  $P_D^I$  бўлсин.

Мувозанат яшигига дастлабки моддалар киритилиб, реакция маҳсулотлари яшикдан чиқарилганда система изобарик потенциалнинг (эркин энергиясининг ўзгаришини, бошқача қилиб айтганда, реакциянинг максимал ишини аниқлаймиз.

Биринчи идишдаги ярим ўтказгич пардани бекитиб туриб,  $A$  газнинг  $a$  моли қайтар равишда  $P_A'$  дан  $P_A$  гача сиқилади ( $P_A$  —  $A$  компонентнинг мувозанат ҳолатидаги парциал босими). Бу вақтда модданинг изобарик потенциали қуйидаги миқдорда ортади:

$$\Delta G' = aRT \ln \frac{P_A}{P_A'}$$

Сўнгра,  $P_A$  га қараганда салгина (чексиз кичик) ортиқ босим ишлатилиб, ярим ўтказгич парда очилади ва  $A$  газнинг  $a$  моли ярим ўтказгич парда орқали „мувозанат яшигига“ қайтар ва изотермик тарзда ўтказилади. Яшикка ўтказилган газнинг босими ( $P_A$ ) шу газнинг мувозанат ҳолатидаги парциал босимига тенг бўлгани учун, модданинг изобарик потенциали ўзгармайди, яъни у  $\Delta G_1$  лигича қолади. Худди шу тарзда иккинчи идишдан  $B$  газнинг  $b$  моли ярим ўтказгич парда орқали мувозанат яшигига ўтказилади; бу вақтда изобарик потенциалнинг ўзгариши:

$$\Delta G_2 = bRT \ln \frac{P_B}{P_B'}$$

бўлади.

$A$  модданинг  $a$  моли,  $B$  модданинг  $b$  моли яшикка кираётган вақтда  $P_C$  ва  $P_D$  дан кўра жуда оз (чексиз кичик) ортиқ босим бериб,  $C$  модданинг  $t$  моли ва  $D$  модданинг  $n$  моли учинчи ва тўртинчи ярим ўтказгич пардалар орқали изотермик ва қайтар тарзда мувозанат яшигидан чиқариб юборилади. Яшикда мувозанат ҳолати сақланиб қолади. Учинчи ва тўрт-

тинчи ярим ўтказгич пардалар орқали яшиқдан чиққан газларнинг босимлари  $P_C$  дан  $P'_C$  га ва  $P_D$  дан  $P'_D$  га қадар ўзгаради. Бу вақтда изобарик потенциалнинг ўзгариши қуйидагича бўлади:

$$\Delta G_3 = mRT \ln \frac{P'_C}{P_C} \text{ ва } \Delta G_4 = nRT \ln \frac{P'_D}{P_D}$$

Изобарик потенциалнинг тўртала процессдаги умумий ўзгариши:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4$$

ёки

$$\Delta G = aRT \ln \frac{P_A}{P'_A} + bRT \ln \frac{P_B}{P'_B} + mRT \ln \frac{P'_C}{P_C} + nRT \ln \frac{P'_D}{P_D}$$

ёхуд

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_A^a \cdot P_B^b \cdot P_C^m \cdot P_D^n}{P_A'^a \cdot P_B'^b \cdot P_C^m \cdot P_D^n}$$

ёки

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_C^m \cdot P_D^n}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln \frac{P_A^a \cdot P_B^b}{P_C^m \cdot P_D^n}$$

бўлади. Бу тенгламадаги иккинчи ҳад  $\ln K_p$  дир. Шунинг учун, бунинг ўрнига (VII, 8) тенгламани ёза оламиз:

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

Агар реакция учун олинган моддалар стандарт ҳолатда бўлиб, уларнинг ўзаро таъсир этишидан стандарт ҳолатдаги маҳсулот ҳосил бўлса\*, реакциянинг изотермик тенгламасидаги биринчи ҳад нолга тенг бўлади. Изобарик потенциалнинг стандарт ҳолатдаги ўзгариши  $\Delta G$  билан белгиланади. Бу ҳолда реакциянинг изотермик тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (\text{VII, } 10)$$

Агар реакцияга киришувчи ҳар қайси модданинг моляр концентрацияси бирга тенг бўлса, система эркин энергиясининг ўзгариши:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_c \quad (\text{VII, } 10a)$$

бўлади.

\* Газларнинг 1 атм босимдаги ҳолати уларнинг стандарт ҳолати деб қабул қилинган.

(VII, 10) ва (VII, 10 а) тенгламалар химиявий мувозанатни ҳисоблашда жуда катта амалий аҳамиятга эга. Бу тенгламалардан кўриниб турибдики, *изобарик потенциалнинг (ёки эркин энергиянинг) камайиши мувозанат константасининг, яъни химиявий мойилликнинг улчовидир*

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, стандарт ҳолатда ҳар қайси модданинг босими 1 атм бўлишига қарамай, системанинг умумий босими реакцияда иштирок этган моддалар сони қанча бўлса, шунча атмосферага тенг бўлади; масалан, аммиак синтези реакциясида системанинг умумий босими стандарт ҳолатда 3 атмосферага тенг, чунки реакцияда уч модда: водород, азот ва аммиак иштирок этади.

(VII, 10) тенгламадан (VII, 8) тенгламани айирсак, қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \ln \frac{P_C'^m \cdot P_D'^n}{P_A'^a \cdot P_B'^b} \quad (\text{VII, 11})$$

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, *химиявий мойиллик дастлабки моддаларнинг температурасига ва парциал босимларига боғлиқдир.*

Мисол. Агар  $\text{CaCO}_3$  нинг  $810^\circ\text{C}$  да диссоциация эластиклиги 678 мм га тенг бўлса, 1 атм босимда ва  $810^\circ\text{C}$  да олинган карбонат ангидрид билан кальций оксид орасидаги химиявий мойиллик аниқлансин.

Ечиш. Мисолни ечиш учун

$$\Delta G = -RT \ln K'_p$$

тенгламадан фойдаланамиз.  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$  реакцияси учун:

$$K_p^1 = P_{\text{CO}_2} = \frac{678}{760} \text{ атм}; \quad T = 273,2 + 810 \cong 1083^\circ \text{K}$$

$$\Delta G = -8,313 \cdot 1083 \cdot 2,3 \lg \frac{678}{760} = -1028 \text{ ж.}$$

Демак,  $\Delta G < 0$  бўлгани учун  $810^\circ\text{C}$  да  $\text{CaCO}_3$  нинг  $\text{CO}_2$  ва  $\text{CaO}$  дан ҳосил бўлиш процесси ўз-ўзича борадиган процесслар жумласига киради.

### 73- §. Мувозанат константасига температуранинг таъсири. Реакциянинг изобарик ва изохорик тенгламалари

Температуранинг ўзгариши билан химиявий мувозанат қайси томонга силжишини Ле-Шателье принципи асосида аниқ айта оламиз. Температура кўтарилганда химиявий мувозанат иссиқлик ютиладиган томонга силжийди. Масалан,  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + 22 \text{ ккал}$  нинг мувозанати температура кўтарилганда  $\text{NH}_3$  нинг парчаланиш томонига силжийди.



Температуранинг ўзгариши билан мувозанат константаси ҳам ўзгаради, чунки химиявий мувозанат вақтида тезликлари тенглашадиган қарама-қарши икки реакциянинг тезлик константалари ( $k_1$  ва  $k_2$ ) температура ўзгарганда бир хилда ўзгармайди; шунинг учун  $\frac{k_1}{k_2} = K$  катталиқ температуранинг ўзгариши билан ўзгаради.

Температуранинг ўзгариши билан мувозанат константасининг ўзгариши орасида қандай боғланиш борлигини топиш учун, Гиббс-Гельмгольц тенгламасидан ва реакциянинг изотермик тенгламасидан фойдаланамиз.

Аввал, реакциянинг изотермик тенгламаси (VII, 8) ни температура бўйича дифференциаллаймиз, бу вақтда  $P'_A$ ,  $P'_B$ ,  $P'_C$  ва  $P'_D$  температурага боғлиқ эмас деб фараз қиламиз; натижада  $\frac{d(\Delta G)}{dT}$  ни топиб, уни Гиббс-Гельмгольц тенгламасига, яъни:

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT}$$

га қўямиз, (VII, 8) тенгламадан:

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = R \ln \frac{P'_C{}^m \cdot P'_D{}^n}{P'_A{}^a \cdot P'_B{}^b} - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

ҳосил бўлади.

Бу ифодани Гиббс-Гельмгольц тенгламасига қўйсақ:

$$\Delta G = \Delta H + RT \ln \frac{P'_C{}^m \cdot P'_D{}^n}{P'_A{}^a \cdot P'_B{}^b} - RT \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

бўлади.

Агар бу тенгламадан (VII, 8) ни олиб ташласак:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ ёки } \frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\bar{Q}_p}{RT^2} \quad (\text{VII, 12})$$

тенглама келиб чиқади, бу ерда  $\bar{Q}_p$  — реакциянинг ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти.

Бу тенгламалар реакциянинг *изобарик тенгламалари* деб аталади. Улар температура билан реакциянинг иссиқлик эффекти ва мувозанат константаси орасидаги муносабатни кўрсатади.

Ўзгармас ҳажмда борадиган процесслар учун температура билан реакциянинг иссиқлик эффекти ва мувозанат константаси орасидаги муносабат қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \text{ ёки } \frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{\bar{Q}_v}{RT^2} \quad (\text{VII, 13})$$

Бу тенгламалар *реакциянинг изохорик тенгламалари* деб аталади. Бу тенгламаларни Вант-Гофф чиқарганлиги учун улар Вант-Гофф тенгламалари деб ҳам юритилади.

Реакциянинг изохорик ва изобарик тенгламалари химиявий мувозанатга температуранинг таъсирини миқдорий жиҳатдан дифференциал формада ифодалайди. Бу тенгламалардан фойдаланиб, *температура кўтарилганда химиявий мувозанат доимо эндотермик процесс томонига силжийди*, деган хулосани чиқариш мумкин. Агар реакциянинг чапдан ўнгга боришида иссиқлик чиқса, яъни  $\bar{Q}_p > 0$  бўлса, бундай реакция учун  $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$  ва, демак,  $\frac{dK_p}{dT} < 0$  бўлади; бошқача қилиб айтганда, бундай реакциянинг мувозанат константаси температура ортиши билан камаяди, демак, ҳосил бўладиган маҳсулот миқдори ҳам камаяди; мувозанат ўнгдан чапга томон, яъни эндотермик реакция томон силжийди. Агар реакция иссиқлик эффектисиз содир бўлса, у ҳолда, мувозанат константаси температурага боғлиқ бўлмайди:

$$\frac{dK_p}{dT} = 0$$

Реакциянинг иссиқлик эффекти маълум бўлса, унинг изохорик тенгламалари шу реакция мувозанат константасининг температурага қараб ўзгаришини ҳисоблаб чиқаришга ва, аксинча, мувозанат константасининг ўзгариши маълум бўлса, реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаб топишга имкон беради. Бундай ҳисобларни бажариш учун, реакциянинг изобарик ёки изохорик тенгламаларини интеграллаш керак. Агар бу тенгламаларни температуранинг катта ўзгаришига татбиқ этмоқчи бўлсак, тенгламаларни интеграллашда иссиқлик эффектнинг температурага қараб ўзгаришини ҳам назарда тутиш лозим. Лекин температура кам ўзгарса, реакция иссиқлик эффектнинг температурага қараб ўзгаришини эътиборга олмаслик, яъни  $\Delta H$  ни ўзгармас катталиқ дейиш мумкин. У вақтда реакциянинг изобарик тенграмаси интеграллангандан кейин қуйидагича ёзилади:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad \text{ёки} \quad \lg K_p = \frac{\bar{Q}_p}{2,303 \cdot RT} + C_1 \quad (\text{VII, } 13a)$$

Реакциянинг изохорик тенграмаси мана бундай ёзилади:

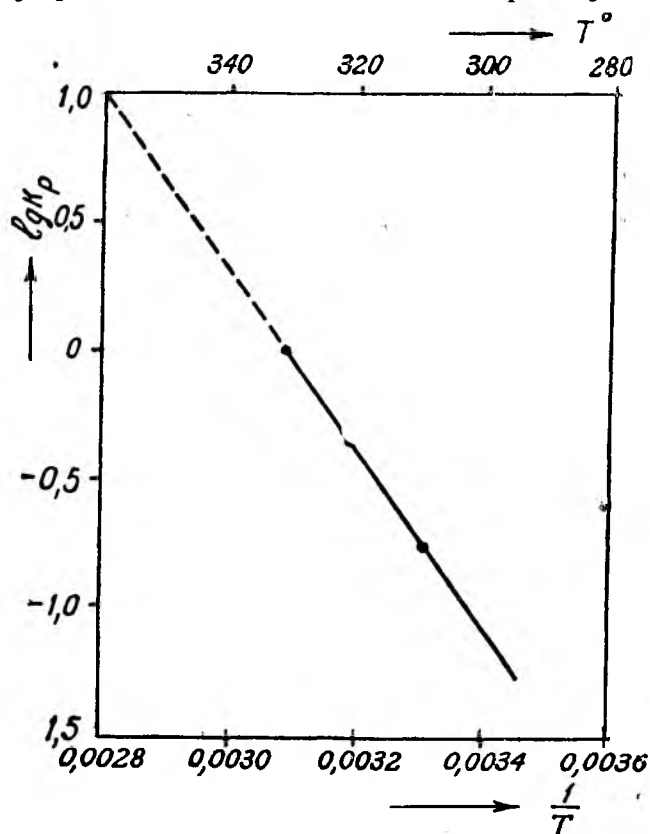
$$\ln K_c = -\frac{\Delta U}{RT} + C_1 \quad \text{ёки} \quad \lg K_c = \frac{\bar{Q}_v}{2,303 \cdot RT} + C_1^1 \quad (\text{VII, } 13b)$$

Бу тенгламалардаги  $C$ ,  $C_1^1$ ,  $C_1$  ва  $C_1^1$  — интеграллаш доимийлари. Агар  $K_p$  бирор температурада ўлчаниб,  $C_1^1$  топилса, (VII, 11a) тенгламадан фойдаланиб,  $K_p$  ни ҳар қандай температура учун ҳисоблаш мумкин.

Температура  $T_1$  дан  $T_2$  га ўзгарганда, мувозанат константаси  $K_{p1}$  дан  $K_{p2}$  га ўзгарса, реакциянинг изобарик тенграмасини интеграллаб, қуйидаги тенглама ҳосил қилинади:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\bar{Q}_p}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{VII, } 13 \text{ в})$$

$\bar{Q}_p$  температурага боғлиқ бўлган ҳолларда реакциянинг изобарик тенгламасини интеграллаш тўғрисида кейинроқ мукамал тўхталамиз. Ҳозирча фақат  $\ln K_p$  билан  $\frac{1}{T}$  орасидаги график боғланишни кўрсатиб ўтамиз; агар абсциссалар ўқига  $\frac{1}{T}$ , ординаталар ўқига  $\ln K_p$  қўйилса, тўғри чизиқдан иборат диаграмма ҳосил бўлади. (VII, 13 б) тенгламадан ҳам тўғри чизиқли диаграмма ҳосил бўлади, чунки бу тенглама умумий тарзда:  $\ln K = \frac{A}{T} + B$  кўринишида ёзилиши мумкин; бу эса тўғри чизиқ тенгламасидир. Бу чизиқнинг оғиш бурчаги ( $\alpha$ )



59-расм. Мувоzanат константаси логарифми ва абсолют температуранинг тескари қиймати орасидаги боғланиш ( $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  реакцияси учун).

нинг тангенсини топиб,  $\bar{Q}_p$  ни ҳисоблаб чиқариш мумкин, чунки:

$$\bar{Q}_p = 2,303 R \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

Азот қўш оксид  $N_2O_4$  нинг парчаланиш мувоzanати  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  учун  $\ln K_p$  билан  $\frac{1}{T}$  орасида боғланиш-ни кўрсатувчи диаграмма 59-расмда тасвирланган.

Бу диаграммадан  $\operatorname{tg} \alpha$  ни топиб, уни  $2,303 R$  га кўпайтирсак, реакциянинг иссиқлик эффекти келиб чиқади\*:  $\bar{Q}_p = -14600$  кал.

$K_p$  турли температура-ларда (ёки бир хил температурада) ўлчаниб, (VII, 11 а) тенгламадаги  $C^1$  ҳисоблаб топилганда,  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  реакциянинг мувоzanат константаси билан температура

орасидаги боғланишни ифодаловчи қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$\lg K_p = \frac{-14600}{4,575 \cdot T} + 9,85$$

Бу тенглама ёрдамида  $K_p$  нинг ҳар қандай температурадаги қийматини ҳисоблаб чиқарса бўлади. Лекин бу тенглама  $K_p$  нинг тақрибий қийматларинигина беради, чунки уни чиқариш-

\* Чунки бу мисолда  $\operatorname{tg} \alpha = -3188,7$  га тенгдир.

да  $\overline{Q}_p$  ўзгармас деб қабул қилинган, ваҳоланки, реакциянинг иссиқлик эффекти температура ўзгариши билан ўзгаради (Кирхгоф қонунини эсга туширинг). Температура катта оралиқда ўзгарганда  $\overline{Q}_p = -\Delta H$  ни доимий катталиқ деб бўлмайди. Шунинг учун Гиббс-Гельмгольц тенгламасини қуйидаги тартибда интеграллаймиз:

1. Системани ташкил этувчи моддаларнинг иссиқлик сифимини юқори температурадан бошлаб паст температурага қадар, яъни температуранинг катта оралиғида текшириш натижасида топилган тенгламалардан фойдаланилади: иссиқлик сифими билан температура орасида баъзи моддалар учун:

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \quad (\text{VII, 14})$$

баъзилари учун эса:

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_3 T^{-2} \quad (\text{VII, 14 a})$$

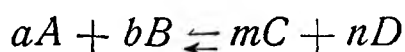
боғланишлар бор. Бу тенгламаларни бирлаштириб, қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз ва доимо шу тенгламадан фойдаланамиз:

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^{-2} \quad (\text{VII, 14 б})$$

2. Реакция бораётган система иссиқлик сифимининг ўзгариши ( $\Delta C_p$ ) қуйидагича топилади:

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_3 T^{-2}$$

бу ерда  $\Delta a_0$ ,  $\Delta a_1$ ,  $\Delta a_2$  ва  $\Delta a_3$  системани ташкил этган моддаларнинг иссиқлик сифимлари формулаларидаги коэффициентларининг айирмалари. Масалан:



реакцияда:

$$\Delta a_0 = (ma_{01C} + na_{01D}) - (aa_{01A} + b \cdot a_{01B})$$

Кирхгоф қонунига биноан:

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_3 T^{-2} \quad (\text{a})$$

бўлади.

3. а) тенгламани  $0^\circ$  дан  $T^\circ$  гача интеграллаб, реакциянинг иссиқлик эффектини топамиз:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a_0 T + \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 + \frac{1}{3} \Delta a_2 T^3 - \Delta a_3 T^{-1} \quad (\text{VII, 15})$$

бу ерда  $\Delta H_0$  — интеграллаш доимийси, уни реакциянинг абсолют нолдаги иссиқлик эффекти деб қараш мумкин:  $\Delta H_0$  ни топиш учун реакциянинг бирор  $T_1$  температурадаги иссиқлик эффекти маълум бўлиши керак.

4. (VII, 13) тенгламани  $T^2$  га бўламиз. Натижада  $\frac{\Delta G}{T}$  билан температура орасидаги боғланишни ифодаловчи тенглама топилади\*; ундан эса  $\Delta G^\circ$  учун қуйидаги тенглама чиқарилади:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0 - \Delta a_0 \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \cdot \Delta a_1 T^2 - \frac{1}{6} \Delta a_2 \cdot T^3 - \frac{1}{2} \Delta a_3 \cdot T^{-1} + JT \quad (\text{VII, 16})$$

5. (VII, 16) тенгламадаги интеграллаш доимийси  $J$  ни топиш учун мувозанатни тажрибада турли температураларда ўлчаш ва олинган натижаларни шу тенгламага қўйиб,  $J$  ни ҳисоблаш керак.

(VII, 16) тенгламани  $K_p$  учун ёзсак:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a_0 \ln T}{R} + \frac{1}{2R} \Delta a_1 T + \frac{1}{6R} \Delta a_2 T^2 + \frac{1}{2R} \Delta a_3 T^{-2} + J'$$

ёки

$$\lg K_p = \frac{\bar{Q}_p}{RT} + \frac{\Delta a_0 \ln T}{R} + \frac{1}{2R} \Delta a_1 T + \frac{1}{6R} \Delta a_2 T^2 + \frac{1}{2R} \Delta a_3 T^{-2} + J'' \quad (\text{VII, 17})$$

келиб чиқади. Агар  $K_p$  нинг бирорта ҳам температурадаги қиймати маълум бўлмаса, (VII, 17) тенгламадаги  $J''$  номаълумлигича қолади. Демак, термодинамиканинг I ва II қонунлари  $K_p$  ни ҳисоблаб топишга имкон бермайди. Лекин термодинамиканинг III қонунидан фойдаланиб (VIII боб),  $K_p$  ни ҳисоблаб топиш мумкин.

#### 74- §. Учувчанлик (фугитивлик)

Массалар таъсири қонунини ҳамда реакциянинг изотермик, изобарик ва изохорик тенгламаларини чиқаришда, реакцияга киришувчи моддалар идеал газ қонунларига бўйсунди деб фараз қилинди. Шунинг учун юқорида келтирилган (VII, 1), (VII, 1 a), (VII, 7), (VII, 8), (VII, 8 a), (VII, 9), (VII, 9 a), (VII, 11), (VII, 12) ва (VII, 13) тенгламалар фақат идеал газлар ва идеал эритмалар орасида содир бўладиган реакциялар ва ўзгаришлар учунгина татбиқ этилиши мумкин. Бу тенгламалар реал системалар учун паст босим ва кичик концентрациялардагина татбиқ этила олади; юқори босим ва катта концентрацияларда эса, кўпинча, аниқ натижалар олинмайди (лекин катта аниқлик талаб этилмайдиган ҳолларда амалий мақсадлар учун бу натижалардан фойдаланиш мумкин).

\*  $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$  ва  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$  тенгламалардан  $\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta H T}{T^2}$  келиб чиқади.

Реал газлар орасида борадиган реакцияларнинг мувозанат константаси ( $K_p$ ) температура ўзгариши билангина эмас, балки босим ўзгариши билан ҳам ўзгаради. Идеал системаларда эса  $K_p$  босимнинг ўзгариши билан ўзгармайди. Эритмалар орасида борадиган реакцияларнинг мувозанат константаси ( $K_c$ ) ҳам ўзгармас температурада концентрацияга қараб ўзгаради. Идеал системалар учун топилган бошқа термодинамик боғланишлар ҳам реал системалар учун тўғри келмайди.

Реал системаларнинг термодинамик функцияларини ифода-лайдиган тенгламаларни чиқариш учун қуйидаги икки усулдан фойдаланиш мумкин:

1. Термодинамик тенгламаларга кирадиган босим ёки кон-центрация реал газ ҳолати тенгламаларидан (масалан, Ван-дер-Ваальс тенгламаси, Бертоло тенгламаси, Вукалович тенг-ламаси ва бошқа тенгламалардан) топилиб, унинг қиймати  $K_p$ ,  $K_c$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ва бошқаларнинг ифодаларига қўйилади. Бунинг натижасида  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $K_p$ ,  $K_c$  ва бошқалар учун жуда мураккаб тенгламалар келиб чиқади. Амалда бу усул-дан фойдаланиб моддаларнинг термодинамик миқдорларини ҳисоблаб чиқариш ва улар асосида, реал системаларда со-дир бўладиган реакцияларнинг мувозанат константаларини топиш жуда қийин бўлганидан, бу усул яхши натижалар бер-майди.

2. 1901 йилда Г. Н. Льюис термодинамикани реал система-ларга татбиқ этиш учун иккинчи усулни таклиф қилди. Унинг усулида идеал системалар учун топилган термодинамик тенг-ламаларнинг ҳаммаси реал системалар учун ҳам ўз кучини сақлаб қолади; фақат бу тенгламалардаги парциал босимлар ўрнига парциал учувчанлик ва концентрациялар ўрнига актив-лик қўйилади. Масалан, (VII, 1 а) тенгламадаги парциал босимлар ўрнига  $A$ ,  $B$ ,  $C$  ва  $D$  моддаларнинг парциал учув-чанлиги қўйилса, мувозанат константаси ҳақиқатан ҳам ўзгар-мас бўлиб қолади.

Учувчанлик нима эканлигини қуйидагича тушунтириш мум-кин. Агар газ заррачалари бир-бирига таъсир этмаса, газдаги ҳар қайси заррача, бошқа заррачаларнинг сонидан қатъи назар, ўз ҳолича таъсир қилади. Бир заррачанинг таъсир этишига унинг олдидаги иккинчи заррача халақит ҳам, ёрдам ҳам бер-майди. Бундай ҳолда, газнинг умумий таъсири алоҳида зар-рачаларнинг таъсирлари йиғиндисига тенг бўлади. Бундай газнинг босими ва унинг бошқа хоссалари фақат газ молеку-лалари сонига боғлиқ. Масалан, бир идишда 10000 та молеку-ладан иборат  $A$  газ ва худди шундай иккинчи идишда 1000 та молекула дан иборат  $B$  газ бўлиб, уларнинг иккаласи ҳам идеал газлар бўлсин. Биринчи газнинг босими иккинчи газ-нинг босимидан 10 марта ортиқ бўлгани учун, шу газларнинг босимга боғлиқ бўлган барча хоссалари ҳам бир-бириникидан 10 марта фарқ қилади.

Агар бу газлар реал газлар бўлганида эди, уларнинг хос-салари бир-биридан 10 марта эмас, балки, масалан, 8 марта ёки 11 марта ва ҳоказо фарқ қилар эди. Бунинг сабаби шундаки, реал газ заррачалари орасида ўзаро таъсир кучлари бўлади. Шунинг учун, реал газда, ҳар қайси заррача мустақил таъсир этмайди ва заррачалар сони неча марта ошса, газнинг босими ҳам ўшанча марта ошавермайди.

Шунинг учун идеал газларнинг хоссаларини ифодалашда газ босимидан фойдаланиш тўғри бўлади; лекин реал газларга келганда, газ заррачаларининг бир-бирига таъсир кучлари ҳисобга олинган босимдан фойдаланиш керак. Учувчанлик функцияси ана шундай босим деб қаралиши мумкин.

Шундай қилиб: *газнинг учувчанлиги аралашмадаги ҳар қайси газ концентрациясига, температурага ва босимга боғлиқ функция бўлиб, идеал газнинг термодинамик хоссалари билан босими орасида қандай боғланиш бўлса, реал газнинг термодинамик хоссалари билан учувчанлиги орасида ҳам худди шундай боғланиш бўлади.* Учувчанликнинг ўлчов бирлиги босимнинг ўлчов бирлиги каби бўлади (босим атмосфера билан ифодаланса, учувчанлик ҳам атмосфера билан ифодалансади). Учувчанлик  $f$  ҳарфи билан белгиланади.

Учувчанлик тушунчаси киритилгандан кейин (VII, 1 a) ва (VII, 10) тенгламалар реал системалар учун қуйидагича ёзилади:

$$K_f = \frac{f_C^m \cdot f_D^n}{f_A^a \cdot f_B^b} \quad (\text{VII, 18})$$

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \frac{f_C^m \cdot f_D^n}{f_A^a \cdot f_B^b} \quad (\text{VII, 19})$$

$\frac{f_C^m \cdot f_D^n}{f_A^a \cdot f_B^b}$  нисбати ҳар қандай босимда ҳам ўзгармай қолади.

Қуйидаги мулоҳазалар асосида учувчанлик билан изобарик потенциал орасидаги боғланишни топиш мумкин, масалан, 1 моль газ изотермик тарзда  $P_0$  дан  $P$  га қадар кенгайсин. Агар идеал газ қонунларидан фойдаланилса, газнинг кенгайиш вақтида бажарган максимал иши:

$$A = -\Delta G = RT \ln \frac{P_0}{P}$$

бўлади. Бу формула фақат идеал газлар учун тўғри келади. Агар бу формуладаги *босимлар ўрнига учувчанлик қўйилса*, у реал газлар учун ўз кучини сақлаб қолади:

$$A = -\Delta G = RT \ln \frac{f^\circ}{f} \quad (\text{VII, 20})$$

ёки

$$\Delta G = RT \ln \frac{f}{f^\circ} \quad (\text{VII, 20 a})$$

Бу тенглама учувчанлигининг характеристик тенгламасидир; Льюис учувчанликни таърифлаш учун, бу тенгламадан ташқари, *идеал газнинг учувчанлиги унинг босимига тенгдир*, деган шарт киритди.

(VII, 18) тенглама учувчанликнинг абсолют қийматини эмас, балки учувчанликлар орасидаги нисбатни кўрсатади.

### 75- §. Активлик ва активлик коэффициенти

VII бобда газ фазадаги реал системалар учун массалар таъсири қонуни тенгламасида ёки бошқа термодинамик тенгламаларда моддаларнинг парциал босими ўрнига уларнинг учувчанлиги қўйилганда бу қонунлар реал газлар учун катта аниқлик билан татбиқ этилиши айтиб ўтилган эди. Худди шунингдек, концентрация ўрнига активлик киритилса, идеал системалар учун топилган қонунлар реал системалар учун ҳам катта аниқлик билан татбиқ этилиши мумкин. Модданинг активлиги унинг концентрациясига, температурасига ва босимига боғлиқ функциядир. Бу тушунчани фанга 1901 йилда Г. Н. Льюис киритган.

Активлик функцияси идеал бўлмаган эритмаларнинг термодинамик хоссаларини ифодалашда катта аҳамиятга эга.

Маълумки, ҳар бир эритувчи, бирор температурада буғ ҳолатига ўтишга интилади. Бу интилишнинг ўлчови шу эритувчининг тўйинган буғ босими  $P_1^0$  бўлиши мумкин. Агар эритувчида бирор модда эритилган бўлса, унинг буғ босими камайиб,  $P_1$  қийматга эришади,  $\frac{P_1}{P_1^0} = a$  катталик эритмадаги

эритувчининг буғ ҳолатига ўтишга интилиши тоза эритувчиникига қараганда неча марта камайганини кўрсатади. Биз уни эритмадаги эритувчи активлигининг тақрибий қиймати деб қабул қила оламиз. Идеал эритмаларда  $\frac{P_1}{P_1^0}$  нисбат, Рауль қонунига мувофиқ, эритувчининг моляр қисмига тенг, лекин идеал бўлмаган системаларда эритувчининг моляр қисмига тенг бўлмайди.

Масалан,  $25^\circ$  да тоза сувнинг тўйинган буғ босими 23,69 мм, таркибида 2 моль  $H_2SO_4$  (ёки сувнинг моль қисми 0,98) бўлган эритмада сувнинг тўйинган буғ босими 22,714 мм га тенгдир. Сувнинг айна эритмадаги тақрибий активлиги  $a_1 = \frac{22,714}{23,69} = 0,96$  бўлади.

Активликнинг аниқ қийматини топиш учун, айна компонентнинг (масалан, эритувчининг) эритмадаги учувчанлиги ( $f_1$ ) ни унинг тоза ҳолатдаги учувчанлиги ( $f_1^0$ ) га бўлиш керак;

$$a = \frac{f_1}{f_1^0} \quad (\text{VII, 21})$$



Тоза ҳолдаги эритувчининг учувчанлиги билан унинг химиявий потенциали ўртасида:

$$\mu_1^0 = RT \ln f_1^0$$

боғланиш, эритмадаги эритувчининг учувчанлиги билан унинг химиявий потенциали орасида эса:

$$\mu_1 = RT \ln f_1$$

боғланиш борлигини назарда тутсак, эритувчининг эритмадаги активлиги учун қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln \frac{f_1}{f_1^0} = RT \ln a_1$$

ёки

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1 \quad (\text{VII, 22})$$

Эриган модданинг активлиги ( $a_2$ ) учун ҳам худди (VII, 22) тенгламага ўхшаш қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (\text{VII, 22 a})$$

бу ерда  $\mu_2^0$  — эриган модданинг стандарт ҳолатдаги химиявий потенциали. Моддаларнинг стандарт ҳолатини танлашда, қулай бўлиши учун, уларнинг бирор ҳолати ихтиёрий равишда стандарт ҳолат деб қабул қилинади.

Умуман, эритмадаги компонент ( $i$  нинг активлиги билан унинг химиявий потенциали  $\mu_i$ ) орасида қуйидаги боғланиш бор:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{VII, 22 б})$$

бу ерда  $\mu_i$  — компонентнинг стандарт ҳолатдаги химиявий потенциали

Активлик ўрнига, кўпинча, активлик коэффициенти ( $\gamma_i$ ) дан фойдаланилади.

Активликнинг концентрацияга нисбати *активлик коэффициенти* деб аталади; агар компонентнинг концентрацияси моляр қисмлар билан ифодаланса:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}$$

бўлади.

Активлик коэффициенти компонентнинг реал эритмадаги хоссалари идеал эритмадаги хоссалардан четланиш даражасини кўрсатади. Активлик коэффициентининг сон қиймати эритма концентрациясининг қандай ифодаланганлигига боғлиқ:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}; \quad \gamma'_i = \frac{a_i}{m_i}; \quad \gamma''_i = \frac{a_i}{C_i}$$

бу ерда  $m_i$  — эритманинг моляр концен рацияси;  $C_i$  — эритманинг моляр концентрацияси.

Суюлтирилган эритмалар учун бу уч қиймат бир-бирига яқиндир.

Кўпинча, эритмаларнинг активлик коэффициентини аниқлашда концентрация 1000 г сувда эриган модданинг моллари сони билан ифодаланади (моляр концентрация).

Идеал системаларда  $\gamma_i = 1$ ,  $a_i = N_i$  бўлгани учун, компонентнинг химиявий потенциали қуйидагича ёзилади:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$$

Агар система Рауль қонунидан мусбат четланса, компонентнинг активлиги унинг моляр қисмидан ортиқ бўлади:

$$a_i > N_i; \quad \gamma_i > 1$$

ва

$$\mu_i > \mu_i^0 + RT \ln N_i$$

Агар система Рауль қонунидан манфий четланса, унинг учун қуйидаги тенгсизликларни ёза оламиз:

$$a_i < N_i; \quad \gamma_i < 1; \quad \mu_i < \mu_i^0 + RT \ln N_i$$

Шу вақтга қадар активлик билан концентрация орасида аниқ бир умумий боғланиш топилган эмас (бундай боғланиш электролитларнинг суюлтирилган эритмалари учунгина топилган). Активлик ва активлик коэффициенти тажрибада ҳар хил усуллар билан топилади; бунинг учун: а) системанинг буг босимини ўлчашдан, б) электр юритиш кучини ўлчашдан, в) модданинг икки фазага тақсимланиш коэффициенти ўлчашдан, г) эритмалар музлаш температурасининг пасайишини ўлчашдан фойдаланилади.

Бу усуллар ёрдами билан топилган активлик қийматларини концентрация ўрнида ишлатиш йўли билан идеал системаларга оид тенгламаларни мураккаблаштирамасдан реал системалар учун татбиқ қилиш мумкин. Активлик қийматлари, гарчи эритма хусусияти ва эритмадаги заррачаларнинг ўзаро таъсир сабаблари ҳақида бирорта аниқ маълумот бера олмаса ҳам, эритмада бўладиган диссоциация, ассоциация, гидратация ва бошқа таъсирларни расмий ҳисоблаб топишга имкон беради. Шунинг учун ҳам бу усул расмий усулдир.

Эритмаларнинг ички тузилишини ўрганиш учун кейинги вақтларда жуда аниқ усуллар (спектрларни ўрганиш, нишонли атомларни ишлатиш, электронограмма ва бошқа усуллар) қўлланилмоқда. Лекин бу усулларнинг қўлланилишидан олинган маълумотлар эритмаларнинг турли-туман хоссаларини билиб олиш учун ҳануз етарли эмас. Бу усулларнинг такомиллашуви эритмалар хоссаларини активлик коэффициентларидан фойдаланиб, ҳозиргидек расмий ҳисоблаб топишгагина эмас, балки шу билан бирга, уларнинг сабабларини аниқ билишга ҳам имкон бериши шубҳасиздир.

Эриган модданинг активлиги маълум бўлганда эритувчининг активлигини ва, аксинча, эритувчининг активлиги маълум бўлганда эриган модданинг активлигини ҳисоблаш. Бир неча компонентдан иборат аралашманинг изотермик-изобарик потенциали қуйидаги йиғинди тарзида ифодаланиши мумкин:

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + n_3\mu_3 + \dots + n_k\mu_k,$$

бу ерда  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$  — аралашмадаги компонентларнинг моллари сони,  $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_k$  — аралашмадаги компонентларнинг химиявий потенциаллари. Агар ўзгармас температура ва ўзгармас босимда аралашмадаги компонентларнинг моллари сонини чексиз кичик ўзгартирсак,  $G$  нинг ўзгариши қуйидагича бўлади:

$$dG = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 + \dots + n_k d\mu_k$$

Агар система мувозанат ҳолатида деб фараз қилсак:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 + \dots + n_k d\mu_k = 0 \quad (\text{VII, 23})$$

келиб чиқади.

(VII, 23) тенгламани  $n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k$  йиғиндига бўлсак, Гиббс-Дюгем, шунингдек, Дюгем — Маргулес тенгламаси деб аталадиган қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 + N_3 d\mu_3 + \dots + N_k d\mu_k = 0 \quad (\text{VII, 23 a})$$

бу ерда  $N_1, N_2, N_3, \dots, N_k$  — компонентларнинг аралашмадаги моляр қисмлари.

Икки компонентдан иборат аралашма учун Дюгем — Маргулес тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{VII, 24})$$

Агар (XI, 22) тенглама назарда тутилса, юқоридаги тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин\*:

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0 \quad (\text{VII, 25})$$

Бу тенгламадан фойдаланиб, эритувчининг активлиги маълум бўлса, эриган модданинг активлигини ва, аксинча, эриган модданинг активлиги маълум бўлса эритувчининг активлигини ҳисоблаб топиш мумкин.

---

\* Дюгем-Маргулес тенгламасини қуйидаги шаклда ҳам ёзиш мумкин:

$$N_1 d \ln f_1 + N_2 d \ln f_2 = 0$$

бу ерда  $f_1$  ва  $f_2$  — биринчи ва иккинчи компонентларнинг учувчанликлари.

Агар эритма устидаги буг идеал газ қонунларига бўйсунса, Дюгем-Маргулес тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$N_1 d \ln P_1 + N_2 d \ln P_2 = 0$$

бу ерда  $P_1$  ва  $P_2$  — биринчи ва иккинчи компонентларнинг парциал босимлари.

Эриган модданинг активлиги маълум бўлганда эритувчининг активлигини ҳисоблашни кўриб чиқайлик.

Маълумки,  $N_1 + N_2 = 1$  ва  $dN_1 = -dN_2$

Агар  $d \ln x = \frac{dx}{x}$  тенгламадан фойдалансак:

$$N_1 d \ln N_1 + N_2 d \ln N_2 = 0 \quad (\text{VII, 26})$$

тенглама ҳосил бўлади.

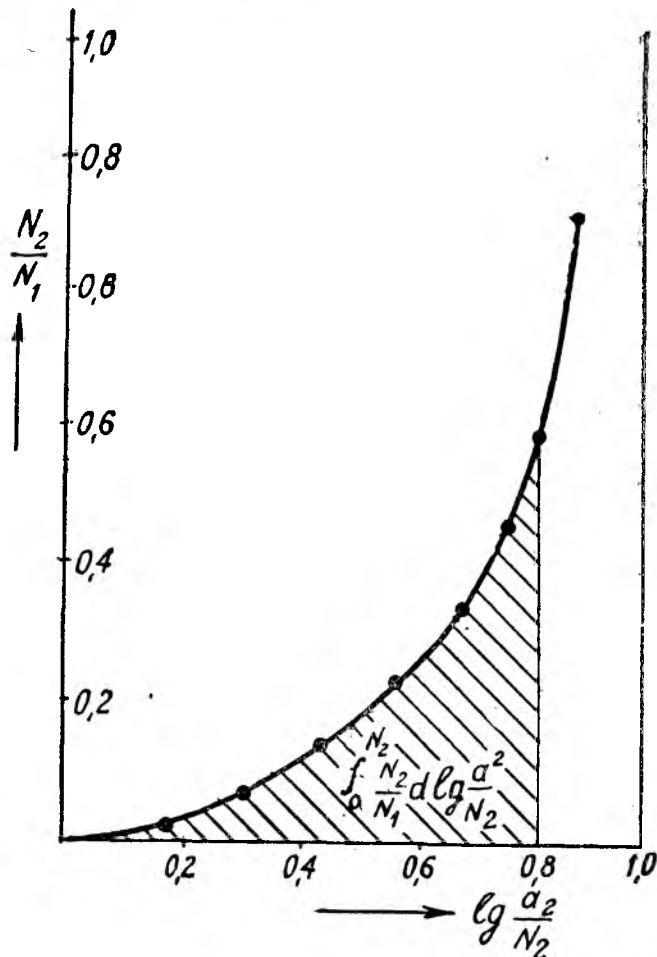
Агар (VII, 25) тенгламадан (VII, 26) тенгламани олиб ташласак:

$$d \ln \frac{a_1}{N_1} = - \frac{N_2}{N_2} d \ln \frac{a_2}{N_2} \quad (\text{VII, 27})$$

тенглама келиб чиқади.

Бу тенгламани интеграллашда стандарт ҳолат сифатида чексиз суюлтирилган эритмани қабул қиламиз, чунки бу эритманинг активлик коэффициентини 1 га тенг деб қабул қилиш мумкин; бундай эритма тоза эритувчидан ғоят кам фарқ қилади, шунинг учун  $\ln \frac{a_1}{N_1} = 0$  деса бўлади. (VII, 27) тенгламани шундай шарт билан интеграллаб, қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$\ln \frac{a}{N_1} = - \int_0^{N_2} \frac{N_2}{N_1} d \ln \frac{a_2}{N_2} \quad (\text{VII, 27 a})$$



60-расм. Эриган модданинг турли концентрациядаги активликларидан эритувчининг активликларини график интеграллаш йўли билан аниқлаш.

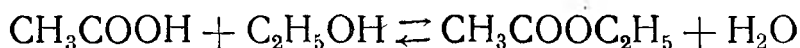
Агар  $\frac{N_2}{N_1}$  ва  $\ln \frac{a_2}{N_2}$  орасидаги боғланиш маълум бўлса, (VII,27 а) тенгламанинг ўнг томонидаги интегрални чиқариш қийин эмас. Кўпинча, бундай интеграл график усулда ечилади. Бунинг учун абсциссалар ўқига юқорида айтиб ўтилган бирор усул ёрдамида топилган  $\ln \frac{a_2}{N_2}$  қийматлари, ординаталар ўқига эса  $\frac{N_2}{N_1}$  нисбати қўйиб борилади (60- расм). У вақтда интегралнинг қиймати ҳосил бўлган эгри чизиқ тагидаги юза катталигига тенг бўлади. Бундан эритувчининг исталган концентрациядаги активлик коэффициентини топиш қийин эмас.

## 76- §. Суюқ системалардаги мувозанат

Суюқ системаларда борадиган реакцияларнинг мувозанатларини текшириш масаласи жуда мураккаб масалалардан биридир, чунки эритмалардаги реакциялар мувозанати учун массалар таъсири қонунини ҳамма вақт ҳам татбиқ этиб бўлавермайди. Реал газлардан иборат системаларда  $K_p$  нинг қиймати босимга қараб ўзгарганидек, суюқ системаларда  $K_c$  нинг қиймати моддалар концентрациясининг ўзгариши билан ўзгаради.

Суюқ системаларда борадиган реакцияларнинг мувозанат константасини ҳисоблашда моддаларнинг концентрацияларидангина эмас, балки активликларидан ҳам фойдаланиш керак бўлади. Бу каби ҳисоблар дарсликнинг бундан олдинги параграфиди баён қилинган. Биз бу ерда активлик функциясини ишлатмай, фақат концентрациялардан фойдаланамиз, холос.

Мисол учун этил спирт билан сирка кислотадан этилацетатнинг ҳосил бўлиш реакциясини кўриб чиқайлик. Бу реакциянинг тенгламаси қуйидагича ёзилади:



Реакция учун  $a$  моль сирка кислота ва  $b$  моль этил спирт олинган бўлиб, мувозанат қарор топгандан кейин аралашмада  $a - x$  моль сирка кислота,  $b - x$  моль этил спирт,  $x$  моль этилацетат ва  $x$  моль сув борлиги аниқланган. Демак, моддаларнинг мувозанат ҳолатидаги концентрациялари қуйидагича бўлади:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{a-x}{v}; \quad [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = \frac{b-x}{v}; \quad [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = \frac{x}{v}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{x}{v}$$

бу ерда  $v$  — системанинг ҳажми. Массалар таъсири қонунига кўра, бу реакциянинг мувозанат константаси:

$$K_c = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)} \quad (\text{VII, 28})$$

бўлади.  $a = b = 1$  моль бўлганда  $x = \frac{2}{3}$  бўлади. Шунга би-  
ноан:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}} = 4$$

келиб чиқади.

Агар кислотадан 1 моль олиб, этил спиртнинг миқдори ( $b$ ) ўзгартириб борилса,

$$4 = \frac{x^2}{(1-x)(b-x)}$$

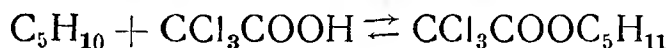
тенгламадан  $x$  топилади:

$$x = \frac{2}{3} \left[ 1 + b \pm \sqrt{1 - b + b^2} \right]$$

$b = 1$  бўлганда  $x = \frac{2}{3}$  бўлади; тенгламанинг иккинчи ил-  
дизи 2 га тенг; уни олиш ярамайди, чунки  $x$  бирдан ортиқ  
бўла олмайди ( $a = 1$ ).

Этилацетатнинг бу тенглама асосида ҳисоблаб чиқарилган  
миқдори унинг тажрибада топилган миқдоридан, ҳатто катта  
концентрацияларда ҳам, жуда кам фарқ қилади.

Этил спирт билан сирка кислотадан этилацетат ҳосил бў-  
лиш реакциясининг мувозанат константаси ифодасига ҳажм кир-  
майди. Шунинг учун мувозанат константаси ҳажмнинг ўзгари-  
ши билан ўзгармайди. Агар реакция натижасида молекулалар-  
нинг сони ўзгарса, мувозанат константасини ҳисоблашда эритма-  
нинг ҳажмини ҳам эътиборга олиш керак. Масалан, амилен билан  
трихлорсирка кислота орасида бўладиган этерификация реак-  
циясининг мувозанат константаси ( $K_c$ ) ифодасига ҳажм ( $v$ ) киради.  
Шунинг учун бундай реакцияларда ҳосил бўладиган эфирнинг  
миқдори системанинг умумий ҳажмига (масалан, индиферент  
эритувчининг бор-йўқлигига) боғлиқ бўлади. Дарҳақиқат:



реакция учун  $a$  моль амилен ва  $b$  моль трихлорсирка кисло-  
та олинган бўлиб,  $x$  моль эфир ҳосил бўлгандан кейин муво-  
занат қарор топса, аралашмадаги моддаларнинг концентрация-  
си қуйидагича бўлади:

$$[\text{C}_5\text{H}_{10}] = \frac{a-x}{v}; [\text{CCl}_3\text{COOH}] = \frac{b-x}{v}; [\text{CCl}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}] = \frac{x}{v}$$

Булардан  $K_c$  ни топамиз:

$$K_c = \frac{xv}{(a-x)(b-x)} \quad (\text{VII}, 29)$$

Суяқ системаларда борадиган реакцияларнинг мувозанат константасини ёзишда аралашмадаги моддаларнинг концентрацияларини моляр қисмлар билан ифодалаш қулай. Бу вақтда  $K_c$  ўрнига  $K_N$  ёзилади. Агар (VII, 2a) тенгламадан фойдаланилса, (VII, 30) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$K_N = K_C \left( \frac{v}{n_A + n_B + n_C + n_D} \right)^{\Delta n} = \frac{x \sum n_i}{(a-x)(b-x)} \quad (\text{VII, 30})$$

Бу ерда  $\sum n_i$  — мувозанат ҳолатига келган аралашмадаги амилён, трихлорсирка кислота ва эфирнинг моллари сони йиғиндиси, бу реакция учун  $\Delta n = -1$ .

## VIII б о б

### МУВОЗАНАТЛАРНИ ҲИСОБЛАБ ЧИҚАРИШ

#### 77- §. Кириш

VII бобнинг 70- параграфида мувозанат константасини тажриба асосида аниқлаш усулларини кўриб чиқдик. Бундай тажрибаларни амалга ошириш учун узоқ вақт ва оғир меҳнат керак бўлади. Лекин ҳозирги замон химиявий термодинамикасининг энг муҳим муваффақияти шундаки, у жуда кўп реакцияларнинг мувозанатини тажрибада текширмай туриб, реакциянинг мувозанат константасини ҳисоблаб чиқариш имкониятини яратди. Бу эса реакция қандай шароитда олиб борилганда энг яхши натижага эришиш мумкинлигини олдиндан айтишга имкон беради.

Агар дастлабки ва охириги моддалар учун  $G$  ёки  $H$  ва  $S$  нинг қийматлари маълум бўлса, бу қийматлардан фойдаланиб, реакция учун  $\Delta G$  ни аниқ ҳисоблай олар эдик.  $\Delta G$  қийматидан  $K_p$  ни топиб, қўйилган масалани тажрибасиз ҳал қилиш мумкин бўларди. Лекин термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари асосида топилган тенгламалар, чунончи:

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

ва бошқалар термодинамик катталикларнинг процесс вақтидаги ўзгаришинигина ифодалайди. Термодинамик катталикларнинг абсолют қийматини топиш учун юқоридаги дифференциал тенгламаларни температура ёки босим бўйича интеграллаш керак. Интеграллашдан келиб чиқадиган интеграллаш констан-

таларини термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари асосида аниқлаб бўлмайди. Агар  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$  тенгламаси интегралланганда келиб чиқадиган интеграллаш константаси маълум бўлса,  $\Delta S$  ни иссиқлик сифими қийматларидан ҳисоблаб ва  $\Delta H$  ни Гесс қонуни асосида топиб,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  тенгламасидан  $\Delta G$  (демак,  $K_p$ ) ни ҳисоблаб топиш мумкин. Шунингдек, реакциянинг изобарик ёки изохорик тенгламалари температура бўйича интегралланганда ҳам ноаниқ константа келиб чиқади. Изобарик тенглама  $T_0 = 0$  дан  $T$  гача интегралланганда интеграллаш константаси  $\ln K_{p_0}$  (яъни  $T = 0$  даги мувозанат константаси) ноаниқлигича қолади. Гиббс-Гельмгольц тенгламаси интегралланганда ҳам ноаниқ константа келиб чиқади. Демак, термодинамик функцияларнинг абсолют қийматларини ва химиявий мувозанатларни ҳисоблаб топишда термодинамиканинг иккала қонуни ҳам ноаниқ натижаларга олиб келади.

Бу ноаниқликни йўқотишда икки усулдан фойдаланиш мумкин: 1) интеграллаш константасини эмпирик усулда аниқлаш. Бунинг учун айни реакциянинг мувозанати бирор температурада текширилади ва бу текшириш натижасидан фойдаланиб, интеграллаш константаси ҳисоблаб чиқарилади. Бу усул мувозанатни ҳисоблашда тажрибалар (биргина температурада бўлса ҳам) ўтказишни талаб қилади. Бундан ташқари, мувозанатини тажрибада текшириб бўлмайдиган реакцияларнинг термодинамик катталиқларини бу йўл билан ҳисоблаб топиб бўлмайди. 2) Нернстнинг 1906 йилда таклиф қилган иссиқлик теоремасига асосланган усули. Шунинг учун мувозанатларни ҳисоблаб чиқариш масаласига ўтишдан аввал Нернстнинг иссиқлик теоремасини кўриб чиқамиз.

## 78- §. Нернстнинг иссиқлик теоремаси

$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$  тенгламага асосланиб,  $T = 0$  (ёки  $\Delta S = 0$ ) бўлгандагина  $\Delta H_0 = \Delta G_0$  бўлади, деган хулоса чиқара оламиз. Лекин, шунга қарамасдан, Гиббс-Гельмгольц тенгламаси:

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

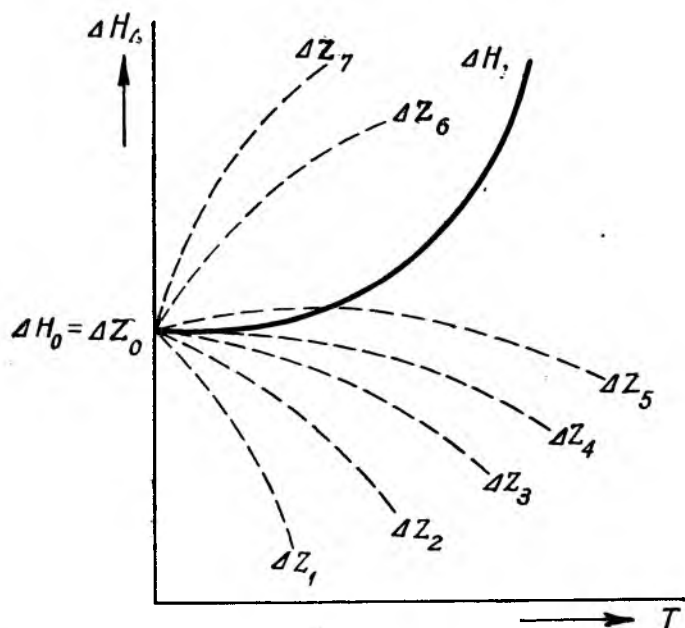
ни интеграллашда ҳосил бўладиган интеграллаш константасининг ноаниқлиги изобарик потенциални (бинобарин мувозанат константасини ва химиявий мойилликни) ҳисоблаб топишни қийинлаштиради.

Агар абсциссалар ўқига абсолют температурани ва ординаталар ўқига  $\Delta H$  ва назарий  $\Delta Z$  ни қўйиб диаграмма тузсак, интеграллаш константаси  $J$  номаълум бўлгани учун,  $\Delta H_0 = \Delta Z_0$  бўлишига қарамасдан биргина  $\Delta H$  чизигига бир қанча  $\Delta Z$  чизиқлари тўғри келади (61- расм). Бу чизиқларнинг фа-



қат биттаси физик-химиявий маънога эга бўла олади. Шу чиқиқни аниқлаш учун  $\Delta H_0 = \Delta Z_0$  нинг ўзи етарли эмас, бунинг учун қўшимча шарт ҳам бўлиши керак. Нернстнинг иссиқлик теоремаси ана шу қўшимча шартни ифодалайди.

Конденсатланган системаларда турли температураларда содир бўладиган реакциялар изобарик потенциалнинг ўзгариши билан реакциянинг иссиқлик эффекти солиштириб кўрилганда, абсолют нулга яқин температураларда  $\Delta Z$  қиймати  $\Delta H$  қийматига яқин эканлиги маълум бўлди. Нернст бунга асосланиб,



61- расм.  $\Delta H$  ва  $\Delta Z$  функцияларининг температурага боғлиқлигини кўрсатувчи диаграмма (Нернст теоремаси).

ўзининг иссиқлик теоремасини яратди. Бу теорема қуйидагича таърифланади. Температура пасайган сари  $\Delta Z$  қиймати  $\Delta H$  қийматига сон жиҳатидан яқинлашади ва абсолют нулга ҳамда унинг яқинида  $\Delta Z = f(T)$  ва  $\Delta H = f_1(T)$  чизиқлари умумий горизонтал уринмага эга бўлади (61-расмга қаранг).

61- расмда бу уринма пунктир чизиқ билан кўрсатилган. Нернст иссиқлик теоремасининг математик ифодаси қуйидагича: *конденсатланган системаларда, яъни бир-бири билан эритмалар ҳосил қилмайдиган, мутлақо тоза, қаттиқ кристаллардан иборат бир жинсли системаларда содир бўладиган реакциялар учун абсолют нулга яқин температурада:*

$$\Delta Z = \Delta H$$

ва

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{d(\Delta Z)}{dT} \right] = \lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right] = 0 \quad (\text{VIII, 1})$$

бўлади. Нернстнинг иссиқлик теоремаси *термодинамиканинг учинчи қонуни* деб ҳам аталади.

Натижада, 61- расмдаги битта  $\Delta H$  чизиғига тўғри келадиган барча  $\Delta Z$  чизиқлар ичида ординаталар ўқига горизонтал

тарзда етиб борадиган битта чизиқгина тажрибада тасдиқланиши аниқланди. Нернстнинг иссиқлик теоремасидан бир қанча фойдали хулосалар келиб чиқди. Нернст теоремаси тажрибада тасдиқланди (масалан, гальваник элементларнинг электр юриши кучини аниқлашда).

Конденсатланган системалар учун изобар потенциал тенгламаси Гиббс-Гельмгольц тенгламаси  $\Delta Z = \Delta H + T \frac{d\Delta G}{dT}$  ни интеграллаб кўрайлик. Бунинг учун, аввало, унинг ўнг ва чап қисмларини  $\frac{dT}{T^2}$  га кўпайтирамиз. Натижада:

$$\frac{ZGdT - \Delta HdT - Td(\Delta Z)}{T^2} = 0 \quad \text{ёки} \quad -d\left(\frac{\Delta Z}{T}\right) = \frac{\Delta H}{T^2} = 0$$

$$\text{бўлади, чунки} \quad \frac{\Delta ZdT - Td(\Delta Z)}{T^2} = -d\left(\frac{\Delta Z}{T}\right) \text{ дир.}$$

Бу тенгламани интегралласак:

$$-\frac{\Delta Z}{T} = \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + J$$

ёки

$$-\Delta Z = T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + JT \quad (\text{VIII, 2})$$

келиб чиқади. ( $J$  — интеграллаш константаси). Интеграллашда

Кирхгоф қонуни  $\Delta H = \int_0^T \Delta C_p dT + \Delta H_0$  дан фойдаланамиз (бу ерда  $\Delta H_0$  — интеграллаш константаси).

Агар реакциянинг бирор температура ( $T_1$ ) даги иссиқлик эффекти  $\Delta H_1$  ва иссиқлик сифимининг температура билан ўзгариш тенгламаси маълум бўлса,  $\Delta H_1$  қийматидан фойдаланиб, аввал  $\Delta H_0$  ҳисоблаб чиқарилади;  $\Delta H_0$  аниқлангандан кейин  $\Delta H$  ни исталган температура учун ҳисоблаб топиш мумкин. Лекин,  $\Delta H$  маълум бўлган тақдирда ҳам, (VIII, 2) тенгламадан фойдаланиб,  $\Delta Z$  ни топиб бўлмайди, чунки  $J$  нинг қиймати маълум эмас. Шунинг учун ҳам, 61-расмдаги диаграмма ҳосил бўлади.

Агар Гиббс-Гельмгольц тенгламасини

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

кўринишида ёзиб, унга  $T = 0$  бўлганда  $\Delta Z = \Delta H$  эканлигини қўйсақ, ноаниқ натижа келиб чиқади, чунки:

$$\left[ \frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} = \frac{\Delta Z_0 - \Delta H_0}{0} = \frac{0}{0}$$

Бу ноаниқликни ечиш учун касрнинг суратидаги миқдорларнинг лимитини махраждаги миқдор лимитига бўлиш керак:

$$\left(\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0} = \frac{\left[\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T}\right]_{T \rightarrow 0} - \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_{T \rightarrow 0}}{\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{T \rightarrow 0}}$$

Бу ифоданинг махражи 1 га тенг, сурати эса, Нернст тенгламаси (VIII, 1) га биноан, нолга баравардир. Демак:

$$\left[\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T}\right]_{T \rightarrow 0} = 0$$

(VIII, 2) тенгламадаги интеграллаш константаси  $J$  ни топиш учун

$$-d\left(\frac{\Delta Z}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

ифодадаги  $\Delta H$  ўрнига  $\left[\int_0^T \Delta C_p dT + \Delta H_0\right]$  ни қўямиз ва  $0^\circ$  дан  $T^\circ$  га қадар интеграллаймиз. Натижада қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\Delta Z = \Delta H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT = \frac{\Delta G - \Delta H_0}{T_0} \cdot T$$

Агар бу ифодани (VIII, 2) билан солиштириб кўрсак,

$$\frac{\Delta Z_0 - \Delta H_0}{T_0} = J$$

эканлиги маълум бўлади.

Юқорида  $\frac{\Delta Z_0 - \Delta H_0}{T_0}$  нинг нолга тенглигини кўрган эдик. Демак,  $J = 0$  бўлади.

Шундай қилиб, Гиббс-Гельмгольц тенгламасининг интеграллаш константаси конденсатланган тоза қаттиқ жисм учун нолга тенгдир. У ҳолда (VIII, 2) тенглама қуйидагича бўлади:

$$\Delta Z = \Delta H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT \quad (\text{VIII, 3})$$

Бу тенглама  $\Delta Z$  ни ҳисоблаш учун қулай тенгламадир.

## 79-§. Планк постулати

Нернстнинг иссиқлик теоремаси тенгламаси (VIII, 1) дан кўринадики, агар  $\left[\frac{\partial[\Delta Z]}{\partial T}\right]_p = -S$  эканлиги назарда тутилса, кон-

денсатланган системаларда абсолют нолга яқин температура-ларда содир бўладиган реакцияларда моддаларнинг энтропия-си ўзгармайди, бошқача қилиб айтганда  $\Delta S = 0$  бўлади. Бу хулосага кенгроқ маъно бериб, конденсатланган системалар-даги реакцияга киришувчи моддаларнинг энтропиялари абсо-лют нулда нулга тенг деб фараз қилиш мумкин:

$$\lim (S)_{T \rightarrow 0} = 0$$

Бу хулоса *Планк постулати* деб аталади ва қуйидагича таърифланади: *химиявий элемент ёки бирикма мунтазам равишда ҳосил бўлган тоза кристалларининг энтропияси абсолют нулда нулга тенг, бошқа ҳолатида эса нулдан каттадир.*

Модданинг „бошқа ҳолати“ деганда унинг мунтазам ра-вишда ҳосил бўлган кристалларини ёки модданинг шишасимон ҳолатини, эритма ва аралашмаларни тушунмоқ керак.

Планк постулати термодинамик функцияларнинг сон қий-матини ҳисоблаб чиқариш учун зарур бўлган абсолют энтро-пия қийматини топишда жуда катта аҳамиятга эга. Биз буни кейинги параграфларнинг бирида баён қиламиз.

Конденсатланган системаларда фазавий ўзгаришлар юз бер-маса, Нернстнинг иссиқлик теоремасидан келиб чиқадиган бар-ча хулосалар паст температуралар учунгина эмас, балки юқо-ри температуралар учун ҳам татбиқ этила олади. Нернстнинг иссиқлик теоремаси газларга тааллуқли эмас. Лекин Нернст бу теоремани газлардан иборат системалар ва гетероген сис-темалар учун татбиқ этиш усулини топди.

Бу усулга мувофиқ, процесс қуйидаги циклда боради деб фараз қилинади: реакцияга киришувчи моддалар аввал қайтар равишда конденсатланиб, улар орасидаги реакция конденсатлан-ган фазада боради, сўнгра реакция маҳсулоти қайтар равишда сублиматланади (*Нернст цикли*). Бу усулдан фойдаланишда моддаларнинг турли температуралардаги иссиқлик сифимини билиш ва „химиявий константалар“ деб аталадиган интеграл-лаш константаларини аниқлаш зарур бўлади. Моддаларнинг жуда паст ва жуда юқори температуралардаги иссиқлик сифи-ми маълум бўлмаса, бундай ҳолларда Нернст иссиқлик сифи-мини эмпирик формулалар асосида ҳисоблаб топишни таклиф қилди. Шунинг учун унинг усули тақрибийдир. Газлардан ибо-рат баъзи системалар (баъзи гетероген системалар) учун бу тақрибий усул қониқарли натижалар берди. Лекин бу усул билан масалани умумий тарзда ҳал қилиб бўлмайди. Термоди-намиканинг учинчи қонуни асосида мувозанатларни ҳисоблаш масаласи  $\Delta Z$  ва интеграллаш константалари абсолют энтропия қийматидан фойдаланиб топиладиган бўлгандан кейингина уму-мий тарзда ҳал қилинди.

## 80- §. Характеристик функцияларнинг абсолют қийматлари

Термодинамиканинг иккинчи қонунидан келиб чиқадиган  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$  тенглама ва Планк постулатидан фойдаланиб, конденсатланган системалардаги моддалар энтропиясининг абсолют қийматларини (агар уларнинг турли температурадаги иссиқлик сифими маълум бўлса) ҳисоблаб топиш мумкин. Модда абсолют нулдан  $T$  гача қиздирилганда (конденсатланган системадаги моддада ҳеч қандай полиморф ўзгаришлар юз бермаганда) энтропиянинг ўзгариши қуйидагича бўлади:

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{VIII, 4})$$

бу ерда  $S_0$  — конденсатланган модда энтропиясининг абсолют нулдаги қиймати. Планк постулатига мувофиқ  $S_0 = 0$  бўлади. Шунинг учун бундай модданинг  $T$  даги энтропиянинг абсолют қиймати мана бундайдир:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

Агар қиздириш вақтида  $T_{II}$  температурада модда бир кристалл модификациядан бошқа кристалл модификацияга ўтса ва ундан кейин  $T_{II}$  дан ўзининг суюқланиш температурасигача қиздирилса, суюқланиб бўлгандан кейин эса қайнаш температурасигача қиздирилса, у вақтда, ҳосил бўлган модданинг қайнаш температурасидаги энтропиянинг асосий қиймати ана шу ҳамма процесслардаги энтропиялар йиғиндисига тенг бўлади:

$$S = \int_0^{T_{II}} \frac{C_p}{T} dT + \frac{L_{II}}{T_{II}} + \int_{T_{II}}^{T_{\text{суюқл.}}} \frac{C'_p}{T} dT + \frac{L_{\text{суюқл.}}}{T_{\text{суюқл.}}} + \int_{T_{\text{суюқл.}}}^{T_{\text{буғл.}}} \frac{C_{pc}}{T} dT + \frac{L_{\text{буғл.}}}{T_{\text{қайн.}}} \quad (\text{VIII, 5})$$

бу ерда  $L_{II}$  — модданинг бир кристалл модификациядан иккинчи кристалл модификацияга ўтиш иссиқлиги,  $C'_p$  — модданинг иккинчи кристалл модификациясидаги иссиқлик сифими,  $C_{pc}$  — модданинг суюқ ҳолатдаги иссиқлик сифими,  $L_{\text{суюқл.}}$  — модданинг суюқланиш иссиқлиги,  $L_{\text{буғл.}}$  — модданинг (буғланиш температурасидаги) буғланиш иссиқлиги.  $T_{\text{суюқл.}}$  — модданинг суюқланиш температураси,  $T_{\text{қайн.}}$  — модданинг қайнаш температураси.

Агар модда буғ ҳолатига ўтгандан кейин ҳам қиздирилса, энтропиянинг абсолют қиймати қуйидаги тенгламадан топилади:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + \frac{L_{II}}{T_{II}} + \int_{T_{II}}^{T_{\text{суюқл.}}} \frac{C'_p}{T} dT + \frac{L_{\text{суюқл.}}}{T_{\text{суюқл.}}} + \\ + \int_{T_{\text{суюқ.}}}^{T_{\text{қайн.}}} \frac{C_{pc}}{T} dT + \frac{L_{\text{буғл.}}}{T_{\text{қайн.}}} \int_{T_{\text{қайн.}}}^T \frac{C_{pg}}{T} dT \quad (\text{VIII, } 5a)$$

бу ерда  $C_{pg}$  — модданинг газ ҳолатдаги иссиқлик сифими.

Бу тенгламалардан фойдаланиб, моддаларнинг турли ҳолатдаги ва турли шароитдаги абсолют энтропиясини ҳисоблаб чиқариш усули термохимиявий усул деб аталади. Бу усулнинг берган натижаси тўғри ёки нотўғри эканини синаб кўриш учун баъзи моддаларнинг спектрини ва молекуляр тузилишини ўрганиш маълумотларидан фойдаланиб, статистик термодинамика ёрдамида абсолют энтропия ҳисоблаб топилади (бу статистик усул). Кўпчилик моддалар учун термохимиявий ва статистик усуллар билан топилган абсолют энтропиялар сон жиҳатидан бир-бирига жуда яқин эканлиги маълум бўлди.

Реакцияда иштирок этган моддаларнинг абсолют энтропиясини махсус жадваллардан олиб, реакциянинг иссиқлик эффекти  $\Delta H$  воситасида реакцияда энтропиянинг ўзгариши  $\Delta S$  ни аниқлаш ва  $\Delta S$  дан фойдаланиб, изотермик потенциалларни ( $\Delta Z^\circ$  ёки  $\Delta F^\circ$  ни) ҳисоблаб чиқариш мумкин.  $\Delta Z^\circ$  дан эса  $\Delta Z^\circ = -RT \ln K_p$  асосида  $K_p$  топилади.

Реакцияни тажрибада қилиб кўрмай туриб, химиявий мувозанатни ҳисоблаш масаласини ҳал қилиш учун, бу масала қуйидаги икки қисмга ажратилади: 1) изотермик потенциалларни ва, демак, мувозанат константаларини стандарт шароит учун аниқлаш. Стандарт шароит масаланинг қулай ҳал қилинишини кўзда тутиб, ихтиёрий равишда танлаб олинади, 2) стандарт шароит учун топилган қийматлардан фойдаланиб, изотермик потенциалларнинг исталган шароитдаги қийматларини ҳисоблаш

Биринчи навбатда, химиявий мувозанатни стандарт шароитда ҳисоблаш йўлини кўриб чиқамиз. Сўнгра, температура ўзгарганда мувозанат константасининг ўзгаришини ҳисоблашга ўтамиз. Бундай ҳисоблаш, реакциянинг изобарик ва изохорик тенгламалари (VII, 12) ва (VII, 13) ни интеграллашга ва Кирхгоф қонуни тенгламасидан (уни интеграллаб) фойдаланишга асосланади.

(VII, 10) ва (VII, 10a) тенгламалар ҳар қандай температура учун татбиқ этилиши мумкин. Лекин стандарт температура сифатида  $25^\circ\text{C}$  (яъни  $T = 298,16^\circ$ ) қабул қилинади. Стандарт температурага оид катталиклар белгисининг ўнг томони пастига

„298“ индекси қўйилади Масалан, стандарт температурада оддий  $D$  модда ҳосил бўлишида изобарик потенциалнинг ўзгариши  $\Delta Z^{\circ}_{298D}$  тарзида ёзилади ва у  $D$  модданинг ҳосил бўлиш изобарик потенциали деб,  $\Delta F_{298g}$  эса  $g$  модданинг ҳосил бўлиш эркин энергияси деб аталади. Масалан,  $\Delta Z^{\circ}_{298(NH)_3} = -3,976 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$  ифодани қуйидагича тушуниш керак:  $1 \text{ атм}$  босимдаги водороддан ва  $1 \text{ атм}$  босимдаги азотдан  $1 \text{ атм}$  босимли  $17,093 \text{ г}$  аммиак ҳосил бўлганда системанинг изобарик потенциали  $3,976 \text{ ккал}$  камаяди.

Стандарт энтропия  $S^{\circ}_{298}$  билан белгиланади. 20- жадвалда баъзи элементларнинг стандарт энтропияси ( $S^{\circ}_{298}$ )  $\text{ккал/град}$ .  $g$  — атом ҳисобида берилган. Моддаларнинг ҳосил бўлиш изобарик потенциали уларнинг турли (қаттиқ, суюқ ва газ) ҳолатларида ва ҳар турли шароитда аниқланиши мумкин. Лекин моддаларнинг стандарт ҳолати сифатида уларнинг  $1 \text{ атм}$  босимдаги ҳолати қабул қилинади. Бу шароитда оддий модданинг қайси ҳолати энг барқарор бўлса, аини модда учун ўша ҳолат стандарт ҳолат деб ҳисобланади. 21- жадвалда баъзи анорганик бирикмаларнинг стандарт шароитдаги асосий термодинамик катталиклари  $S^{\circ}_{298}$  ва  $C_{p298}$  берилган. Баъзи бир органик моддаларнинг ана шундай катталиклари 22- жадвалда келтирилган. Шундай қилиб, уч хил стандарт катталиклар ( $\Delta S^{\circ}_{298}$ ,  $\Delta Z^{\circ}_{298}$ ,  $\Delta H^{\circ}_{298}$ ) учун зарурий жадваллар мавжуддир.

### 81- §. Мувозанат константасини ҳисоблаш усуллари

Мувозанат константасини тақрибий ҳисоблаш керак бўлганда  $\Delta Z^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$  тенгламадаги  $\Delta H^{\circ}$  ва  $\Delta S^{\circ}$  температуранинг ўзгариши билан ўзгармайди деб фараз қиламиз\*. У вақтда  $\Delta H^{\circ}_{298}$  ва  $\Delta S^{\circ}_{298}$  дан фойдаланиб,  $\Delta Z^{\circ}$  нинг исталган температурадаги тақрибий қийматини топамиз:

$$\Delta Z^{\circ}_T \cong \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298} \quad (\text{VIII}, 6)$$

(VII, 8) тенгламага мувофиқ:

$$\Delta Z^{\circ} = -RT \ln K_p.$$

Бундан реакциянинг мувозанат константасини ҳисоблаш учун қуйидаги тақрибий тенгламани оламиз:

$$\ln K_p \cong -\frac{\Delta H^{\circ}_{298}}{4,575T} + \frac{\Delta S^{\circ}_{298}}{4,575} \quad (\text{VIII}, 7)$$

Бу ерда  $\Delta H^{\circ}$  ва  $\Delta S^{\circ}$  — реакцияда энтальпия ва энтропиянинг ўзгариши. Масалан  $aA + bB \rightleftharpoons mC + nD$  реакция учун:

$$\Delta S^{\circ} = (m\Delta S^{\circ}_C + n\Delta S^{\circ}_D) - (a\Delta S^{\circ}_A + b\Delta S^{\circ}_B)$$

$$\Delta H^{\circ} = (m\Delta H^{\circ}_C + n\Delta H^{\circ}_D) - (a\Delta H^{\circ}_A + b\Delta H^{\circ}_B)$$

## Базии элементларнинг стандарт шароитдаги энтропияси

группа давр	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
I	H 15,604								He 30,126
II	Li 6,70	Be 2,28	B 1,4033	C 1,3609	N 22,884	O 24,502	F 24,30		Ne 34,948
III	Na 12,20	Mg 7,78	Al 6,769	Si 4,47	P 10,60	S 7,62	Cl 26,645		Ar 36,983
IV	K 15,20 7,96 Cu	Ca 9,95 9,95 Zn	(8,0) Sc Ga 9,82	7,33 Ti Ge 10,14	7,05 V As 8,4	5,68 Cr Se 10,144	7,59 Mn Br 18,2	6,49 Fe 7,17 Co 7,137 Ni	Kr 39,19
V	Rb 16,6 10,206 Ag	Sr 13,0 12,37 Cd	(10,5) V In 12,50	9,18 Zr Sn 12,3	8,3 Nb Sb 10,58	6,83 Mo Te 11,88	— Te J 13,95	6,9 Ru 7,6 Rh 8,9 Pb .....	Xe 40,53
VI	Cs 19,80 11,318 Au	Ba 16 18,19 Hg	13,7 La Tl 15,4	13,1 Hf Pb 15,51	9,9 Ta Bi 13,6	8,0 W Po —	10,0 Re At —	7,8 Os 8,7 Ir 10,0 Pt .....	Rn 42,10
VII	Fr	Ra (17)	(15) Ac	13,6 Th	(12) Pa	12,03 U			



## Баъзи анорганик моддаларнинг стандарт шароитдаги термодинамик хоссалари

(г — газ, к — кристалл, с — суюқлик)

Модда	Модданинг ҳолати	$S^{\circ}_{298}$	$C_p_{298}$
C	олмос	0,5829	1,449
H <sub>2</sub> O	г	45,106	8,025
H <sub>2</sub> O	с	16,716	17,996
CO	г	47,301	6,965
CO <sub>2</sub>	г	51,061	8,874
NO	г	50,339	7,137
NO <sub>2</sub>	г	57,47	9,06
SO <sub>2</sub>	г	59,40	9,51
SO <sub>3</sub>	г	61,24	12,10
SiO <sub>2</sub>	кварц II	10,00	10,62
SiO <sub>2</sub>	шиша	11,2	10,60
MgO	к	6,4	8,94
MgO	дисперс-майда	6,66	9,03
CaO	к	9,5	10,23
ZnO	к	10,5	9,62
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	12,91	14,88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	гематит	21,5	25,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	19,4	28,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α — корунд	12,186	18,88
MoO <sub>3</sub>	к	18,68	17,59
NO <sub>3</sub>	сарик	19,90	19,48
FeS	к, α	16,1	13,1
PbS	к	21,8	11,83
Fe <sub>3</sub> C	к	25,7	25,3
SiC	к	3,935	6,37
HCl	г	44,617	6,96
HBr	г	47,437	6,96
HJ	г	49,314	6,97
NH <sub>3</sub>	г	46,01	8,523
H <sub>2</sub> S	г	49,15	8,12
SiCl <sub>4</sub>	с	57,2	34,7
NaCl	к	17,3	11,88
KCl	к	19,76	12,31
MgCl <sub>2</sub>	к	21,4	17,04
CaCl <sub>2</sub>	к	27,2	17,36
SrCl <sub>2</sub>	к	16,9	—
BaCl <sub>2</sub>	к	30	18,0
KBr	к	23,05	12,82
KJ	к	24,94	13,16
KBrO <sub>3</sub>	к	35,65	25,07
KJO <sub>3</sub>	к	36,20	25,42

Агар  $-\frac{\Delta H^{\circ}_{298}}{4,575} = A$  ва  $\frac{\Delta S_{298}}{4,575} = B$  деб белгиласак, (VIII, 7) тенглама қуйидагича бўлади:

$$K_p = \frac{A}{T} + B$$

## Баъзи органик моддаларнинг стандарт шароитдаги термодинамик хоссалари

Модда		Ҳолати	$Q_{\text{ғниш}}$	$S_{298}^{\circ}$	$C_{p298}$
формуласи	номи				
$\text{CH}_4$	Метан	газ	212,798	44,50	8,536
$\text{C}_2\text{H}_6$	Этан	газ	372,820	54,85	12,585
$\text{C}_6\text{H}_6$	Бензол	газ	789,08	64,457	19,54
$\text{C}_6\text{H}_6$	Бензол	суюқ	780,98	76,42	24,80
$\text{CH}_3\text{OH}$	Метил спирт	суюқ	173,65	30,3	19,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Этил спирт	суюқ	326,66	38,4	26,64
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Сирка кислота	суюқ	—	38,2	29,5

Бу тенглама амалий жиҳатдан муҳим аҳамиятга эга бўлган кўпчилик реакциялар учун ( $200 - 300^{\circ}\text{C}$  температураларда) қониқарли натижалар беради. Кўпчилик моддаларнинг ҳосил бўлиш (стандарт) иссиқлиги ва стандарт абсолют энтропияси жадвалларда келтирилади; шунинг учун (VIII, 7) тенгламага кирадиган  $\Delta H_{298}^{\circ}$  ва  $\Delta S_{298}^{\circ}$  ни ҳисоблаб топиш (бинобарин,  $K_p$  ни тақрибий ҳисоблаш) қийин эмас.

Бундан кўра аниқ натижалар олиш учун  $\Delta H^{\circ}$  ва  $\Delta S^{\circ}$  нинг температурага қараб ўзгаришини назарда тутиш керак. Реакция натижасида моддалар иссиқлик сифимининг ўзгариши  $\Delta C_p$  температуранинг ўзгариши билан ўзгармайди деб фараз қилайлик\*:

$$\Delta C_p \cong a = \text{const}$$

У ҳолда (VII,13) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + a(T - 298,16) \quad (\text{VIII},8)$$

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + a \ln \frac{T}{298,2} \quad (\text{VIII},9)$$

Бу тенгламалар моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги ва энтропиясининг ўзгариши билан температура орасидаги боғланишни ифодалайди.

Агар (VIII, 8) ва (VIII, 9) тенгламалардаги  $\Delta H_T^{\circ}$  ва  $\Delta S_T^{\circ}$  нинг қийматларини (VII, 7) тенгламага қўйсак, реакциянинг изобарик потенциали учун қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} + a \left( T - 298,2 - T \ln \frac{T}{298,2} \right)$$

\*  $aA + bB \rightleftharpoons mC + nD$  реакция учун  $\Delta C_p$  қуйидагича топилади:

$$\Delta C_p = (mC_{pC} + nC_{pD}) - (aC_{pA} + bC_{pB})$$

ёки

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - a TM_0 \quad (\text{VIII, 10})$$

бу ерда

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}$$

$M_0$  нинг сон қийматлари  $500^\circ$  учун 0,113 ва  $1500^\circ$  учун 0,814 (Улихнинг ҳисоблашига кўра).

$K_p$  ни қуйидаги усулда яна аниқроқ ҳисоблаш мумкин:

$\Delta G_T^\circ$  нинг  $T^\circ$  даги қиймати билан  $K_p$ ,  $\Delta H_T^\circ$  ва  $\Delta S_T^\circ$  орасида қуйидаги боғланишлар бор:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad \text{ва} \quad \Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$$

Бундан реакциянинг  $T^\circ$  даги мувозанат константаси ( $K_p$ ) учун қуйидаги тенглама ҳосил қилинади:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_T^\circ}{4,575 T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{4,575} \quad (\text{VIII, 11})$$

бу ерда  $\Delta H_T^\circ$  реакциянинг  $T^\circ$  даги энтальпияси,  $\Delta S_T^\circ$  реакцияда энтропиялар ўзгаришининг  $T$  даги ( $P = 1 \text{ атм}$  даги) қиймати.

(VIII, 11) тенгламадан фойдаланиб, мувозанат константасини ҳисоблаб топиш учун, аввал реакцияда иштирок этувчи ҳар бир модданинг  $T^\circ$  даги (ва  $1 \text{ атм}$  босимдаги) энтропияси ва энтальпияси ҳисоблаб чиқарилади. Сўнгра, реакция учун  $\Delta S_T^\circ$  ва  $\Delta H_T^\circ$  нинг қийматларини топиб, кейин  $K_p$  ҳисобланади. Бу формула  $K_p$  ни анча аниқ ҳисоблаб топишга имкон беради.

Нернст теоремаси асосида газлар орасидаги реакцияларнинг мувозанат константасини ҳисоблаш

Нернст теоремаси газлар орасидаги реакциялар учун бевожита қўлланила олмайди. Лекин, Нернст бавожита йўллар билан (чунончи, аввал дастлабки моддаларни қайтар тарзда конденсатлаш, химиявий реакцияни шу ҳолатдаги моддалар орасида ўтказиш, ниҳоят ҳосилотларни қайтар тарзда сублиматлаш циклини фараз қилиб) газлар орасидаги реакцияларнинг мувозанат константаси учун қуйидаги тенгламани чиқара олади:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{4,575 \cdot T} + T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{RT} dT + \Delta i \quad (\text{VIII, 12})$$

Бу ерда  $\Delta H^\circ$  — реакциянинг  $0^\circ K$  даги иссиқлик эффекти,  $\Delta C_p$  — реакцияда иштирок этган қаттиқ моддаларнинг иссиқлик сифимлари алгебраик йиғиндиси,  $\Delta i$  — газлар орасидаги реакцияларнинг ҳақиқий химиявий константалари. Моддаларнинг

иссиқлик сифими билан температура орасидаги боғланиш аниқ бўлмаган ҳолларда Нернстнинг тақрибий тенгламаси:

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{4,575 T} + 1,75 \Delta n \lg T + \Delta i' \quad (\text{VIII, 13})$$

дан фойдаланилади (бу ерда  $\Delta n$  газ моддалар грамм-молекула сонларининг реакция вақтида ўзгариши,  $\Delta i'$  — шартли химиявий константалар; бир атомли газлар учун  $i' = 1,5$ ; водород  $H_2$  учун  $i' = 1,6$ ;  $O_2$  учун  $i' = 2,8$ ;  $CO_2$  учун  $i' = 3,2$  ва ҳоказо. Масалан,  $\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 = NO$  реакцияси учун  $4000^{\circ} K$  да

$$\lg K_p = - \frac{21600}{4,575 \cdot 4000} + 1,75 \cdot 0 \cdot \lg 4000 + (3,5 - 0,5 \cdot 2,6 - 0,5 \cdot 2,8) = -0,375 \text{ ёки } K_p = 0,4. \text{ Бу қиймат бошқа методлар билан топилган қийматга яқин келади.}$$

М. И. Темкин ва Л. А. Шварцман методи

1947 йилда совет олимлари М. И. Темкин ва Л. А. Шварцман химиявий реакцияларнинг мувозанат константасини тақрибий ҳисоблаш учун жуда қулай метод таклиф қилдилар. Бу методга мувофиқ агар реакция учун  $\Delta C_p = \Delta \alpha + \Delta \beta T + \Delta \gamma T^2$  шаклида берилган бўлса, реакциянинг  $T$  даги изобар потенциали учун Темкин ва Шварцман тенгламаси ҳосил бўлади:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} - T [\Delta \alpha \cdot M_0 + \Delta \beta M_1 + \Delta \gamma \cdot M_2] \quad (\text{VIII, 14})$$

Бу ердан  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  лар температурага боғлиқ функциялардир. Уларни қуйидаги формулалар билан ҳисоблаб, махсус жадвалларда берилади:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n}$$

( $n$  нолга тенг бўлмаган тақдирда).

Агар реакция учун  $\Delta C_p = \Delta \alpha + \Delta \beta \cdot T + \Delta \gamma_1 \cdot T^{-2}$  шаклида берилган бўлса, у ҳолда реакциянинг изобар потенциали:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} - T [\Delta \alpha \cdot M_0 + \Delta \beta \cdot M_1 + \Delta \gamma \cdot M_2 + \Delta \gamma_1 M_{-2}]$$

билан фойдаланади.

Масалан:  $CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$  реакциясининг  $1200^{\circ} K$  даги мувозанат константасини топиш керак бўлса, бунинг учун: 1)  $\Delta H_{298}^{\circ}$ ,  $\Delta S_{298}^{\circ}$  ва  $\Delta C_p$  ларни ҳисоблаймиз; 2) Темкин ва Шварцман жадвалидан  $M_0$ ,  $M_1$  ва  $M_2$  ларни оламиз; 3) Темкин ва Шварцман формуласи билан  $\Delta G(1200) K$  ни ҳисоблаб чиқарамиз; 4)  $\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_p$  тенгламасидан фойдаланиб,  $K_p$  ни ҳисоблаймиз. Шу каби ҳисоблашлар натижасида метаннинг

ёниш реакцияси учун  $1200^\circ K$  да  $K_p = 0,51 \cdot 10^{34}$  эканлигини топамиз.

Агар реакция учун  $\Delta C_p = \text{Const}$  бўлса, реакциянинг изобар потенциални қуйидагича ҳисоблаш мумкин:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ - M_0 \Delta C_p \cdot T \quad (\text{VIII, 15})$$

Жуда кўп моддалар учун стандарт энтропия ( $S_{298}^\circ$ ) ларнинг маълум бўлмагани сабабли, реакцияда стандарт энтропияларнинг ўзгаришини, яъни  $\Delta S_{298}^\circ$  ларни тақрибий йўллар билан топшига тўғри келади. Масалан, В. А. Киреев фикрича, бир атомли газ ҳолатидаги элементлардан кристалл моддаларнинг ҳосил бўлиш энтропиялари асосан мураккаб модда таркибига кирган атомлар сонига боғлиқ; чунончи  $\text{BaCrO}_4$  ва  $\text{FeSO}_4$  ларнинг ҳосил бўлиш энтропиялари бир-бирига яқин қийматлардир.

А. Ф. Капустинский ва К. Б. Яцимирский фикрича ионлардан тузилган кристалл моддаларнинг ҳосил бўлиш энтропиялари айрим ионлар стандарт энтропияларининг йиғиндисига тенг:

$$\Delta S_T^\circ = S_{\text{анион}}^\circ + S_{\text{катион}}^\circ$$

Айрим ионнинг стандарт энтропиясини ҳисоблаш учун уларнинг фикрича қуйидаги формуладан фойдаланиш керак:

$$S_{\text{ион}}^\circ = \frac{3}{2} R \ln A - 1,5 \frac{L^2}{r}$$

бу ерда  $A$  — элементнинг атом оғирлиги,  $L$  — валентлиги,  $r$  — ионнинг ангстрем ҳисобидаги радиуси.

---

## IX б о б

### ФАЗАЛАР ҚОИДАСИ ВА ФИЗИК-ХИМИЯВИЙ АНАЛИЗ

#### 82- §. Кириш

Гетероген системаларда бўладиган мувозанатларни характерлаш учун, 1873 — 1878 йилларда В. Гиббс, термодинамикага асосланиб, фазалар қоидасини яратди. Фазалар қоидасини химиявий мувозанатларни ўрганишга татбиқ этиш мумкинлиги 1887 йилдагина исботланди, чунки ўша йили Розебум фазалар қоидасининг моҳиятини тушунтириб берди.

Гетероген мувозанатга оид масалаларни ҳал қилишда фазалар қоидасининг аҳамияти катта. Масалан, суюқланган ме-

таллардан қотишмалар ҳосил қилиш, табиий минерал бойликлардан туз ва рудалар ажратиш олиш, турли нав пўлатлар тайёрлаш, суюқлантирилган тоғ жинсларидан силикат саноати учун керакли минераллар олиш каби муҳим процессларни қандай шароитда олиб бориш кераклигини фазалар қоидаси асосидагина тўғри ҳал қилиш мумкин.

### 83- §. Фаза. Компонентлар сони. Системанинг эркинлик даражаси

Агар бир қанча муҳитдан иборат мувозанат ҳолатидаги система бор деб фараз қилинса, уни таърифлаш учун уч нарса: 1) муҳитларнинг сони, 2) уларнинг химиявий таркиби, 3) уларнинг термодинамик хоссаларини билиш керак. Муҳитларнинг сонини фазалар сони, уларнинг химиявий таркибини компонентлар сони, термодинамик хоссаларини эса эркинлик даражалари ифодалайди.

Шунинг учун фазалар қоидасини баён этишдан аввал „фаза“, „компонент“, „системанинг компонентлари сони“ ва „системанинг эркинлик даражаси“ деган тушунчаларни кўриб чиқамиз. *Системанинг бошқа қисмларидан чегара сиртлар билан ажралган, улардан ўз термодинамик хоссалари ва химиявий таркиби билан фарқ қиладиган қисми фаза деб аталади.* Ҳар бир фаза бир жинсли бўлади: унинг ҳамма жойи бир хил химиявий таркибга ва бир хил термодинамик хоссаларга эгадир. Системанинг бир фазасини унинг бошқа фазаларидан механик усулда ажратиш мумкин. Масалан, газлар аралашмаси бир фазалидир, чунки бир газ иккинчи газда чексиз эрий олгани учун, газлар бир-биридан чегара сиртлар билан ажралган бўла олмайди. Тоза суюқлик, масалан, тоза сув биргина фазадан иборат. Ўзининг тўйинган буғи билан мувозанатда турувчи суюқлик эса икки фазалидир; бу фазаларнинг бири суюқлик, иккинчиси эса газдир.

Сув буғи билан мувозанатда турган муз ва сув — уч фаза (суюқ фаза, қаттиқ фаза ва газ фаза) дан иборат.

Устида сув буғи ва тагида қаттиқ туз бор тўйинган эритма уч фаза (қаттиқ фаза — туз, суюқ фаза — тўйинган эритманинг ўзи ва газ фаза — сув буғи) дан иборат бўлади.

Тоза (бир жинсли) қаттиқ жисм бир фазали деб ҳисобланади, чунки бу қаттиқ жисмнинг кристаллари бир-биридан чегара сиртлар билан (ҳатто бошқа модда қаватлари билан) ажралган бўлса ҳам, термодинамик хоссалари ва химиявий таркиби жиҳатидан бир-биридан фарқ қилмайди. Агар бир қаттиқ жисм бошқа бир қаттиқ жисмда эритилиб, бир жинсли аралашма ҳосил қилинса, бу аралашма ҳам бир фазали бўлади. Агар бир қаттиқ жисм парчаланиш натижасида бир қаттиқ жисм ва бир газ модда ҳосил қилса, система химиявий мувозанат ҳолатида уч фазали бўлади.

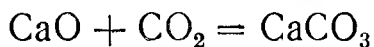
Энди, компонент деган тушунчага ўтамиз. Ҳар бир система бир ёки бир неча моддадан иборат бўлиб, бу моддалар системанинг таркибий қисмларидир.

Системадан ажралган ҳолда узоқ вақт мустақил тура оладиган ва бир жинсли моддалардан иборат таркибий қисмлар *системанинг компонентлари* деб аталади. Системанинг ҳар қайси компоненти, бошқа компонентлар бор-йўқлигидан қатъи назар, ўзича мавжуд бўла олади. Масалан, ош тузи эритмасидаги  $\text{Na}^+$  ва  $\text{Cl}^-$  ионларининг ҳар бири компонент эмас, чунки улар бир-биридан ажралган ҳолда узоқ вақт мавжуд бўла олмайди. Шу сабабли, ош тузи эритмасининг компонентлари  $\text{NaCl}$  ва сувдир.

Энди компонентлар сони деган тушунчани шундай тасаввур қилиш мумкин: системадаги ҳар қайси фазанинг химиявий таркибини ифодалаш учун етарли бўлган модда хилларининг энг кичик сони системанинг компонентлари сони деб аталади. Агар бизга бирор системанинг барча компонентлари берилган бўлса, биз ундан фойдаланиб, бутун системани ва унинг барча фазаларини ҳосил қила оламиз.

Агар фазалар мувозанатда турган вақтда химиявий реакция содир бўлмаса, системанинг компонентлари сони шу системанинг таркибий қисмлари сонига тенг бўлади. Масалан,  $\text{KCl}$  нинг сувдаги эритмасида компонентлар сони ҳам, таркибий қисмлар сони ҳам иккига тенг —  $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Химиявий реакция бораётган системаларда компонентлар сони системанинг таркибий қисмлари сонига барабар бўлмайди. Масалан, кальций карбонат  $\text{CaCO}_3$  нинг парчаланишида, мувозанат вақтида, системада учта фаза ва учта таркибий қисм ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ) бўлади. Лекин, бу уч фазани ҳосил қилиш учун таркибий қисмларнинг фақат иккитаси, чунончи:  $\text{CaO}$  билан  $\text{CO}_2$  ёки  $\text{CaO}$  билан  $\text{CaCO}_3$ , ёхуд  $\text{CaCO}_3$  билан  $\text{CO}_2$  етарлидир. Агар  $\text{CaO}$  билан  $\text{CO}_2$  ни компонентлар деб қабул қилсак, системадаги учинчи таркибий қисм ( $\text{CaCO}_3$ ) шу компонентларнинг ўзаро бирикишидан ҳосил бўлади:



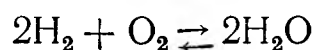
Агар компонентлар сифатида  $\text{CaCO}_3$  ва  $\text{CaO}$  олинса,  $\text{CaCO}_3$  нинг парчаланишидан  $\text{CO}_2$  ҳосил бўлади, компонентлар  $\text{CaCO}_3$  ва  $\text{CO}_2$  бўлганда эса  $\text{CaCO}_3$  нинг парчаланишидан  $\text{CaO}$  ҳосил бўлади. Шунинг учун бу системада компонентлар сони иккита; агар икки модданинг миқдорини билсак, учинчи модданинг миқдорини улар орасидаги боғланишдан ҳисоблаб топа оламиз.  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  системасида ҳам учта таркибий қисм бўлгани ҳолда компонентлар сони иккитадир. Бу системада уч таркибий қисм орасида битта химиявий реакция боради.

Демак, *мувозанат ҳолатидаги химиявий системанинг компонентлари сонини топиш учун системадаги таркибий*

*қисмлар сонидан айни шароитда шу системада бораётган химиявий реакциялар сонини олиб ташлаш керак.*

Бу қоидадан кўришиб турибдики, химиявий реакция бораётган системаларнинг (мувозанатдаги системаларнинг) компонентлари сони ҳамма вақт системадаги таркибий қисмларнинг умумий сонидан кам бўлади.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, системадаги шароит ўзгариши билан ҳар қандай системанинг компонентлари сони ҳам ўзгариши мумкин. Масалан, паст температурада ва катализатор бўлмаганда  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  ва  $\text{H}_2$  дан иборат система физик системадир, чунки бу шароитда шу уч модда орасида ҳеч қандай химиявий реакция бормади. Шунинг учун бу шароитда айни система уч компонентлидир. Лекин юқори ( $500^\circ - 700^\circ \text{C}$ ) температурада  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  ва  $\text{O}_2$  дан иборат физик система химиявий системага айланади, чунки бу моддалар орасида:



реакция боради. Шунинг учун, юқори температурада бу система икки компонентлидир.

Системанинг эркинлик даражаси. Юқорида айтиб ўтилганидек, мувозанат ҳолатидаги системани таърифлаш учун компонентларнинг концентрациясини билишдан ташқари, босим ва температурани ҳам билиш керак. Босим, температура ва системадаги компонентлар концентрацияси *системанинг параметрлари* деб аталади. Бу параметрлар орасида, кўпинча, аниқ боғланишлар бўлади. Масалан, ўзгармас миқдордаги идеал газнинг параметрлари, яъни босими  $P$ , концентрацияси  $c$  ва температураси  $T$  ўзаро Менделеев-Клапейрон тенгламаси  $P = cRT$  билан боғланган. Бу уч параметрни бир вақт ичида ўз ихтиёримиз билан ўзгартира олмаймиз, уларнинг фақат иккитасини ўзгартиришимиз мумкин. Маълум миқдордаги идеал газнинг температура ва босимини ўз ихтиёримизча ўзгартира олсак ҳам, лекин унинг концентрациясини хоҳлаганимизча ўзгартира олмаймиз, чунки айни босим ва айни температурада идеал газнинг концентрацияси Менделеев-Клапейрон тенгламасидан келиб чиқадиган қийматгагина тенг бўлади. Газнинг температураси ва босими ўзгартирилганда унинг концентрацияси босимга ва температурага қараб ўзгаради.

Қийматлари фалонча деб берилиши ёки ўз ихтиёримизча ўзгартирилиши мумкин бўлган параметрлар *мустақил параметрлар* (яъни мустақил равишда ўзгара оладиган параметрлар) дейилади. Бу параметрларга қараб ўзгарадиган параметрлар эса, *қарам* (мустақил бўлмаган) *параметрлар* деб аталади. Мустақил параметрлар сони *системанинг эркинлик даражалари сони* деб олинади ва қуйидагича таърифланади: системадаги фазаларнинг сонига ва хилига халал бермай туриб, маълум чегарада ихтиёрий равишда ўзгартириш мумкин бўлган параметрлар сони *системанинг эркинлик даража-*



лари\* сони деб аталади. Ана шундай параметрларни ихтиёрий равишда маълум чегарада ўзгартирганимизда системадаги фазаларнинг сони ва хили ўз ҳолича қолади, лекин фазалардаги моддалар миқдори бир фазадан иккинчи фазага ўтиши мумкин. Масалан юқоридаги мисолимизда идеал газнинг параметрлари учта (температура, босим ва газ концентрацияси) эди. Булардан исталган иккитасини мустақил ўзгарувчи параметрлар деб қараш мумкин, учинчиси эса  $P = cRT$  тенгламасидан топилади. Демак, идеал газнинг эркинлик даражаси иккита, яъни биз босим ва температурани ёки газ концентрацияси ва температурани, ёхуд босим ва концентрацияни ихтиёрий равишда ўзгартира оламиз. Бу вақтда учинчи параметр ана шуларга қараб ўзгаради. Иккинчи мисол тариқасида, берк идишда ўзаро мувозанат ҳолатида турган сув билан сув буғини олайлик. Бу системада термодинамик параметрларнинг умумий сони иккита, булардан бири сув буғининг босими бўлса, иккинчиси температурадир. Температура ўзгарганда сув буғининг босими ҳам ўзгаради, температура ўзгармаса, сувнинг тўйинган буғ босими ҳам ўзгармайди. Сув буғининг босими ҳар қайси температурада ўзгармас катталиқдир. Демак, бу системада босим билан температура орасида ўзаро боғланиш бор: агар температурани ўзгартирсак, босим ўзгаради ва, аксинча, босим ўзгартирилса, температура ўзгаради. Ўзгармас температурада бу системага ташқаридан босим берсак, системада босим ортмайди, балки сув буғининг бир қисми конденсатланади, босим беришни давом эттирсак, сув буғининг янгидан-янги миқдорлари сувга айланади, ниҳоят, буғнинг ҳаммаси сувга айланади, яъни фазаларнинг сони ўзгариб, мувозанат бузилади. Агар айни системанинг фазалар сонига халал бермай туриб, босимни ўз ихтиёримизча ўзгартирсак, унинг температураси босимга қараб ўзгаради. Демак, сув билан сув буғидан иборат мувозанатдаги системанинг эркинлик даражаси бирга тенг, яъни ё босимни, ёки температурани ўзгартириш мумкин.

Энди, системанинг эркинлик даражаси, компонентлари сони ва фазалари сони орасидаги боғланишга — фазалар қоидасига ўтамиз.

#### 84- §. Фазалар қоидаси

Фазалар қоидаси гетероген системаларнинг мувозанат шароитларини аниқлаб берадиган ва мувозанатда турган системаларгагина татбиқ этиладиган қоида эканлиги юқорида айтиб ўтилди. Бу қоида системадаги компонентлар ва фазалар сони

---

\* Бу ерда баён этилаётган „эркинлик даражаси“ деган тушунча, молекулалар ҳаракатининг „эркинлик даражаси“ тушунчасидан тубдан фарқ қилади.

билан системанинг эркинлик даражаси орасидаги боғланишни кўрсатади.

Фазалар қоидасини келтириб чиқариш учун, мувозанат ҳолатидаги система компонентлари сонини  $k$  билан, фазалар сонини эса  $\Phi$  билан белгилаймиз.

Маълумки, икки компонентли фазанинг таркибини ифодалаш учун компонентлардан бирининг процент миқдорини\* билишнинг ўзи kifoya, иккинчи компонентнинг миқдорини билиш учун 100 % дан биринчи компонентнинг процент миқдори айрилади. Шунинг учун, бирор фазадаги компонентларнинг сони  $k$  га тенг бўлса, фазанинг таркиби  $(k - 1)$  компонентнинг концентрацияси билан ифодаланади. Компонентлардан бирининг концентрациясини топиш учун қолган барча компонентлар концентрациялари йиғиндиси 100 дан айрилади. Демак, ҳар қайси фазада концентрацияга оид параметрларнинг сони  $(k - 1)$  га тенг; системада жами  $\Phi$  та фаза бўлгани учун, барча фазалардаги концентрацияга оид параметрларнинг умумий сони  $(k - 1) \Phi$  га тенг бўлади. Бунга яна икки параметрни, яъни босим ва температурани қўшиш керак. Шундай қилиб, системадаги барча параметрлар сони  $(k - 1) \Phi + 2$  га тенг бўлади.

Лекин бу параметрларнинг ҳаммаси ҳам мустақил ўзгарувчи параметрлар эмас, чунки улар орасида ўзаро боғланиш бор: термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ, гетероген система мувозанат ҳолатида бўлиши учун ҳар қайси компонентнинг химиявий потенциали ҳамма фазаларда бир-бирига тенг бўлиши керак. Биз бу боғланишни қуйидаги тенгламалар жадвали тарзида ифодалаймиз:

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \dots = \mu_1^{(\Phi)} \quad (\text{биринчи компонент учун})$$

$$\mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \dots = \mu_2^{(\Phi)} \quad (\text{иккинчи компонент учун})$$

$$\mu_k' = \mu_k'' = \mu_k''' = \dots = \mu_k^{(\Phi)} \quad (k - \text{компонент учун})$$

Бу жадвал системадаги компонентларнинг концентрациялари орасидаги боғланишни кўрсатади.

Бу жадвалда жами бўлиб  $k$  та сатр ва ҳар қайси сатрда  $(\Phi - 1)$  та тенглама бор. Демак, жадвалдаги барча тенгламаларнинг сони  $(\Phi - 1) k$  га тенг. Шундай қилиб, системадаги барча параметрлар сони  $(k - 1) \Phi + 2$  тенгламалар сони  $(\Phi - 1) k$  билан ўзаро боғланган. Бу боғланиш шундан иборатки, тенгламалар сони қанча бўлса, мустақил параметрлар ўшанча камаяди. Шунинг учун:

$$F = (k - 1) \Phi + 2 - (\Phi - 1) k = k - \Phi + 2$$

ёки

$$F + \Phi = K + 2 \quad (\text{IX, 1})$$

\* Процент билан ифодаланадиган миқдори (ред.)

Бу тенглама фазалар қоидасининг ифодасидир. Демак, компонентлар сони ( $k$ ) га тенг системанинг фазалар сони  $\Phi$  билан эркинлик даражаси  $F$  нинг йиғиндиси шу системадаги компонентлар сони  $k + 2$  га тенг, ёки:

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

Фазалар қоидаси ифодасидан кўришиб турибдики, системада компонентлар сони ортиб, фазалар сони камайса, система эркинлик даражаларининг сони ортади.

Алгебрадан маълумки, берилган тенгламалар системасини ечиш учун, бу тенгламалар сони номаълум миқдорлар (параметрлар) сонига тенг ёки ундан кўп бўлиши керак. Агар алгебранинг бу шартини мувозанат ҳолатидаги гетероген системага татбиқ этсак, қуйидаги ифодани оламиз:

$$(\Phi - 1) k \geq (k - 1) \Phi + 2$$

ёки

$$\Phi \leq k + 2 \quad (\text{IX}, 2)$$

Демак, мувозанатдаги системанинг фазалар сони компонентлар сонидан 2 та ортиқ ёки бу йиғиндидан кичикдир.

Фазалар қоидасини чиқаришда, системани характерловчи факторлар умумий сонига босим ва температурани қўшиб, уларнинг сонини иккита оширдик. Мувозанатда турган системага, аслида, босим ва температурадан ташқари, бошқа омиллар (электр майдони, магнит майдони ва бошқалар) ҳам таъсир этади.

Агар ташқи факторлар сонини  $n$  билан белгиласак, фазалар қоидаси қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$\Phi + F = K + n \quad (\text{IX}, 3)$$

Демак,  $k$  компонентдан иборат системанинг фазалар сони  $\Phi$  билан эркинлик даражалари сони  $F$  нинг йиғиндиси компонентлар сони ( $k$ ) билан системанинг мувозанатига таъсир этувчи ташқи факторлар сони  $n$  йиғиндисига тенг.

Системанинг эркинлик даражалари сони *системанинг вариантлиги* деб ҳам аталади. Гетероген системалар фазалар сонига, ё эркинлик даражаси сонига, ёки компонентлар сонига қараб, синфларга бўлинади, фазалари сони бирга тенг бўлган система *бир фазали система*, иккига тенг бўлгани — *икки фазали система* дейилади. Системанинг эркинлик даражаси бирга тенг бўлса, бундай система *бир вариантли* (ёки *моновариантли*), иккига тенг бўлса, *икки вариантли* (ёки *бивариантли*), учга тенг бўлса, *уч вариантли* ва нулга тенг бўлса, *вариантсиз* (ёки *инвариантли* ёки *нонвариантли*) система деб аталади.

## 85- §. Бир компонентли системалар

Фазалар қондаси формуласи (IX, 1) дан кўриниб турибдики,  $k = 1$  бўлганда  $\Phi \leq 3$  ва  $F = 3 - \Phi$  бўлади.

Агар $\Phi = 3$ бўлса,	$F = 0$ бўлади
” $\Phi = 2$ ”	$F = 1$ ”
” $\Phi = 1$ ”	$F = 2$ ”

Демак, бир компонентли системаларнинг эркинлик даражалари сони ( $F$ ) кўпи билан 2 га тенг бўлади.

Бир компонентли системада фақат уч фаза ўзаро мувозанат ҳолатида тура олади, бир компонентли системанинг ўзаро мувозанат ҳолатида турган фазалари сони 4 га тенг бўлолмайди, чунки бу ҳолда фазалар қондасига мувофиқ, системанинг эркинлик даражаси — 1 га тенг бўлиши керак:  $F = 1 - 4 + 2 = -1$ . Эркинлик даражаси манфий системанинг бўлиши мутлақо мумкин эмас.

Демак, бир компонентли системаларни схематик равишда куйидаги уч синфга бўла оламиз (бу системада Қ — қаттиқ фаза, С — суюқ фаза, Г — газ фаза):

I. Икки вариантли системалар:

ё фақат Қ дан

ёки ” С ”

ёхуд ” Г ” иборат.

II. Бир вариантли системалар:

ё фақат Қ  $\rightleftharpoons$  С дан

ёки ” Қ  $\rightleftharpoons$  Г ”

ёхуд ” С  $\rightleftharpoons$  Г ” иборат.

III. Вариантсиз системалар:

Қ  $\rightleftharpoons$  С  $\rightleftharpoons$  Г дан иборат.

Бир компонентли системада газсимон фазанинг сони бирдан ортиқ бўлолмайди. Суюқ фазанинг сони ҳам бирга тенг бўлади. Лекин қаттиқ модда бир неча модификацияда бўлиши мумкин ва уларнинг ҳар бири (ҳар қайси модификация) айрим фаза деб қаралади\*.

Бир компонентли системанинг икки вариантли мувозанатида фақат бир фаза (ё Г, ёки Қ, ёхуд С) мавжуд бўлади; унинг

Модификациялар молекуляр тузилиши жиҳатидан бир-бирдан фарқ қилмаса, улар бир фаза деб қаралади. Масалан, натрий хлоратнинг ёруғлик нурунинг қутбланиши текислигини ўнгга ва чапга бурадиган кристаллари бир фаза деб қаралади, чунки уларнинг оптик хоссалари орасидаги фарқ—уларнинг молекуляр тузилишига боғлиқ бўлмай, фақат кристалларининг тузилишига боғлиқдир.

Лекин ёруғлик нурунинг қутбланиш текислигини чапга ва ўнгга бурадиган вино кислоталар орасидаги фарқ, уларнинг молекуляр тузилиши турлича эканлигидан келиб чиққанлиги учун, бу иккала вино кислотанинг арашмаси икки фазали система деб қаралади.

бир вариантли мувозанатида икки фаза (ё  $C \rightleftharpoons G$ , ёки  $C \rightleftharpoons K$ , ёхуд  $K \rightleftharpoons G$ , ё бўлмаса, икки хил модификацияси  $K_1 \rightleftharpoons K_2$ ) мавжуд бўлади: бир компонентли системанинг вариантсиз мувозанатида уч фаза ( $K \rightleftharpoons C \rightleftharpoons G$  ё  $K_1 \rightleftharpoons K_2 \rightleftharpoons C$  ёки  $K_1 \rightleftharpoons K_2 \rightleftharpoons G$ , ёхуд қаттиқ модданинг уч хил модификацияси  $K_1 \rightleftharpoons K_2 \rightleftharpoons K_3$ ) мавжуд бўлади.

Агар бир компонентли система икки вариантли мувозанат ҳолатида турган бўлса,  $F = 2$  бўлгани учун, унинг параметрларидан бири (маълум чегарагача) ўзгартирилганда иккинчиси ўзгармайди, яъни ҳар қайси параметр мустақил равишда ўзгартирилиши мумкин. Масалан, айти модданинг суюқ ҳолати ёки газ ҳолати, ёхуд қаттиқ ҳолати маълум чегарагача ҳар қандай босим ва ҳар қандай температурада мавжуд бўлади.

Бир вариантли мувозанат ҳолатида турган бир компонентли системанинг фақат бир параметри ихтиёрий равишда ўзгартирилиши мумкин; иккинчиси эса биринчисига қараб ўзгаради, чунки  $F = 1$  дир. Масалан, ўзининг буғи билан мувозанат ҳолатида турган суюқликнинг температураси ўзгартирилса, тўйинган буғининг босими ҳам ўзгаради. Масалан, сув буғининг босими  $20^\circ$  да 17, 54 мм га тенг бўлади ва температура ўзгариши билан ўзгарали.

Ниҳоят, вариантсиз мувозанат ҳолатида бир компонентли системанинг бирор параметрини ҳам ихтиёрий равишда ўзгартириб бўлмайди, чунки  $F = 0$  дир. Масалан, сув, муз ва буғ фақат  $0,0076^\circ$  температура билан 4,6 мм симоб устуни баландлигидаги босимдагина мавжуд бўлади; агар температура ёки босим ўзгартирилар экан, фазалардан бири йўқолиб кетади.

## 86- §. Фазалар ўзгаришининг иккинчи хили

Фазалар ўзгаришининг биринчи хили (суюқланиш, буғланиш) дан ташқари иккинчи хили ҳам бўлади. Фазалар ўзгаришининг иккинчи хилида

$$\Delta G = 0, \quad \Delta V = 0, \quad \Delta S = 0$$

шарти бажарилади, яъни фазаларнинг ўзгариш процесси вақтида ўзаро мувозанат ҳолатида турган фазаларнинг изобар потенциаллари, ҳажмлари, энтропиялари бир-бириникига тенг бўлади.

Фазаларнинг иккинчи хил ўзгариши вақтида (худди биринчи хилдаги каби) изобар потенциалнинг иккинчи ҳосиласи кескин ўзгаради:

$$\left[ \frac{\partial^2 (\Delta G)}{\partial T^2} \right]_p = - \left[ \frac{\partial (\Delta S)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta G}{T} \neq 0$$

$$\left[ \frac{\partial^2 (\Delta G)}{\partial P^2} \right]_T = \left[ \frac{\partial (\Delta V)}{\partial P} \right]_T = \Delta(\alpha_v) V_0 \neq 0$$

Масалан,  $2,2^\circ \text{K}$  да гелийнинг бир модификацияси унинг иккинчи модификациясига айланганида системанинг иссиқлик сифими кескин ўзгаради, чунки бу вақтда фазалар ўзгаришининг иккинчи хили содир бўлади.

Фазалар ўзгаришининг иккинчи хилига мисол тариқасида қуйидаги ҳодисаларни келтириш мумкин:

а) Ферромагнит моддалар „Кюри нуқтаси“ деган температурадан юқорига ўтгач дарров ўзларининг ферромагнит хоссаларини йўқотади; б) Металлар абсолют нолга яқин температураларда электр токини ўта ўтказувчан бўлиб қолади; в) Металларнинг қаттиқ эритмалари таркибидаги интерметаллик бирикмаларнинг ҳосил бўлиши ва емирилиши ҳам фазалар ўзгаришининг иккинчи хили жумласига киради.

## 87- §. Икки компонентли системалар

Бир компонентли системаларда ҳамма фазаларнинг химиявий таркиби бир хил бўлади. Икки компонентли системаларда эса ўзгарувчан таркибли фазалар ҳам учрайди. Масалан, сувда туз эритилса, ҳосил бўлган эритманинг таркиби ўзгариб туриши мумкин, лекин эритма устидаги буғнинг таркиби ўзгармайди, яъни у сув буғидангина иборат бўлади. Агар учувчан суюқликлар бир-бирида эритилган бўлса, бу ҳолда эритманинггина эмас, балки буғнинг ҳам таркиби ўзгариб туриши мумкин.

Икки компонентли системаларда бўладиган мувозанатларни текширишда улар қуйидаги синфларга ажратилади:

I. Қаттиқ ва суюқ фазалардан иборат системалар.

II. Суюқ ва газсимон фазалардан иборат системалар.

III. Қаттиқ ва газсимон фазалардан иборат системалар.

IV. Икки (ёки бир неча) суюқ фазадан иборат системалар.

Энди, икки компонентли системаларга фазалар қондасини татбиқ қилайлик.

$F = C - \Phi + 2$  тенглама икки компонентли системалар учун  $F = 4 - \Phi$  кўринишда ёзилади.

Агар $\Phi = 1$ бўлса,	$F = 3$ бўлади
” $\Phi = 2$ ” ,	$F = 2$ ”
” $\Phi = 3$ ” ,	$F = 1$ ”
” $\Phi = 4$ ” ,	$F = 0$ ”

Демак, икки компонентли система эркинлик даражасининг максимал қиймати 3 га тенг. Шунинг учун бир фазадан иборат икки компонентли системаларда температура, босим ва компонентлар таркибини маълум чегарада ихтиёрий равишда ўзгартириш мумкин.

Икки компонентли система эркинлик даражасининг энг кичик қиймати нолга тенг. Фазалар сони тўртта бўлганда,  $F = 0$  бўлади. Демак, фақат маълум температура ва маълум босим-

да ҳамда иккала компонентнинг маълум таркибидагина система 4 фазали бўлиб қола олади.

Икки компонентли системалар эркинлик даражасининг энг катта қиймати 3 га тенг бўлганидан, системани тўла тасвирлаш учун учта координата ўқи бўлган фазовий (яъни ҳажмий) диаграммалардан фойдаланиш мумкин. Бу ўқларнинг бирига босим, иккинчисига температура ва учинчисига системанинг таркиби\* қўйилади.

Лекин ҳамма вақт ҳам мукамал диаграммалар тузилавермайди, балки текширишдан кўзда тутиладиган мақсадга қараб, баъзи ҳолларда икки компонентли системанинг фақат кристалланиш процесси, баъзи ҳолларда унинг конденсатланиш ёки буғланиш процесси текширилади.

Қаттиқ ва суюқ ҳолатдаги икки компонентли системаларнинг хоссаларига босимнинг (атмосфера босимининг) кичик чегараларда ўзгариши ҳеч қандай таъсир кўрсатмайди. Шунинг учун икки компонентли системаларда бўладиган кристалланиш процесси ҳам, буғланиш процесси ҳам, кўпинча, ўзгармас босимда текширилади. Бу ҳолда диаграмма тузиш учун фақат икки ўқли координаталар системасидан фойдаланиш кифоя, бунда абсциссалар ўқига системанинг таркиби, ординаталар ўқига эса унинг температураси қўйилади. Агар икки компонентли системанинг буғ босими ўзгармас температурада текшириладиган бўлса, абсциссалар ўқига системанинг таркиби, ординаталар ўқига эса унинг буғ босими қўйилади.

Бундай текширишларда, босим ўзгармас бўлганлиги учун, системанинг эркинлик даражаси фазалар қондасининг умумий формуласидан битта кам бўлади; шу сабабли (IX, 1) формула икки компонентли системалар учун қуйидагича ёзилади:

$$\bar{F} = K - \Phi + 1 \text{ ёки } \bar{F} = 3 - \Phi \quad (\text{IX, 4})$$

$\bar{F}$ , кўпинча, системанинг шартли эркинлик даражаси деб юритилади.

Бу тенгламадан кўришиб турибдики, икки модда аралашмасининг таркиби ўзгариш билан шу аралашма суюқланиш температурасининг ўзгариши текшириладиган бўлса, бундай системаларда қуйидаги уч мувозанат ҳолати кузатилади:

1)  $\Phi = 1$  бўлганда система бивариантлидир:

$$\bar{F} = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2 \quad 0$$

Икки компонентли бундай системанинг таркиби ва температураси маълум чегарада ўзгариши мумкин; унинг диаграммасида бу шартга, масалан, суюқ фазанинг қотиши мувофиқ келади.

2)  $\Phi = 2$  бўлганда система моновариантлидир:

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

\* Системанинг таркиби оғирлик жиҳатидан процент, моляр процент, оғирлик қисм ёки моляр қисм билан ифодаланиши мумкин.

Масалан, температура ўзгартирилса, системанинг таркиби ўз-ўзича ўзгаради; диаграмманинг фазалар чегарасини кўрсатувчи чизиқларидагина система ана шу шартни қаноатлантиради.

3)  $\Phi = 3$  бўлганда система инвариантлидир:

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

Диаграмманинг эвтектика нуқталарида система вариантсиз бўлади.

### 88- §. Физик-химиявий анализ

Одатда қўлланиладиган химиявий анализ усуллари жуда мураккаб моддаларнинг таркибини аниқлашга ҳам имкон беради, лекин бу усуллар ҳамма вақт ҳам яроқли бўлавермайди. Бунинг сабаби шундаки, модда таркибини химиявий анализ йўли билан аниқлаш учун, текшириладиган моддани аралашмадан тоза ҳолда ажратиш олиш керак. Агар моддани тоза ҳолда ажратиш олиш бўлмаса, химиявий анализ усулларида фойдаланиш ҳам бўлмайди. Ана шундай ҳолларда физик-химиявий анализ усулларида фойдаланилади.

Физик-химиявий анализ усулида икки компонентли ва кўп компонентли системалар текширилади. Физик-химиявий анализ усули системанинг таркиби узлуксиз ўзгартирилганда унинг физикавий хоссалари (суюқланиш температураси, буғ босими, электр ўтказувчанлиги, диэлектрик константаси ва бошқа хоссалари) қай тарзда ўзгаришини текширишдан иборат. Олинган натижалар диаграмма билан кўрсатилади. Диаграмма тузишда абсциссалар ўқига системанинг таркиби, ординаталар ўқига эса текшириладиган физик хосса қўйилади ва олинган нуқталар бир-бири билан туташтирилиб, айти системага хос чизиқлар ҳосил қилинади. Ана шу чизиқларнинг кўринишига, яъни уларнинг геометрик шаклига қараб, системада бўладиган ўзгаришлар, бу ўзгаришларнинг характери ва ҳосил бўлган моддаларнинг таркиби ҳақида фикр юритилади. Шундай қилиб, физик-химиявий анализ усули икки ва кўп компонентли системаларни текширишнинг геометрик усулидир.

„Таркиб-хосса“ диаграммасида учрайдиган максимум ёки минимум чизиқнинг синиши ёки унинг букилиши ва ҳоказоларнинг ҳар бири системанинг компонентлари орасидаги ўзаро таъсирни акс эттиради. Масалан, Н. С. Курнаков таълимотига кўра, текшириладиган системанинг компонентлари ўзаро химиявий бирикма ҳосил қилса, унинг „таркиб-хосса“ диаграммасида махсус сингуляр нуқталар ҳосил бўлади.

Шуни ҳам айтиш керакки, системада химиявий бирикманинг ҳосил бўлиши системанинг турли хоссаларини аниқлаш натижалари асосида тузилган диаграммаларнинг ҳаммасида ҳам бир хил даражада акс этавермайди, чунки системада содир бўладиган ўзгаришларга нисбатан системанинг айрим хоссалари „сезиларли“, айримлари эса „унча сезилмайдиган“



бўлади. Масалан, ацетат ангидрид ва сувдан иборат икки компонентли системанинг компонентлари орасида химиявий бирикма (сирка кислота) ҳосил бўлиши системанинг „таркиб—суюқланиш температураси“ диаграммасида аниқ максимум ҳосил қилади, „таркиб—нурни синдириш коэффициенти“ диаграммасида эса максимум унча сезилмайди. Шунинг учун системанинг турли хоссаларини ўрганиш натижасида тузилган „таркиб—хосса“ диаграммаларини бир-бири билан солиштириб кўриш катта аҳамиятга эга: бир хосса „кўрсата олмаган“ ўзгаришни иккинчи хосса „кўрсатади“ ва биз система таркибининг қандай ўзгаришини аниқлай оламиз. Физик-химиявий анализ юқорида айтиб ўтилган икки қоидага—узлуксизлик ва мувофиқлик қоидаларига асосланади.

Физик-химиявий анализда системаларнинг „таркиб—хосса“ диаграммаларини тузиш учун системанинг таркиби ўзгараётганда унинг турли-туман хоссаларини ўлчашдан фойдаланилади. Ҳозирги вақтда физик-химиявий анализ мақсадида системаларнинг 50 га яқин хоссаси текширилади.

Системаларнинг барча хоссаларини икки гурппага бўлиш мумкин. Биринчи гурппага зичлик, иссиқлик сифими, сирт таранглиги, суюқланиш температураси, нурни синдириш коэффициенти, буғ босими, осмотик босим, оптик спектрлар ва ҳоказолар киради. Бу хоссаларни текшириш вақтида системанинг термодинамик мувозанат ҳолати ўзгармайди. Иккинчи гурппага иссиқ ўтказувчанлик, электр ўтказувчанлик, қовушоқлик, кристалланиш тезлиги, химиявий реакциянинг тезлиги ва ҳоказолар киради. Бундай хоссаларни ўрганиш вақтида системанинг термодинамик мувозанат ҳолати ўзгаради.

Албатта, бу хоссаларнинг ҳаммаси ҳам бир хилда, „сезиларли“ бўлавермайди. Масалан, системаларнинг зичлигини ўрганиш билан уларнинг ички тузилиши ҳақида аниқ хулоса чиқариш қийин, лекин системаларнинг қотиш температурасини, буғ босимини ва компонентларнинг бир-бирида эрувчанлигини ўлчаш натижасида анча яхши хулосалар чиқариш мумкин бўлди. Ҳозирги вақтда физик-химиявий анализда фақат бу уч хоссагина эмас, балки иссиқ ўтказувчанлик, қовушоқлик, диэлектрик константа, ютилиш спектрлари ва бошқа хоссалар ҳам текширилади.

Физик-химиявий анализ усулини қотишмаларнинг суюқланиш (қотиш) температурасини ўлчашга асосланган термик анализ мисолида кўриб чиқамиз.

## 89- §. Термик анализ

Икки компонентли системалардан бу бобда қотишмаларни ва бундан кейинги бобда эритмаларни кўриб чиқамиз.

Суюқлантирилган моддаларнинг бир жинсли аралашмаси ёки бу аралашманинг қотишидан ҳосил бўлган маҳсулот қо-

*тишма* деб аталади. Суюқ қотишмаларнинг кўпчилиги икки ёки бир неча модданинг ўзаро эритмасидан иборат бўлади. Суюқ қотишма қотганда унинг таркибидаги компонентлар ажралиб қолиши ва, шунинг учун, қаттиқ ҳолатдаги қотишма таркибида айрим компонентларнинг майда ва йирик зарралари бўлиши мумкин.

Қотишмаларнинг тузилишини ўрганишда уч усулдан: 1) термик анализ, 2) микроскопик анализ ва 3) рентген анализ усулларидан фойдаланилади.

Термик анализ физик-химиявий анализнинг энг кўп қўлланиладиган усулларидан биридир. У қаттиқ ва суюқ фазалар орасидаги мувозанат температурасини аниқлашга асосланган. Бу усул текшириладиган фазаларни механик йўллар билан бир-биридан ажратишни ва химиявий анализ қилишни талаб этмайди.

Термик анализ усулининг асосий тури иккита: 1) визуал усул (бевосита кўриш усули) ва 2) „вақт — температура“ диаграммаси тузишга асосланган усул.

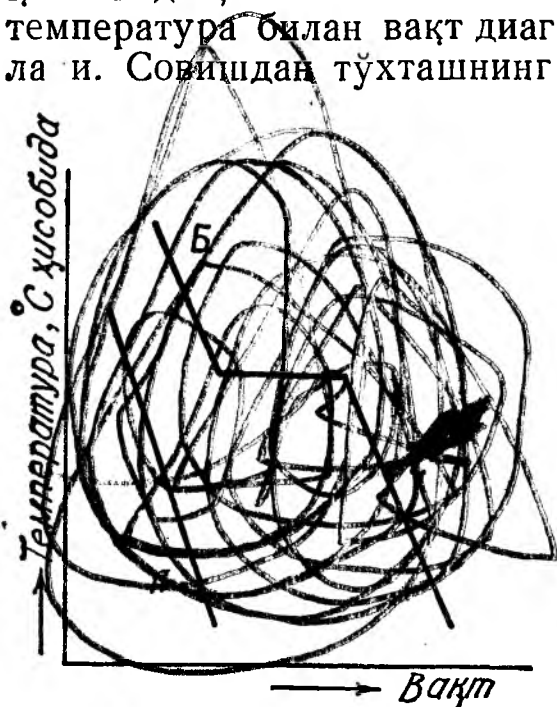
Шаффоф компонентлардан иборат системаларни унча юқори бўлмаган температуралар оралигида текшириш керак бўлса, визуал усулдан фойдаланилади. Бу усулда аниқ таркибли суюқ қотишма аста-секин совитила боради ва кўз илғайдиган кристалларнинг ҳосил бўлиш температураси аниқланади. Сўнгра система иситилади ва ҳосил бўлган кристалларнинг йўқола бошлаш температураси ёзиб олинади. Агар тажриба анча пухта ўтказилган бўлса, бу иккала температура бир-биридан  $0,1^{\circ}$  чамаси (ва ундан ҳам камроқ) фарқ қилади. Ана шундай тажрибаларни турлича нисбатлардаги аралашмалар билан ўтказиб, системанинг кристаллана бошлаш температураси ва таркиби диаграммаси тузилади. Одатда, бу тажрибалар атмосфера босимида олиб борилади.

Хира (шаффофмас) ёки юқори температураларда суюқланадиган моддалардан иборат системаларни бу усулда текшириб бўлмайди. Бундай ҳолларда термик анализнинг иккинчи усулидан фойдаланилади ва турли концентрациялардаги қотишмалар учун „вақт — температура“ диаграммалари тузилади.

Бу усул модданинг совиш тезлигини ўлчаб боришдан иборат. Бу мақсадда, модда аввал қиздирилади, сўнгра совитилади. Совиш жараёнида маълум вақтларда, масалан, ҳар минутда температура (термометр ёки термопара билан) аниқ ўлчаб борилади. Олинган натижалардан фойдаланиб, абсциссалар ўқига вақт, ординаталар ўқига эса температура қўйилади. Шу тариқа, совиш диаграммалари ҳосил қилинади.

Бирор система аввал қиздирилиб, сўнгра совитилганда системада иссиқлик чиқадиган ҳеч қандай процесс содир бўлмаса, системанинг температураси бир текис пасая боради. Бу ҳолда температура билан вақт диаграммаси бир текисда пасаявчи чизиқдан иборат бўлади. Бу ҳол 62- расмдаги диаграм-

мада А чизиқ билан тасвирланган. Агар модданинг совиш вақтида термик ўзгаришлар содир бўлса, иссиқлик чиққанлигидан ўша ўзгаришлар содир бўладиган температуралар яқинида система маълум вақт давомида совишдан тўхтайтили. Агар системада фаза ўзгариш процесси (масалан, суюқликнинг кристалланиш процесси) содир бўлса, бу вақтда иссиқлик чиққанлигидан, системанинг совиш тезлиги пасаяди. Бу ҳолда температура билан вақт диаграммасида синиқ чизиқ ҳосил бўлади. Совишдан тўхташнинг хили турлича бўлиши мумкин,



62- расм. Совиш диаграммаси:

А — иссиқлик чиқмайдиган совиш процесси; Б — иссиқлик чиқадиغان совиш процесси.

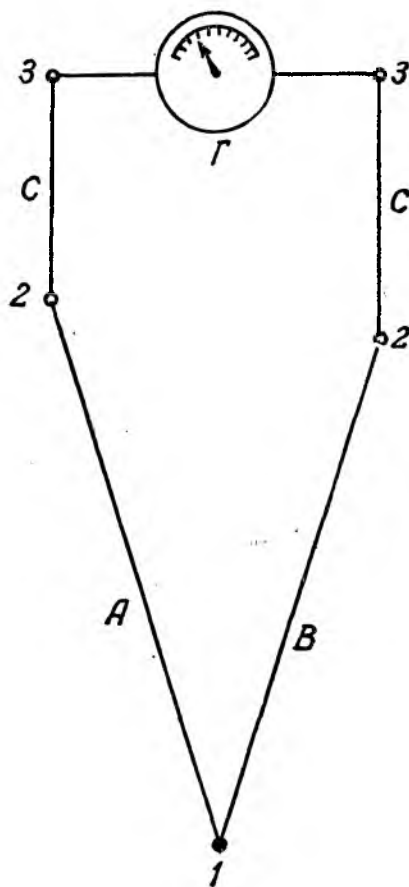
Масалан, суюқлантирилган тоза модданинг кристалланиш вақтида модданинг ҳаммаси кристалланиб бўлгунча, температура ўзгармай қолади (62- расм, Б). Бу расмдаги горизонтал чизиққа тўғри келадиган температура системанинг суюқланиш температурасини кўрсатади. Икки компонентли суюқ системадан кристаллар ажралиб чиққан вақтда бирмунча мураккаб ҳодисалар рўй берганидан температуранинг пасайиш тезлиги ўзгаради. Бу ҳолда „вақт—температура“ диаграммаси анча мураккаб кўринишда бўлади.

Энди, термик анализ техникасига оид энг зарур материалларни кўрсатиб ўтаемиз.

Термик анализ вақтида температура (ҳатто унча юқори бўлмаган температура ҳам термодаралар ёрдамида ўлчанади). Термопара учлари бир-бирига кавшарланган икки хил металл симдан (ёки металл қотишмалари симидан) иборат (63- расм). Бу симларнинг иккинчи учи гальванометрга уланган бўлади. Агар термодаранинг кавшарланган учи қиздирилса, занжирда электр юритувчи куч ҳосил бўлади. Буни гальванометр стрелкасининг ҳаракатидан билиш мумкин. Ҳосил бўлган электр юритувчи кучнинг қиймати термопара қизиган қисми (1) нинг температураси билан совуқ қисми (2) нинг температураси орасидаги айирмага боғлиқдир. Гальванометр шкаласининг бир бўлинмаси неча градусга тўғри келишини билиш учун термодаранинг кўрсатиши аввало даражаларга бўлинади. Бунинг учун термопара суюқланиш температураси маълум модлага туширилиб, гальванометрнинг кўрсатишлари ёзиб борилади. Бу мақсадда симоб ( $t_c = -38,9^\circ$ ), қалай ( $t_c = 231,85^\circ$ ), кумуш ( $t_c = 960,07^\circ$ ) каби металллардан; натрий бихромат ( $t_c = 800,4^\circ$ ), натрий сульфат ( $t_c = 884^\circ$ ) каби тузлардан, бензол ( $t_c = 5,48^\circ$ ), нафталин ( $t_c = 80,1^\circ$ ), гидрохинон ( $t_c = 169^\circ$ ) каби органик

моддалардан ва бошқалардан фойдаланилади. Термопаранинг кўрсатиши даражаларга бўлингандан кейин, асосий ишга ўтилади.

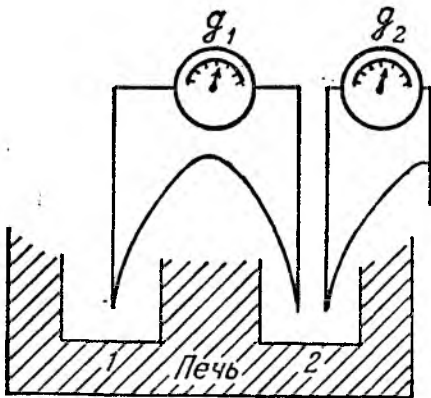
Дастлаб термик анализнинг қуйидаги усулидан фойдаланилар эди (Ле-Шателье, 1886 йил): синаладиган модда тигелга солиниб, печда суюқлантирилади. Суюқлантирилган модда ичига термопара туширилади (бу термопара ҳимоя найчасига киритилган бўлиши керак, акс ҳолда унинг учлари шикастланиши мумкин). Сўнгра тигель совитилади. Термопара уланган гальванометрнинг кўрсатишлари маълум вақтларда (ҳар 1 минутда ёки ҳар 0,5 минутда) ёзиб борилади. Тажриба тамом бўлгандан кейин „вақт — температура“ диаграммаси тuzилди. Бу усул билан ишлаш жуда қийин бўлиб, кўп хатоларга олиб келди. Шунинг учун бошқа бир қанча усуллар топилди. Булар ичида энг кўп тарқалгани дифференциал ёзиш усули бўлиб, бу усул Н. С. Курнаков пирометрида автоматик равишда амалга оширилади. Дифференциал ёзиш усулининг моҳияти қуйидагидан иборат: синаладиган модда жойланган печга бошқа тигелда эталон модда киритилади. Эталон модда ҳам, синаладиган модда ҳам бир хил шароитда қиздирилади (ёки совитилади); эталон модда шундай танлаб олинадики, температура кўтарилганда ёки пасайганда моддада ҳеч қандай фазовий ўзгариш ва иссиқлик эффекти кузатиладиган ҳодиса содир бўлмаслиги керак. Синаладиган модда билан эталон модда температураси орасидаги айирма дифференциал термопара ёрдамида ўлчанади ва мунтазам равишда ёзиб борилади. Дифференциал термопара икки оддий термопарадан иборат бўлиб, уларнинг бир хил металлдан ясалган учлари ўзаро бирлаштирилади ва термопаранинг бир учи эталон модда (1) га, иккинчи учи синаладиган модда (2) га туширилади (64- расм). Агар эталон модданинг температураси синаладиган модданинг температурасига тенг бўлса, у ҳолда, дифференциал термопара занжирига уланган гальванометр нолни кўрсатади, чунки бу вақтда дифференциал термопаранинг учларида ҳосил бўлалган бир-бирига қарама-қарши йўналган электр юритувчи кучлар ўзаро тенг бўлади.



63- расм. Термопаранинг схемаси:

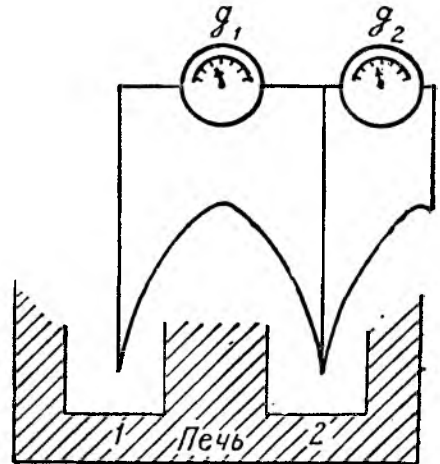
*A, B* — термопаранинг симлари;  
*C* — мис симлар;  
*1* — термопаранинг қиздирилган қисми; *2* — термопаранинг совуқ қисми; *3* — гальванометр қисқичлари; *Г* — гальванометр.

Агар совитиш (ёки иситиш) вақтида синаладиган моддада бирор фаза ўзгариши, умуман, иссиқлик эффекти кузатиладиган ҳодиса содир бўлса, гальванометр ( $g_1$ ) термоток ҳосил бўлганлигини кўрсатади, чунки бундай вақтда эталон модда температураси билан синаладиган модда температураси орасида айирма ҳосил бўлади. Шундай қилиб, синаладиган моддада бирор ўзгариш содир бўлган ёки содир бўлмаганлигини дифференциал термопара ёрдамида билиш мумкин; лекин бу ўз-



64- расм. Дифференциал термопара:

1 — эталон модда; 2 — синаладиган модда;  $\partial_1$  — дифференциал термопарага уланган гальванометр,  $\partial_2$  — оддий термопарага уланган гальванометр.



65- расм. Бирлаштирилган оддий ва дифференциал термопара:

1 — эталон модда, 2 — синаладиган модда.

гариш қайси температурада содир бўлаётганлигини дифференциал термопара кўрсатмайди. Буни синаладиган моддага туширилган оддий термопара (2) га уланган гальванометр ( $g_2$ ) кўрсатади. Одатда, дифференциал термопара оддий термопара билан бирлаштирилган бўлади (65- расм).

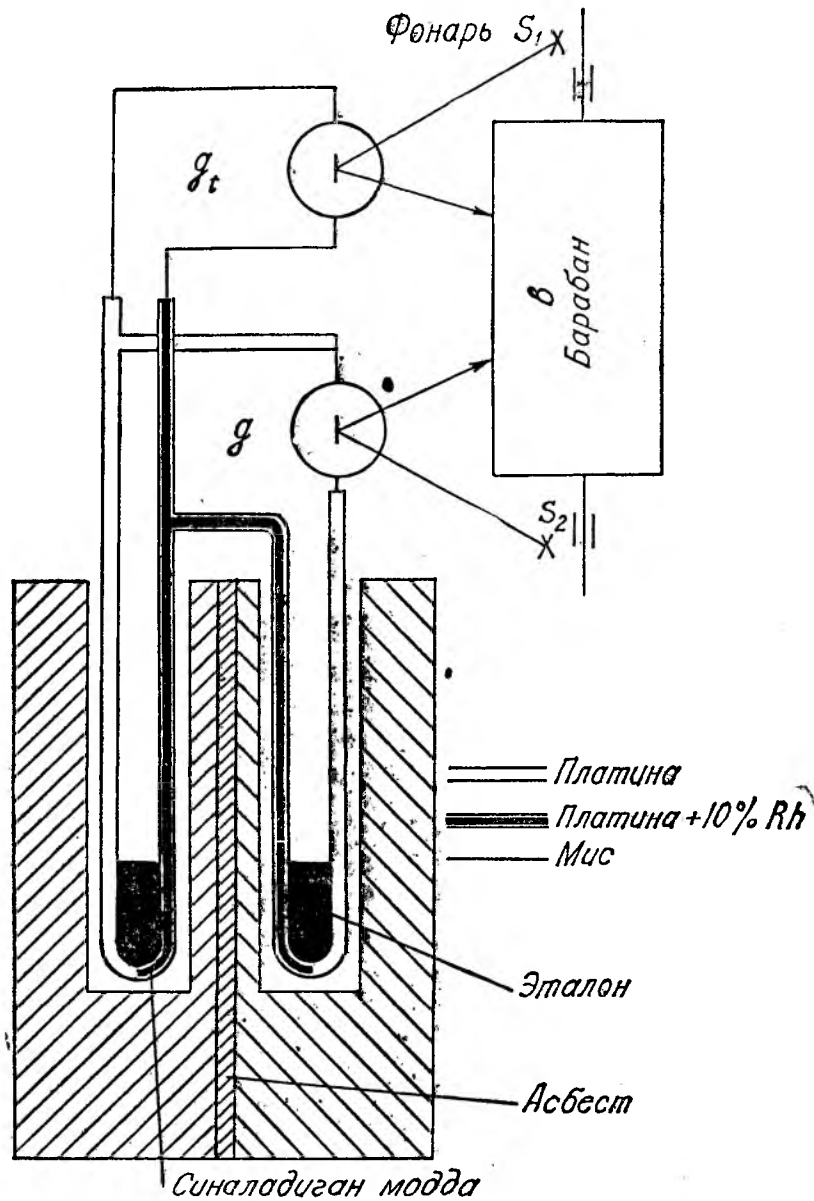
Академик Н. С. Курнаков пирометри (66- расм) оддий ва дифференциал термопараларнинг кўрсатишларини бир вақтда ёзиб боришга имкон беради.

## 90- §. Ричаг қоидаси ва бирлаштирувчи тўғри чизиқлар қоидаси

Системанинг суюқланиш диаграммасидан фойдаланиб, маълум тартибли суюқ қотишманинг кристаллана бошлаш температурасини ва маълум температурадаги суюқ қотишманинг таркибини билишдан ташқари, айти қотишма бирор температурада қота бошлаганда ҳосил бўладиган қаттиқ ва суюқ фазаларнинг нисбий миқдорларини ҳам ҳисоблаб топиш мумкин.

67- (а) расмда координаталари  $e$  билан ифодаланган системани олайлик. Бу система суюқ қотишма ( $a$ ) нинг совиш на-

тижасида кристалланишидан ҳосил бўлган. Унинг таркибида  $B$  компонентнинг моляр қисми  $x_0$  бўлсин. Бу система  $T_1$  температурада икки қисмдан иборат бўлади (бири —  $A$  нинг кристаллари ва иккинчиси — таркибида  $x_1$  моляр қисм  $B$  бўлган суюқ қотишма).



66-расм. Н. С. Курнаков пирометри.

Система умумий массасининг  $m$  қисми суюқ қотишма ва  $1 - m$  қисми  $A$  модданинг кристалларидан иборат, деб фарз қилайлик. Суюқ қотишманинг массаси камайганда, унинг таркибида  $B$  компонентнинг нисбий миқдори ортади.

Шунинг учун:

$$\frac{m}{1} = \frac{x_0}{x}, \quad m = \frac{x_0}{x_1}$$

бинобарин:

$$1 - m = 1 - \frac{x_0}{x_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_1}$$

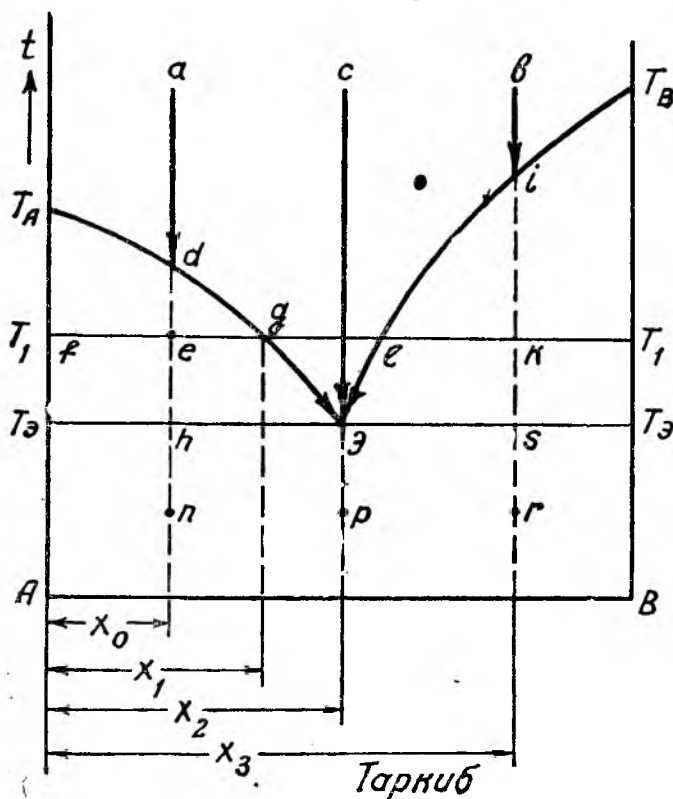
бўлади.

Энди,  $m$  нинг  $1 - m$  га нисбатини топамиз:

$$\frac{m}{1 - m} = \frac{x_0}{x_1} \cdot \frac{x_1 - x_0}{x_1} = \frac{x_0}{x_1 - x_0}$$

$x_0$  га  $fe$  чизиғи ва  $x_1 - x_0$  га  $eg$  чизиғи тўғри келади. Демак, координаталари  $e$  нуқта билан ифодаланадиган системадан ҳосил бўлган қаттиқ фаза билан суюқ фаза миқдорлари орасидаги нисбат  $eg$  ва  $fe$  чизиқларининг узунликлари орасидаги нисбатга тенг:

$$\frac{\text{қаттиқ фаза миқдори}}{\text{суюқ фаза миқдори}} = \frac{eg}{fe}$$



67(a)- расм. Компонентлари ўзаро қаттиқ эритмалар ва химиявий бирикмалар ҳосил қилмасдан фақат биргина эвтектика ҳосил қиладиган икки компонентли системанинг суюқлашиш диаграммаси.

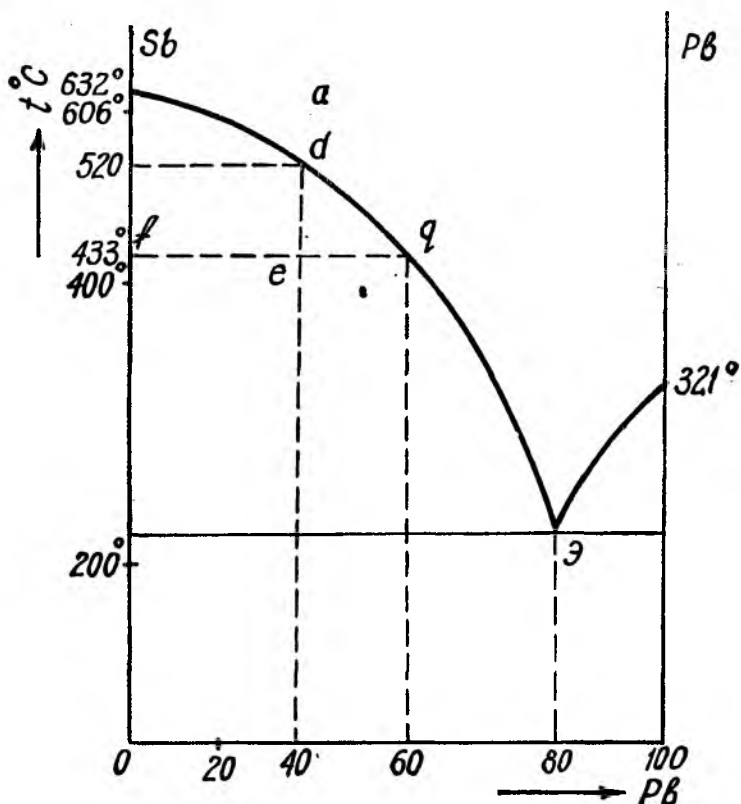
Бу муносабат *ричаг қоида*си деб юритилади, чунки  $fg$  чизиғи шакл жиҳатидан, таянч нуқтаси  $e$  да бўлган ричагга ўхшайди, 67- (a) расмдан кўришиб турибдики,  $fg$  чизиғи суюқ фазанинг фигуратив нуқтаси билан қаттиқ фазанинг фигуратив нуқтаси орасидаги,  $eg$  чизиғи эса системанинг фигуратив нуқтаси билан суюқ фазанинг фигуратив нуқтаси орасидаги масофа дир. Система ажралганда ҳосил бўладиган фазаларнинг миқдори бу чизиқларнинг узунлигига тескари пропорционал эканлиги ричаг қоидадан кўришиб турибди.

Юқоридаги тенгламалардан фойдаланиб,  $d$  таркибли система қотишида ажралиб чиққан  $A$  компонентнинг оғирлиги билан системанинг дастлабки оғирлиги орасидаги нисбатни топиш мумкин. Система компонентларининг моляр қисмлари йиғиндисини, дастлаб,  $1$  га тенг эди. Ундан  $1 - m$  моляр қисми кристалланди. Шунинг учун:

$$\frac{\text{кристалланган қисмнинг оғирлиги}}{\text{системанинг умумий оғирлиги}} = \frac{1 - m}{1} = 1 - \frac{x_0}{x_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_1} = \frac{eg}{fg}$$

бўлади, демак, кристалланган қисмининг оғирлиги билан системанин умуий оғирлиги орасидаги нисбат мувозанат чизиғи ( $dg$ ) тагидаги чизиқ узунлигининг катта чизиқ ( $fg$ ) га бўлган нисбатига тенгдир. Бу ҳам ричаг қоидасининг таърифидир. Бу қоиданин ишлатилиши тўғрисида дарсликнинг шу бобида ва бундан кейинги бобида мисоллар келтирилган.

Энди, бирлаштирувчи тўғри чизиқлар қоидасига ўтамиз. Бу қоида қуйидагича таърифланади: *агар бирор система бошқа иккита системага ажралса\**, бу учала системанинг фигуратив нуқтаси бир тўғри чизиқда ётади. Масалан, 67-(б) расмда тасвирланган системанинг фигуратив нуқтаси  $e$  ва суюқ қотишманинг фигуратив нуқтаси  $g$  бир тўғри чизиқда ётади. Бирлаштирувчи тўғри чизиқлар қоидаси ҳар қандай компонентли системаларнинг диаграммасини анализ қилишда қўлланиладиган энг муҳим қоидадир,



67(б)- расм. Сурьма-қўрғошин системасининг суюқланиш диаграммаси.

**Мисол.** Таркибида 40 % Pb ва 60% Sb бўлган суюқ қотишма 433° С гача совитилганда неча грамм сурьма ажралиб чиқади? Системанин ҳолат диаграммаси 67- (б) расмда тасвирланган.

Е ч и ш: Sb — Pb системасининг ҳолат диаграммасидан кўриниб турибдики, таркибида 40% Pb бўлган қотишма совитилганда, дастлаб 520° да сурьма кристаллари ажралиб чиқа бошлайди. Суюқ қотишмадаги 60 % Sb кристалланганда суюқ қотишмада 40 % Sb қолади. Ажралиб чиққан сурьма миқдорини аниқлаш учун ричаг қоидасидан фойдаланамиз; бу қоидага

$$\text{мувофиқ, } \frac{\text{қаттиқ фаза оғирлиги}}{\text{суюқ фаза оғирлиги}} = \frac{eg}{fe}$$

\* Мисолимизда  $e$  таркибли система  $f$  таркибли тоза компонент билан  $g$  таркибли суюқ қотишмага ажралади деб фараз қилинган.



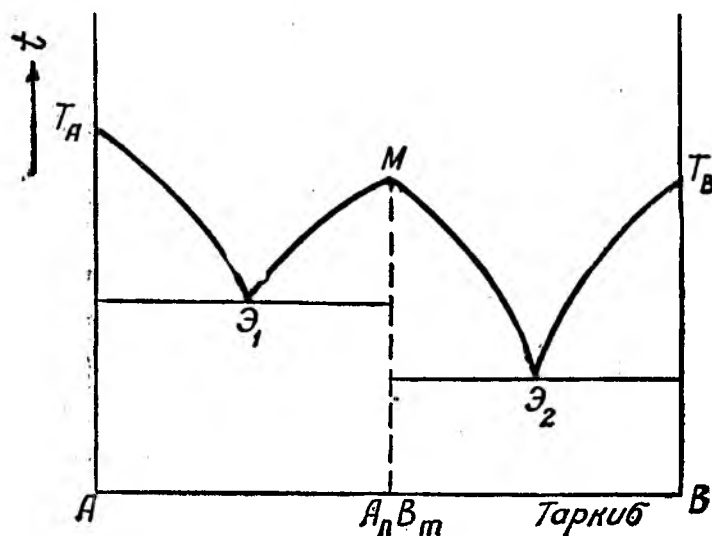
Диаграммадан  $fe = 40$ ,  $eg = 20$  эканлигини топамиз.

$$\frac{eg}{fe} = \frac{20}{40} = \frac{1}{2}$$

бўлади. Демак, дастлабки суюқ қотишманинг учдан икки қисми суюқ фаза ҳолатида қолиб, учдан бир қисми сурьма кристаллари ҳолида ажралиб чиққан. Суюқ қотишманинг жами 300 г эди; бундан 100 г сурьма кристалланди; қолган 200 г суюқ қотишмада сурьманинг нисбий миқдори камайди; энди унда 60 % Sb эмас, балки 40 % Sb қолди. Суюқ қотишмада қолган сурьманинг оғирлиги 80 г га тенг. Ажралиб чиққан ва суюқ қотишмада қолган сурьманинг оғирлиги  $100 + 80 = 180$  г дир. Демак, дастлабки қотишмада 180 г сурьма бор эди (чунки 300 г нинг 60 проценти сурьма эди).

### 91- §. Икки компоненти бир-бири билан барқарор, суюқланганда таркибий қисмларга ажралмайдиган химиявий бирикма ҳосил қилувчи системалар

Агар системанинг  $A$  ва  $B$  компонентлари ўзаро парчаланмасдан (конгруэнт равишда) суюқланадиган барқарор химиявий бирикма ( $A_nB_m$ ) ҳосил қилса, системанинг ҳолат диаграммасида шу бирикма таркибига тўғри келадиган кескин максимум пайдо бўлади (68- расм),  $A_nB_m$  бирикма тоза ҳолда тайёрланиши ҳам мумкин. Тоза ҳолатдаги химиявий бирикма ( $A_nB_m$ ) нинг суюқланиш процесси тоза ҳолдаги  $A$  нинг (ёки тоза ҳолдаги  $B$  нинг) суюқланиш процессидан фарқ қилмайди.



68- расм. Конгруэнт равишда суюқланадиган химиявий бирикма ҳосил қилувчи икки компоненти системанинг суюқланиш диаграммаси

Агар тоза  $A$  ва тоза  $B$  дан тайёрланган барча қотишмаларнинг таркибини текшириб, топилган натижаларни  $A_nB_m$  нинг таркиби билан солиштириб кўрсак, диаграмманинг чап қисмига тўғри келадиган қотишмаларда  $A$  нинг, ўнг қисмига тўғри келадиган қотишмаларда эса  $B$  нинг ортиқча миқдорда бўлишини аниқлаймиз.

Тоза компонент  $A$  ёки тоза компонент  $B$  ва тоза бирикма ( $A_nB_m$ ) бир-бирига химиявий таъсир кўрсатмайди, лекин  $A_nB_m$  га  $A$  (ёки  $B$ ) қўшилганда  $A_nB_m$  нинг суюқланиш температураси пасаяди.

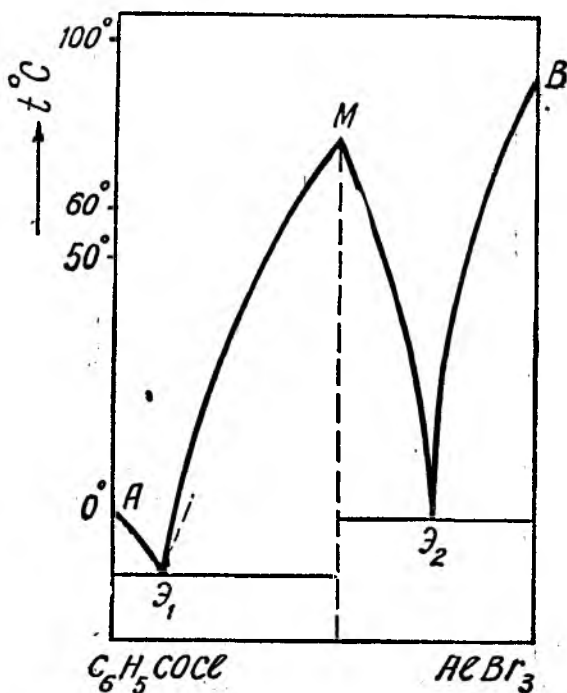
Шунинг учун бундай системаларнинг суюқланиш диаграммаси, ҳар бири ўзаро химиявий бирикма ҳосил қилмайдиган икки мустақил системанинг диаграммасидан иборат деб қаралиши мумкин; булардан бири  $A$  билан  $A_nB_m$  нинг ҳолат диаграммаси бўлса, иккинчиси  $B$  билан  $A_nB_m$  нинг ҳолат диаграммасидир. Химиявий бирикма таркибини кўрсатадиган ордината  $M$  (68- расм) бу иккала диаграмма учун умумийдир. Унинг энг баланд чўққиси ( $M$ ) *дистектика* ёки *дистектик нуқта* деб аталади („дистектика“ сўзи грекча бўлиб, унинг маъноси „қийин суюқланадиган“ демакдир). Агар максимум кескин шаклда бўлса, у ҳолда, дистектик нуқта, акад. Н. С. Курнаков таклифига мувофиқ, *сингуляр* (ёки алоҳида) *дистектик нуқта* деб аталади.

68- расмдаги  $T_A$  нуқта  $A$  компонентнинг,  $T_B$  нуқта  $B$  компонентнинг ва  $M$  нуқта  $A_nB_m$  бирикманинг суюқланиш температураларини кўрсатади. Диаграмманинг ликвидус чизиги тўрт қисмдан:  $T_A \mathcal{E}_1$ ,  $\mathcal{E}_1 M$ ,  $M \mathcal{E}_2$ ,  $\mathcal{E}_2 T_B$  қисмлардан иборат. Координаталари  $T_A \mathcal{E}_1$  чизигида бўлган нуқталар билан ифодаланадиган суюқ қотишма  $A$  компонентнинг кристаллари билан мувозанатда туради, координаталари  $T_B \mathcal{E}_2$  чизигида бўлган нуқталар билан ифодаланадиган суюқ қотишма эса  $B$  компонентнинг кристаллари билан мувозанатда туради. Ниҳоят, координаталари  $M \mathcal{E}_1$  ва  $M \mathcal{E}_2$  чизиқларида бўлган нуқталар билан ифодаланадиган суюқ қотишма  $A_nB_m$  нинг кристаллари билан мувозанатда туради.

Суюқ қотишма 1- эвтектик нуқта ( $\mathcal{E}_1$ ) да қотганда  $A$  нинг ва  $A_nB_m$  нинг, 2- эвтектик нуқта ( $\mathcal{E}_2$ ) да қотганда эса  $B$  нинг ва  $A_nB_m$  нинг майда кристалларидан иборат қаттиқ эвтектика ҳосил бўлади. 1- эвтектиканинг қотиш температураси 2- эвтектиканинг қотиш температурасига тенг бўлмайди.

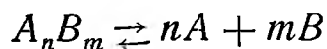
Б. Н. Меншуткин алюминий бромид ( $AlBr_3$ ) билан бензоил хлорид ( $C_6H_5COCl$ ) дан иборат икки компонентли системани текширди, бу система сингуляр нуқта ҳосил қиладиган системаларга мисол бўла олади (69- расм).

Сингуляр максимум берадиган системалардан ташқари, кўпинча, сингуляр нуқта ҳосил қилмайдиган системалар ҳам

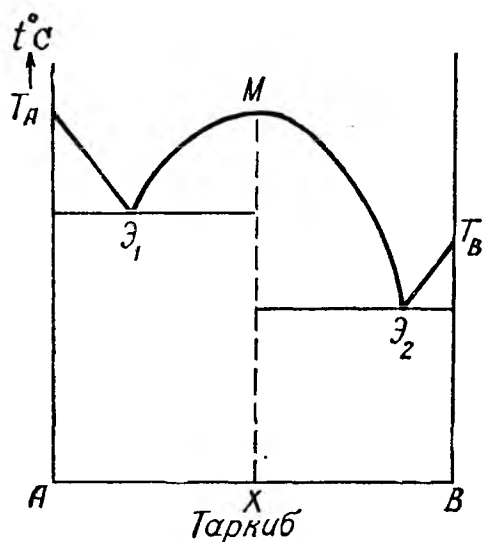


69- расм. Бензоил хлорид—алюминий бромид системасининг суюқланиш диаграммаси.

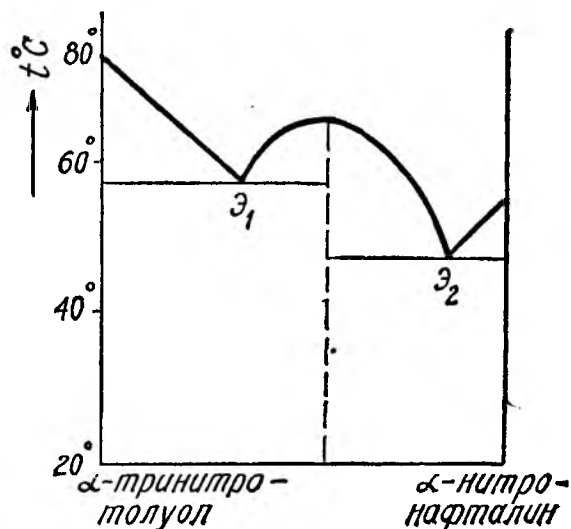
учрайди. Бундай системаларда ҳосил бўлган химиявий бирик-  
ма ( $A_nB_m$ ) суюқланиш температурасида қисман парчаланеди:



Бунинг натижасида диаграмманинг ( $Mx$  чизиғининг) чап томонига тўғри келадиган қотишмада  $B$  компонентнинг, ўнг томонига тўғри келадиган қотишмада эса  $A$  компонентнинг молекулалари пайдо бўлади. Шу сабабли, қотишманинг таркиби кескин равишда эмас, узлуксиз ўзгаради ва сийқа мак-



70-расм. Сингуляр нуқта ҳосил қилмайдиган икки компонентли системанинг суюқланиш диаграммаси.



71-расм.  $\alpha$ -тринитротолуол— $\alpha$ -нитронафталин системасининг суюқланиш диаграммаси.

симум ҳосил бўлади (70- расм). Бундай системага мисол тариқасида А. А. Фролова текширган  $\alpha$ -тринитротолуол— $\alpha$ -нитронафталин системасини кўрсатиш мумкин (71- расм). Калий хлорид—кальций хлорид, камфора—резорцин ва мис—магний каби системаларда ҳам сингуляр максимум ҳосил бўлмайди.

Юқорида кўриб ўтилган—сингуляр нуқта ҳосил қиладиган ва сингуляр нуқта ҳосил қилмайдиган системалар конгруэнт равишда суюқланувчи бирикма ҳосил қиладиган системалар жумласига киради, чунки иккала ҳолда ҳам химиявий бирикма суюқланганда ҳосил бўлган суюқ фазанинг таркиби кристалл фазанинг таркибидан фарқ қилмайди.

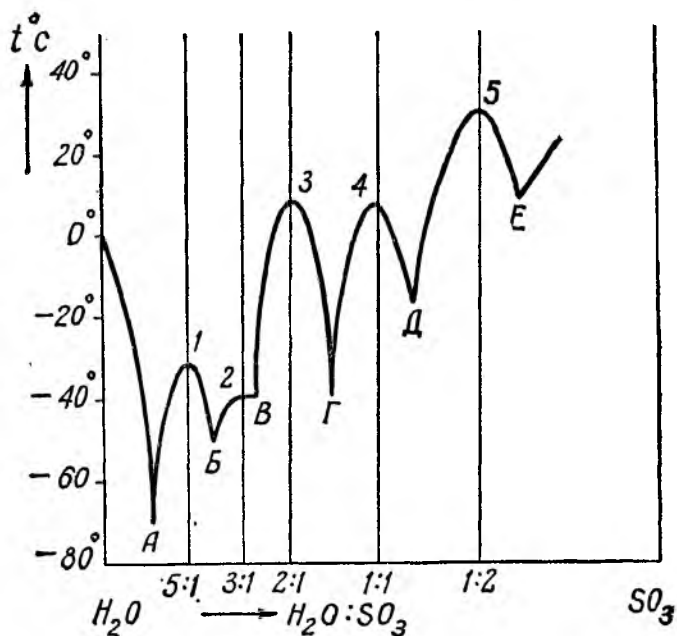
Икки компонент ўзаро бирикиб, биргина химиявий бирикма ҳосил қилса, унинг ҳолат диаграммасида бир максимум ва иккита эвтектика бўлиши юқорида кўриб ўтилди. Агар икки компонент ўзаро бирикиб, иккита химиявий бирикма ҳосил қилса, бу системанинг суюқланиш диаграммасида иккита максимум ва учта эвтектика бўлади. Компонентлари ўзаро бирикиб, бир неча бирикма ҳосил қиладиган системаларга мисол

тариқасида сув — сульфат ангидрид системасини кўрсатиш мумкин. Бу системанинг суюқланиш диаграммасида бешта максимум ва олти эвтектика ҳосил бўлади (72- расм).

Бу максимумлар қуйидаги бешта бирикмага тўғри келади:  
 1)  $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ ; 2)  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ; 3)  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ; 4)  $H_2SO_4$ ; 5)  $H_2S_2O_7$ .

Бу моддалар ичида  $H_2S_2O_7$  — пиросульфат кислота энг юқори температура ( $36^\circ$ ) да суюқланади.

72- расм. Сув—сульфат ангидрид системасининг суюқланиш диаграммаси.



## 92- §. Икки компоненти бир-бири билан аралаштирилганда суюқланиш температурасига етмасданоқ парчаланадиган беқарор химиявий бирикма ҳосил қилувчи системалар

Икки компонентли бир қанча системаларда ҳосил бўлган химиявий бирикма ( $A_nB_m$ ) суюқланиш температурасига етмасданоқ  $A$  ва  $B$  га ёки компонентлардан бирининг кристаллари билан суюқ қотишмага парчаланadi. Химиявий бирикмадан иборат қотишма суюқланганда кристалл фазанинг таркиби суюқ фазанинг таркибидан фарқ қилса, бундай суюқланиш *инконгруэнт равишда суюқланиш* деб аталади.

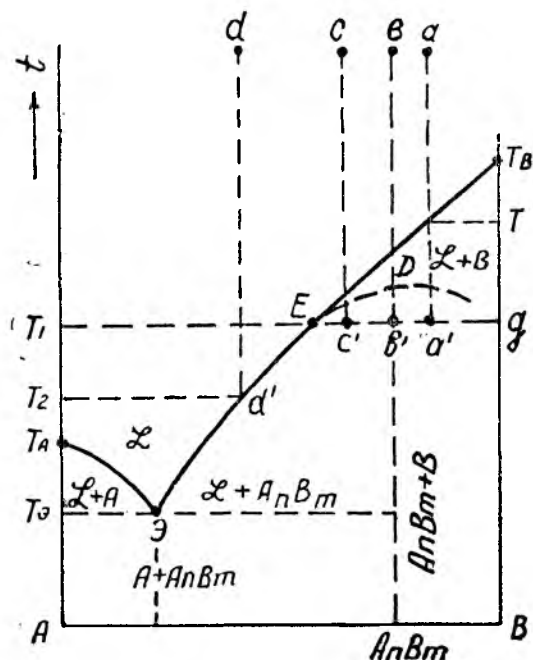
Бундай системанинг суюқланиш диаграммаси умумий тарзда 73- расмда тасвирланган.

Ликвидиус чизиғи —  $T_A \text{ Э } E T_B$  ўз йўлида давом этганда эди, ўзининг максимум  $D$  дан ўтиши ва бу нуқта химиявий бирикманинг суюқланиш нуқтасини кўрсатиши керак эди. Лекин чизиқ  $D$  га етмасдан,  $E$  нуқтада химиявий бирикма парчаланadi ва диаграммада янги тармоқ  $E T_B$  пайдо бўлади ( $E$  — химиявий бирикманинг парчаланиш нуқтаси).  $T_1$  дан юқори температураларда ( $E$  дан юқорида) система  $A$  ва  $B$  компо-

нентларнинг молекулаларидан, паст температураларда эса  $A_nB_m + A$  дан ёки  $A_nB_m + B$  дан иборат бўлади.

Энди ҳар хил таркибли суюқ қотишмаларнинг совиш процессини кўриб чиқайлик.

Агар координатлари  $a$  нуқта билан ифодаланадиган суюқ қотишмани совита борсак, температура  $T$  га етганда  $B$  нинг



дастлабки кристаллари ҳосил бўла бошлайди; совитиш температураси  $T_1$  га етганда эса системада химиявий реакция юз бериб, химиявий бирикма —  $A_nB_m$  ҳосил бўлади ва система уч фазадан иборат бўлиб қолади.

Бу фазалардан бири  $B$  нинг кристаллари, иккинчиси  $A_nB_m$  нинг кристаллари ва учинчиси  $E$  таркибли суюқ қотишмадир. Химиявий реакция тугагандан кейин системада иккита фаза:  $B$  нинг кристаллари ва  $A_nB_m$  нинг кристаллари қолади.  $T_1$  дан паст температураларда ( $a$  таркибида) суюқ фаза мавжуд бўла олмаганлигидан, химиявий реакция давомида  $a'$  дан пастда система батамом қотиб қолади. Демак, бу қотишма  $T_1$  дан паст температураларда қаттиқ  $B$  билан қаттиқ  $A_nB_m$  аралашмасидан иборат бўлади. Ричаг қоидасига мувофиқ,  $B$  кристалларининг миқдори билан  $A_nB_m$  кристалларининг миқдори орасидаги нисбат  $b'a'$  чизиғи узунлиги билан  $a'g$  чизиғи узунлиги орасидаги нисбатга тенгдир:

$$\frac{B \text{ кристалларининг миқдори}}{A_nB_m \text{ кристалларининг миқдори}} = \frac{b'a'}{a'g}$$

$a'$  нуқтада системанинг эркинлик даражаси турлича бўлиши мумкин:

1) Химиявий бирикма ҳосил бўлиш процессида (3 та фаза):

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

2) Химиявий бирикма ҳосил бўлиши тугагандан (суюқлик қолмагандан) кейин (2 та фаза):

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

Энди, таркиби  $d$  нуқта билан ифодаланадиган бошқа бир суюқ қотишмани совитайлик. Температура  $T_2$  га етганда  $A_nB_m$  нинг кристаллари ажралиб чиқа бошлайди. Температура пасайган сари, яъни эвтектика температураси  $T_3$  га етгунча, фақат  $A_nB_m$  нинг кристаллари ажралиб чиқади. Температура  $T_3$  га етганда суюқ қотишма  $A$  га ҳам тўйиниб қолади ва  $A$  ҳамда  $A_nB_m$  нинг кристаллари бирга эвтектика сифатида ажралиб чиқади;  $T_3$  да суюқ қотишма батамом қотиб қолади. Бу ерда 3 та фаза бўлгани учун, системанинг эркинлик даражаси нолга тенг, система инвариантлидир. Шунинг учун қотиш ўзгармас температура ( $T_3$ ) да боради.

Энди, таркиби  $C$  нуқта билан ифодаланадиган суюқ қотишмани совитайлик. Бу суюқ қотишма совитилганда дастлаб  $B$  нинг кристаллари ҳосил бўла бошлайди. Температура  $T_1$  га етганда химиявий реакция бошланади; бу реакцияга фақат суюқ қотишмадаги  $B$  гина киришиб қолмай, балки  $B$  нинг бундан аввал ҳосил бўлган кристаллари ҳам киришади. Реакция давомида  $B$  нинг миқдори камая боради; совитишни давом эттираверсак, то эвтектика температураси ( $T_3$ ) га қадар  $A_nB_m$  нинг кристаллари ажралиб чиқаверади.  $A$  нинг миқдори эса ортиб боради.  $T_3$  га етганда  $A$  нинг ва  $A_nB_m$  нинг кристаллари бирга эвтектика сифатида ажралиб чиқади.

Ниҳоят, таркиби  $v$  нуқта билан ифодаланадиган суюқ қотишмани совитсак, аввал  $B$  кристаллана бошлайди, сўнгра суюқ қотишма билан  $B$  кристаллари реакцияга киришиб,  $A_nB_m$  ҳосил бўлади. Температура  $T_1$  гача пасайгач, тоза ҳолдаги  $A_nB_m$  кристалланади.

### 93- §. Икки компоненти бир-бири билан қаттиқ эритмалар ҳосил қиладиган системалар

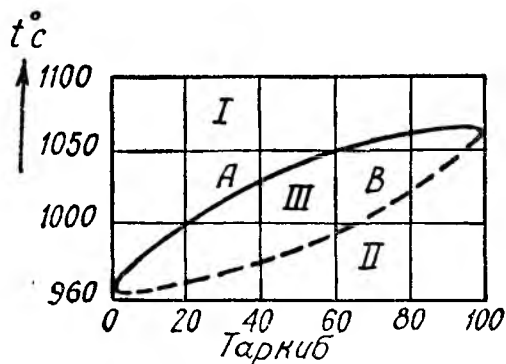
Икки компонент бир-бири билан қаттиқ эритма ҳосил қилиши учун, бир компонентнинг заррачалари (молекула, атом ёки ионлари) кристалл панжарада иккинчи компонент заррачалари билан ўрин алмаштира олиши ёки иккинчи компонент кристалл панжарасидаги бўш жойларга кириб олиши лозим; бошқача қилиб айтганда, улар аралаш кристалллар ҳосил қила олиши керак.

Бундай системаларда бир компонент заррачалари иккинчи компонент заррачалари билан ўрин алмаштира олганлигидан, қаттиқ фаза гомоген (бир жинсли) системадан иборат бўлади.

Барча қаттиқ эритмалар икки группага: сингиш билан бўладиган қаттиқ эритмалар ва ўрин олиш билан бўладиган қаттиқ эритмаларга бўлинади.

Сингиш билан қаттиқ эритмалар ҳосил бўлишида, эрувчи металлнинг атомлари эритувчи металлнинг кристалл панжарасида заррачалараро фазога жойлашади. Демак, жойлашиш билан қаттиқ эритма вужудга келиши учун, эрувчи металлнинг

атомлари эритувчи металлнинг атомларига қараганда кичик бўлиши лозим; эрувчи металл атомининг катталиги эритувчи металл атоми катталигининг 63 процентидан ортиқ бўлмаслиги зарур. Сингиш билан қаттиқ эритмалар ҳосил бўлишида эритувчи металл кристалл панжарасининг шакли ўзгаради. Д. И. Менделеев даврий системасини ёнаки группаларидаги металлар, кўпинча, сингиш билан қаттиқ эритмалар ҳосил қилади.



74- расм. Олтин—кумуш системасининг диаграммаси.

Ўрин алмаштириш билан қаттиқ эритмалар ҳосил бўлишида эрувчи металл атомлари ва эритувчи металл атомлари кристалл панжараларида ўрин алмаштирадилар. Бу процесс натижасида металларнинг кристалл панжарасида катта ўзгариш содир бўлмаслиги учун, иккала металл атомларининг катталиклари бири-бирига яқин бўлиши, иккала металлнинг химиявий хоссалари

бири-бирига ўхшаш бўлиши ва иккала металл Д. И. Менделеевнинг даврий системасида бир группачада туриши лозим.

Қаттиқ эритмалар ҳосил қиладиган икки компонентли системаларнинг суюқланиш диаграммаси юқорида кўриб ўтилган диаграммалардан шу билан фарқ қиладики, қаттиқ эритма ҳосил бўладиган концентрациялар оралигида, суюқ фазанинг қотиши ва қаттиқ фазанинг суюқланиши бошқа-бошқа температураларда боради. Шу туфайли диаграммада икки чизиқ ҳосил бўлади; булардан бири суюқлана бошлаш эгри чизиғи ва иккинчиси қота бошлаш эгри чизиғидир. Суюқлана бошлаш эгри чизиғи диаграммада пастроқда, қота бошлаш эгри чизиғи эса суюқлана бошлаш эгри чизиғидан юқорироқда бўлади. Пастки чизиқ солидус чизиғи деб, юқоридаги чизиқ эса, ликвидус чизиғи деб аталади.

Қаттиқ эритмалар ҳосил қиладиган икки компонентли система сифатида, кумуш — олтин системасини кўриб чиқамиз (74- расм). Бу диаграмманинг I соҳаси суюқ қотишмага, II соҳаси қаттиқ эритмага ва III соҳаси қаттиқ эритма ва суюқ қотишманинг бир вақтда мавжуд бўлишига мувофиқ келади. III соҳага тўғри келадиган концентрация ва температураларда суюқ қотишманинг таркиби қотиш чизиғидаги нуқталарга тўғри келади; аралаш кристаллларнинг таркиби эса суюқлана бошлаш эгри чизиғидаги нуқталарга тўғри келади. Масалан, таркибида 40 % олтин бўлган суюқ қотишма совитилса, A нуқтага тўғри келадиган температурада аралаш кристалллар ҳосил бўла бошлайди ва дастлаб ҳосил бўлган аралаш кристалллар таркибида 60 % олтин бўлади (бу ҳол диаграммада B нуқта билан кўрсатилган). Агар таркибида 60 % олтин бўлган қаттиқ эритма

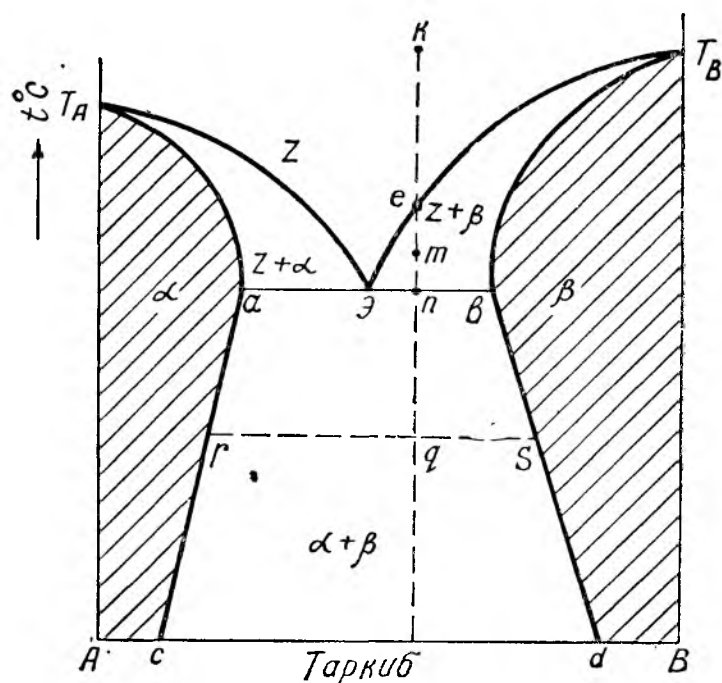
суюқлантирилса, ҳосил бўлган суюқ қотишма таркибида аввал 40 % олтин бўлади. Шундай қилиб, суюқланиш ва қотиш процесларида суюқ фазанинг ҳам, қаттиқ фазанинг ҳам таркиби доимо ўзгариб туради. Қаттиқ эритмалар фақат металллар орасидагина эмас, балки хоссалари бир-бирига яқин бўлган икки туз (масалан, NaCl ва KCl) орасида ҳам ҳосил бўлиши мумкин.

#### 94- §. Икки компоненти бир-бирида суюқ ҳолатда чексиз эрийдиган, қаттиқ ҳолатда эса маълум чегарагача эрийдиган системалар

Бундай системаларнинг суюқланиш диаграммаси 75- расмда тасвирланган.

$A$  ва  $B$  компонентлар системада тоза ҳолда ажралиб чиқмайди, балки қаттиқ эритмалар ҳолида ажралиб чиқади. Бунинг олдин кўриб ўтилган ҳолдан фарқи шундаки, бундай системаларда фақат маълум таркибли қаттиқ эритмалар ҳосил бўлади.  $a$  ва  $b$  нуқталар орасига тўғри келадиган таркибли қаттиқ қотишмада  $A$  нинг  $B$  даги қаттиқ эритмаси билан  $B$  нинг  $A$  даги қаттиқ эритмаси аралаш ҳолда бўлади.

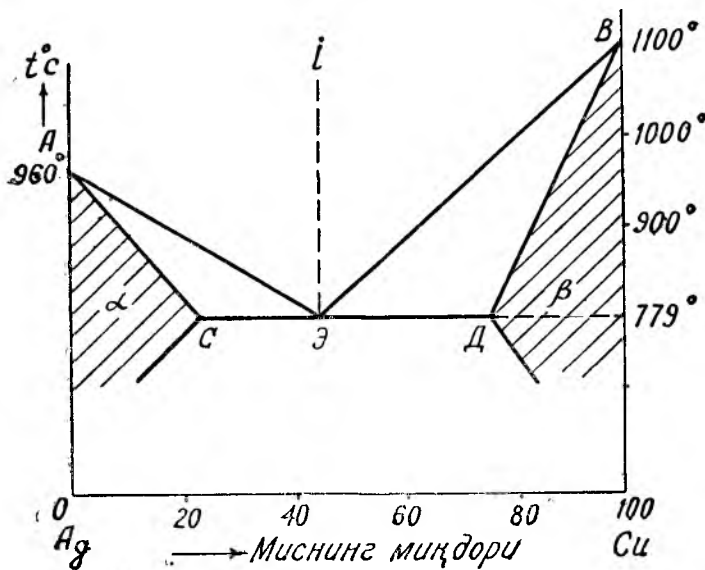
75- расм. Қаттиқ ҳолатда бир-бирида маълум чегарагача эрийдиган компонентлардан иборат системанинг суюқланиш диаграммаси. Бу диаграммада:  $Z$  — суюқ қотишма;  $\alpha$  —  $B$  нинг  $A$  даги қаттиқ эритмаси;  $\beta$  —  $A$  нинг  $B$  даги қаттиқ эритмаси;  $\alpha + \beta$  — иккала қаттиқ эритма аралашмаси.



Агар  $k$  таркибли суюқ қотишмани совида борсак,  $e$  нуқтага келгунча система биргина фазадан, яъни суюқ қотишма  $Z$  дан иборат бўлади.  $e$  нуқтадан ўтгач, масалан,  $m$  нуқтада ва хатто,  $n$  нуқтада ҳам система (қота бошлашидан аввал) икки фазали бўлади; булардан бири  $\epsilon$  таркибли суюқ эвтектик қотишма бўлса, иккинчиси  $v$  таркибли қаттиқ эритмадир. Совишиш яна давом эттирилса, эвтектик қотишма қотиб,  $a$  таркибли ва  $b$  таркибли қаттиқ эритмалар аралашмаси ҳосил бўлади. Бу процесс вақтида фазалар сони учга тенг бўлади (биринчи



фаза —  $\mathcal{E}$  таркибли суюқ қотишма, иккинчиси —  $a$  таркибли қаттиқ эритма ( $\alpha$  кристаллари) ва учинчи фаза  $b$  таркибли қаттиқ эритма ( $\beta$  кристаллари). Кристалланиш батамом тугагандан кейин система икки фазали бўлиб қолади (биринчи фаза —  $\alpha$  кристаллари, иккинчиси —  $\beta$  кристаллари). Масалан,  $q$  нуқтадаги система  $r$  таркибли қаттиқ эритма билан  $s$  таркибли



76-расм. Кумуш-мис системасининг суюқланиш диаграммаси. Бу диаграммада:  $\alpha$ —миснинг кумушдаги қаттиқ эритмаси;  $\beta$ —кумушнинг мисдаги қаттиқ эритмаси.

қаттиқ эритма аралашмасидан иборат. Фазаларнинг миқдорлари орасидаги нисбат  $qs$  ва  $qr$  масофалар орасидаги нисбатга тенгдир (ричаг қонидаси).

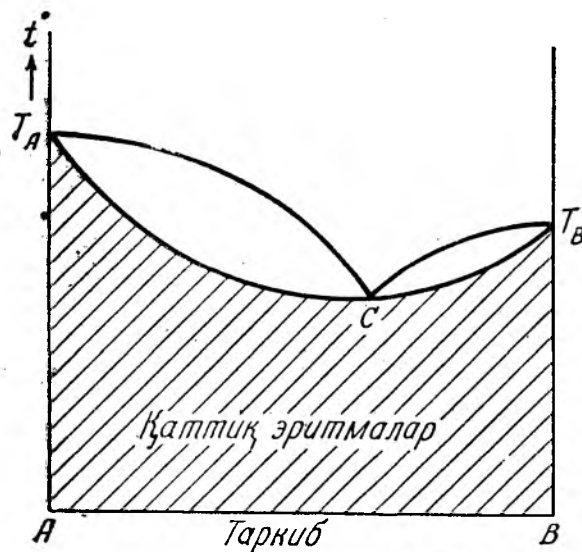
Бундай системаларга кумуш — мис (76- расм), кобальт — мис, калий хлорид — калий йодид, азобензол — бензол, калий — кўрғошин, кумуш хлорид — мис хлорид ва бошқа бир қанча системалар мисол бўла олади.

76- расмни кўриб чиқайлик.

$A\mathcal{E}$  ва  $B\mathcal{E}$  — ликвидус чизиқлари бўлиб, улар бир-бири билан эвтектик нуқта  $\mathcal{E}$  да кесишади.

$AC$  ва  $BD$  — солидус чизиқлари. Улар бир-бири билан кесишмайди. Ликвидус чизиқларидан юқоридаги соҳада мис ва кумуш қотишмаси суюқ ҳолатда бўлади.

$\alpha$  ва  $\beta$  билан белгиланган соҳалар қаттиқ эритмалар соҳасидир. Диаграмманинг  $AC\mathcal{E}$  ва  $BD\mathcal{E}$  соҳаларида суюқ фаза билан қаттиқ фазалар мувозанат ҳолатида бўлади.



77-расм. Суюқланиш температуралари бирор минимумга эга бўлган қаттиқ эритмалар ҳосил қиладиган икки компонентли системанинг суюқланиш диаграммаси.

Ниҳоят, *СЭД* чизиғининг пастидаги соҳада кумушнинг мисдаги қаттиқ эритмаси билан миснинг кумушдаги қаттиқ эритмасидан иборат аралашмалар бўлади.

Агар таркиби эвтектик қотишмага тўғри келадиган суюқ қотишма (*i*) совитилса, температура  $779^\circ$  га тушганда система қота бошлайди; натижада миснинг кумушдаги *С* таркибли қаттиқ эритмаси ва кумушнинг мисдаги *Д* таркибли қаттиқ эритмаси ҳосил бўлади.

Бундай диаграммалар компонентларнинг бир-бирида эрувчанлиги ўзгариши билан қуйидагича ўзгаради.

1. Агар қаттиқ компонентларнинг бир-бирида эрувчанлиги ортиб борса, 75- расмдаги эвтектик чизиқ (*ab*) қисқаради; эрувчанлик ортаверса, бориб-бориб *a* нуқта билан *b* нуқта бирлашади. У вақтда 75- расмдаги диаграмма 77- расмдаги диаграммага айланади. Натижада, суюқланиш температураси бирор минимумга эга бўлган бир неча қаттиқ эритма ҳосил бўлади. 77- расмда тасвирланган системанинг компонентлари суюқ ҳолатда ҳам, қаттиқ ҳолатда ҳам бир-бирида чексиз эрийди. Диаграмманинг *С* нуқтаси билан ифодаланадиган қаттиқ эритма, худди тоза модда каби, ўзгармас температурада суюқланади, унинг химиявий таркиби ҳам доимо бир хил бўлади, лекин химиявий бирикма эмас.

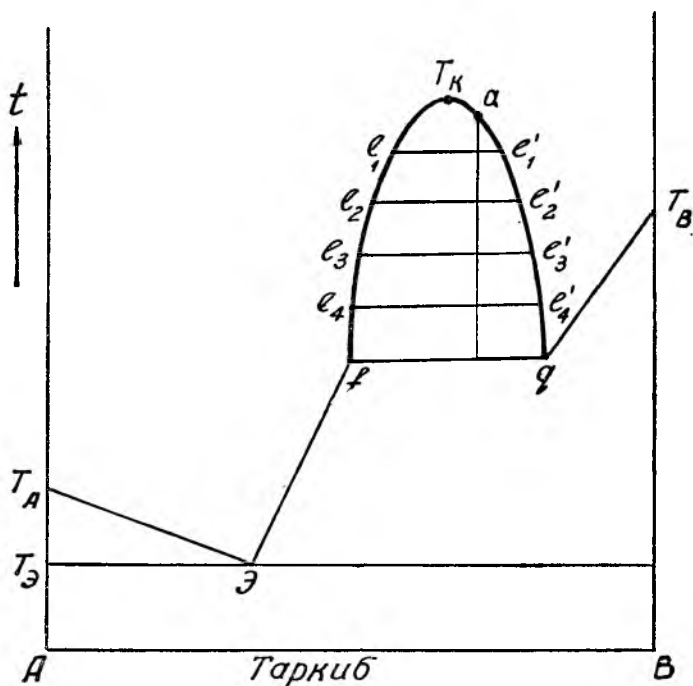
2. Агар қаттиқ компонентларнинг бир-бирида эрувчанлиги камайиб борса, 75- расмдаги эвтектик чизиқ (*ab*) узаяди; эрувчанлик камаяверса, бориб-бориб,  $T_{ac}$  чизиғи  $T_A$  *A* чизиғи билан ва  $T_B$  *bd* чизиғи  $T_B$  *B* чизиғи билан бирлашиб кетади. У вақтда битта эвтектикали оддий диаграмма ҳосил бўлади (67-б расм).

## 95- §. Суюқ фазанинг қаватланиши

Баъзи системаларда суюқ фаза икки қаватга ажралади. Бундай системаларнинг диаграммаси 78- расмда тасвирланган. *A* билан *B* ўзаро химиявий бирикма ҳосил қилмайди; улар битта эвтектик қотишма (*Э*) ҳосил қилади. *B* компонент кристалланидиган соҳада горизонтал чизиқ (*fq*) борлигини кўра-миз. Бу чизиқ, суюқ фазанинг қаватланиш соҳасига тўғри келади.

Бизга *a* таркибли суюқ қотишма берилган деб фараз қилайлик. Уни совита борайлик. Бу вақтда фигуратив нуқта аста-секин *fq* соҳага етади. Лекин фигуратив нуқта  $fTkg$  чизиғига етганда яна битта янги суюқ фаза ҳосил бўла бошлайди ва система икки қаватга ажралади. Бу вақтда системанинг шартли эркинлик даражаси  $\bar{F} = 2 - 2 + 1 = 1$  бўлади. Демак, бу фазалар ҳар бир температурада аниқ таркибли бўлади. Шунинг учун биринчи суюқ фаза иккинчи суюқ фазанинг, иккинчи суюқ фаза эса биринчи суюқ фазанинг тўйинган эритмасидир.

Системани совитиш натижасида, фигуратив нуқта қаватланиш соҳасидан пастга томон сурилганда системада янги суюқ қаватнинг миқдори ортиб боради; фигуратив нуқта  $fq$  га етганда, суюқ қотишма  $B$  компонентга тўйинади ва  $q$  таркибли суюқ қотишмадан  $B$  нинг кристаллари ажраб чиқа бошлайди. Система бу вақтда уч фазали бўлгани учун, унинг шартли эркинлик даражаси 0 га тенгдир, яъни у инвариантдир. Шунинг учун бу процесс вақтида системанинг таркиби ўзгармайди, фақат  $q$  таркибли суюқ фазанинг миқдоригина ка-



78- расм. Суюқ фазаси қаватланадиган икки компонентли системанинг суюқланиш диаграммаси. Бу диаграммада:  $T_k$  — икки суюқ қаватнинг бир-бирида эриш критик нуқтаси;  $T_A, T_B$  — тоза компонентларнинг суюқланиш температуралари. Суюқ фаза  $l_1$  суюқ фаза  $l'_1$  билан, суюқ фаза  $l_4$  эса суюқ фаза  $l'_4$  билан мувозанатда туради ва ҳоказо.

маяди. Температура янада пасайтирилса,  $q$  таркибли суюқ қотишмадан аста-секин  $B$  кристаллари ажралиб,  $f$  таркибли суюқ қотишмага айланади ва бориб-бориб, йўқ бўлиб кетади. Шу пайтдан бошлаб,  $B$  нинг кристаллари  $f\mathcal{E}$  чизиги бўйлаб ажралиб чиқади. Температура  $T_\varepsilon$  га етганда эвтектик қотишма қотади.

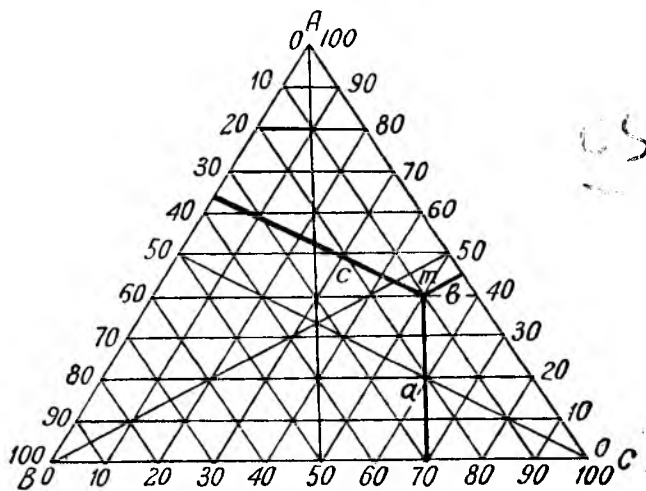
### 96- §. Уч компонентли системалар

Уч компонентли системанинг таркибини ифодалаш учун тенг томонли учбурчакдан фойдаланилади. Учбурчакнинг учларига тоза компонентларнинг таркиби, томонларига икки компонентли системаларнинг таркиби қўйилади; учбурчакнинг ичидаги ҳар бир нуқта уч компонентли системанинг таркибини кўрсатади.

Тенг томонли учбурчак воситасида уч компонентли системанинг таркибини ифодалаш учун икки усулдан: Гиббс усули ва Розебум усулидан фойдаланиш мумкин.

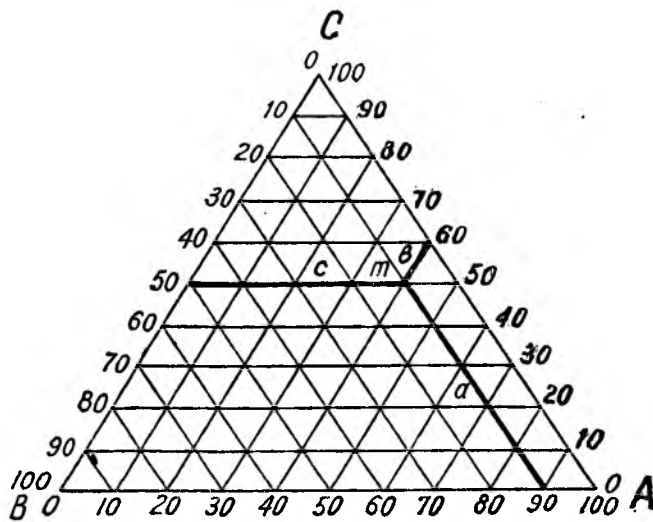
Гиббс усулига кўра, уч компонентли системанинг учбурчак ичидаги бирор нуқтага тўғри келадиган таркибини аниқлаш учун, ўша нуқтадан учбурчакнинг учала томонига перпенди-

куляр туширилади. Гиббс усули геометриянинг қуйидаги қондасига асосланган: *тенг томонли учбурчак ичидаги ҳар қандай нуқтадан учбурчак томонларига тушурилган перпендикуляр узунликларининг йиғиндиси ўзгармас катталиқ бўлиб, учбурчакнинг баландлигига тенгдир*. Агар тенг томонли учбурчакнинг учала баландлигини 100 бўлакка бўлиб, бу нуқталардан учбурчак томонларига параллел чизиқлар ўтказсак, учбурчакнинг юзаси ўлчов катакларига бўлиниб қолади. Бу катаклар сони ҳисобланиб, перпендикулярларнинг узунликлари топилади (79- расм). Учбурчак ичидаги *m* нуқта учбурчакнинг *A* учидан узоқда бўлгани учун бу нуқтадаги аралашмада *A* компонентнинг миқдори кам бўлади, яъни *A* нинг миқдори унинг қаршисидаги томондан бошлаб ҳисобланади. Масалан, *m* нуқтадаги аралашманинг таркибида 40 % *A*, 10% *B*, 50 % *C* бор.



79- расм. Уч компонентли система таркибини Гиббс усулида тасвирлаш.

Розебум усули тенг томонли учбурчакнинг қуйидаги хоссасига асосланган: *тенг томонли учбурчак ичидаги ҳар қандай нуқтадан учбурчак томонларига чизилган параллел чизиқлар узунликларининг йиғиндиси учбурчак томонининг узунлигига тенг* (80- расм). Розебум усулида учбурчак томонининг узунлиги 100 деб қабул қилинади.



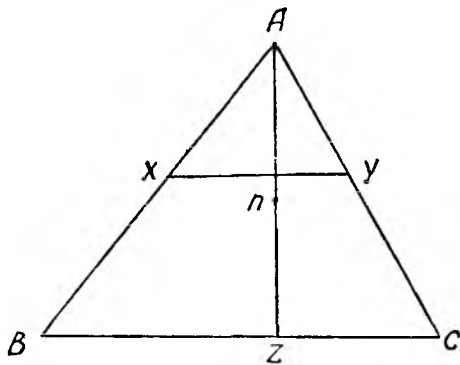
80-расм. Уч компонентли система таркибини Розебум усулида ифодалаш.

Бундай учбурчак томонининг узунлиги унинг баландлигига пропорционал бўлганлиги учун, 80- расмда *m* нуқтадаги аралашманинг таркиби Розебум усулида ҳам, Гиббс усулида ҳам 40 % *A*, 10 % *B* ва 50 % *C* дан иборат. Демак, иккала усул ҳам бир хил натижага олиб келади.

Энди, уч бурчакли диаграмманинг хусусияти билан танишиб чиқамиз.

1. Учбурчакнинг ҳар қайси томонига чизилган параллелнинг ҳар бир нуқтасига тўғри келадиган аралашма таркибида компонентлардан бирининг миқдори доимо бир хил бўлади. Масалан, 81- расмда ху чизиғига тўғри келадиган барча аралашмалар таркибида  $A$  нинг миқдори бир хил, лекин  $B$  ва  $C$  нинг миқдорлари турличадир.

2. Учбурчакнинг бирор учидан унинг қаршисидаги томонига туширилган чизиққа тўғри келадиган ҳамма аралашмалар таркибида бошқа икки компонент миқдорлари орасидаги нисбат ўзгармайди, лекин биринчи компонентнинг миқдори турли аралашмаларда турлича бўлади. Мисол тариқасида  $AZ$  чизиғини олайлик (81- расм). Бу чизиқнинг  $Z$  нуқта-



81- расм. Уч компонентли системанинг таркибини ифодаловчи диаграмма.

сида  $A$  дан  $0\%$ ,  $C$  дан  $60\%$  ва  $B$  дан  $40\%$  бор. Юқорига  $ZA$  бўйлаб кўтарилган сари  $A$  нинг миқдори ортади. Масалан,  $n$  нуқтада  $A$  нинг миқдори  $50\%$  га етади, лекин  $B$  нинг миқдори билан  $C$  нинг миқдори орасидаги нисбат ўзгармай қолади:  $n$  нуқтада  $C$  дан  $30\%$ ,  $B$  дан эса  $20\%$  бўлади, яъни аввалги нисбат сақланади; дарҳақиқат:

$$\frac{60}{40} \text{ ва } \frac{30}{20} \text{ ўзаро тенг}$$

Уч компонентли системаларнинг таркибини фақат уч бурчакли диаграммалар билангина эмас, балки тўғри чизиқли диаграммалар билан ҳам тасвирлаш мумкин. Бу усул бундан кейинги бобда мукамал баён этилган.

3. Агар бирор система бошқа икки системадан ҳосил бўлса (ёки бошқа икки системага ажралса), бу учала системанинг фигуратив нуқталари бир тўғри чизиқда ётади. Бу қоида *бирлаштирувчи тўғри чизиқлар қоидаси* деб аталади.

Агар бир система иккита системага ажралса, ҳосил бўлган системаларнинг нисбий миқдорларичи ричаг қоидаси асосида ҳисоблаб топиш мумкин.

Уч компонентли системаларнинг таркибини ифодалаш билан юқорида танишиб ўтилди. Ҳар қандай система ҳолатини тўла ифодалаш учун унинг таркибидан ташқари, босим ва температурасини ҳам назарда тутиш керак. Уч компонентли системаларнинг суюқланиш диаграммасини тузишда босимни ўзгармас деб қабул қилсак, системанинг шартли эркинлик даражаси, аввалгидек, қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$\bar{F} = k - \Phi + 1$$

Шундай қилиб, уч компонентли системанинг суюқланиш диаграммаси уч ёқли призма шаклидаги фазавий диаграмма-

дир. Бу призманинг ҳар қайси ёғи икки компонентли системани, ҳажми эса уч компонентли системани ифодалайди. Уч компонентли системаларда моддаларнинг ўзаро таъсири анча мураккаб бўлиши мумкин. Булардан қуйидаги ҳоллар аҳамиятга моликдир.

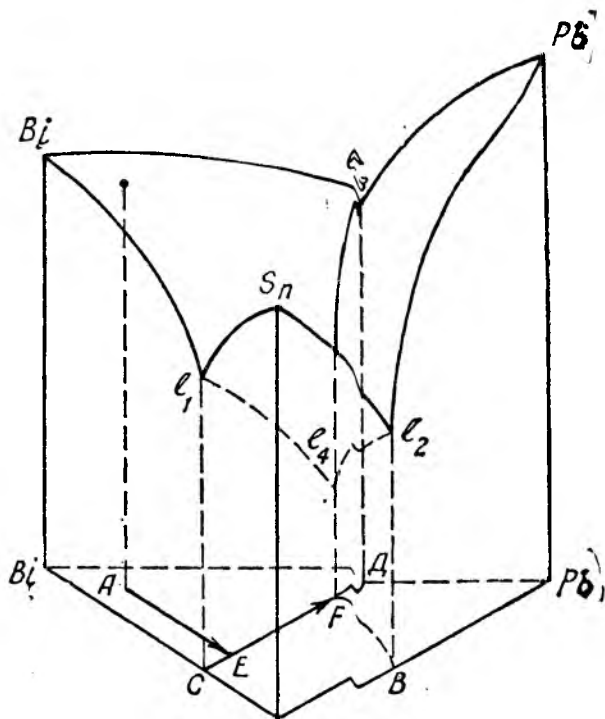
I. Уч компонент орасида химиявий бирикма ҳосил бўлмайди. Учала компонент суюқ ҳолатда бир-бирида яхши эрийди, лекин қаттиқ ҳолатда бир-бирида эримайди: бундай системада учала компонент орасида битта учлама эвтектика ҳосил бўлади (82- расм).

II. Уч компонентдан икkitаси ўзаро фақат битта бинар бирикма ҳосил қилади.

III. Системада бир неча бинар бирикмалар ҳосил бўлади.

IV. Учала компонент бир-бири билан аралаштирилганда конгруэнт равишда суюқланадиган бирикма ҳосил қилади.

V. Учала компонент суюқ ҳолатда ҳам, қаттиқ ҳолатда ҳам бир-бирида чексиз ёки маълум чегарагача эрийди.



82- расм. Учлама эвтектиканинг ҳосил бўлиши.

## Х б о б

### ЭРИТМАЛАР

#### 97- §. Эритмаларнинг умумий характери ва уларнинг аҳамияти

Табиатда учрайдиган мураккаб моддаларнинг бир тури эритмалардир. Эритмалар бир жинслилиги жиҳатидан химиявий бирикмаларга ўхшайди. Термодинамик мувозанат ҳолатида турган эритманинг қайси қисмини олмайлик, унинг таркиби бир хил бўлади. Эритмаларнинг химиявий бирикмалардан фарқи шундаки, химиявий бирикма таркибнинг доимийлик қонунига ва каррали нисбатлар қонунига бўйсунмайди, бинобарин, унинг таркиби ўзгармас бўлади, эритманинг таркиби эса маъ-

лум чегарада узлуксиз ўзгариши мумкин. Бундан ташқари, баъзан, эритма хоссаларида уни ташкил қилган айрим моддаларнинг хоссаларини ҳам кўриш мумкин, аммо химиявий бирикма хоссалари унинг таркибидаги элементларнинг хоссаларидан фарқ қилади.

Эриш процесси эрувчи модданинг эритувчи билан шунчаки аралашувидан иборат бўлмай, балки эрувчи модда билан эритувчи модда ўзаро таъсир этадиган хийлагина мураккаб процессдир. Бу ўзаро таъсир ўз хусусияти ва активлиги жиҳатидан химиявий ўзаро таъсирдан фарқ қилади. Баъзан, бу фарқ жуда кичик бўлади. Шунинг учун баъзи моддалар сувда (ва бошқа эритувчиларда) эриганда худди химиявий реакциялардаги каби иссиқлик чиқади. Демак, эритма механикавий аралашма билан химиявий бирикма орасидаги ҳолатни эгаллайди.

Эритмаларда ҳам, худди коллоид системалардаги каби, молекулаларнинг мураккаб тўпламлари мавжуд бўлиши мумкин. Лекин коллоид системаларда бундай тўпламлар барқарор бўлгани ҳолда, эритмаларда улар беқарор бўлади ва алоҳида-алоҳида молекулаларга ажралиб кетади.

Юқорида айтилганларга асосланиб, эритмаларга қуйидагича таъриф бериш мумкин:

*эритма-таркиби маълум чегарада узлуксиз ўзгартирилиши мумкин бўлган бир жинсли молекуляр — дисперс системадир.*

Ҳар қандай эритма энг камида икки моддадан иборат бўлади. Улардан бири эритувчи ва иккинчиси эрувчи (эриган) моддадир. Эрувчи модда эритувчи ичида майда заррачалар, молекулалар ва ионлар ҳолида тарқалган бўлади. Агар газ ёки қаттиқ жисм суюқликда эриган бўлса, суюқлик эритувчи ҳисобланади. Агар эритмани ҳосил қилган иккала компонент ҳам бир хил агрегат (масалан, суюқ) ҳолатда бўлса ва улар бири-бирида чексиз эриса, нисбатан кўпроқ миқдордаги компонент эритувчи деб олинади. Масалан, анчагина миқдордаги сувда озгина миқдордаги спирт эриган бўлса, сув эритувчи деб қабул қилинади; аксинча, кўпроқ спиртта озроқ сув эритилган бўлса, энди, спирт эритувчи ҳисобланади. Агар иккови баравар миқдорда олинган бўлса, уларнинг исталгани эритувчи деб қабул қилиниши мумкин.

Эритмалар назариясида, кўпинча, эрувчи ва эритувчилар дейилмай, биринчи, иккинчи, учинчи ва ҳоказо компонентлар деб юритилади.

Эритмалар суюқ, қаттиқ ва газ бўлиши мумкин.

Эритмаларнинг роли, айниқса, химия ва технология соҳасида бениҳоядир. Пахта далалари учун зарур бўлган минерал ва мураккаб ўғитлар ишлаб чиқариш, электролиз йўли билан маҳсулот олиш, юқори молекуляр моддалар тайёрлаш, хилма-хил қотишмалар ҳосил қилиш ва бошқалар эритмалар назарияси билан чамбарчас боғлиқдир.

## 98- §. Менделеевнинг эритмаларга оид гидратлар назарияси

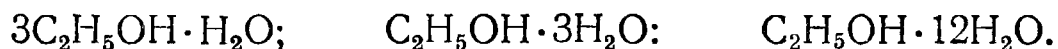
Менделеев 1887 йилда ўзининг гидратлар назариясини яратди.

Бу назарияга мувофиқ, эриш процесси ўзига хос химиявий процесс бўлиб, унинг натижасида эрувчи модда билан эритувчи, яъни сув ўзаро таъсир этиб, гидратлар ҳосил қилади. Д. И. Менделеев шу билан бирга, эриш вақтида физикавий процесслар бўлишини ҳам инкор қилмади.

Д. И. Менделеев эритмалар концентрациясининг ўзгариши билан солиштирма оғирлигининг ўзгаришини мукаммал текширди. Текшириш натижаларига асосланиб график тузди: бунинг учун абсциссалар ўқига эритманинг концентрациясини (Д. И. Менделеев концентрацияни  $p$  ҳарфи билан белгилади). ординаталар ўқига эса эритма солиштирма оғирлиги ( $S$ ) нинг концентрацияга қараб ўзгаришини, яъни  $\frac{ds}{dp}$  ни қўйди.

Д. И. Менделеев тузилган графикларни таҳлил қилиш натижасида, кўпчилик ҳолларда, узлуксиз эгри чизиқлар ҳосил бўлмасдан, балки маълум концентрацияларда узук-узук эгри чизиқлар ҳосил бўлишини кўрди ва узук-узук чизиқлар ҳосил бўлишининг сабаби эрувчи модда эритувчи модда билан химиявий бирикмалар ҳосил қилишида, деган фикрни айтди. Эритмада бу каби бирикмалар бир нечта бўлиши мумкин. У сульфат кислота эритмаларини текшириб, ҳозир айтилган усулда диаграммани тузди. Бу диаграммадаги эгри чизиқнинг узук жойлари Д. И. Менделеев фикрича қуйидаги бирикмаларга тўғри келади:  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ;  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ;  $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ;  $H_2SO_4 \cdot 15OH_2O$ .

Д. И. Менделеев этил спиртнинг сувдаги эритмалари солиштирма оғирлигини текшириб, уларда қуйидаги гидратлар бўлади, деган фикрга келди:



Бошқа моддаларнинг эритмаларини текшириш билан ҳам шундай хулосалар чиқарилди\*.

---

\* Кейинги текширишларнинг кўрсатишича,  $H_2SO_4 - H_2O$ ,  $C_2H_5OH - H_2O$  системаларида ҳосил бўладиган гидратлар таркиби ҳақидаги Д. И. Менделеев хулосаларининг баъзилари тасдиқланмади. Чунончи,  $H_2SO_4 \cdot 15OH_2O$  таркибли гидрат мавжуд эмаслиги,  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ;  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ;  $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$  гидратларидан ташқари, яна  $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$  ва  $H_2SO_4 \cdot 8H_2O$  таркибли гидратларнинг ҳосил бўлиши ҳамда этил спирт сув билан маълум таркибли ҳеч қандай бирикма ҳосил қилмаслиги аниқланди. Бунинг сабаби шундаки, Д. И. Менделеев ўз ишларида системанинг фақат биргина хоссасини (унинг солиштирма оғирлигини) текшириш билан кифояланган эди. Д. И. Менделеев чиқарган баъзи хулосаларнинг кейинчалик тасдиқланмаганлиги гидратлар назариясининг аҳамиятини камайтира олмайди, албатта.



Шундай қилиб гидратлар\* назариясига мувофиқ, эритмалар аниқ таркибли беқарор бирикмалар бўлиб, улар қисман диссоциланган ҳолатдадир, бошқача қилиб айтганда, эритма эрувчи модда, эритувчи ва уларнинг ўзаро таъсир этиш маҳсулотидан иборат бир жинсли системадир.

Бу назариянинг тасдиқланишида қуйидаги ҳодисалар ҳам аҳамиятга эга бўлади: 1) баъзи ҳолларда эритувчи билан эрувчи ўзаро таъсир этиб, химиявий бирикма ҳолида чўкади; 2) баъзи кристаллгидратлар, масалан  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  қиздирилганда ажралмай суюқланади ва эритма ҳолатига ўтади; демак, суюқ ҳолатда ҳам шу таркибли модда борлигига ҳеч қандай шубҳа қилмаслик керак.

Д. И. Менделеевнинг гидратлар назариясини, ўша вақтларда, С. Аррениус ва физикавий назариянинг бошқа тарафдорлари қаттиқ танқид қилдилар. Шу сабабли, бу назария узоқ вақт кўпчилик томонидан эътироф қилинмай келди. Кейинчалик бориб, эритмалар ҳосил бўлишида химиявий ўзаро таъсирнинг аҳамияти маълум бўлгандан кейин, гидратлар назарияси кўпчилик томонидан эътироф этилди ва бу назарияни И. А. Каблуков, Н. С. Курнаков ва бошқа машҳур олимлар қисман ривожлантирдилар.

## 99- §. Газларнинг суюқликларда эриши

Температура кўтарилган сари кўпчилик газларнинг суюқликда эрувчанлиги камаё боради, чунки газ суюқликда эриганида, иссиқлик ажралиб чиқади ва ҳажм камаёди. Ҳақиқатан ҳам, Ле-Шателье принципига мувофиқ, мувозанат ҳолатида турган система қиздирилса, мувозанат иссиқлик ютиладиган процесс томонига, (айни ҳолда) газнинг эритмадан чиқиб кетиш томонига силжийди.

Газларнинг суюқликларда эрувчанлиги температурага қараб қандай ўзгариши тўғрисида Клаузиус — Клапейрон тенгламаси:

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

асосида ҳам фикр юритиш мумкин. Кўпчилик газлар суюқликларда эриганда юқорида айтиб ўтганимиздек, иссиқлик чиқади ва ҳажм камаёди. Шунинг учун температура кўтарилганда, Клаузиус — Клапейрон тенгламасига мувофиқ, газнинг эритма устидаги босими ортади, яъни газнинг эрувчанлиги ка-

\* Кейинчалик бориб „гидрат“ деган термин билан бир қаторда, ундан кўра умумийроқ „сольват“ деган термин қўлланиладиган бўлди. „Сольват“ умуман эритувчи (сув бўлиши шарт эмас) ва эрувчи модда орасида ҳосил бўлган химиявий бирикма демакдир. Масалан, кальций хлориднинг сувдаги эритмасида  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  таркибли гидрат бўлса, симоб (II)- бромиднинг пиридиндаги эритмасида  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$  таркибли сольват бўлади.

маяди. Масалан, 760 мм босимида 0° да 1 л сувда 0,04889 л водород эрийди, ўша босимда 60° да 0,01946 л водород эрийди. Юқоридаги фикрлар кўпчилик газлар учун тўғри бўлса-да, лекин баъзи газларнинг, чунончи гелий, водород ва азотнинг сувда эрувчанлиги маълум температуралар оралигида температура ортиши билан ортади, чунки бу газлар одатдаги шароитда ўз критик температураларидан жуда узоқ температурада туради ва улар сувда эриганда иссиқлик ютилади.

Айни температурада газ эрувчанлигининг босимга қараб ўзгариши Генри қонунига бўйсунди. Бу қонун 1802 йилда эмпирик усулда кашф этилган бўлиб, қуйидагича таърифланади: *маълум бир суюқликда эриган газнинг оғирлик миқдори газ босимига тўғри пропорционал бўлади:*

$$\frac{m}{P} = k \quad (X, 1)$$

бу ерда  $m$  — суюқликда эриган газнинг оғирлиги,  $P$  — газнинг босими,  $k$  — ўзгармас катталиқ.

Масалан, 1 атм босимда 0° да 1 л сувда 0,0654 г кислород эриса, ўша температурада 2 атм босимда 0,1308 г кислород эрийди. Босим ортган сари газнинг зичлиги ҳам ортганлигидан 0,1308 г кислороднинг 2 атм даги ҳажми 0,0654 г кислороднинг 1 атм даги ҳажмига барабар бўлади. Демак, Генри қонунига мувофиқ, *маълум ҳажмдаги суюқликда эриган газнинг ҳажми босимга боғлиқ эмас.*

Бу — Генри қонунидан чиқадиган биринчи натижа. Ундан яна бир натижа келиб чиқади.

Газнинг босими  $P$  шу газнинг газ фазасидаги концентрацияси  $C_2$  га пропорционал бўлгани учун (X, 1) тенглама қуйидагича ёзилиши мумкин:

$$\frac{C_c}{C_2} = K \quad (X, 1 a)$$

Демак, суюқликда эриган газ концентрацияси ( $C_c$ ) нинг эритма устидаги газ концентрацияси ( $C_2$ ) га нисбати ўзгармас температурада ўзгармас катталиқдир.

(X, 1a) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$C_c = K \cdot C_2 \text{ ёки } C_2 = \frac{1}{k} C_c = k C_c \quad (X, 2)$$

Агар  $C_2$  ни эриган модданинг буғ босими ( $P_2$ ) билан ва  $C_c$  ни эриган модданинг моляр қисми ( $N_2$ ) билан алмаштирсак, Генри қонуни эритмалар учун асосий қонун эканини кўрамиз:

$$P_2 = k_1 N_2 \quad (X, 3)$$

( $k_1$  — Генри константаси бўлиб, температура билан босимга боғлиқ). Демак, *эриган модда тўйинган буғининг босими унинг эритмадаги моляр қисмига тўғри пропорционалдир.*

Агар абсциссалар ўқига  $N_2$  ва ординаталар ўқига  $P_2$  қўйилса, тўғри чизиқли диаграмма ҳосил бўлади.

Генри қонуни суюлтирилган эритмалар учун, газ босими кичик бўлган тақдирдагина (газнинг критик температурасидан юқори температураларда) ҳақиқатга тўғри келади, чунки паст босимларда газлар идеал газ қонунларига бўйсунди. Суюқлик билан химиявий реакцияга киришадиган газлар, масалан, аммиак, водород хлорид суюқликда эриганда Генри қонунига бўйсунмайди.

Газлар аралашмаси суюқликда эриганда Генри қонуни аралашмадаги ҳар қайси газ учун ўз кучини сақлаб қолади: газлар аралашмаси эриганда ҳар бир газ ўзининг парциал босимига пропорционал миқдорда эрийди (Генри-Дальтон қонуни, 1807 йил).

Турли газларнинг бир хил шароитда эрувчанлигини солиштириб кўриш орқали соддагина умумий қонуният ҳалигача топилган эмас. Полярмас газларнинг полярмас эритувчиларда эрувчанлигини солиштириб кўриб, шундай хулоса чиқариш мумкин: газнинг критик температураси қанчалик юқори бўлса, бу газ шунчалик кўп эрийди. Поляр молекулали газлар поляр эритувчиларда яхшироқ эрийди. 24- жадвалда баъзи газларнинг турли эритувчиларда эрувчанлиги кўрсатилган.

24- жадвал

Баъзи газларнинг турли эритувчиларда эрувчанлиги ( $20^\circ$  да ва 760 мм симоб устуни босимида, эрувчанлик 1 л эритувчида эриган газнинг нормал шароитга келтирилган ҳажми л билан ифодаланган)

Газ	Эритувчи		
	сув	бензол	ацетон
He	0,0088	0,0180	0,0309
H <sub>2</sub>	0,0182	0,0680	0,0977
N <sub>2</sub>	0,0157	0,1162	0,1774
O <sub>2</sub>	0,0310	0,1680	0,2160
CO <sub>2</sub>	0,8780	—	—
H <sub>2</sub> S	2,5820	—	—
NH <sub>3</sub>	702	—	—

Газ эритилган сувга электролитлар қўшилса, газнинг эрувчанлиги камаяди. Электролит қўшилганда газ эрувчанлигининг камайиш ҳодисаси „тузланиш“ (туз воситаси билан сиқиб чиқарилиш) деб аталади.

Масалан,  $20^\circ$  да 1 атм босимда 1 г сувда 2,3 см<sup>3</sup> хлор эрийди. Худди ўша шароитда 26 % ли 1 г NaCl эритмасида 0,3 см<sup>3</sup> хлор эрийди.

„Тузланиш“ ҳодисасининг сабаби тузнинг гидратланишидир. Бу вақтда сувнинг бир қисми туз билан бирикиб кетади-

да, эритувчилик ролини бажара олмай қолади ва шунинг учун, электролит қўшилганда газнинг бир қисми эритмадан ажралиб чиқади.

Газларнинг электролит эритмаларида эрувчанлиги ҳақида гапирилар экан, машҳур рус физиологи И. М. Сеченов номи тилга олмай бўлмайди. И. М. Сеченов қонда газларнинг эришига қандай шароит таъсир этади, деган масалага қизиқиб, карбонат ангидриднинг турли тузлар эритмасида эрувчанлигини текширди (1873—1892 йиллар) ва қуйидаги тенгламани чиқарди:

$$S = S_0 \cdot e^{-kc} \quad (X, 4)$$

бу ерда  $S_0$  — газнинг сувда эрувчанлиги;  $S$  — газнинг электролит эритмасида эрувчанлиги;  $c$  — электролит эритмасининг концентрацияси;  $k$  — газнинг хилига, электролит табиатига ва температурага боғлиқ бўлган эмпирик константа.

Газнинг электролит эритмасида эрувчанлиги унинг сувда эрувчанлигига қараганда кам эканлиги И. М. Сеченов тенгламасидан кўриниб турибди. Бу тенглама газларнинг электролитлар эритмасида эрувчанлигини ифодалашда шу вақтга қадар жуда муҳим тенглама бўлиб келмоқда.

### 100- §. Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги. И. Ф. Шредер тенгламаси

Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги уларнинг тўйинган эритмаси концентрацияси билан ўлчанади.

Эрувчанликни ҳисоблашда дастлабки уринишлардан бири И. Ф. Шредернинг эрувчанлик тенгламасини топиши бўлди.

И. Ф. Шредер 1890 йилда идеал эритмалар (102- параграфга қаранг) учун эрувчанлик тенгламасини чиқарди.

Тўйинган эритмада модданинг эриган қисми билан эрима қолган қисми мувозанат ҳолатида туради, эрувчан модданинг химиявий потенциали иккала фазада ҳам бир хил бўлади. Химиявий потенциалларнинг бараварлик шартини (буғ босими катта бўлмаганда) эриган модданинг эритма устидаги парциал буғ босими унинг кристалл устидаги тўйинган буғ босимига тенглиги шарти билан алмаштириш мумкин:

$$P' = P_2^s$$

бу ерда  $P'$  — эриган модданинг эритма устидаги парциал буғ босими;

$P_2^s$  — ўша модданинг кристалл устидаги тўйинган буғ босими.

Иккинчи томондан Рауль қонунига биноан (101- параграфга қаралсин) эриган модданинг эритма устидаги парциал буғ

босими унинг тоза суюқлик ҳолатидаги буғ босимига пропорционал бўлади:

$$P'_2 = N_2 P_2^0 \quad (\text{X}, 5)$$

бу ерда  $P_2^0$  — эриган модданинг тоза суюқлик ҳолатидаги буғ босими,

$N_2$  — ўша модданинг тўйинган эритмадаги моляр қисмлар билан ифодаланган концентрацияси, яъни эрувчанлиги. Бу тенгламадан:

$$N_2 = \frac{P'_2}{P_2^0} \quad \text{ёки} \quad N_2 = \frac{P_2^s}{P_2^0} \quad (\text{X}, 5 a)$$

келиб чиқади.  $P_2^s$  ҳосил бўлишида қаттиқ модда тўғридан-тўғри буғ ҳолатига ўтади (сублиматланади);  $P_2^0$  ҳосил бўлишида эса модда суюқ ҳолатдан буғ ҳолатига ўтади.

Сублимация ва буғланиш процесслари учун Клаузиус — Клапейрон тенгламасини ёзамиз:

$$\frac{d \ln P_2^s}{dT} = \frac{L_{\text{субл.}}}{RT^2} \quad (\text{X}, 6)$$

$$\frac{d \ln P_2^0}{dT} = \frac{L_{\text{буғл.}}}{RT^2} \quad (\text{X}, 6a)$$

бу ерда  $L_{\text{субл.}}$  — 1 моль модданинг сублиматланиш иссиқлиги;  
 $L_{\text{буғл.}}$  — 1 моль модданинг буғланиш иссиқлиги.

Агар модданинг сублиматланиш иссиқлигидан унинг буғланиш иссиқлиги олиб ташланса, модданинг суюқланиш иссиқлиги чиқади:

$$L_{\text{суюқ}} = L_{\text{субл.}} - L_{\text{буғл.}}$$

бу ерда  $L_{\text{суюқ}}$  — 1 моль модданинг суюқланиш иссиқлиги,

Юқорида ёзилган Клаузиус — Клапейрон тенгламасидан  $L_{\text{суюқ}}$  ни топсак, қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\frac{d \ln \frac{P_2^s}{P_2^0}}{dT} = \frac{L_{\text{субл.}} - L_{\text{буғл.}}}{RT^2} \quad (\text{X}, 7)$$

Агар  $\frac{P_2^s}{P_2^0}$  ўрнига  $N_2$  қўйилса, қуйидагича бўлади:

$$\frac{d \ln N_2}{dT} = \frac{L_{\text{суюқ}}}{RT^2} \quad (\text{X}, 7a)$$

(X, 7a) тенглама И. Ф. Шредер тенгламасининг дифференциал шаклидир. Бу тенгламани интеграллаш учун, Шредер фикрича, қаттиқ модданинг суюқланиш иссиқлиги билан крис-

талланиш иссиқлиги ўша модданинг суюқланиш температураси  $T_0$  да ўзаро баравар деб қабул қилиш керак. У вақтда тоза модда учун  $N_2 = 1$  ва  $T = T_0$  бўлади. Энди тенгламани интеграллаймиз:

$$\int_{N_2}^1 d \ln N_2 = \frac{L_{\text{суюқ}}}{R} \int_T^{T_0} \frac{dT}{T^2}$$

бундан:

$$\ln 1 - \ln N_2 = - \frac{L_{\text{суюқ}}}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

ёки

$$\ln N_2 = \frac{L_{\text{суюқ}} (T - T_0)}{RTT_0} \quad \text{ёки} \quad \lg N_2 = \frac{L_{\text{суюқ}} (T - T_0)}{4,575 T \cdot T_0} \quad (\text{X}, 7\text{б})$$

келиб чиқади\*.

И. Ф. Шредер тенгламасини интеграллашда температуранинг ўзгариши билан  $L_{\text{суюқ}}$  ўзгармайди деб фараз қилинган.

(X, 7 б) тенгламадан қўйидаги хулосалар келиб чиқади.

1. Қаттиқ модданинг эрувчанлиги температуранинг кўтарилиши билан ортади.

2. Қаттиқ модданинг суюқланиш температураси қанчалик юқори бўлса, бу модданинг эрувчанлиги шунчалик кам бўлади.

Яна шуни айтиб ўтиш керакки, қаттиқ модда идеал эритма ҳосил қилгандагина унинг эриш иссиқлиги билан суюқланиш иссиқлиги тенг бўлади.

И. Ф. Шредер тенгламасидан фойдаланиб, эрувчанликнигина эмас, балки маълум концентрациядаги эритманинг қотиш температурасини ҳам ҳисоблаб чиқариш мумкин, чунки бу тенглама эритма таркиби билан унинг қотиш температураси орасидаги боғланишни ҳам ифодалайди. Агар модданинг икки температурадаги (ҳатто бир температурадаги) эрувчанлиги маълум бўлса, И. Ф. Шредер тенгламасидан фойдаланиб, модданинг суюқланиш иссиқлигини топиш мумкин. Ҳақиқатан ҳам, И. Ф. Шредер тенгламасини яна қўйидаги шаклга келтириш мумкин:

$$\lg N_2 N = \frac{L_{\text{суюқ}}}{4,575 T} + \frac{L_{\text{суюқ}}}{4,575 \cdot T_0}$$

агар  $\frac{L_{\text{суюқ}}}{4,575}$  ўрнига  $a$  ва  $\frac{L_{\text{суюқ}}}{4,575 T_0}$  ўрнига  $b$  қўйилса,  $\lg N_2$  билан  $\frac{1}{T}$  орасидаги боғланиш топилади:

$$\lg N_2 = - \frac{a}{T} + b \quad (\text{X}, 7\text{в})$$

\* Бу тенгламани 1894 йилда Ле-Шателье ҳам чиқарган эди; шу сабабли у, баъзан Шредер-Шателье тенгламаси деб юритилади.

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, абсциссалар ўқига  $\frac{1}{T}$  ва ординаталар ўқига  $\lg N_2$  қўйилса, диаграммада идеал эрувчанлик билан температура орасидаги боғланиш тўғри чизиқ шаклида ифодаланади. Бу диаграмманинг бурчак коэффициенти  $\frac{L_{\text{суюқ.}}}{4,575}$  га тенг бўлади; тўғри чизиқнинг юқори чегараси қаттиқ модданинг суюқланиш нуқтасида ётади. Агар қаттиқ модданинг суюқланиш температураси ва бошқа бирор температурадаги эрувчанлиги маълум бўлса  $\lg N_2 - \frac{1}{T}$  диаграммасида иккала нуқтани бир-бири билан бирлаштириб, тўғри чизиқ ҳосил қилинади; сўнгра диаграмманинг бурчак коэффициентидан фойдаланиб,  $L_{\text{суюқ.}}$  ҳисоблаб топилади.

И. Ф. Шредер тенгламасидан фойдаланиб, эвтектиканинг кристалланиш температурасини ва унинг таркибини аниқлаш мумкин.

1- мисол. Қаттиқ ҳолатдаги ацетиленни суюқ кислородда эритиб, қуйидаги натижалар олинган:

$T$	90,7	68,5
$N_2$	$6,76 \cdot 10^{-6}$	$0,794 \cdot 10^{-6}$

Бу эритмаларни идеал эритма деб фараз қилиб, ацетиленнинг кислородда эриш иссиқлиги топилсин.

Ечиш: И. Ф. Шредер тенгламасидан фойдаланиб, бу масалани ечиш мумкин.

$$\lg N_2 = \frac{L_{\text{суюқ.}} (T - T_0)}{4,575 T \cdot T_0}$$

тенгламани икки температурадаги иккы эрувчанлик учун қуйидагича ёзамиз:

$$\lg \frac{N_2''}{N_2'} = \frac{L_{\text{суюқ.}}}{4,575} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right)$$

Ацетиленнинг кислороддаги эритмалари учун:

$$\lg \frac{6,76 \cdot 10^{-6}}{0,794 \cdot 10^{-6}} = \frac{L_{\text{суюқ.}} (90,7 - 68,5)}{4,575 \cdot 90,7 \cdot 68,5}$$

бўлади, бундан:

$$L_{\text{суюқ.}} = \frac{0,9313 \cdot 4,575 \cdot 90,7 \cdot 68,5}{22,2} = 1190 \text{ кал}$$

келиб чиқади.  $L_{\text{суюқ.}}$  ни модданинг эриш иссиқлигига баравар деб қабул қиламиз.

Бу натижа тажрибада топилган қийматдан анча катта чиқди, чунки эритма идеал эмас.

2- мисол. В. М. Кравченко маълумотларига кўра („Физическая химия“ журналы, 13, 133, 1939 йил), нафталиннинг бензолдаги эвтектик эритмаси —  $3,6^\circ$  да музлайди. Нафталиннинг суюқланиш иссиқлиги  $4560$  кал эканлигини назарда тутиб ва эритмани идеал эритма деб ҳисоблаб, эвтектик эритманинг таркибини аниқланг.

Ечиш. Эвтектик эритмада қанча нафталин борлигини билиш учун И. Ф. Шредер тенгламасидаги  $T$  ўрнига эвтектиканинг қотиш температураси  $273,2 - 3,6 = 269,6$  ни қўямиз:

$$\lg N_2 = \frac{L_{\text{суюқ.}} (T - T_0)}{4,575 \cdot T \cdot T_0} = \frac{4560 (269,6 - 353,2)}{4,575 \cdot 269,6 \cdot 353,2} = 1,1250$$

Бундан эвтектик эритмада  $N_2 = 0,1335$  ёки  $13,35$  процент нафталин ва  $86,65\%$  бензол борлиги топилади.

## 101- §. Рауль қонуни

Эритмаларда буғ босимининг пасайиши натижасида эритувчининг хоссаларида баъзи ўзгаришлар содир бўлади. Масалан, эритувчининг музлаш температураси пасаяди, қайнаш температураси эса кўтарилади. Эритмаларда бўладиган осмос ҳодисаси ҳам буғ босимининг пасайишига боғлиқ. Бу нарса „Осмотик босим термодинамикаси“ деган параграфда баён этилади.

Юқорида санаб ўтилган хусусиятлар эритмадаги заррачалар (молекуларлар, ионлар) сонига боғлиқ бўлиб, улар *эритмаларнинг коллигатив хусусиятлари* деб аталади. Бу хусусиятларни ўрганиш жуда катта аҳамиятга эга. Буларни аниқлаш орқали эриган модданинг молекуляр оғирлигини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Эритмаларнинг тўйинган буғ босимига оид миқдорий қонуният топиш йўлида Раулга қадар (1887 йилгача) қилинган ҳаракатлар муваффақиятсиз бўлиб чиқди, чунки бу мақсад учун электролитлар эритмаси олинар ва диссоциация туфайли манзара қоронғилашиб кетар эди. Рауль эса бу мақсад учун органик моддаларнинг эритмаларини олди ва текшириш ишини жуда оддий шароитда олиб боришга муваффақ бўлди. Рауль эритмаларнинг тўйинган буғ босимини ўлчаш учун Торичелли найларидан фойдаланди. Бу найга аввал (юқорида тасвирланган тажрибадаги каби) тоза эритувчи киритиб, унинг тўйинган буғ босими ( $P_1^0$ ) ни, сўнгра маълум концентрацияли эритма киритиб, унинг тўйинган буғ босими ( $P_1$ ) ни ўлчади.

Раулнинг суюлтирилган эритмалар билан қилган тажрибаларида  $P_1$  ҳамма вақт  $P_1^0$  дан кичик бўлди.  $P_1^0 - P_1$  эритмада эритувчи буғ босими пасайишининг абсолют миқдорини,  $\frac{P_1^0 - P_1}{P^0}$  эса нисбий миқдорини кўрсатади.

Рауль 1887 йилда жуда кўп тажрибалар ўтказиб, қуйидаги қонунни кашф этди: *электролитмас моддаларнинг суюлтирилган эритмаларида эритувчи буғ босимининг абсолют пасайиши (ўзгармас температурада) маълум миқдордаги*



эритувчида эриган модданинг грамм молекулалари сонига пропорционал бўлиб, унинг табиатига боғлиқ эмас:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \quad (\text{X, 9})$$

бу ерда  $n_2$  — эриган модданинг грамм молекулалари сони;  $n_1$  — эритувчининг грамм молекулалари сони.

$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2$  — эриган модданинг моляр қисми бўлгани учун Рауль қонунига қуйидаги қисқа таърифни бериш мумкин: *эритувчи буғ босимининг нисбий пасайиши эриган модданинг моляр қисмига тенг.*

Рауль қонуни юқорида ёзилган шаклда учувчан бўлмаган (ёки айни температурадаги буғ босими тоза эритувчининг буғ босимига қараганда жуда кичик бўлган) моддаларнинг суюлтирилган эритмаларигагина татбиқ этилиши мумкин, чунки эритма концентрацияси кичик бўлгандагина Рауль қонуни тажрибага мувофиқ келади. Буни скипидарнинг эфирдаги эритмаси мисолида кўриш мумкин (25- жадвал). Бу мисолда скипидар эфирга қараганда учмайдиган модда д б қаралади. Эритма концентрацияси катта бўлганда назарий ҳисоблаб топилган қийматлар тажрибада топилган қийматлардан фарқ қилади.

25- ж а д в а л

Скипидарнинг эфирдаги эритмаси  
буғ босимининг пасайиши

Скипидарнинг % билан ифодаланган миқдори	$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$	$\frac{n_2}{n_1 + n_2}$
10,0	0,059	0,060
20,2	0,121	0,119
35,9	0,234	0,219
76,8	0,645	0,579

Рауль қонунининг формуласи (X, 9) дан бошқачароқ шаклда ёзилиши мумкин; (X, 9) дан:

$$P_1 = P_1^0 \left( 1 - \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)$$

келиб чиқади.

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2 \text{ ва } N_1 + N_2 = 1 \text{ ёки } 1 - N_2 = N_1$$

бўлгани учун:

$$P_1 = N_1 P_1^0 \quad (\text{X, 10})$$

бўлади, бу ерда —  $N_1$  эритувчининг моляр қисми.

Демак, тоза эритувчининг тўйинган буғ босими билан унинг эритмадаги моляр қисми орасидаги кўпайтма эритувчининг эритмадаги буғ босимини кўрсатади; бошқача қилиб айтганда, *эритувчининг эритма устидаги парциал буғ босими эритувчи моляр қисми билан тоза эритувчи буғ босими орасидаги кўпайтмага тенг.*

Рауль қонунига бундан кейинги параграфда баён этиладиган идеал эритмаларгина бўйсунади.

Учувчан моддаларнинг идеал эритмалардаги эриган модданинг парциал буғ босими Генри қонуни билан ифодаланади:

$$P_2 = N_2 \cdot P_2^0 \quad (X, 11)$$

бу ерда  $P_2$  — эриган эрувчан модданинг эритма устидаги парциал буғ босими;  $N_2$  — эриган модданинг моляр қисми;  $P_2^0$  — эриган тоза модданинг айна температурадаги тўйинган буғ босими.

Учувчан моддаларнинг идеал эритмаларида эритувчининг буғ босими Рауль қонуни билан ифодаланади\*.

## 102- §. Идеал ва идеалмас эритмалар

Идеал газ тушунчаси газларни ўрганишда қандай аҳамият касб этган бўлса, идеал эритма ҳақидаги тушунча ҳам эритмаларни ўрганишда худди ўшандай аҳамиятга эга бўлди. Реал эритма хоссалари идеал эритма хоссалари билан таққослаб кўрилгандагина очиқ-ойдин кўзга ташланади.

Кейинчалик олиб борилган текширишлар идеал эритмаларнинг кенг тарқалган системалар эканлигини кўрсатди.

Термодинамика нуқтаи назаридан қараганда, идеал эритма ҳосил бўлганда, биринчидан, ҳар қайси компонентларнинг ички энергияси барча концентрацияларда ҳам ўзгармай қолади, яъни иссиқлик чиқмайди; иккинчидан, ҳар қайси компонентнинг парциал моляр ҳажми ўзгармайди, яъни эритманинг ҳажми иккала компонентнинг ҳажми йиғиндисига тенг бўлади ва учинчидан, ҳар қайси компонентнинг моляр энтропияси, худди идеал газлар аралашмаси ҳосил бўлгандаги каби, —  $R \ln N_i$  қадар ортади.

Икки компонентдан иборат идеал эритма ҳосил бўлганда энтропиянинг ўзгариши қуйидагича бўлади:

—  $N_1 R T \ln N_1$  — биринчи компонент энтропиясининг ўзгариши;

—  $N_2 R T \ln N_2$  — иккинчи компонент энтропиясининг ўзгариши;

---

\* Генри ва Рауль қонуни тенгламасидан фойдаланишда эритма устидаги буғ идеал газлар қонунига бўйсунади деб қабул қилиш керак, акс ҳолда (X, 10) ва (X, 10) тенгламалардаги  $P_1$  ва  $P_2$  ўрнига парциал учувчанликни (фугитивликни) қўйиш керак бўлади.

$\Delta S = -(N_1 RT \ln N_1 + N_2 RT \ln N_2)$  эритма ҳосил бўлиш процессида энтропиянинг ўзгариши (ортиши).

Шундай қилиб, идеал эритма ҳосил бўлишининг бирдан-бир сабаби аралашуш вақтида энтропиянинг ортишидир.

Идеал эритмаларда бир компонентнинг буғланишига иккинчи компонент халал бермайди. Шунинг учун, идеал эритманинг буғланиш иссиқлиги эритма компонентларининг парциал буғланиш иссиқликлари йиғиндисига тенг бўлади.

Идеал эритмаларда ҳар бир компонент буғининг парциал босими унинг эритмадаги моляр қисмига пропорционал бўлади. Биринчи компонент буғининг парциал босими  $P_1 = P_1^0 \cdot N_1$ , иккинчи компонент буғининг парциал босими  $P_2 = P_2^0 \cdot N_2$  бўлади; бу ерда  $P_1^0$  — биринчи тоза компонентнинг тўйинган буғ босими;  $P_2^0$  — иккинчи тоза компонентнинг тўйинган буғ босими.

Идеал эритма устидаги буғнинг умумий босими компонентлар буғининг парциал босимлари йиғиндисига тенг:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 \quad (X, 12)$$

ёки  $N_1 + N_2 = 1$  эканлиги назарда тутилса;

$$P = P_1^0 + N_2 (P_2^0 - P_1^0) \quad (X, 12 a)$$

бўлади.

Эритма устидаги буғнинг умумий босими ( $P$ ) ва компонентларнинг парциал босимлари ( $P_1$  ҳам  $P_2$ ) буғ фазасидан ҳосил бўлган конденсатни анализ қилиш йўли билан топилади (бу ишда физик-химиявий анализ усулларида, чунончи рефрактометрлик усулдан кенг фойдаланилади).

Эритманинг тўйинган буғ босими ва компонентларнинг парциал буғ босимлари билан эритма таркиби орасидаги боғланишни график тарзда кўрсатиш учун, абсциссалар ўқига эритма таркиби (моляр қисм, моляр процент ҳисобида), ординаталар ўқига эса буғ босими қўйилади. Ҳосил қилинган диаграмма идеал эритмалар учун ҳамма вақт тўғри чизиқдан иборат бўлади. Масалан, Я. Завидский текширишларининг кўрсатишича, бензол — этилен хлорид системасида эритма устидаги умумий буғ босими ва компонентларнинг парциал буғ босимлари билан эритма таркиби орасидаги боғланиш тўғри чизиқлар шаклида ифодаланади (83 расм).

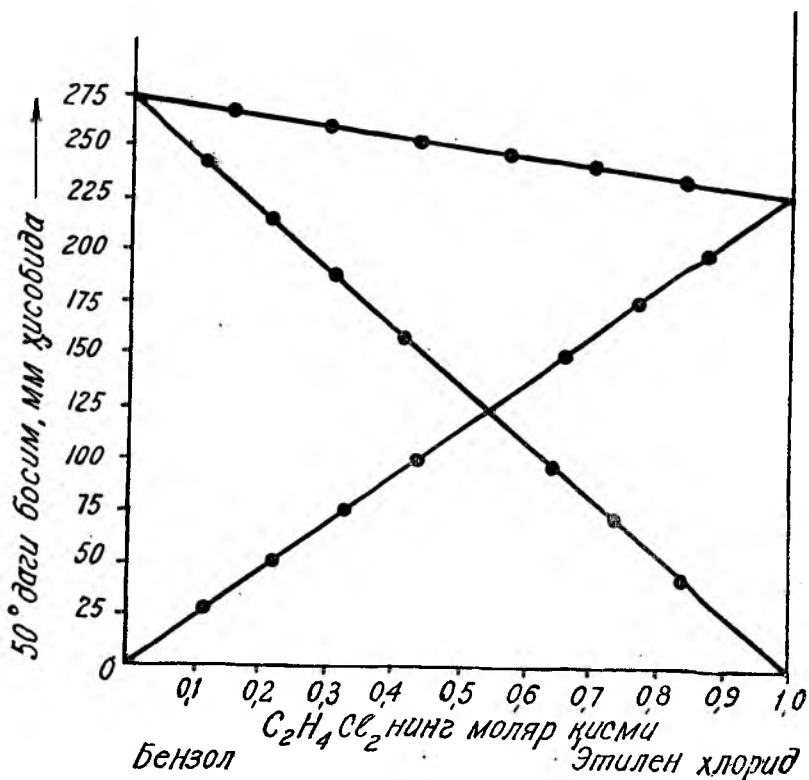
Идеал газлар аралашмасини кўриб чиқишда қўлланилган усулдан фойдаланиб, идеал эритма компонентларининг химиявий потенциаллари учун қуйидаги ифодаларни ёзиш мумкин:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= G_1 + RT \ln N_1 \\ \mu_2 &= G_2 + RT \ln N_2 \end{aligned} \quad (X, 12 b)$$

бу ерда  $G_1$  — тўйинган буғ ҳолатидаги биринчи компонентнинг изобарик потенциаллари;  $G_2$  — иккинчи компонентнинг изобарик потенциаллари.

Ҳар қайси компонентнинг химиявий потенциали ўзаро муво-  
занат ҳолатида турган иккала фазада бир хил бўлади. Шунинг  
учун (X, 12 б) тенглама биринчи ва иккинчи компонентнинг  
эритмадаги ва буғдаги химиявий потенциалларини кўрсатади.  
*Идеал системаларда ҳар бир компонентнинг химиявий по-  
тенциали фақат унинг нисбий миқдорига боғлиқ бўлиб,  
эритмадаги бошқа компонентларнинг нисбий миқдорига ва  
уларнинг табиатига боғлиқ эмас.*

83- расм. Бензол-  
этилен хлорид сис-  
темасининг буғ бо-  
симлари диаграм-  
маси.



Идеал эритмаларда тажриба асосида топилган парциал ва умумий буғ босимлари назарий йўл билан, яъни Рауль қонунига мувофиқ ҳисоблаб чиқарилган парциал ва умумий босимларга тенг бўлади.

Ацетон ва хлороформ эритмаси (26- жадвал, 84- расм) идеал эритма эмас, чунки тажрибада топилган парциал ва умумий буғ босимлари назарий йўл билан (X, 10 ва X, 11 тенгламалар билан) ҳисоблаб чиқарилган босимларга қараганда кичик (ҳисоблаб чиқарилган қийматлар расмда пунктир чизиқлар билан кўрсатилган).

Хлороформ ва ацетон молекулалари бир-бирига химиявий таъсир этади, шунинг учун хлороформ ацетоннинг, ацетон эса хлороформнинг молекулаларини ўз молекулаларига қараганда қаттиқроқ ушлайди. Ацетон — хлороформ системаси Рауль қонунига бўйсунмайди. У Рауль қонунидан манфий четланади ва буғ босими диаграммасида минимум ҳосил қилади.

Ацетон ва углерод сульфид эритмаси ҳам Рауль қонунига бўйсунмайди. Бу система Рауль қонунидан мусбат четланади.

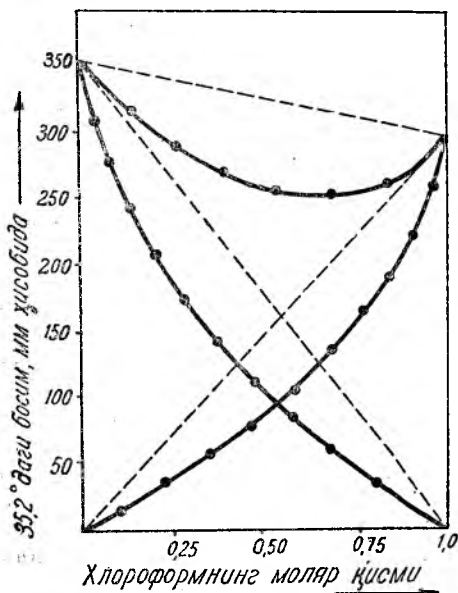
### Ацетон — хлороформ системасининг парциал ва умумий буг босимлари

(35,2° да Я. Завидский, 1900 йил)

Хлороформнинг моляр қисми	Хлороформнинг парциал буг босими		Ацетоннинг парциал буг босими		Умумий буг босими	
	тажрибада топилган $P_1$	ҳисоблаб чиқарилган $P_1$	тажрибада топилган $P_2$	ҳисоблаб чиқарилган $P_2$	тажрибада топилган $P_3$	ҳисоблаб чиқарилган $P$
0,0	0	0	344	344	344	344
0,2	34	59	270	275	304	334
0,4	82	117	183	207	265	324
0,6	148	117	102	137	250	314
0,8	225	236	42	67	267	303
1,0	293	293	0	0	293	293

(27- жадвал, 84- расм) ва буг босими диаграммасида максимум ҳосил қилади. 26 ва 27- жадвалларда ҳисоблаб чиқарилган парциал босимлар айти компонентнинг эритмадаги моляр қисмини тоза ҳолдаги компонентнинг тўйинган буг босимига кўпайтириш йўли билан топилган, умумий босимни топиш учун парциал босимлар бир-бирига қўшилган.

Рауль қонунидан четланишга химиявий факторлар (ассоциация, диссоциация, сольватация ва ҳоказолар) ҳам, физикавий факторлар (молекулаларнинг ҳажмлари орасидаги фарқ, молекулалар орасидаги таъсир кучлари ва ҳоказолар) ҳам сабаб бўлиши мумкин. Рауль қонунидан манфий четланишга асосий сабаб химиявий факторлардир. Манфий четланувчи эритмалар ҳосил бўлганда иссиқлик ажралиб чиқади (улар учун кўпинча,  $\Delta V < 0$  бўлади, яъни эритма ҳосил бўлганда ҳажм камаяди). Шу сабабли модданинг эритмадан бугланиши учун тоза



84- расм. Ацетон-хлороформ системасининг буг босими диаграммаси.

**Ацетон — углерод сульфид системасининг парциал  
ва умумий буғ босимлари**

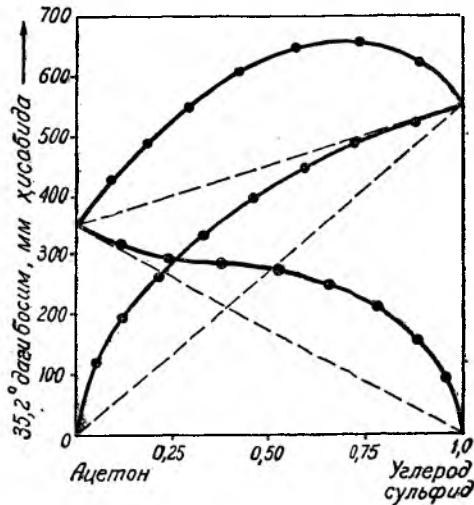
(35,2° да Я. Завидский, 1900 йил)

Углерод сульфиднинг моляр қисми	Ацетоннинг парциал буғ босими		Углерод сульфиднинг парциал буғ босими		Умумий буғ босими	
	тажрибада топилган $P_1$	ҳисоблаб чиқарилган $P_1$	тажрибада топилган $P_2$	ҳисоблаб чиқарилган $P_2$	тажрибада топилган $P$	ҳисоблаб чиқарилган $P$
0,0	344	344	0	0	344	344
0,2	290	275	280	102	570	377
0,4	255	204	378	206	633	410
0,6	230	138	425	306	655	444
0,8	190	67	460	410	650	477
1,0	0	0	512	512	512	512

ҳолатда буғланишига қараганда ортиқроқ иссиқлик керак. Демак, бундай эритмаларда буғланиш қийинлашади ва шунинг учун, буғ босими диаграммасида минимум ҳосил бўлади.

Иссиқликнинг ютилиши билан ҳосил бўладиган эритмалар Рауль қонунидан мусбат четланувчи системалар қаторига киради (улар учун, кўпинча,  $\Delta V > 0$  бўлади). Шу сабабли, модданинг эритмадан буғланиши учун унинг тоза ҳолатдан буғланишига қараганда камроқ иссиқлик керак бўлади. Демак, бу ҳолда буғланиш процесси осонлашади, яъни буғ босими идеал эритманикидан ортиқ бўлади.

Рауль қонунидан мусбат четланувчи эритмалар ҳосил бўлганда компонентларнинг химиявий потенциали ортади. Химиявий потенциалнинг ортиши натижасида модданинг химиявий активлиги ошади. Масалан, этил спирт гександа ёки бензолда эриганда Рауль қонунидан мусбат четланувчи эритмалар, метил спиртта эриганда эса идеал эритма ҳосил бўлади, чунки бензолдаги ёки гександаги эритмасида спиртнинг химиявий активлиги метил спирттаги



85-расм. Ацетон-углерод сульфид системасининг буғ босими диаграммаси.

эритмасидаги химиявий активлигига қараганда анча юқори бўлади.

Рауль қонунидан манфий четланувчи эритмалар ҳосил бўлганда компонентларнинг химиявий потенциали, аксинча камаяди.

### 103- §. Эритма буғининг таркиби.

Д. П. Коновалов қонунлари

Учувчан икки моддадан ҳосил бўлган эритмаларнинг буғида иккала компонент ҳам бўлади, лекин, умуман, буғ билан мувозанат ҳолатида бўлган эритма устидаги буғнинг таркиби эритманинг таркибидан фарқ қилади. Демак, ҳар қайси компонент учун икки моляр қисми назарда тутиш керак; булардан бири компонентнинг эритмадаги, иккинчиси эса компонентнинг буғдаги миқдоридир. Буғ фаза идеал газлар аралашмаси деб қаралса, ҳар қайси компонентнинг парциал босими қуйидаги формулалар билан топилади:

$$P_1 = PN_1^1 \quad \text{ва} \quad P_2 = PN_2^1 \quad (\text{X}, 13)$$

бу ерда  $P$  — буғ фазанинг умумий босими;  $P_1$  — биринчи компонентнинг парциал буғ босими;  $P_2$  — иккинчи компонентнинг парциал буғ босими;  $N_1^1$  — биринчи компонентнинг буғ фазадаги моляр қисми;  $N_2^1$  — иккинчи компонентнинг буғ фазадаги моляр қисми.

Компонентларнинг парциал буғ босими билан уларнинг тоза ҳолдаги тўйинган буғ босими орасидаги боғланиш Рауль ва Генри қонунларига мувофиқ (X, 10) ва (X, 11) тенгламалар билан ифодаланади.

(X, 10) ва (X, 11) тенгламалар билан (X, 13) тенгламадан:

$$\frac{N_1'}{N_1} = \frac{P_1^0}{P} \quad \text{ва} \quad \frac{N_2'}{N_2} = \frac{P_2^0}{P} \quad (\text{X}, 13)$$

келиб чиқади. Бундан очиқ кўриниб турибдики,  $P_1^0 = P$  бўлганидагина  $N_2' = N_2$  бўлади. Агар  $P_1^0 \neq P$  бўлса,  $N_2^0 \neq N_2$  бўлади.

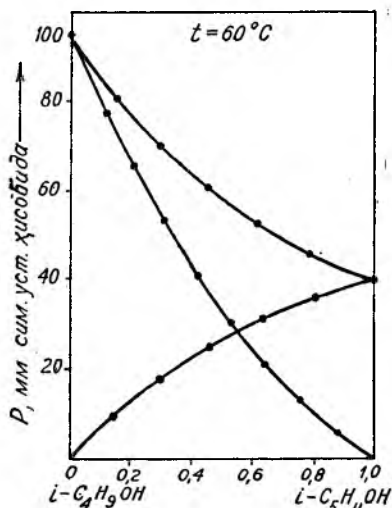
Буғ фазанинг таркиби билан суюқ фазанинг таркиби орасида фарқ бўлганлиги учун, диаграмма тузишда, агар абсциссалар ўқига буғнинг таркиби қўйилса, идеал эритмаларда ҳам тўғри чизиқли изотермалар ҳосил бўлмайди. Буни изобутил спирт — изоамил спирт системасининг 86-расмда тасвирланган диаграммаси мисолида кўриш мумкин.

Умуман, бундай диаграммаларни системада температура ўзгармас бўлганда (бу ҳолда ординаталар ўқига буғ босими ва абсциссалар ўқига аралашма таркиби қўйилади) ёки босим ўзгармас бўлганда (бу ҳолда ординаталар ўқига системанинг қай-

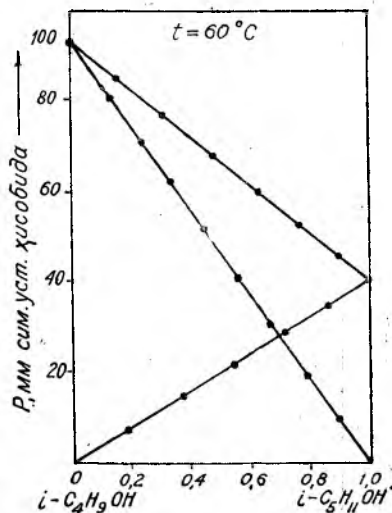
наш температураси ва абсциссалар ўқиға аралашма таркиби қўйилади) тузиш мумкин\*.

Иккала хил диаграммада ҳам иккитадан чизиқ бўлади. Диаграммадаги чизиқлардан бири абсциссалар ўқиға суюқ фазанинг таркибини, иккинчиси эса буғ фазанинг таркибини қўйиш билан ҳосил қилинади.

Агар температура ўзгармас бўлса, юқори босимда суюқ фаза, паст босимда эса буғ фаза барқарор бўлади. Ўзгармас температурада идеал системалар учун тузилган диаграмманинг умумий кўриниши 88- расмда тасвирланган (87- расмдаги диа-



86- расм. Изобутил спирт—изоамил спирт системасининг буғ босими диаграммаси. Абсциссалар ўқиға суюқ фазанинг таркиби қўйилган (В. В. Удовенко, Ц. Б. Фрид, 1948 йил).

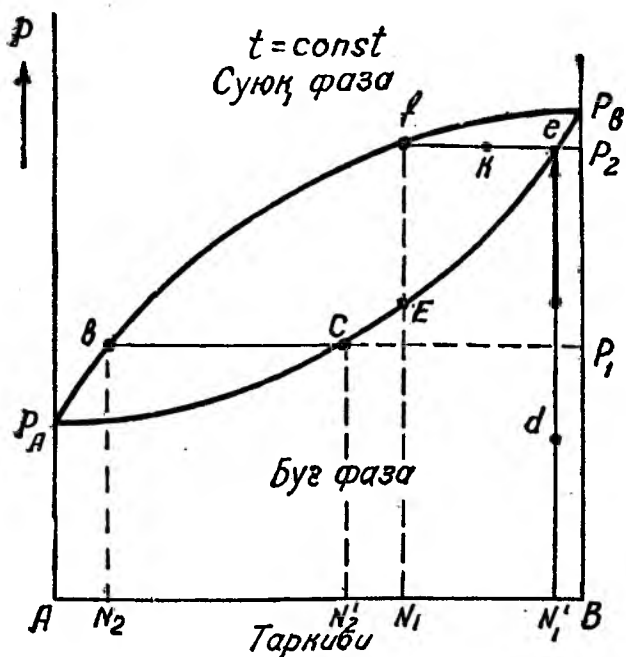


87- расм. Изобутил спирт—изоамил спирт системасининг буғ босими диаграммаси. Абсциссалар ўқиға буғ фазанинг таркиби қўйилган (В. В. Удовенко, Ц. Б. Фрид, 1948 йил).

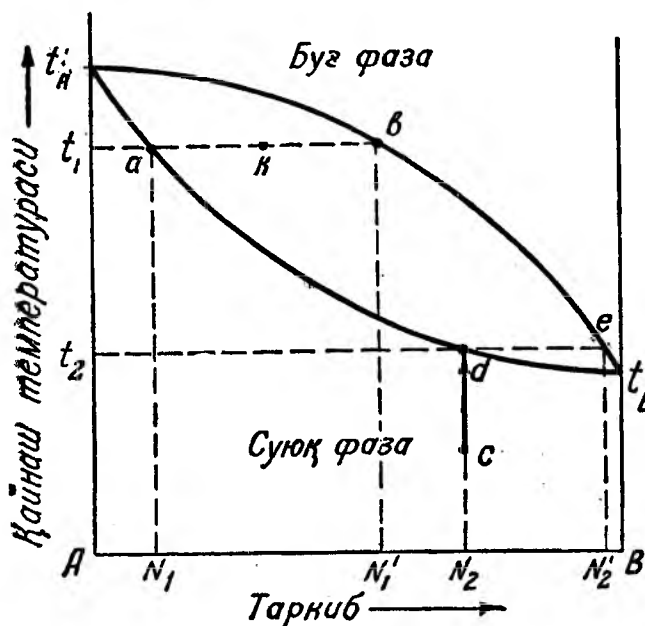
грамма ҳам ўзгармас температурада тузилган). Бу диаграммадаги пастки чизиқ ( $P_A P_B$ ) буғ чизиғи (ёки конденсация чизиғи) дейилади.  $P_A f P_B$  чизиғидан юқоридаги соҳа — суюқ фаза соҳаси;  $P_A c P_B$  чизиғидан пастдаги соҳа — буғ соҳаси; иккала чизиқ орасидаги соҳа эса гетероген соҳадир, чунки бу соҳадаги ҳар қайси фигуратив нуқта (яъни аралашма таркиби ва унинг босимини ифодалайдиган нуқта) икки фазага (суюқ ва буғ фазага) ажралади; Масалан,  $k$  нуқта суюқ фаза ( $f$ ) га, буғ

\* Бу икки усулдан ташқари, учинчи усул ҳам бор. Бу усулда абсциссалар ўқиға суюқ фаза таркиби ва ординаталар ўқиға буғ фаза таркиби қўйилади.





88-расм. Идеал системалар учун ара-лашма таркиби билан буғ босими диаграммаси ( $t = \text{const}$ ).



89-расм. Икки компонентдан иборат идеал системанинг таркиби билан қайнаш температураси орасидаги боғлиқни кўрсатадиган диаграмма ( $P = \text{const}$ )

расм)  $t_A bt_B$  чизиғининг устидаги соҳа — буғ соҳаси,  $t_A at_B$  чизиғидан пастдаги соҳа — суюқ фаза соҳаси,  $t_A bt_B$  — қайнаш чизиғи,  $t_A at_B$  — конденсация чизиғи бўлади.

Иккала чизиқ орасидаги соҳа яна гетероген соҳадир. Агар биз қайнаш температураси ва таркиби  $k$  нуқта билан ифода-

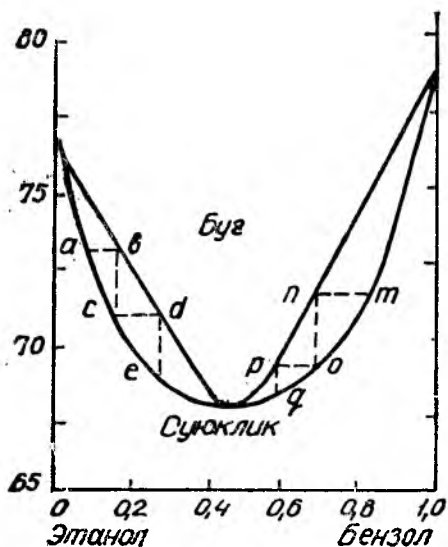
фаза  $e$  га ажралади; суюқ фазанинг таркиби  $N_1$  билан, буғ фазаники эса  $N'_1$  билан ифодаланади. Лекин бу икки фаза ўзаро мувозанат ҳолатида туради, яъни иккала фазанинг босими ҳам  $P_2$  га тенгдир.

Фигуратив нуқта  $b$  нинг устида ётувчи система берилган бўлсин. Агар ўзгармас температурада босимни камайтира борсак, фигуратив нуқта  $ab$  чизиғи бўйлаб сурилади.  $b$  нуқтага етганда буғ ҳосил бўла бошлайди ва унинг ҳолати  $C$  нуқта билан, босими  $P_1$  билан, таркиби эса  $N'_2$  билан ифодаланади. Агар ҳолати  $d$  билан ифодаланган буғни олиб, ўзгармас температурада босимни ошира борсак,  $e$  нуқтага келганда буғ суюқликка айлана бошлайди. Бу вақтда ҳосил бўлган суюқликнинг ҳолати  $f$  нуқта билан, таркиби  $N_1$  билан ва босими  $P_2$  билан ифодаланади.

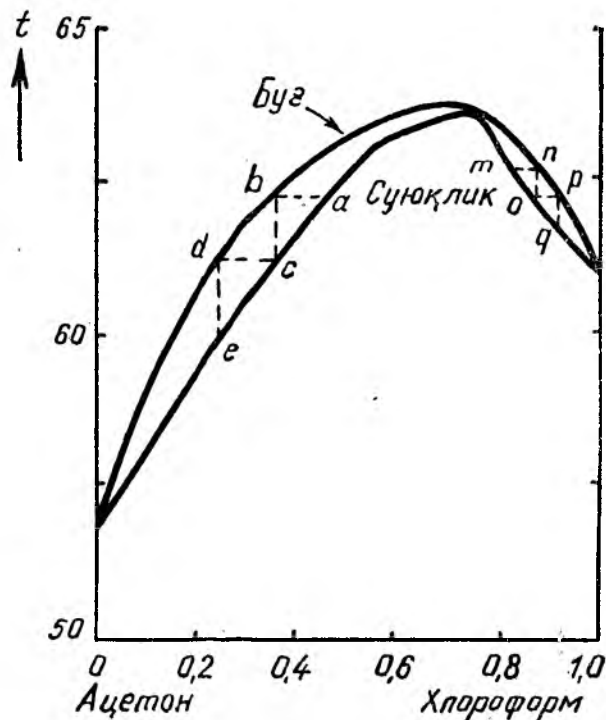
Бу диаграммалардан ўзгармас босимдаги диаграммаларга ўтиш қийин эмас, чунки бирор температурада тўйинган буғ босими катта бўлган суюқликнинг қайнаш температураси паст, буғ босими кичик бўлган суюқликники эса юқори бўлади. Шунинг учун системанинг таркиб — қайнаш температураси диаграммасида (89-



буғ таркиби билан аралашманинг қайнаш температураси орасидаги боғланишни кўрсатади. *M* нуқтада буғ билан суюқлик таркиби бир хил бўлади. Масалан,  $\text{HCl}$  нинг 10% ли эритмаси қайнатилса, аввал  $\text{H}_2\text{O}$  кўп буғланади ва температура  $110^\circ$  га етганда эритмада 20%  $\text{HCl}$  ва 80% сув бўлади. Эритма  $110^\circ$  да қайнайди. Қайнаш натижасида ҳосил бўлган буғнинг таркибида ҳам 20%  $\text{HCl}$  ва 80% сув бўлади.



92- расм. Рауль қонунидан мусбат четланувчи бинар системаларнинг таркиб—қайнаш температураси диаграммаси.



93- расм. Рауль қонунидан манфий четланувчи бинар системаларнинг таркиб—қайнаш температураси диаграммаси.

Д. П. Коноваловнинг биринчи қонуни. Д. П. Коновалов 1881 йилда эритманинг тўйинган буғ босими билан эритманинг ва эритма буғининг таркиби орасидаги боғланишга оид икки қонунни кашф этди. Д. П. Коноваловнинг *биринчи қонуни* ўзаро мувозанат ҳолатида бўлган суюқ аралашма ва унинг буғи таркиби орасидаги боғланишни ва аралашмага компонентлардан бири қўшилганда буғнинг умумий босими қандай ўзгаришини ифодалайди. Бу қонун қуйидагича таърифланади:

*Суюқликдаги бирор компонентнинг концентрацияси оширилса, буғда ўша компонентнинг миқдори ортади ёки бошқача қилиб айтганда, аралашмадаги компонентлардан қайси бири аралашмага қўшилганда аралашманинг буғ босими кўтарилса ёки қайнаш температураси пасайса, буғда ўша компонент кўп бўлади.*

Коноваловнинг биринчи қонунини қуйидагича чиқариш мумкин: (X, 14) даги иккала пропорциядан  $P$  ни чиқариб ташласак, қуйидаги тенгламалар ҳосил бўлади:

$$\frac{N'_1}{P_1^0 N_1} = \frac{N'_2}{P_2^0 \cdot N_2} \text{ ёки } \frac{N'_1}{N'_2} = \frac{P_1^0 N_1}{P_2^0 N_2} \quad (\text{X, 15})$$

Бу тенгламадан кўришиб турибдики, компонентнинг суюқ фазадаги моляр қисми (масалан  $N_1$ ) катта бўлса, унинг буғ фазадаги моляр қисми (масалан  $N'_1$ ) ҳам катта бўлади, шунингдек, тоза ҳолда тўйинган буғ босими (масалан  $P_1^0$ ) катта компонент буғ фазада кўпроқ бўлади. Д. П. Коноваловнинг биринчи қонуни идеал системалар учунгина эмас, балки ҳар қандай системанинг ҳар қандай таркибига тааллуқли қонундир. Д. П. Коноваловнинг иккинчи қонуни Д. П. Коноваловнинг иккинчи қонуни буғ босими диаграммасида максимум ёки минимум кўрсатадиган суюқ аралашмаларнинг таркиби билан уларнинг умумий буғ босими орасидаги боғланишгагина оид қонундир:

*Бу қонунга кўра, умумий буғ босими диаграммасининг максимум ва минимум нуқталарига тўғри келадиган аралашмаларнинг таркиби улар буғ ҳолида бўлганда ҳам, суюқ ҳолда бўлганда ҳам бир хилдир.*

Буғ босими диаграммасининг максимум ёки минимум нуқталарига тўғри келадиган аралашмалар *азеотроп аралашмалар ё ажралмасдан қайнайдиган ёки ўзгармас температурада қайнайдиган аралашмалар* деб аталади.

Экстремум (максимум ёки минимум) нуқталарнинг эркинлик даражаси фазалар қоидасига мувофиқ:  $F = 2 - 3 + 2 = 1$  (экстремум нуқтада фазалар сони 3 га тенг — иккита суюқлик ва битта буғ) бўлади, лекин ўзгармас босимда (ёки ўзгармас температурада) шартли эркинлик даражаси нолга тенг, чунки азеотроп аралашмалар идеал эритмалар қонунидан энг кўп четга чиққан бўлса ҳам уларда компонентларнинг бир-бирида эрувчанлиги сақланиб қолади.

Азеотроп аралашма химиявий бирикма эмас. Химиявий бирикманинг таркиби босим ўзгариши билан ўзгармайди, азеотроп эритманинг таркиби эса босим ўзгарганда ўзгаради. Масалан, сув — водород хлорид азеотропи таркибида 760 мм босимда 20,25% HCl, 50 мм босимда эса 23,2% HCl бўлади. 28- жадвалда қайнаш температураси диаграммасида максимумга эга, 29- жадвалда эса қайнаш температураси диаграммасида минимумга эга азеотроп аралашмалардан бир нечаси берилган.

#### 104- §. Суюқ аралашмаларнинг ҳайдалиши

Аралашмадаги суюқликларни бир-биридан ажратиш ёки аралашмалардан бирор компонентни ажратиб олиш учун лаборатория ва саноатда ҳайдаш усулидан кенг фойдаланилади.

**Қайнаш температураси диаграммасида максимумга  
эга азеотроп аралашмалар**

А р а л а ш м а	Қайнаш температураси (°С ҳисобида)			Азеотроп аралашмада биринчи компонент- нинг процент миқдори
	биринчи компонент- ники	иккинчи компо- нентники	азеотроп ара- лашмаңики	
Хлороформ — ацетон	61,20	56,25	64,7	79,5 % $\text{CHCl}_3$
Сув — водород хлорид	100	— 84	108,5	79,76 % $\text{H}_2\text{O}$
Сув — водород бромид	100	— 67	126,0	52,14 % $\text{H}_2\text{O}$
Сув — нитрат кислота	100	86	120,5	32,00 % $\text{H}_2\text{O}$
Диметил эфир- водород хлорид	— 24	— 84	— 2	40 % $(\text{CH}_3)_2\text{O}$

29- ж а д в а л

**Қайнаш температураси диаграммасида минимумга эга  
азеотроп аралашмалар**

А р а л а ш м а л а р	Қайнаш температураси (°С ҳисобида)			Азеотроп аралаш- мада биринчи ком- понентнинг процент миқдори
	биринчи ком- понентники	иккинчи ком- понентники	азеотроп ара- лашманики	
Ацетон — уг- лерод сульфид	56,5°	46,3	39,25	34% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
Сув — этил спирт	100	78,3	78,13	4,43% $\text{H}_2\text{O}$
Метил спирт— ацетон	65	56,5	55,95	13,5% $\text{CH}_3\text{OH}$
Этил спирт — бензол	78,3	80,2	68,24	32,37% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

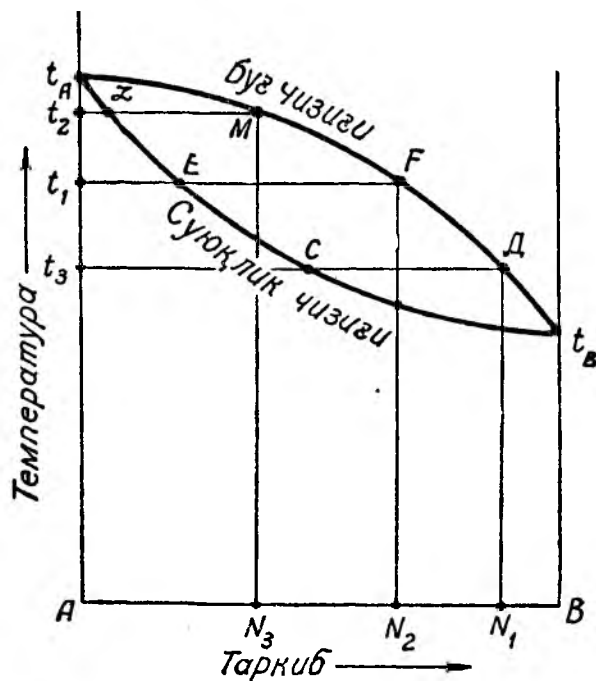
Суюқликлар аралашмасини ҳайдаш суюқ аралашманинг таркиби билан унинг тўйинган буғи таркиби орасидаги фарққа асосланган. Икки суюқликдан иборат аралашмаларни ҳайдашда қуйидаги уч ҳолнинг бўлиши мумкин: 1) *A* ва *B* суюқликлардан ҳосил бўлган барча аралашмаларнинг қайнаш температураси шу суюқликларнинг қайнаш температуралари орасида бўлади (89- расм); 2) системанинг қайнаш температураси диаграммаси максимумга эга бўлади (93- расм); 3) қайнаш температурасида минимум бўлади (92- расм).

Ҳайдаш учун суюқликлар аралашмаси қайнатилади. Аралашманинг қайнаш температураси унинг буғ босимига боғлиқдир, яъни айни температурада буғ босими юқори бўлган

аралашманинг қайнаш температураси паст бўлади. Қайнаш натижасида чиқаётган буғ таркибида қайнаш температураси паст суюқликнинг буғи нисбатан кўп бўлади. Суюқ фазада эса қайнаш температураси юқори бўлган суюқлик нисбатан кўплигича қолаверади.

Ҳайдаш вақтида суюқ фазанинг таркиби ўзгариб, унинг қайнаш температураси тўхтовсиз кўтарила боради. Масалан, диаграмманинг (94- расм)  $C$  нуқтасига тўғри келадиган таркибли аралашма  $t_3^0$  да қайнайди;

шу температурада бу аралашма буғининг таркиби  $D$  нуқтага тўғри келади; бу буғ конденсатланганда  $N_1$  таркибли аралашма (дистиллат) ҳосил бўлади. Диаграмманинг  $E$  нуқтасига тўғри келадиган таркибли аралашма  $t_1^0$  да қайнайди; унинг буғи таркиби  $F$  нуқтага тўғри келади; бу буғ конденсатланганда  $N_2$  таркибли аралашма ҳосил бўлади. Шунингдек,  $z$  нуқтага тўғри келадиган суюқ фаза  $t_2^0$  да қайнайди, унинг айна



94- расм. Фракцион ҳайдаш диаграммаси.

температурадаги буғининг таркиби  $M$  билан белгиланади. Унинг буғи конденсатланганда  $N_3$  таркибли аралашма ҳосил бўлади. Шундай қилиб, биз қуйидаги тўрт хулосани чиқаришимиз мумкин:

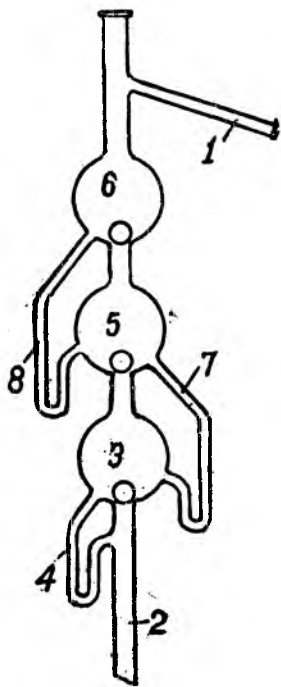
- 1) ҳайдаш вақтида суюқликлар аралашмасининг қайнаш температураси кўтарилади;
- 2) ҳайдаш кубида қайнаш температураси паст компонентнинг миқдори тўхтовсиз камайиб боради;
- 3) ҳайдаш кубида қолган аралашмада юқори температурада қайнайдиган суюқликнинг миқдори тўхтовсиз ортиб боради;
- 4) буғи билан мувозанат ҳолатида бўлган аралашмани (дефлегматорсиз) кетма-кет буғлатиш йўли билан таркибий қисмларга батамом ажратиш бўлмайди (биринчи галда жуда оз миқдордагина тоза компонент олиш мумкин).

Аралашмани ҳайдаш йўли билан турли температураларда қайнайдиган суюқликларни айрим-айрим идишларга йиғиб олиш усули *фракцион ёки майдалаб ҳайдаш* деб аталади.

Қайта-қайта фракцион ҳайдаш йўли билан аралашма таркибий қисмларга ажратилиши мумкин. Амалда аралашмани бир неча фракцияларга ажратиш ва фракцияларни қайтадан конденсатлаш ишлари автоматлаштирилади. Бу усулда ара-

лашмадан тоза суюқлик ажратиб олиш *ректификация* деб аталади. Бунинг учун лаборатория шароитида *дефлегматордан*, техникада эса *ректификацион колонналардан* фойдаланилади.

Энди дефлегматорнинг қандай ишлашини кўриб чиқайлик. Агар суюқликлар аралашмаси колбада қайнатилса, ҳосил бўлган буғ колба бўғзига чиққанда бир оз совуши туфайли қисман конденсатланади. Қайнаш температураси юқори бўлган суюқликнинг буғи биринчи навбатда суюқликка айланади. Шунинг учун суюқлик устидаги буғнинг таркиби колбадан чиқиб кетадиган буғ таркибидан фарқ қилади, чунки колбадан чиқиб кетадиган буғда паст температурада қайнайдиган суюқликнинг буғи нисбатан кўпроқ бўлади. Агар бўғзи узунроқ колба олиб, суюқлик суст ҳайдалса, қисман конденсатланиш процесси бирмунча самарали боради. Бундай шароитда ҳам буғлар ўзаро аралашиб кетиб, қисман конденсатланиш процессини сусайтиради. Совитиш ишини билиб йўлга қўйиш билан, юқори температурада қайнайдиган суюқлик буғини қисман конденсатлаш ва буғ таркибини ўзгартириш мумкин. Суюқликлар аралашмасини ҳайдашда қисман конденсатлаш усулидан фойдаланиш *дефлегмация* деб аталади; бу усул дефлегматор ёрдамида амалга оширилади.



95- рasm.  
Дефлегматор.

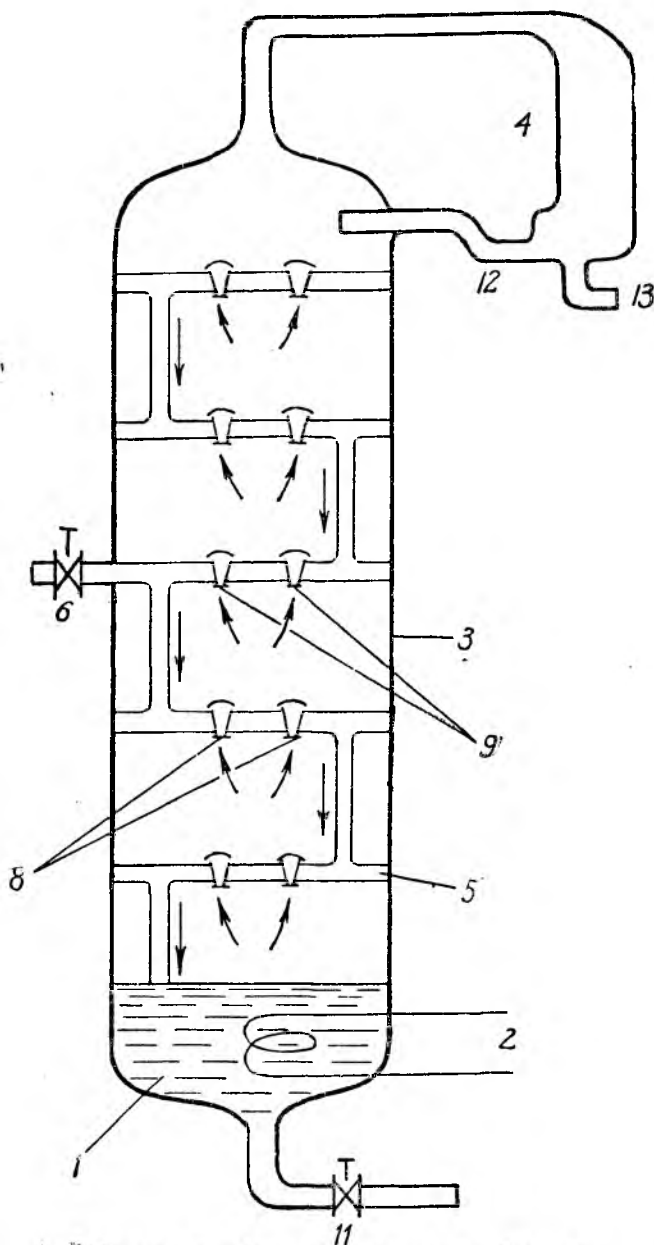
Лабораторияда ишлатиладиган дефлегматор 95- рasmда тасвирланган. Дефлегматор пробка воситаида колба оғзига ўрнатилади. Буғ дефлегматордан ўтиб, най (1) га ва ундан совутгичга киради. Най (2) даёқ қисман конденсатланиш бошланади. Буғ дефлегматорнинг кенг қисми (3) га ўтганда анчагина иссиқлигини йўқотади. Бу ерда буғнинг бир қисми суюқликка айланади. Лекин бу суюқлик дарров колбага қайтиб тушмайди, чунки най (2) билан най (3) орасига шиша шарча қўйилган бўлиб, шу шиша шарча буғнинг босими таъсиридан кўтарилганда буғ (2) дан най (3) га ўтади, лекин суюқлик ўта олмайди. Шунинг учун дефлегматорнинг кенг қисми (3) да ҳамма вақт озгина суюқлик бўлади. Бу суюқликнинг баландлиги най (4) дан юқorigа кўтарила олмайди ва ортиқчаси колбага оқиб тушади. Дефлегматорнинг кенг қисми (3) даги суюқлик ҳамма вақт қайнаб туради, чунки колбадан най (2) орқали ҳамма вақт буғ чиқади. Лекин най (3) даги суюқликнинг қайнаш температураси колбадаги суюқликнинг қайнаш температурасидан паст бўлади. Дефлегматорнинг кенг қисмлари — най (5) ва най (6) да ҳам худди шундай най (3) даги

дан кўтарилганда буғ (2) дан най (3) га ўтади, лекин суюқлик ўта олмайди. Шунинг учун дефлегматорнинг кенг қисми (3) да ҳамма вақт озгина суюқлик бўлади. Бу суюқликнинг баландлиги най (4) дан юқorigа кўтарила олмайди ва ортиқчаси колбага оқиб тушади. Дефлегматорнинг кенг қисми (3) даги суюқлик ҳамма вақт қайнаб туради, чунки колбадан най (2) орқали ҳамма вақт буғ чиқади. Лекин най (3) даги суюқликнинг қайнаш температураси колбадаги суюқликнинг қайнаш температурасидан паст бўлади. Дефлегматорнинг кенг қисмлари — най (5) ва най (6) да ҳам худди шундай най (3) даги

каби процеслар содир бўлади. Лекин дефлегматорда, юқори кўтарилган сари, кенг найлардаги суюқликнинг қайнаш температураси пасайиб боради. Демак, дефлегматорнинг ҳар қайси кенг найини суюқлик ҳайдалаётган колба деб қараш мумкин. Шу сабабли дефлегматорнинг кенг найлари қанчалик кўп бўлса, совутгичга борадиган буғ таркибида қайнаш температураси юқори бўлган суюқлик шунчалик кам қолади. Шунинг учун дефлегматор аралашмадаги суюқликларни ажратиб олишга ёрдам беради.

Саноатда суюқликлар аралашмасини ҳайдаш учун ректификацион колонналар ишлатилади. Улардан энг кўп тарқалгани тарелкали колонналардир. 96- расмда уч асосий қисмдан иборат ректификацион устновканинг схемаси тасвирланган; асосий қисмлар: 1 — қозон (унинг ичига 2 — қиздиргич қўйилган), 3 — ректификацион колонна ва 4 — конденсатор. Колоннадаги горизонтал полка (масалан, 5) тарелка деб аталади. Колоннада тарелкаларнинг сони расмда кўрсатилгандан кўпроқ бўлади (масалан, суюқ ҳавони азот ва кислородга ажратадиган колоннада тарелкалар сони 20 га етади). Ажратилиши керак бўлган аралашма иситилган ҳолда жўмрак (6) орқали колоннанинг ўрта қисмидаги тарелкалардан бирига киритилади; у найдан оқиб, пастки тарелкага тушади. Тарелкадаги найлар (масалан, 8) орқали пастдан тарелкага буғ чиқиб туради. Бу найларга қалпоқчалар ўрнатилган бўлади.

Буғдаги қийин буғланувчи компонентнинг бир қисми тарелкада суюқликка айланади; суюқликдаги осон буғланувчи компонентнинг бир қисми, аксинча, буғга айланади. Шу са-

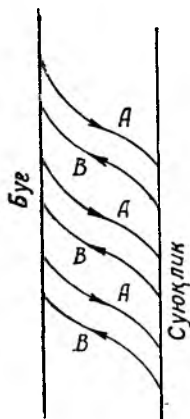


96- расм. Ректификацион колонна.



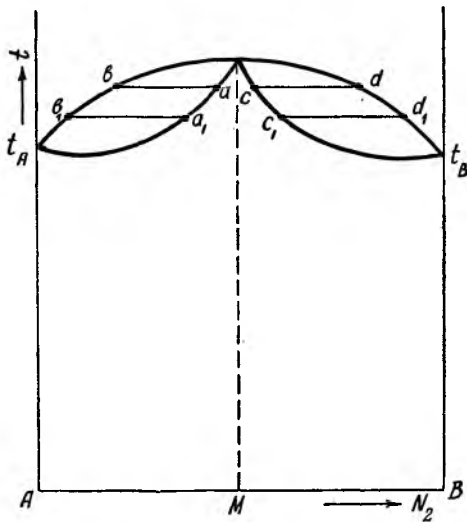
бабли, най (9) орқали юқоридаги тарелкага ўтадиган буғда осон буғланувчи компонентнинг миқдори нисбатан кўпроқ бўлади. Бу процесс ҳар қайси тарелкада такрорланади. Қийин буғланувчи компонент ёнаки найлар орқали қозонга қайтиб тушади (уни жўмрак (11) орқали чиқариб юбориш ҳам мумкин); бу эса барча тарелкалардан ўтиб, ниҳоят, конденсаторга тушади. Конденсаторга тушган буғнинг таркибида қийин буғланувчи компонент йўқ деярли миқдорда бўлади. Конденсаторда ҳосил бўлган суюқликнинг бир қисми („флегма“) сифон (12) орқали (колоннанинг нормал ишлаб туришини таъминлаш мақсадида) яна колоннага берилади. Қолган қисми най (13) орқали приёмникка тушади.

97-расмда тарелкали колоннадаги буғ ва суюқликда компонентларнинг алмашилиш схемаси берилган. Колоннада буғ ва суюқлик қарши оқим принципида ҳаракатланади ва ҳар қайси тарелкада бир-бирига учрашади. Осон буғланувчи компонентнинг миқдори буғда кўпайиб, суюқликда эса камайиб боради.



97-расм. Ректификация вақтида қарши оқим принципи:

А — қийин буғланувчи компонент; В — осон буғланувчи компонент.



98-расм. II типдаги аралашмаларни фракцион ҳайдаш схемаси.

Тарелкали колонналардан ташқари, тарелкасиз „насадкали“ колонналар ҳам ишлатилади. Бундай колонналар сопол, шиша, металл парчалари ёки спираллар ва бошқалар билан тўлдирилади, чунки бундай жисмлар сирти катта бўлиб, буғнинг совуши ва унинг қисман конденсатланишини тезлаштиради.

Буғ босими диаграммасыда максимум ёки минимум ҳосил қиладиган суюқ аралашмаларни ҳайдаш назарияси Д. П. Коваловнинг иккинчи қонунига асосланган.

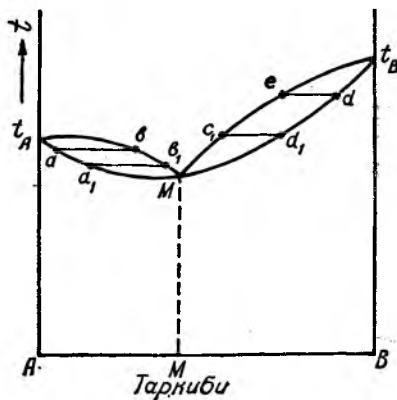
98- расмда иккинчи типдаги аралашмаларнинг (Рауль қонунидан манфий четланувчи системаларнинг) қайнаш температураси диаграммасы кўрсатилган. Бу диаграммада ҳам пастки чизиқ суюқ фаза таркиби билан қайнаш температураси орасидаги боғланишни, устки чизиқ эса буғ таркиби билан аралашманинг қайнаш температураси орасидаги боғланишни кўрсатади.  $M$  нуқтада буғ билан суюқлик таркиби бир хил бўлади, яъни  $M$  нуқта азеотроп аралашмани кўрсатади.

Агар суюқ фаза таркиби 98- расмдаги диаграммада  $a$  нуқтага тўғри келса, буғ таркиби  $b$  нуқтага тўғри келади. Агар суюқ фаза таркиби  $a_1$  га тўғри келса, буғ таркиби  $b_1$  га тўғри келади; таркиби  $c$  га тўғри келадиган суюқ фаза буғнинг таркиби  $d$  га тўғри келади. Демак, аралашманинг таркиби  $A$  билан  $M$  орасида бўлса, фракцион ҳайдаб, уни биринчи тоза компонентга ва азеотропга ажратиш мумкин: азеотроп колбада қолади, биринчи компонент эса йиғичга ўтади; агар аралашманинг таркиби  $B$  билан  $M$  орасида бўлса, яхши дефлегматор билан фракцион ҳайдаб, уни иккинчи тоза компонентга ва азеотропга ажратиш мумкин: азеотроп колбада қолади, иккинчи компонент йиғичга ўтади.

Шундай қилиб, Рауль қонунидан манфий четланувчи системалар жумласига кирадиган бирор аралашма яхши дефлегматор билан фракцион ҳайдалганда колбада азеотроп қолади; аралашмада азеотроп миқдоридан ортиқ миқдорда бўлган компонент эса ҳайдалиб йиғичга ўтади.

99- расмда III типдаги, яъни Рауль қонунидан мусбат четланувчи суюқ аралашмаларни фракцион ҳайдаш схемаси тасвирланган.

Агар суюқ фаза таркиби 99- расмдаги диаграммада  $a$  нуқтага тўғри келса, буғ таркиби  $b$  га, суюқ фаза таркиби  $a_1$  га тўғри келса, буғ таркиби  $b_1$  га, суюқлик таркиби  $e$  га тўғри келса, буғ таркиби  $d$  га тўғри келади ва ҳоказо. Бу ерда ҳам  $M$  азеотроп аралашма таркибига тўғри келадиган нуқтани кўрсатади. Демак, таркиби  $A$  билан  $M$  орасида бўлган аралашма яхши дефлегматор билан фракцион ҳайдалганда, тоза биринчи компонент ва азеотропга ажралади. Бу ҳолда бирин-



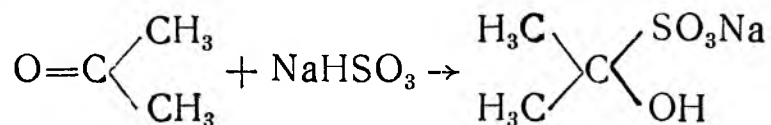
99- расм. III типдаги аралашмаларни фракцион ҳайдаш схемаси.

чи компонент колбада қолиб, азеотроп йиғичга ўтади. Таркиби  $M$  билан  $B$  орасида бўлган аралашмаларни фракцион ҳайдаб, уларни иккинчи компонентга ва азеотропга ажратиш мумкин. Лекин таркиби  $A$  ва  $M$  нуқталар орасида бўлган аралашмаларни фракцион ҳайдаш йўли билан тоза ҳолдаги иккинчи компонентни ажратиб олиб бўлмайди.

Шундай қилиб, Рауль қонунидан мусбат четланувчи системалар жумласига кирадиган бирор аралашма яхши дефлегматор билан фракцион ҳайдалганда, аввал азеотроп ҳайдалиб йиғичга ўтади; аралашмада азеотроп миқдоридан ортиқ миқдорда бўлган компонент эса колбада қолади.

Демак, системанинг умумий буғ босими диаграммасида максимум ёки минимум бўлса, бундай аралашмаларни ҳайдаш йўли билан уларни тоза биринчи ва тоза иккинчи компонентларга ажратиб бўлмайди; бу аралашмалар азеотропга ва тоза биринчи ёки тоза иккинчи компонентга ажратилади.

Азеотроп аралашмани таркибий қисмларга ажратишда турли усуллардан, кўпинча, химиявий усуллардан фойдаланилади. Масалан, хлороформ ва ацетондан ҳосил бўлган азеотропни компонентларга ажратишда ацетон билан натрий бисульфит орасида бўладиган реакциядан фойдаланилади:



Ҳосил бўлган кристалл модда — ацетоннинг бисульфитли бирикмаси филтрлаб олинади. Бу бирикмага сода ёки ишқор билан ишлов берилиб, ацетон ажратилади, хлороформ эса бисульфит эритмадан ҳайдаб чиқарилади.

### 105- §. Суюлтирилган эритмаларнинг қайнаш температураси

Маълумки, қийин буғланувчи модда эритмаси тоза эритувчининг қайнаш температурасига қараганда юқорироқ температурада қайнайди. Эритманинг қайнаш температураси билан тоза эритувчининг қайнаш температураси орасидаги фарқ *эритма қайнаш температурасининг кўтарилиши* деб аталади.

Эритманинг концентрацияси қанча катта бўлса, у шунча юқори температурада қайнайди, чунки эритувчи буғ босимининг пасайиши бу ҳолда кўпроқ бўлади. Бу ҳодисани тушуниш учун 100- расмда кўрсатилган диаграммадан фойдаланамиз.

Бу диаграммада  $OA$  чизиғи тоза эритувчи тўйинган буғи босимининг,  $O_1A_1$  чизиғи концентрацияси камроқ эритма буғи босимининг,  $O_2A_2$  чизиғи концентрацияси юқорироқ эритма буғи босимининг,  $OB$  чизиғи эса қаттиқ ҳолатдаги тоза эри-

тувчи буғи босимининг температурага қараб ўзгаришини кўрсатади ( $OB$  чизиғи  $OA$  чизиғига қараганда тикроқ бўлади, чунки буғ тўғридан-тўғри қаттиқ ҳолатга ўтганда кўпроқ иссиқлик чиқади).

Маълумки, ҳар қандай суюқлик ўз тўйинган буғи босими атмосфера босимига барабар бўлгандагина қайнайди. Тоза эритувчининг тўйинган буғи босими  $T_1^0$  да  $760$  мм га етади. Шунинг учун тоза эритувчи  $T_1^0$  да қайнайди. Кам учувчан модда эритмасининг тўйинган буғи босими ҳамма вақт тоза эритувчиникидан паст бўлганидан, унинг буғи босимини  $760$  мм га етказиш учун, уни  $T_1^0$  гача эмас, балки  $T_2^0$  гача қиздириш, концентрацияси юқорироқ бўлганда эса  $T_3^0$  гача қиздириш керак. Демак, биринчи эритма  $T_2^0$  да, иккинчи эритма  $T_3^0$  да қайнайди.

$O_1A_1$  (шунингдек  $O_2A_2$ ) чизиғига Рауль қонуни билан Клаузиус — Клапейрон тенгламасини татбиқ этиб, эритма қайнаш температурасининг кўтарилишини аниқлаш учун муҳим бир тенглама чиқарамиз.

Масалан, тоза эритувчининг буғ босими  $P_1^0$ , унинг эритмадаги моляр қисми  $N_1$  ва эритма устидаги буғ босими  $P_1$  бўлсин. Эритманинг қайнаш температурасида  $P = 760$  мм бўлади, фақат эритувчигина буғланади, эриган модда кам учувчан бўлгани учун буғланмайди, деб қараймиз.

Бу ҳолда Рауль қонуни қуйидагича ёзилади:

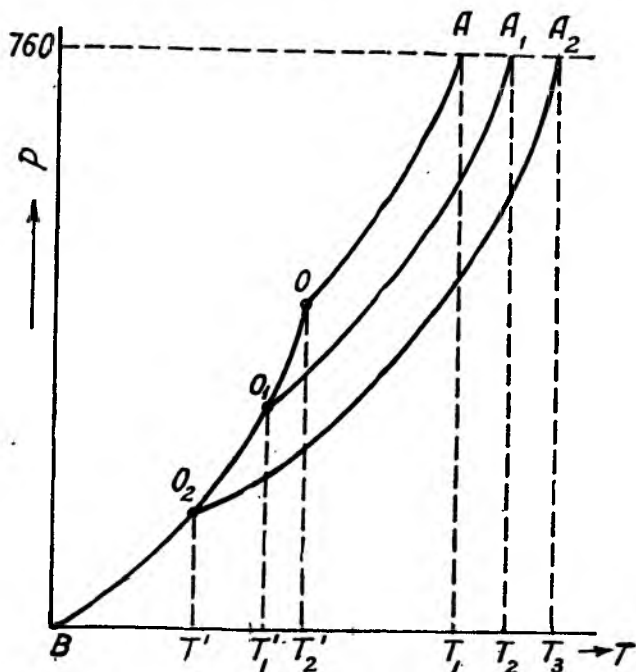
$$P_1 = P_1^0 N_1 = 760 \text{ мм ёки const}$$

ёки

$$\ln P_1^0 + \ln N_1 = \ln \text{const}$$

бундан:

$$\frac{d \ln P_1^0}{dT} = - \frac{d \ln N_1}{dT}$$



100-расм. Тоза эритувчи ва эритмаларда буғ босимининг температурага қараб ўзгариши.

келиб чиқади. Клаузиус — Клапейрон тенгламасига мувофиқ:

$$\frac{d \ln P_1^0}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

бўлганлигидан:

$$-\frac{d \ln N_1}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

бўлади. Бу ерда  $L$  — тоза эритувчининг буғланиш моляр иссиқлиги.

$$-d \ln N_1 = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2}$$

тенгламани  $T_1^0$  дан (яъни тоза эритувчининг қайнаш температурасидан)  $T_2^0$  гача (яъни эритманинг қайнаш температурасигача) интеграллаймиз.

Тоза эритувчи учун  $N_1 = 1$ . Шу сабабли:

$$-\int_1^{N_1} d \ln N_1 = \frac{L}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad \text{ёки} \quad \left. -\ln N_1 \right]_1^{N_1} = \left. -\frac{L}{RT} \right]_{T_1}^{T_2}$$

ёки

$$-\ln N_1 = -\frac{L}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = + \frac{L(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (\text{X, 15})$$

бўлади. Суюлтирилган эритмалар учун  $T_1 \cdot T_2$  ни  $T_1^2$  деб ва

$$-\ln N_1 = -\ln(1 - N_2) = \ln N_2 \quad \text{ни} \quad N_2$$

деб қабул қилиш мумкин; у ҳолда:

$$N_2 = \frac{L}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1^2} \quad \text{ёки} \quad T_2 - T_1 = \frac{RT_1^2}{L} N_2$$

бўлади. Энди,  $N_2$  ўрнига  $\frac{n_2}{n_1}$  ни ( $n_1$  — эритувчининг моллари сони,  $n_2$  — эриган модданинг моллари сони),  $L$  нинг ўрнига  $M_1 \lambda$  ни ( $M_1$  — эритувчининг молекуляр оғирлиги,  $\lambda$  — эритувчининг қайнаш температурасидаги солиштирма буғланиш иссиқлиги) қўямиз; сўнгра  $n_1 = \frac{g_1}{M_1}$  эканлигини эътиборга олиб, моляр концентрацияда ифодаланган, яъни 1000 г эритувчида  $n_2$  граммолекула (кам учувчан) модда эриган эритманинг қайнаш температураси кўтарилиши учун қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$T_2 - T_1 = \frac{RT_1^2}{1000 \lambda} \cdot n_2 \quad (\text{X, 16})$$

Агар

$$T_2 - T_1 = \Delta T \quad \text{ва} \quad \frac{RT_1^2}{1000\lambda} = E$$

десак, у ҳолда:

$$\Delta T = E \cdot n_2 \quad (\text{X, 16 a})$$

келиб чиқади. Бу тенгламада  $E$  — эритувчининг эбулиоскопик константаси ёки қайнаш температурасининг молекуляр кўтарилиши.  $E$  нинг физикавий маъноси шундан иборатки, у 1000 г эритувчида 1 г-м модда эриганда ҳосил бўлган эритманинг қайнаш температураси эритувчининг қайнаш температурасига қараганда неча градус ортиқ эканлигини кўрсатади.  $E$  нинг қиймати фақат эритувчига боғлиқ бўлиб, эриган моддага боғлиқ эмас. Ҳар қайси эритувчининг ўзига хос эбулиоскопик константаси бор. Масалан,  $E$  ни сув учун ҳисоблаб чиқарайлик; маълумки, 1 г сув  $100^\circ$  да буғга айланганида 539 кал иссиқлик ютилади. Демак:

$$E = \frac{RT_1^2}{100\lambda} = \frac{1,987 \cdot 372^2}{1000 \cdot 539} = 0,516$$

бўлади.

Агар  $v$  г эритувчида  $a$  г модда эриган бўлса, эритма қайнаш температурасининг кўтарилиши қуйидагича топилади: эритманинг моляр концентрацияси  $\frac{M}{1000}$  бўлганда ( $M$  — эриган модданинг молекуляр оғирлиги) қайнаш температурасининг кўтарилиши  $E$  бўлса, концентрация  $\frac{a}{b}$  бўлганда қайнаш температурасининг кўтарилиши  $\Delta T$  бўлади, яъни:

$$\begin{array}{l} \frac{M}{1000} \cdot \dots \cdot \dots \cdot E \\ \frac{a}{b} \cdot \dots \cdot \dots \cdot \Delta T \end{array}$$

Бундан:

$$\Delta T = \frac{E \cdot a \cdot 1000}{b \cdot M} \quad (\text{XI, 16 б})$$

келиб чиқади. Бу тенгламага асосланиб, эриган модданинг молекуляр оғирлиги тажрибада эбулиоскопик усул билан аниқланади.

31- жадвалда бир неча эритувчилар учун  $E$  нинг қийматлари берилган.

Баъзи эритувчиларнинг  
эбулиоскопик константалари

Эритувчи	$E$
Сув	0,516
Этил эфир	2,12
Ацетон	1,50
Бензол	2,67
Анилин	3,69
Хлороформ	3,88
Углерод сульфид	4,88

## 106- §. Суюлтирилган эритмаларнинг музлаш температураси

Химиявий тоза модда маълум бир температурада, эритмалар эса, умуман айтганда, маълум температуралар оралигида қотади. Суюлтирилган эритма совутиб борилса, маълум бир температурада тоза эритувчи кристаллари ажралиб чиқа бошлайди. Шу температура эритманинг музлаш температурасидир. Совутиш давом эттирилган сари кристаллар кўпроқ ажралиб чиқади. Бунинг натижасида, қолган эритманинг концентрацияси ортади. Шу сабабли эритманинг музлаш температураси пасая боради.

Совутиш давом эттирилса, айти модда эритмасининг ўзига хос маълум температурада эритманинг ҳаммаси қотади. Бу температура *эвтектик* (ёки *криогидрат*) температура дейилади.

Демак, *эритувчининг кристаллари ва эритма ўзаро мувозанат ҳолатида бўладиган температура шу эритманинг музлаш температураси дейилади.*

Суюқлик музлаган вақтда унинг тўйинган буғ босими музнинг буғ босимига барабар бўлади. Сув  $0^\circ$  да музлайди, чунки  $0^\circ$  да сувнинг тўйинган буғ босими 4,6 мм симоб устуни босимига тенг бўлгани ҳолда, музнинг тўйинган буғ босими ҳам 4,6 мм симоб устуни босимига тенгдир. 100-расмдаги диаграммада  $OA$  чизиғи муз буғининг босим чизиғи ( $OB$ ) билан  $O_1$  нуқтада учрашгани учун, тоза эритувчи  $T_2'$  да музлайди. Эритма буғининг босим чизиғи ( $O_1 A_1$ ) эса  $OB$  билан  $O_1$  нуқтада учрашади. Шунинг учун эритма  $T_1'$  да музлайди. Концентрацияси юқорироқ эритма ундан ҳам пастроқ температурада ( $T'$  да) музлайди, чунки  $O_2 A_2$  чизиғи  $OB$  чизиғи билан  $O_2$  нуқтада учрашади. Демак, эритманинг музлаш температураси тоза эритувчиникига қараганда паст бўлади. Тажриба ҳам буни тасдиқлайди.  $T_2^0 - T' = \Delta T^0$  айирма *эритма музлаш температурасининг пасайиши* деб аталади.

$O_1B$  чизигига Рауль қонуни билан Клаузиус — Клапейрон тенгламасини татбиқ этиб, тегишли тенгламаларни чиқариш мумкин.

$O_2$  да эритма билан муз ўзаро мувозанат ҳолатида бўлганидан  $P_1 = P_1^s$  дир; бу ерда  $P_1$  — музлаётган эритманинг буғ босими;  $P_1^s$  — эритма музлаётган температурада тоза эритувчининг тўйинган буғ босими.

Ҳозир биз кам учувчан моддаларнинг эритмасини кўриб чиқаётганимиз учун эритмадан фақат эритувчигина буғланади деб қараймиз. Рауль қонунига мувофиқ, музлаётган эритманинг буғ босими  $P_1 = N_1 P_1^0$  бўлади, лекин  $P_1 = P_1^s$  бўлгани учун  $P_1^s = N_1 P_1^0$  ёки

$$N_1 = \frac{P_1^s}{P_1^0}$$

бўлади.

Иккинчи томондан, эритманинг музлаш температурасида тоза эритувчининг кристаллари буғланади ва буғ яна кристаллга айланади, яъни буғ сублиматланади. Сублимация процессини икки процессдан: буғнинг суюқликка айланиш ва суюқликнинг қаттиқ жисмга айланиш процессларидан иборат деб қараш мумкин, шунинг учун қаттиқ жисмнинг суюқланиш иссиқлигига суюқликнинг буғланиш иссиқлиги қўшилганда сублимация иссиқлиги келиб чиқади:

$$L_{\text{субл.}} = L_{\text{буғл.}} + L_{\text{суюқ.}} \quad \text{ёки} \quad L_{\text{суюқ.}} = L_{\text{субл.}} - L_{\text{буғл.}}$$

Тоза эритувчининг сублиматланиш ва суюқ ҳолатдан буғланиш процесслари учун Клаузиус — Клапейрон тенгламасини ёзамиз.

$$\frac{d \ln P_1^s}{dT} = \frac{L_{\text{субл.}}}{RT^2} \quad \text{ва} \quad \frac{d \ln P_1^0}{dT} = \frac{L_{\text{буғл.}}}{RT^2}$$

биринчи ифодадан иккинчисини олиб ташласак:

$$\frac{d \ln \frac{P_1^s}{P_1^0}}{dT} = \frac{L_{\text{суюқл.}}}{RT^2} \quad \text{ёки} \quad \frac{d \ln N_1}{dT} = \frac{L_{\text{суюқл.}}}{RT^2}$$

ҳосил бўлади.

Суюлтирилган эритмаларнинг музлаш температураси билан тоза эритувчининг музлаш температураси орасидаги айрма кичик бўлганлиги учун, юқоридаги тенгламани интеграллашда  $L_{\text{суюқл.}}$  ни температура ўзгарганда ўзгармайди деб қабул қилиш мумкин. Тенгламани тоза эритувчининг музлаш темпера-



турасидан то эритманинг музлаш температурасига қадар интеграллаймиз;

$$\int_1^{N_1} d \ln N_1 = \frac{L_{\text{суюқл.}}}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}; \text{ бундан: } \ln [N_1]_1^{N_1} = - \\ = -\frac{L_{\text{суюқл.}}}{R} \left[ \frac{1}{T} \right]_{T_0}^T$$

ёки

$$\ln N_1 = -\frac{L_{\text{суюқл.}} (T_0 - T)}{RTT_0} \quad (\text{X, 17})$$

келиб чиқади.

$N_1 = 1 - N_2$  бўлгани учун

$$\ln N_2 = \frac{L_{\text{суюқл.}} \Delta T}{RTT_0} \quad (\text{X, 17 a})$$

бўлади. Суюлтирилган эритмалар учун

$$\ln N_2 \cong N_2; T_0 = T,$$

шунингдек,

$$N_2 = \frac{n_2}{n}$$

бўлганидан:

$$N_2 = \frac{L_{\text{суюқл.}} \Delta T}{RT_0^2} \text{ ёки } \Delta T = \frac{RT_0^2}{L_{\text{суюқл.}}} \cdot \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{X, 18})$$

$L_{\text{суюқл.}}$  нинг ўрнига  $Mq$  ни (бу ерда  $q$  — эритувчининг со-  
лиштира суюқланиш иссиқлиги) қўйсақ ва  $n_1 = \frac{g}{M_1}$  эканлиги-  
ни эътиборга олсак, у вақтда, молял концентрацияда ифода-  
ланган, яъни 1000 г эритувчида  $n_2$  граммолекула модда эри-  
ган эритма музлаш температурасининг пасайиши қуйидаги  
тенгламадан топилади:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{1000 q} \cdot n_2 \quad (\text{X, 18 a})$$

Агар  $\frac{RT_0^2}{1000 q} = K$  десак,

$$\Delta T = Kn_2 \quad (\text{X, 19})$$

келиб чиқади, бу ерда  $K$  — эритувчининг криоскопик констан-  
таси бўлиб, музлаш температурасининг молекуляр пасайи-  
ши деб аталади, чунки у, 1000 г эритувчида 1 г —  $m$  модда  
эриганда ҳосил бўлган эритма музлаш температурасининг па-

сайишини кўрсатади.  $K$  нинг қиймати фақат эритувчига боғлиқ бўлиб, эриган моддага боғлиқ эмас. Ҳар қайси эритувчининг ўзига хос криоскопик константаси бўлади.

Сувнинг криоскопик константаси қуйидагича ҳисоблаб топилиши мумкин. Сув учун  $q = 80$  кал;  $T_0 = 273$ . Шунинг учун:

$$K = \frac{RT_0^2}{1000 q} = \frac{1,987 \cdot 273^2}{1000 \cdot 80} = 1,86$$

32- жадвалда баъзи эритувчиларнинг криоскопик константалари кўрсатилган.

32- ж а д в а л

Баъзи эритувчиларнинг криоскопик константалари

Эритувчи	$K$
Сув	1,86
Бензол	5,1
Нафталин	6,9
Нитробензол	7,0
Сирка кислота	3,9
Анилин	5,87

Агар  $v$  г эритувчида  $a$  г модда эриган бўлса  $\Delta T_0$  ни қуйидаги тенгламадан ҳисоблаб топиш мумкин:

$$\Delta T_0 = \frac{K \cdot 1000 \cdot a}{v \cdot M}$$

бу ерда  $M$  — эриган модданинг молекуляр оғирлиги.

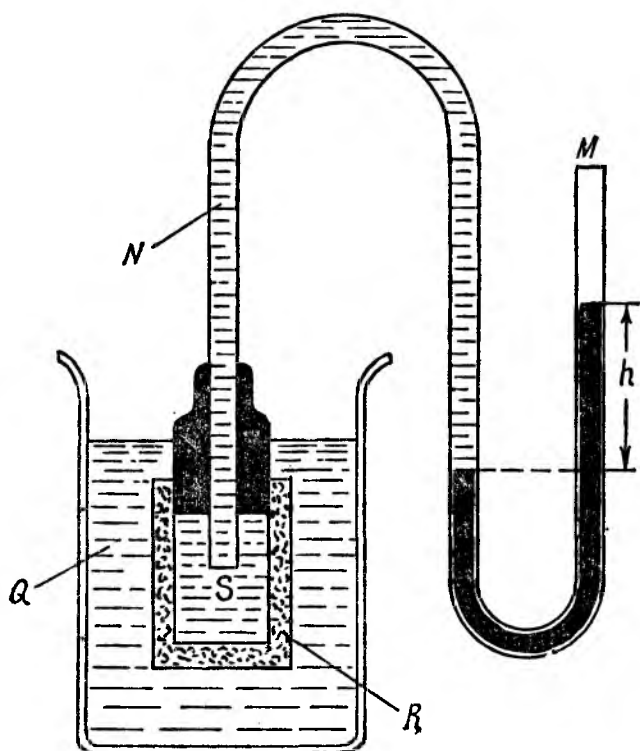
107- §. Эритмаларда бўладиган диффузия ва осмос ҳодисалари

Агар катта бир шиша цилиндр тагига бирор модданинг, масалан, калий бихроматнинг қуюқ эритмаси солиниб, унинг устига эҳтиётлик билан сув қуйилса, модда заррачалари вақт ўтиши билан секин-аста юқорига кўтарилиб, бутун суюқлик ҳажмига барсбар тарқала бошлайди. Модда заррачалари, гарчи сув заррачаларига қараганда оғир бўлса ҳам улар юқорига кўтарилаверади. Бу ўзаро аралашуш процесси бутун ҳажмда модданинг концентрацияси бир хил бўлгунча давом этади, яъни диффузия ҳодисаси рўй беради.

Лекин шуни айтиб ўтиш керакки, эритмалардаги диффузия газлардагига қараганда секин бўлади. Аммо суюқликлардаги ва газлардаги диффузиянинг сабаби битта, у ҳам бўлса, заррачаларнинг тартибсиз ҳаракатидир.

Агар эритма билан эритувчи орасига эритувчи молекулаларини ўтказадиган, лекин эриган модда молекулаларини ўт-

казмайдиган ярим ўтказгич парда (мембрана) қўйилса, у вақтда диффузия бир тарафлама бўлади. Бир тарафлама диффузия бўлишининг сабаби шундаки, тоза эритувчининг ҳажм бирлигидаги молекулалари сони эритмадаги эритувчи молекулаларининг сонига қараганда ортиқ бўлади. Шунинг учун эритувчи молекулаларининг ярим ўтказгич парда орқали эритувчидан эритмага ўтиш тезлиги уларнинг эритмадан тоза эритувчига ўтиш тезлигига қараганда катта бўлади ва эритувчи эритмага ўтади. Эритувчининг ярим ўтказгич парда орқали ўз-ўзича ўтиш процесси *осмос* деб аталади. Бу процесс ўсимликлар ҳаётида жуда муҳим роль ўйнайди.



101-расм. Осмометрнинг схемаси.

Осмосни вужудга келтирадиган кучнинг ярим ўтказгич парда сатҳига нисбати *осмотик босим* деб аталади. Бу босим осмос ҳодисасини тўхта-тиш учун, яъни эритувчи молекулаларини мембранадан ўтказмаслик учун эритмага бериш керак бўлган ташқи босимга тенгдир.

Эритмада осмотик босим содир бўлиши учун эритма, албатта, ярим ўтказгич парда орқали тоза эритувчи билан ёки кон-центрацияси пастроқ эритма билан туташтири-лиши зарур, акс ҳолда осмотик босим содир бўл-майди.

Бундай ярим ўтказгич парда тайёрлаш учун мис ферроцианид чўкмасининг ҳосил бўлиш реакциясидан фойдаланиш мумкин:



Бунинг учун сирланмаган чинни (ёки сопол) цилиндр  $\text{CuSO}_4$  эритмаси билан тўлдирилиб, бу цилиндр калий ферроцианид эритмаси солинган идишга туширилади. Цилиндр деворларидаги майда-майда тешиқларда  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  тузи чўкиб, натижада жуда яхши ярим ўтказгич парда ҳосил бўлади (бу 101-расмда R билан кўрсатилган). Сўнгра, бу цилиндр манометр (M) билан туташтирилади. Ҳосил бўлган асбоб *осмометр* деб аталади. Бундай осмометрний дастлаб Пфэффер ясаган.

Агар  $S$  цилиндрга қанд эритмаси,  $Q$  стаканга тоза сув сол-сак, тубандаги ҳодисани кузатамиз. Ярим ўтказгич парда де-ворлари орқали сув молекулалари бемалол ҳаракат қилади, лекин қанд молекулалари ярим ўтказгич пардадан ўта олмай-ди. Сув молекулалари цилиндр ( $S$ ) га кириб, эритмани суюл-тиради. Цилиндр ( $S$ ) да суюқлик ҳажми ортиб кетади ва шу сабабли, осмометр найи ( $N$ ) да гидростатик босим ҳосил бў-лади. Бу процесс дастлаб жуда тез, кейин эса аста-секин бо-ради. Бирмунча вақт ўтгандан кейин динамик мувозанат қа-рор топади. Бу вақтда манометрда симоб кўтарилмай қўяди.

Шундай қилиб, динамик мувозанат қарор топгандан кейин ҳосил бўлган гидростатик босимни ўлчаб, эритманинг осмотик босимини аниқлаш мумкин.

Осмотик босимни осмометр ёрдами билан ҳамма вақт ҳам етарли даражада аниқ ўлчаб бўлавермайди, чунки ярим ўт-казгич парда орқали эриган модданинг бир қисми ўтиб кета-ди ва, шунга кўра, осмотик босим қиймати ишлатилган мем-брана табиатига қисман боғлиқ бўлади

Шунинг учун осмотик босим, кўпинча, билвосита усуллар билан ўлчанади. Масалан, кўпинча, криоскопик усулдан фой-даланилади, яъни эритма музлаш температурасининг пасайи-шидан осмотик босим ҳисоблаб чиқарилади.

Тажрибанинг кўрсатишича, эритманинг осмотик босими ўз-гармас температурада эритма концентрациясига пропорционал бўлади:  $\pi = k \cdot C$  бу ерда  $\pi$  — осмотик босим,  $k$  — пропорцио-наллик константаси;  $C$  — эритманинг концентрацияси (*моль/л* ҳисобида). Маълумки, эритма музлаш температурасининг па-сайиши билан унинг концентрацияси орасида  $\Delta T = kn_2$  боғла-ниш бор. Бундан кўриниб турибдики, эритманинг осмотик бо-сими қанчалик катта бўлса, эритма музлаш температурасининг пасайиши ҳам шунчалик катта бўлади.

Бинобарин, икки эритма учун қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} \quad (X, 20)$$

бу ерда  $\pi_1$  — биринчи эритманинг осмотик босими;  $\pi_2$  — иккин-чи эритманинг осмотик босими;  $\Delta T_1$  — биринчи эритма музлаш температурасининг пасайиши;  $\Delta T_2$  — иккинчи эритма музлаш температурасининг пасайиши.

Моляр эритманинг  $0^\circ$  даги осмотик босими  $22,4 \text{ атм}$  га, музлаш температурасининг пасайиши эса  $1,86$  га тенг. Агар (X, 20) тенгламага бу қийматлар қўйилса:

$$\frac{\pi_0}{22,4} = \frac{\Delta T}{1,86} \text{ ёки } \pi_0 = \frac{22,4}{1,86} \Delta T$$

бундан:

$$\pi_0 = 12,04 \cdot \Delta T \quad (X, 21)$$

келиб чиқади.

Демак, электролитмас модда эритмасининг  $0^{\circ}\text{C}$  даги осмотик босимини топиш учун, бу эритма музлаш температурасининг пасайишини 12,04 га кўпайтириш керак.

Агар  $S$  цилиндрга концентрацияси  $C_1$  эритма қўйилиб,  $Q$  стаканга концентрацияси  $C_2$  эритма солинса, у ҳолда ярим ўтказгич пардага икки томондан осмотик босим таъсир этади. Бу вақтда тубандаги уч ҳолнинг бўлиши мумкин:

1. Агар  $C_1 > C_2$  бўлса, сув стакандан цилиндрга ўтади. Манометр осмотик босимни кўрсатади. Бу ҳолда цилиндр ичидаги эритма стакан ичидаги эритмага нисбатан *гипертоник эритма* деб аталади.

2. Агар  $C_1 < C_2$  бўлса, сув цилиндрдан стаканга ўтади. Бу ҳолда цилиндрдаги эритма стакандаги эритмага нисбатан *гипотоник\** эритма деб юритилади.

3. Агар  $C_1 = C_2$  бўлса, осмотик босим кузатилмайди, чунки ярим ўтказгич пардага икки томондан таъсир қилаётган кучлар бир-бирига тенг бўлади; бир хил осмотик босимга эга бундай эритмалар *изотоник эритмалар* деб аталади. Масалан, тирик организмдаги тўқималарнинг осмотик босими тахминан 8 *атм* га тенг. Ош тузининг 0,9% ли эритмаси осмотик босими ҳам шунга яқин. Шунинг учун организм ҳужайраларидаги „эритма“ ош тузининг 0,9% ли эритмаси билан изотоникдир.  $\text{NaCl}$  нинг 0,9% ли эритмаси *физиологик эритма* деб аталади.

## 108- §. Осмотик босим қонунлари

Пфеффер қамиш шакари эритмаларининг осмотик босимини ўлчаб, эритманинг осмотик босими концентрацияга ва температурага боғлиқ эканлигини топди.

Иккинчи томондан, ботаник Де-Фриз 1884 йилда ўсимлик ҳужайрасида бўладиган осмос ҳодисасини текширди. Де-Фриз ўсимликни тузнинг қуюқ эритмасига тушириб, сувнинг ҳужайрадан эритмага ўтиши сабабли, ҳужайра қисқариб, ўсимлик буришиб қолганини кўрди. Бу ҳодиса плазмализ деб аталади. Уни микроскоп остида аниқ кўриш мумкин. Ўсимлик ҳужайраси тоза сувга тушириб қўйилганда, ҳужайра шишиб, ўз ҳажмини оширади, унинг ичида *тургор* деб аталувчи гидростатик босим содир бўлади. Бу босим тирик ўсимликларга мустаҳкамлик ва таранглик беради.

Ўсимлик ботирилган эритманинг концентрациясини ўзгартириб, осмотик босими ҳужайра ичидаги эритманинг осмотик босимига тенг, яъни ўзаро изотоник эритма олиш мумкин. Де-Фриз ана шундай изотоник эритмалар ҳосил қилиб, қу-

---

\* Биологияда осмотик босими ош тузнинг 0,9% ли эритмаси осмотик босимдан ортиқ бўлган эритма *гипертоник эритма* деб, кам бўлган эритма эса *гипотоник эритма* деб аталади.

Йидаги қонунни топди: бир хил температурада турли моддаларнинг бир хил моляр концентрацияда олинган эритмалари осмотик босими бир хил бўлади. Бошқача қилиб айтганда, эквимолекуляр эритмалар ўзаро изотоник бўлади.

1886 йилда Вант-Гофф Пфедфер ва Де-Фризнинг текширишларига асосланиб, эритмаларнинг физикавий назариясини яратди, осмотик босим билан концентрация ва температура орасидаги умумий қонуниятни ҳамда эритманинг бошқа хоссалари билан унинг осмотик босими орасидаги боғланишларни топди.

Пфедфернинг тажрибалари, суюлтирилган эритмаларнинг ўзгармас температурадаги осмотик босими уларнинг концентрациясига тўғри пропорционал эканлигини кўрсатди (33-жадвал):

$$\pi = kC \text{ ёки } \frac{\pi}{C} = k$$

Вант-Гофф бу боғланишнинг Бойль-Мариотт қонунига ўхшашлигини кўрсатди. Агар концентрациялари ҳар хил икки эритма берилган бўлса, юқоридаги тенглама I ва II эритмалар учун қуйидагича ёзилади:

$$\frac{\pi_1}{C_1} = k \text{ ва } \frac{\pi_2}{C_2} = k \text{ ёки } \frac{\pi_1}{C_1} = \frac{\pi_2}{C_2}$$

33- ж а д в а л

**Ҳар хил концентрациядаги сахароза эритмаларининг 20°C даги осмотик босими**

(эритмаларнинг концентрациялари 1000 г сувда эритилган сахарозанинг  $m$  моллари сони билан ифодаланган)

1000 г сувда $m$ моль саха- роза эритилган	$\pi$ , атм ҳисобида	$\frac{\pi}{m}$
0,1	2,59	25,9
0,2	5,06	25,3
0,3	7,61	25,4
0,4	10,14	25,3
0,5	12,75	25,5
0,6	15,39	25,7
0,7	18,13	25,9
0,8	20,91	26,1
0,9	23,72	26,4
1,0	26,64	26,6

Таркибида 1 моль эриган модда бўлган эритманинг ҳажми  $V = \frac{1}{C}$  бўлгани учун:

$$\pi_1 V_1 = \pi_2 \cdot V_2 \text{ дир.}$$

Ҳақиқатан ҳам, бу тенглама Бойль-Мариотт қонунининг тенгламасига ўхшайди.

Эритманинг осмотик босими абсолют температурага пропорционал эканлиги ҳам тажриба асосида топилган (34- жадвал):

$$\pi = k_1 \cdot T.$$

34- ж а л в а л

Сахароза 1% ли эритмасининг турли температуралардаги осмотик босими

$t^{\circ}\text{C}$	$T$	$\pi$ , атм ҳисобида	$\frac{\pi}{T}$
6,8	280,0	0,660	0,00237
13,7	286,9	0,691	0,00241
14,2	287,4	0,671	0,00234
15,5	288,7	0,684	0,00237
22,0	295,2	0,721	0,00244
32,0	305,2	0,716	0,00235
36,0	309,2	0,746	0,00241

Вант-Гофф буни Гей-Люссак қонунига, Де-Фриз топган қонун эса Авогадро қонунига ўхшашлигини кўрсатди.

Ана шу ўхшашликларга асосланиб, Вант-Гофф эритмаларнинг осмотик назариясини яратди. Бу назарияга кўра, эриган модда эритма ичида худди газ ҳолатига ўхшаган ҳолатда бўлади.

Юқоридаги учала хулосани Менделеев — Клапейрон тенгламасига ўхшаш қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин эканлиги кўрсатилди:

$$\pi V = n RT \quad (\text{X}, 22)$$

бу ерда  $\pi$  — эритманинг осмотик босими;

$V$  — эритманинг ҳажми,

$T$  — эритманинг абсолют температураси,

$n$  — эриган модданинг моллари сони,

$R$  — газларнинг универсал доимийси. Бу тенгламага асосланиб, 1 л эритмада 1 моль эрувчи модда бўлса, бундай эритманинг осмотик босими 22,4 атм га тенг эканлигини ҳисоблаб чиқариш мумкин:

$$\pi = \frac{n}{V} RT = 0,082 \cdot 273 = 22,4 \text{ атм.}$$

(X, 22) тенгламадаги  $\frac{n}{V}$  ўрнига  $C$  (моляр концентрация) қўйилса:

$$\pi = CRT \quad (\text{X}, 22 \text{ а})$$

келиб чиқади.

Вант-Гофф ўз назариясини тубандаги қонун тарзида таърифлади:

Агар эриган модда эритма температурасида газ ҳолатида бўлиб, эритма ҳажмига баравар ҳажми эгалласа эди, бу газнинг босими эритманинг осмотик босимига баравар бўлар эди.

Бу қонун эритмаларнинг осмотик босими концентрацияга ва абсолют температурагагина боғлиқ бўлиб, эрувчи модда табиатига боғлиқ эмаслигини кўрсатади.

## 109- §. Осмотик босимнинг термодинамикаси

Эритманинг осмотик босими билан эритмадаги эритувчи буғ босимининг пасаяви орасидаги боғланиш термодинамик усулда топилиши мумкин.

Масалан, бизнинг ихтиёримиздаги эритма тоза эритувчидан ярим ўтказгич парда орқали ажратилган ва ярим ўтказгич парда сурила оладиган бўлсин. Эритманинг миқдори шу қадар кўп бўлсинки, эритмага 1 моль тоза эритувчи қўшилганда ёки ундан 1 моль эритувчи олинганда унинг концентрацияси билинарли даражада ўзгармасин.

1 моль тоза эритувчи эритмага икки йўл билан киритилиши мумкин:

а) тоза эритувчидан тўйинган буғ босими  $P_1^0$  да 1 моль эритувчи буғлатилади: сўнгра буғ эритманинг буғ босими  $P_1$  га қадар кенгайтирилади ва, ниҳоят, ана шу босим остида буғ конденсатланиб эритмага ўтказилади.

Бу вақтда учта иш бажарилди: 1 моль тоза эритувчини буғлатишда бажарилган иш\* ( $RT$ ); бу буғни конденсатлашда бажарилган иш ( $-RT$ ); бу икки иш бир-бири билан ёйишиб кетади; учинчи иш — 1 моль эритувчи буғининг  $P_1^0$  дан  $P_1$  қадар қайтар ва изотермик кенгайиш иши; бу иш

$$A_1 = RT \ln \frac{P_1^0}{P_1}$$

бўлади.

б) 1 моль эритувчини тоза эритувчидан эритмага ярим ўтказгич парда орқали ҳам ўтказиш мумкин; бунинг учун ярим ўтказгич пардани эритмадан эритувчи томонга то 1 моль эритувчи эритмага ўтгунча суриш керак; 1 моль эритувчининг ҳажми  $V$  литр деб фараз қилайлик.

---

\* Агар процесс вақтида 1 моль газ модда ҳосил бўлса,  $\bar{Q}_p = \bar{Q}_v - P\Delta V$  га биноан, қўшимча иссиқлик эффекти ( $P\Delta V$  қуйидагича ҳисобланади:

$$P\Delta V = P \cdot V_M = RT$$

бу ерда  $V_M$  — бир моль газнинг ҳажми.



Бу вақтда осмотик босим ( $\pi$ ) ҳисобига бажариладиган иш қуйидаги тенгламадан топилади:

$$A_2 = \pi \cdot V$$

Қайтар изотермик процесда бажарилган ишнинг миқдори унинг қандай йўл билан бажарилганига боғлиқ эмас. Шунинг учун:

$$A_1 = A_2$$

ёки

$$RT \ln \frac{P_1^0}{P_1} = \pi V$$

бундан:

$$\pi = \frac{RT}{V} \ln \frac{P_1^0}{P_1} \quad (\text{X, 23})$$

келиб чиқади. Бу тенглама эритманинг осмотик босими билан эритувчи буғ босимининг пасайиши орасидаги боғланишни кўрсатади ва фақат суюлтирилган эритмалар учунгина эмас, балки ҳар қандай концентрациядаги эритмалар учун ҳам татбиқ этилади.

(X, 23) тенгламадан жуда суюлтирилган эритмалар учун Вант-Гофф қонуни — (X, 22 а) тенгламани чиқариш қийин эмас. Агар Рауль қонунидан  $\frac{P_1^0}{P_1}$  ўрнига  $\frac{1}{N_1}$  ни қўйсақ, (X, 23) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$\pi = - \frac{RT}{V} \ln N_1$$

лекин:

$$\ln N_1 = \ln (1 - N_2)$$

Энди,  $\ln (1 - N_2)$  ни математик қаторга ажратсак\* ва унинг фақат биринчи ҳадини олсак, Вант-Гофф тенгламаси келиб чиқади:

$$\pi = \frac{RT}{V} \cdot N_2 = \frac{RT}{V} \cdot \frac{q}{M_2} = CRT$$

### 110- §. Эриган модданинг молекуляр оғирлигини аниқлаш усуллари

Эритмаларнинг осмотик босимини, тўйинган буғ босимининг пасайишини, қайнаш температурасининг кўтарилиши ва музлаш температурасининг пасайишини ўлчаб, эриган модда-

\*  $\ln (1 - x) = -x - \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} - \dots$  формулага мувофиқ:

$$\ln (1 - N_2) = -N_2 - \frac{N_2^2}{2!} - \frac{N_2^3}{3!} - \dots$$

нинг молекуляр оғирлигини топиш мумкин, чунки бу катталарни концентрация билан боғлайдиган тенгламаларга эриган модданинг моляр концентрацияси киради.

Эритмалар музлаш температурасининг пасайиши учун  $\Delta T = \frac{k \cdot a \cdot 1000}{vM}$  тенглама чиқарилган эди ( $a$  — эриган модданинг оғирлиги,  $v$  — эритувчининг оғирлиги). Агар бу формулага кирувчи криоскопик константа ( $K$ ) ни билсак ( $a$  ҳамда  $v$  тарозида тортиб олинади), тажрибада  $\Delta T$  ни топиб, эриган модданинг молекуляр оғирлигини ҳисоблаб чиқара оламиз. Эритма музлаш температурасининг пасайишини ўлчаб, эриган модданинг молекуляр оғирлигини аниқлаш усули *криоскопик усул* деб, эритманинг қайнаш температураси кўтарилишини ўлчаб, эриган модданинг молекуляр оғирлигини аниқлаш усули эса *эбулиоскопик усул* деб аталади. Бу усулдан фойдаланилганда молекуляр оғирлиги  $M = \frac{E \cdot 1000a}{\Delta T_1 \cdot v}$  формуладан топилади.  $E$  — эритувчининг эбулиоскопик константаси;  $\Delta T_1$  — қайнаш температурасининг кўтарилиши.

Эриган модданинг молекуляр оғирлигини аниқлаш учун эритманинг осмотик босимини ўлчаш натижасидан фойдаланиш ҳам мумкин.

Дарҳақиқат, Вант-Гофф тенгламаси ( $\pi = CRT$ ) ни  $\pi = \frac{g \cdot RT}{MV}$  шаклида ёзиш мумкин ( $g$  — эриган модданинг оғирлиги). Агар  $\pi$  тажрибада аниқланса, эриган модданинг молекуляр оғирлигини ҳисоблаб топса бўлади.

Эритмалар тўйинган буғи босимининг нисбий пасайишини ўлчаб ҳам, Рауль қонуни асосида, эриган модданинг молекуляр оғирлигини ҳисоблаб чиқариш мумкин:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \text{ тенгламани } \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{g_2/M_2}{g_1/M_1 + g_2/M_2}$$

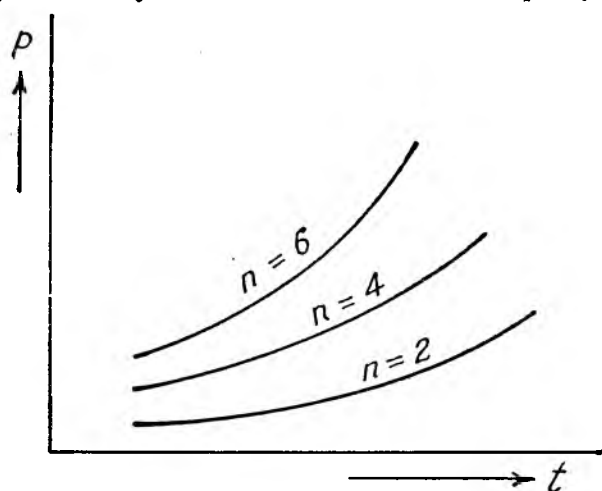
шаклда ёза оламиз ( $g_2$  — эриган модданинг оғирлиги;  $g_1$  — эритувчининг оғирлиги;  $M_2$  — эриган модданинг молекуляр оғирлиги;  $M_1$  — эритувчининг молекуляр оғирлиги). Агар  $M_1$  маълум бўлса ва тажрибадан  $P_1$  ни, яъни эритма устидаги буғ босимини топсак,  $M_2$  ни ҳисоблаб чиқариш мумкин ( $P_1^0$  жадвалдан олинади.  $g_1$  ва  $g_2$  тарозида тортилади).

Бу усуллардан энг кўп қўлланиладигани криоскопик усулдир. Бошқа усуллардан тажриба ўтказиш қийинроқ бўлгани учун, кам фойдаланилади.

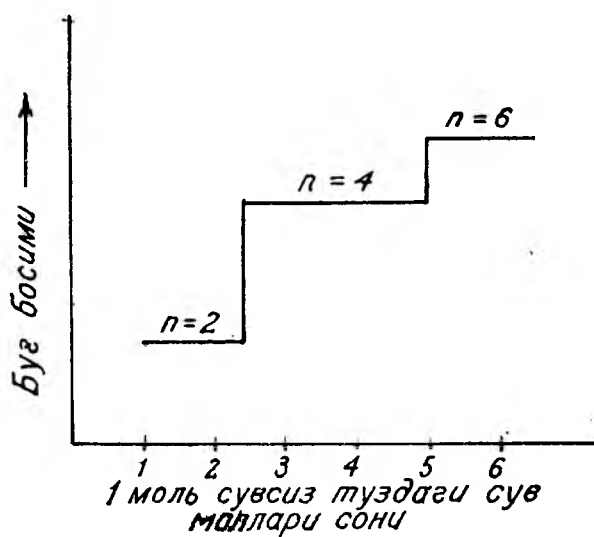
### 111-§. Тўйинган эритманинг буғ босими

Агар туз кристаллгидратлар ҳосил қилса, буғ босими диаграммаси бирмунча мураккаблашади, чунки кристаллгидрат устидаги буғ босимининг қиймати фақат температурагагина

эмас, балки кристаллгидрат таркибида бўлган сув молекулалари сонига ҳам боғлиқдир. Температура кўтарилиши билан ҳар қайси кристаллгидратнинг буғ босими ортади. Кристаллгидрат таркибида сув молекулалари сони қанчалик кўп бўлса, унинг буғ босими айти температурада шунчалик юқори бўлади



102- расм. Битта туз кристаллгидратлари буғ босимининг температурага қараб ўзгариши ( $n$ —кристаллгидрат таркибидаги сув молекулаларининг сони).



103- расм. Бир туз кристаллгидратларининг ўзгармас температурадаги буғ босими.

(102- расм). Ҳар қандай туз кристаллгидратининг таркиби сув миқдори ошиб борганда тез ўзгарганидан кристаллгидратларнинг буғ босими ҳам тез ўзгаради (103- расм).

Масалан, таркибида 6 та сув молекуласи бўлган кристаллгидрат изотермик қиздирилса, у таркибида 4 молекула сув бўлган кристаллгидратга айлана бошлайди, лекин унинг ҳаммаси батамом айланиб бўлгунча буғ босими 6 молекула сувли кристаллгидратнинг буғ босимидан иборатлигича тураверади. Ҳаммаси айланиб бўлгандан кейин буғ босими тез камайиб, 4 молекула сувли кристаллгидрат буғ босимига баравар бўлади. Изотермик қиздириш давом эттирилаверса, 4 молекула сувли кристаллгидратга айланади. Айланиш тамом бўлгунча буғ босими яна ўзгармай қолади. Айланиш тамом бўлгандан кейин буғ босими яна тез пасайиб, 2 молекула сувли кристаллгидрат буғ босимига баравар бўлиб қолади.

Тўйинган эритмаларнинг буғ босимини ўрганиш натижасида эритмаларни буғлатиш, тузларни қуритиш, кристаллгидратларни сувсизлантириш, тузларнинг сувни шимиб, ёйилиб кетиши ва бошқа шароитни тўғри танлаш мумкин бўлади.

## ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИ

### Кириш

Эритмаларнинг Вант-Гофф ва Рауль қонунларига бўйсунганини текшириш, эриган моддаларнинг молекуляр оғирлигини криоскопик ва эбулиоскопик усуллар ёрдами билан аниқлаш тажрибалари эритмаларнинг икки гурпуга бўлинишини кўрсатди. Биринчи гурпуга юқорида айтилган қонунларга бўйсунувчи эритмалар, иккинчи гурпуга эса бу қонунларга бўйсунмайдиган эритмалар киради.

Иккинчи гурпуга кирувчи эритмаларнинг осмотик босими Вант-Гофф қонуни асосида ҳисобланган осмотик босимдан доимо ортиқ бўлади. Вант-Гофф қонуни бу эритмаларга тўғри келиши учун, уни қуйидагича ёзиш керак:

$$P = (iC) RT, \quad (\text{XI, 1})$$

бу ерда  $i$  — изотоник коэффициент. Демак:

$$i = \frac{P_э}{P_n}, \quad (\text{XI, 2})$$

бу ерда  $P_э$  — тажрибада топилган осмотик босим,  $P_n$  — назарий йўл билан ёки Вант-Гофф қонуни асосида ҳисоблаб чиқилган осмотик босим.

Бу эритмаларда осмотик босимнинг юқори бўлиш сабабини фақат концентрациянинг ортишидан дидир, деб изоҳлаш мумкин.  $C$  концентрация ўрнига  $iC$  бўлиб қолди.  $i$  доимо бирдан катта, унинг икки ионли моддалар ( $KCl$ ,  $NaCl$ ) учун тахминан иккига, уч ионли моддалар ( $CaCl_2$ ) учун эса учта яқинлиги аниқланган.

Бу эритмаларнинг Рауль қонунидан четланиши ҳам эритма концентрациясининг ортишини кўрсатади. Эритма устидаги буғ босимининг камайиши, Рауль қонуни асосида ҳисоблаб чиқарилган камайишига қараганда ортиқ бўлади. Эриган модданинг Рауль қонуни асосида тажрибада топилган молекуляр оғирлиги ўзининг ҳақиқий қийматидан кам бўлади.

(X, 16 б) тенгламага мувофиқ топилган молекуляр оғирликнинг ҳақиқий молекуляр оғирликдан кам бўлишига сабаб  $\Delta T$  қийматининг катта бўлишидир, дейиш мумкин.  $\Delta T$  қиймати эритманинг ҳажм бирлигидаги заррачалар сонига боғлиқ.

Шундай қилиб, тажрибалардан бу эритмаларнинг Вант-Гофф ва Рауль қонунларидан четланишига улар концентрациясининг ортиб кетиши сабаб бўлаётгандек кўринади.

Кислота, асос ва тузлар эритмаларининг юқоридаги қонунлардан четланиши, яъни иккинчи гурпу эритмаларига кириши тажрибаларда аниқланган. Бу эритмаларнинг биринчи гурпу

эритмаларидан яна бир фарқи шундаки, улар электр токини ўтказди. Электр токини ўтказувчи эритмалар *электролит эритмалар* ёки, қисқача, *электролитлар* деб аталади. Демак, ҳамма электролитлар Вант-Гофф ва Рауль қонунларига бўйсунмайди. Бунинг сабаби шундаки, улар ионларга ажралган бўлади, электролитик диссоциланган бўлади (С. Аррениуснинг электролитик диссоциланиш назарияси).

## 112- §. Электролитик диссоциланиш сабаблари

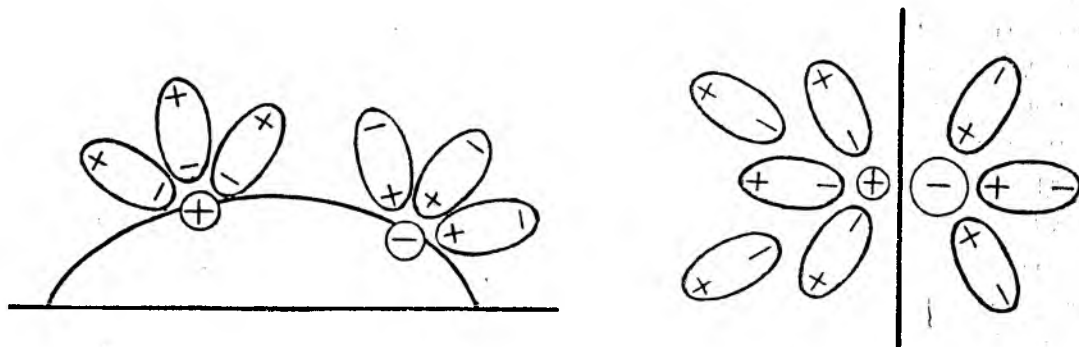
Электролитик диссоциланиш назарияси электролитларнинг Вант-Гофф ва Рауль қонунларидан четланиш сабабларини ва бошқа бир қанча амалий кузатишларни яхши изоҳлаб берди. Лекин, шунга қарамасдан, бу назарияни узоқ вақт кўпчилик химиклар эътироф этмади. Бунинг сабаби шу бўлдики, бу назариянинг кўпгина томонлари аниқ эмас эди. Жумладан, нима учун бир модда сувда эриганда диссоциланади-ку, бошқа бир эритувчида эриганида диссоциланмайди? Масалан, водород хлориднинг сувдаги эритмаси электр токини ўтказди, яъни HCl сувда диссоциланади, бензолдаги эритмаси эса электр токини ўтказмайди, яъни ионларга парчаланмайди ва ҳоказо. Электролитлар нима сабабдан ионларга парчаланди? Электролитик диссоциланиш назарияси кашф қилинганда бу саволларга жавоб топилмаган эди. Бунинг сабаби, асосан, ўша замонда моддалар тузилиши назариясининг у қадар мукамал эмаслиги эди. Ўша вақтда моддаларнинг энг кичик, бўлинмайдиган заррачаси атом деб қабул қилинар эди. Атом билан унинг иони бутунлай бошқа-бошқа хоссага эга бўлган заррачалар эканлиги номаълум эди. Фақат электрон тузилиш назарияси нейтрал атом билан ионнинг бошқа-бошқа заррачалар эканлигини изоҳлаб берди ва нейтрал атомдан қандай қилиб ион ҳосил бўлиши ойдинлашди.

Кўпчилик қаттиқ электролит моддалар ион ёки ион панжарага яқин кристалл панжарадан ташкил топган. Маълумки, KCl, NaCl сингари молекулалардаги боғланишлар ион боғланишдир. Бу молекулалар, масалан, ош тузи молекуласи Na ва Cl атомларидан иборат бўлмай, балки натрий иони  $\text{Na}^+$  билан хлор иони  $\text{Cl}^-$  дан иборатдир. Демак, бундай электролитлар ионларга парчаланганда, ионлар янгидан ҳосил бўлмайди, балки молекулани ташкил этган ионлар бир-биридан ажралади, холос. Ионлар эритувчи таъсирида — сольватланиш натижасида бир-биридан ажралади.

Юқорида айтиб ўтилганларни мисол билан тушунтирайлик. Масалан, ош тузининг сувда эришини кўриб чиқайлик. Юқорида айтилганидек, ош тузи  $\text{Na}^+$  ва  $\text{Cl}^-$  ионларидан иборатдир (104- расм).

Ош тузи кристаллида  $\text{Na}^+$  ва  $\text{Cl}^-$  ионлар бир-бирини тортиб туради ва ҳар қайси ион ўз ҳолича эркин ҳаракат қила

олмайди (ионлар фақат тебранма ҳаракатда бўлади). Ионлар эркин ҳаракат қила олмаганликларидан, ош тузи кристали электр токини ўтказмайди. Ош тузи кристали сувда эриганда сув молекулалари (маълумки, сув молекулалари поляр молекулалардир)  $\text{Na}^+$  ионини манфий ва  $\text{Cl}^-$  ионини мусбат қутблари билан қуршаб олади. Натижада сув диполлари билан ионлар орасида тортишиш вужудга келади (ион — диполь боғланиш). Ион—диполь боғланиш таъсирида  $\text{Na}^+$  ва  $\text{Cl}^-$  ионларнинг ўзаро тортишиши кучсизланади ва улар орасидаги боғ узилиб  $\text{Na}^+$  ва  $\text{Cl}^-$  ионлар бир-биридан ажралади.



104- расм.  $\text{NaCl}$  нинг диссоциланиш схемаси.

Ионлар орасидаги тортишишнинг кучсизланишига муҳитнинг диэлектрик константаси таъсир қилади. Маълумки, кулон қонунига кўра, зарядланган заррачаларнинг ўзаро тортишиш кучи қуйидагича бўлади:

$$f = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2}.$$

Демак, эритувчининг диэлектрик константаси ( $\epsilon$ ) қанчалик катта бўлса, унда эриган модда молекуласининг ионлари орасидаги тортишиш кучи шунчалик кўп камаяди, яъни эритувчининг диэлектрик константаси қанчалик катта бўлса, бу эритувчининг ионлаш қобилияти шунчалик кучли бўлади. Сувнинг диэлектрик константаси жуда катта ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ} = 81$ ), шунинг учун электролитлар сувда яхши диссоциланади.

Моддаларнинг полярлиги билан уларнинг диэлектрик константаси орасида маълум боғланиш бор: полярлик ошган сари диэлектрик константа ҳам оша боради. Шунинг учун эритувчининг полярлиги ошган сари унинг диссоциланиш хусусияти ҳам оша боради.  $\text{HCN}$  ( $\epsilon^{25^\circ} = 107$ ),  $\text{НСОН}$  ( $\epsilon^{25} = 57,0$ ) лар ҳам кучли диссоциловчи эритувчиларга киради.

Моддаларнинг диссоциланишига юқорида баён этилганлардан ташқари водород боғланиш ҳосил бўлиши ҳам катта таъсир қилади.  $\text{H}_2\text{O}$  ва  $\text{HF}$  нинг яхши диссоциланишига асосий сабаб уларнинг водород боғланиш ҳосил қила олишидир. Этил спирт билан динитробензолнинг диэлектрик константаси тахминан баравар, лекин водород хлорид этил спиртта нит-

робензолдагига қараганда бирмунча яхши диссоциланади, чунки этил спиртда водород боғланиш хусусияти бор. Маълумки, сувнинг водород боғ ҳосил қилиш хусусияти анчагина кучли, шу сабабли, сувнинг ҳатто молекуляр кристалланган моддаларни ҳам диссоцилашга кучи етади. Эритувчиларнинг диссоцилаш қобилиятига, уларнинг диэлектрик константасидан ташқари, эриган модда билан эритувчи ўртасидаги таъсир натижасида осон диссоциланувчи янги молекула, комплекс бирикма ҳосил бўлиши ҳам таъсир этади.

Ион — диполь боғланиш фақат ион билан эритувчи орасидагина эмас, балки поляр (қутбланган) молекула билан эритувчи орасида ҳам содир бўлади. Бундай таъсир, айниқса, полярлик ортган сари кучайиб боради. Шунинг учун молекулаларда бир неча поляр боғ бўлса, бундай молекулалар ўзларидаги энг кучли поляр боғнинг узилиши билан диссоциланади.  $\text{NH}_4\text{OH}$  ва  $\text{CH}_3\text{COOH}$  молекулаларнинг иккаласида ҳам  $\text{OH}$  группаси бўлишига қарамасдан,  $\text{NH}_4\text{OH}$  молекуласи  $\text{NH}_4^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионларга, сирка кислота эса  $\text{H}^+$  ва  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ионларга парчланади, чунки  $\text{NH}_4\text{OH}$  молекуласида  $\text{NH}_4 - \text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  молекуласида эса  $\text{O} - \text{H}$  боғланишларнинг полярлиги бошқа боғланишлардагига қараганда кучлироқдир.

Диссоциланиш процессини амалга ошириш учун маълум энергия керак бўлади. Бу энергия сольватланиш процессида ажралиб чиқади ва диссоциланиш ана шу энергия ҳисобига боради.

### 113- §. Эритмаларда ионларнинг сольватланиши ва гидратланиши

Д. И. Менделеевнинг эритмаларга оид гидратлар назариясини электролитик диссоциация назарияси билан боғлаш кераклигини биринчи бўлиб 1891 йилда И. А. Каблуков айтган эди. Электролитларнинг кристалл панжараси юзасидаги ионлар билан эритувчи диполлари ( $\mu$ ) ўртасида  $F$  тортишиш кучи вужудга келади.

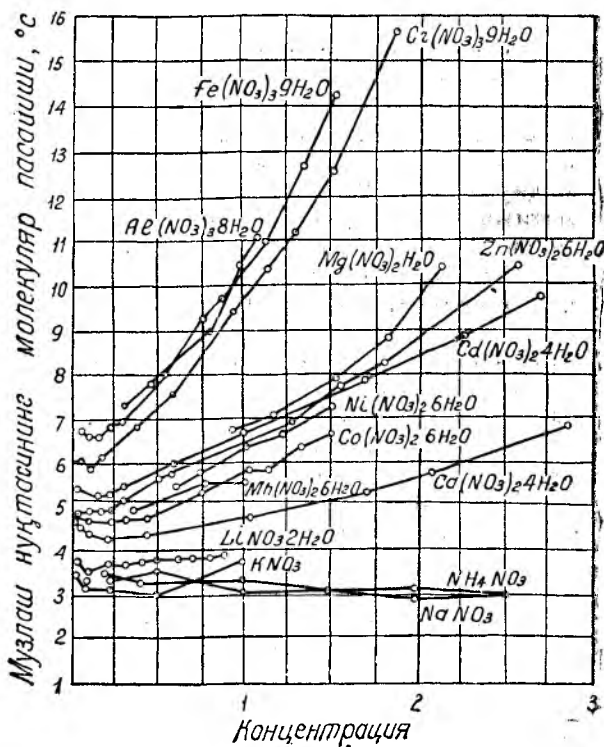
$$F = - \frac{\mu e}{r^3}$$

Бунда:  $e$  — ион заряди,  $r$  — ион билан диполь ўртасидаги оралик. Бу куч таъсирида эритувчи молекулалари ион атрофида зич жойлашади, уни қуршаб олади, демак эриш эритувчининг сиқилиши билан боради.

Натижада, ион эритувчи молекулалари билан қуршалган бўлади. Бу қуршам — комплекс *сольват* (эритувчи сув бўлганида *гидрат*), бу ҳодиса эса *сольватланиш* (*гидратланиш*) дейилади. Демак, гидратланиш процесси сольватланиш процессининг хусусий ҳолидир. Сольватни кинетик жиҳатдан битта модда деб қараш керак. Ион сольват қават билан биргаликда

ҳаракат қилади. Ионларнинг ҳақиқатан ҳам гидратланишини бир қанча далиллар исботлаб берди. Баъзи металл хлорид ва нитратларнинг сувдаги эритмалари учун криоскопик константа ( $K$ ) ўлчанилиб, бу константанинг қиймати эритма концентрацияси ошган сари ортиб бориши аниқланди (105- расм). Ваҳоланки, эритмаларнинг классик назариясига кўра, бу катталик эритма концентрациясининг ўзгариши билан ўзгармаслиги керак эди.

105-расм. Эритмалар криоскопик константасининг концентрацияга қараб ўзгариши.



Суюлтирилган эритмаларда  $K$  қиймати концентрация ўзгариши билан ўзгармайди, концентрланган эритмаларда концентрациянинг бир оз ўзгариши ҳам  $K$  нинг қийматига таъсир қилади. Бу ҳодисанинг сабабини қуйидагича тушунириш мумкин. Эритмада ионлар гидратланиши натижасида эритувчи (сув)нинг миқдори камаяди, яъни эритманинг концентрацияси ўзгаради, натижада  $K$  нинг қиймати ҳам ўзгаради. Суюлтирилган эритмада эса ионларнинг гидратланишига сарфланган сув умумий сув миқдорига нисбатан олганда кам процентни ташкил қилади ва шунинг учун эритманинг концентрацияси сезиларли даражада ўзгармайди. Шу сабабли  $K$  нинг қиймати ҳам ўзгармайди.



Шундай қилиб, эритмалар криоскопик константасининг концентрацияга қараб ўзгариши ионларнинг гидратланишини исбот қиладиган ҳодисалардан биридир.

Ионлар ҳаракат тезлигининг (ёки электролитлар электр ўтказувчанлигининг) ион радиусига қараб ўзгариши ҳам ионларнинг эритмада сольватланишини кўрсатади.

Кичик ионлар кўп сольватланиб, қўполлашганлигидан секин ҳаракатланади. Ионнинг электр потенциали қуйидагидек бўлади:

$$E = \frac{l}{r},$$

бу ерда  $e$  — ион зарядининг миқдори;  $r$  — ион радиуси.

Шундай қилиб, ионнинг потенциали унинг радиусига тесқари пропорционалдир. Бинобарин, ионнинг радиуси қанчалик кичик бўлса, қарама-қарши зарядланган заррачага шунчалик кучли тортилади. Шунинг учун, кичик радиусли ионлар катта радиусли ионларга қараганда кучлироқ сольватланади. Бунинг натижасида уларнинг ҳажми катталашиб, ҳаракати секинлашади. Мисол тариқасида ишқорий металллар хлоридларининг ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$  нинг) электр ўтказувчанлигини кўриб чиқайлик. Маълумки,  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  қаторида ионларнинг радиуси чапдан ўнгга томон катталаша боради, яъни энг кичик ион  $\text{Li}^+$ , энг катта ион  $\text{Cs}^+$  дир. Агар бу тузлар юқори температурада сувсиз шароитда суюқлантирилиб, уларнинг электр ўтказувчанлиги ўлчанса, электр ўтказувчанлик чапдан ўнгга томон камайиб боради. Бу табиий ҳолдир, чунки чапдан ўнгга қараб ионларнинг ҳажми катталашади ва шунга мувофиқ, уларнинг ҳаракат тезлиги секинлашади. Лекин бу тузлар сувдаги эритмасининг электр ўтказувчанлиги ўлчанса, аксинча ҳол кузатилади, яъни электр ўтказувчанлик чапдан ўнгга қараб орта боради. Бу қарама-қаршилиқнинг сабаби ионларнинг сольватланиш даражаси турлича бўлишидадир.  $\text{Li}^+$  дан  $\text{Cs}^+$  гача сольват ҳажми камая боради ва натижада, эритмадаги ҳақиқий ҳажми жиҳатидан бу ионлар қуйидаги қаторга терилди:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ . Шунинг учун  $\text{Cs}^+$  иони энг тез,  $\text{Li}^+$  иони эса энг секин ҳаракатланади.

Қуйида  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  ва  $\text{Cs}^+$  ионларнинг ва улар гидратларининг радиуси берилган:

Ионлар	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
Ионнинг радиуси $\text{Å}$	1,42	1,76	2,20	2,21	2,57
Гидратнинг радиуси $\text{Å}$	10,03	7,90	5,32	5,09	5,05

Ионларнинг гидратланиш даражаси ёки гидратланган сув молекулаларининг миқдори электр ўтказувчанликни ўлчаш ёки Стокс қонунини ионларга татбиқ этиш орқали, спектроскопик ва бошқа усуллар билан аниқланиши мумкин.

## 114- §. Диссоциланиш даражаси. Кучсиз ва кучли электролитлар

Ҳамма электролитлар диссоциланиш хусусиятига қараб, кучсиз ва кучли электролитларга бўлинади.

Кучли электролитларга кучли кислоталар, кучли асослар ва кўпчилик тузлар киради. Одатда, кучли электролитларнинг кристалл панжараси ионлардан тузилган бўлади.

Кучсиз электролитларга кучсиз кислоталар, кучсиз асослар ва баъзи тузлар [симоб (II)- хлорид, симоб (II)- цианид, кўпчилик органик кислоталар, феноллар, аминлар, баъзи анорганик кислота ва асослар] киради.

Ҳозирги замон нуқтаи назаридан, кучли электролитлар ҳар қандай катта концентрацияда ҳам тўла диссоциланган бўлади. Электролитларнинг кучи уларнинг диссоциланиш даражаси ёки диссоциланиш мувозанат константасининг қиймати билан белгиланади. Диссоциланган молекулалар сонининг (моль) эриган модда молекулаларининг умумий сонига (моль) нисбати диссоциланиш даражаси деб аталади. Диссоциланиш даражасини  $\alpha$  билан белгиласак, у қуйидагича бўлади:

$$\alpha = \frac{\text{диссоциланган молекулалар (моль) сони}}{\text{эриган модда молекулаларининг (моль) умумий сони}}$$

Диссоциланиш даражаси, электролитларнинг табиатидан ташқари, эритманинг концентрациясига, температурага, эритувчининг табиатига ҳам боғлиқдир. Диссоциланиш даражасининг қиймати эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги, музлаш температурасининг пасайиши, қайнаш температурасининг кўтарилиши, осмотик босимининг ортиши каби хоссаларидан ҳисоблаб чиқарилади.

Эритманинг моляр концентрацияси  $C$  га, диссоциланиш даражаси  $\alpha$  га, бир молекула диссоциланганда ҳосил бўлган ионлар сони  $n$  га тенг бўлсин. Бу вақтда диссоциланиш натижасида ҳосил бўлган ионларнинг моляр концентрацияси  $Cn\alpha$  га, диссоциланмаган молекулалар концентрацияси  $C - C\alpha = C(1 - \alpha)$  га, демак, эритмадаги заррачаларнинг моляр концентрацияси  $Cn\alpha + C(1 - \alpha)$  га тенг бўлади. Бинобарин:

$$i = \frac{P_z}{P_n} = \frac{C \cdot n \cdot \alpha + C(1 - \alpha)}{C}$$

Бу тенгламадан:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

Бинар электролитлар учун ( $n = 2$ ):

$$\alpha = i - 1$$

Шундай қилиб, изотоник коэффициент орқали диссоциланиш даражасини аниқлаш мумкин.

$i$  — ни қуйидаги тенгламаларнинг биридан фойдаланиб ҳисоблаш мумкин:

$$i = \left(\frac{P_{\mathcal{E}}}{P_H}\right)_{\text{осмотик босим}} = \left(\frac{P_{\mathcal{E}}}{P}\right)_{\text{буғ босими}} =$$

$$= \left(\frac{\Delta T_{\mathcal{E}}}{\Delta T_H}\right)_{\text{эритма музлаш температурасининг камайиши}} = \left(\frac{\Delta T_{\mathcal{E}}}{\Delta T_H}\right)_{\text{эритма қайнаш температурасининг ошиши}}$$

### 115- §. Кучли электролитлар

Кучли электролитлар эритмасини оптик ва спектрал анализ усуллари воситасида текшириш бу эритмаларда диссоциланган молекулалар бўлмаслигини кўрсатди.

Кучсиз электролит эритмаларининг физикавий ва химиявий хоссалари ва бу хоссаларнинг эритма суюлтирилганда ўзгаришининг сабаби, асосан, диссоциланиш даражасининг ўзгаришидадир. Кучли электролитлар исталган концентрацияда тўла диссоциланган бўлганлиги учун улар хоссаларининг ўзгариш сабабини диссоциланиш даражаси билан тушунтириб бўлмайди, диссоциланиш даражаси тушунчаси бу ўринда ўз маъносини йўқотади.

Кучли электролитлар хоссаларининг ўзгариши, асосан, ионлар орасидаги тортишув кучининг ўзгаришига боғлиқдир. Кучли электролит хоссаларининг ўзгариши, жумладан, эритма суюлтирилганда ўзгариши, асосан, ана шу электростатик тортишув кучининг ўзгаришидан келиб чиқади.

Булар, кучли электролитларнинг янги назариясини яратишга даъват қилди. 1894 йилда Ван-Лар ионлар ўртасидаги электростатик кучни эътиборга олиш кераклигини айтди, Сезерленд (1902) ва Ганч (1906) кучли электролит ҳамма концентрацияда тўла диссоциланган деган назарияни кўтариб чиқдилар ва ҳоказо. Ва ниҳоят 1923 йилларда Дебай ва Гюккель кучли электролитларнинг миқдорий назариясига асос солдилар.

Электролит эритмаларнинг хоссасига электростатик тортишув катта таъсир кўрсатганлигидан, асосий иш, бу кучни миқдорий ифодаси бўлмиш активлик коэффициентини аниқлашга қаратилди.

### 116- §. Ион кучи

Ион кучи ( $J$ ) эритмадаги ионлар концентрацияси ( $c$ ) билан шу ионлар заряди ( $z$ ) квадрати кўпайгмаси йиғиндисининг ярмига тенг:

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (\text{XI, 3})$$

Масалан, 1000 г сувда 0,01 моль  $\text{CaCl}_2$  ва 0,1 моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эриган бўлса, ион кучи:

$$J = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 : 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33$$

бўлади.

Эритманинг ион кучи ионлар активлигига таъсир қилади. Маълум электролитнинг эритмадаги активлик коэффициенти ( $\gamma$ ) фақат эритманинг ион кучига боғлиқ бўлиб, ионларнинг хилига боғлиқ эмас (ион кучи қоидаси). Бу қоидага эритманинг ион кучи 0,2 дан кам бўлгандагина риоя қилинади. Бу қоидадан қуйидаги хулосани чиқариш мумкин: айрим ионларнинг активлик коэффициенти ( $\gamma_+$  ва  $\gamma_-$ ) фақат эритманинг ион кучига боғлиқ бўлиб, ион кучи бир хил бўлган эритмаларда, улардаги ионларнинг хилидан қатъи назар, бир хил қийматга эга бўлади.

35- жадвалда турли ионларнинг ион кучи ва уларга тўғри келган активлик коэффициенти берилган. Бу жадвалдаги маълумотларни ҳисоблашда,  $\text{K}^+$  ва  $\text{Cl}^-$  ионларнинг активлиги бир-бирига баравар деб фараз қилинган. Бу маълумотлар фақат суюлтирилган эритмалар учун мувофиқ бўлиб, концентранган эритмаларга тўғри келмайди.

35- ж а д в а л

Ҳар хил ион кучида ионларнинг активлик коэффициенти

Ион кучи	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
Ионлар	Активлик коэффициенти						
$\text{H}^+$	0,98	0,97	0,95	0,92	0,90	0,88	0,84
$\text{OH}^-$ , $\text{L}^+$	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,85	0,81
$\text{Na}^+$	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,84	0,80
$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{J}^-$	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,84	0,79
$\text{SO}_4^{--}$	0,77	0,71	0,63	0,56	0,47	0,35	0,26

### 117- §. Электролитларнинг электростатик назарияси (Дебай-Хюккель назарияси). Активлик коэффициентини ҳисоблаш

Чексиз суюлтирилган эритмаларда ионлар бир-биридан узоқ жойлашган. Шунга кўра улар ўртасидаги тортишув энергия турғун бўлиб суюлтиришга боғлиқ эмас. Бундай эритмаларда термодинамик активлик коэффициенти турғун ва бирга тенг дейиш мумкин. Бундан ташқари, ионлар ҳам эритувчи молекуласи билан сольватланиши ўз чегарасига етган бўлади. Шундай қилиб ион билан эритувчи ўртасидаги тортишув энергияси

ҳам турғундир. Бундай чексиз суюлтирилган эритмада қандай бўлсин, бир  $i$  — ион учун химиявий потенциал:

$$\mu_{i, r, c} = \mu_{0, i} + RT \ln m_i \quad (\text{XI, 4})$$

$m_i$  — моляль концентрация,  $r, c$  — чексиз суюлтирилган. Чексиз суюлтирилмаган эритмаларда бу тенгламадан чиқилиш содир бўлади. Ва агар бунинг сабаби ионлар ўртасидаги тортилиш дейилса:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a = \mu_0 + RT \ln m + RT \ln \gamma$$

Тенгламалардан:

$$\ln \gamma = \frac{\mu - \mu_{r, c}}{RT} \quad (\text{XI, 5})$$

Ионларнинг бир-бирига тортилиши ион атмосферасининг вужудга келишига олиб келди, демак, ион атмосферасининг ҳосил бўлиш энергияси шу кучларга боғлиқ. Бинобарин,  $\mu - \mu_{r, c}$  қиймати яъни  $\gamma$  — ни қиймати шу энергияга пропорционал. Дебай-Хюккель ион атмосфера ҳосил бўлиш энергиясини назарий ҳисоблаганлар.

Дебай-Хюккель айрим ионлар орасидаги тортишув кучи ўрнига ионлар атмосферасидаги тортишув кучини, яъни марказий ион билан унинг атмосфераси орасидаги тортишув кучини ва марказий иондан узоқлашилган сари ионлар атмосферасидаги электр зарядининг зичлиги ўзгаришини ҳисоблаб чиқди. Айрим ионларнинг потенциаллари ўрнига, ионлар атмосфераси бўйича заряд зичлигининг узлуксиз ўзгаришини ҳисобга олдилар, чунки айрим ион электр майдонини ионлар атмосферасининг узлуксиз ўзгарувчи майдони билан алмаштириш электростатиканинг узлуксиз майдонга хос қонунларини татбиқ этишга имкон беради.

Шуни ҳам уқтириб ўтиш керакки, ионларнинг ҳосил қилган электр майдонини ҳақиқатдан узоқ даражада схемалаштириш, ионларнинг сольватланишини ҳисобга олмаслик ва ҳисоблаш вақтида қилинган бошқа бир қанча фаразлар оқибатида Дебай-Хюккель назарияси ноаниқ натижаларга олиб келади.

Биз бу назариянинг математик томонларини баён этмай, олинган натижани бериш билан чегараланамиз. Бу назарияга кўра, активлик коэффиценти қуйидаги тенгламадан топилади:

$$\lg f_{\pm} = A \sqrt{J} \quad (\text{XI, 6})$$

бу ерда  $J$  — ион кучи,  $A$  — маълум эритувчи учун маълум температурадаги ўзгармас сон:

$$A = \frac{1,823 \cdot 10^6 Z_{\pm} \cdot Z_{-}}{(\epsilon T)^3 L^2}$$

бу ерда  $Z^{+}$ ,  $Z^{-}$  — ионларнинг заряди;  $\epsilon$  — муҳитнинг диэлектрик константаси;  $T$  — абсолют температура.

Бинар электролитлар учун  $25^{\circ}\text{C}$  да (XI, 6) тенглама қуйидагича ёзилади (сувдаги эритмалар учун):

$$\lg f_{\pm} = -0,508 \sqrt{c} \quad (\text{XI, 7})$$

Бу ерда  $c$  — молял концентрация.

Бу тенглама *Дебай-Хюккелнинг чегараланган қонуни* деб аталади.

Бир оз концентрланган сувли эритмалар учун Дебай-Хюккель назарияси қуйидаги тенгламани беради:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{AZ_+ Z_- \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} \quad (\text{XI, 8})$$

Бу тенглама концентрацияси  $0,001 - 1$  молял эритмалар учун татбиқ этилади.

Агар эриган модда атрофидаги эритувчи молекуласининг қутблиги эътиборга олинса (XI, 7) тенглама қуйидаги кўринишда бўлади:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{AZ^+ Z^- \sqrt{J}}{1 + Ba \sqrt{J}} \quad (\text{XI, 9})$$

Сўнгги вақтларда бу назария анчагина мукаммаллаштирилди, лекин олинган тенглама анчагина мураккаб бўлиб, фойдаланиш учун ноқулайдир. Лекин кучли электролитлар ҳақида ҳар қандай концентрациядаги ҳамма электролитларни ўз ичига оладиган назария ҳали ҳам яратилган эмас.

### 118- §. Осмотик коэффицент. Электр ўтказувчанлик коэффиценти

Агар ҳар қайси молекула тўла диссоциланган бўлса ва ҳар қайси молекула  $n$  ион ҳосил қилган бўлса, осмотик босим Вант-Гофф қонунига мувофиқ келадиган  $P_0$  босимдан  $n$  марта ортиқ бўлиши, яъни  $nP_0$  га тенг бўлиши керак. Лекин тажрибада кузатилган осмотик босим кичик бўлиб,  $P$  га тенгдир. Бу осмотик босимларнинг нисбати:

$$g = \frac{P}{nP_0} \quad (\text{XI, 10})$$

*осмотик босим коэффиценти* дейилади. Демак, бунда изотоник коэффицент:

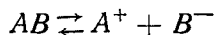
$$i = ng$$

бўлади. Кузатилган осмотик босимнинг назарий осмотик босимдан кичик бўлишига сабаб кучли электролитларнинг эритмаларида ионлар орасидаги тортишув кучининг ортишидир.

Маълум концентрациядаги электр ўтказувчанликнинг чексиз электр ўтказувчанликка нисбати *электр ўтказувчанлик коэффиценти* дейилади ва  $f_{\lambda}$  билан белгиланади:

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda_{\infty}}{\lambda_{\infty}} \quad (\text{XI, 11})$$

Электролитларнинг диссоциланиш процесси қайтар процессдир. Молекулалардан ҳосил бўлган ионлар бир-бири билан учрашуви натижасида бирикиб, қайтадан молекулалар ҳосил қилиши мумкин. Шунинг учун, масалан, бинар  $AB$  электролитнинг диссоциланиши қуйидагича ифодаланади:



Маълумки, ҳар қандай қайтар процессда мувозанат ҳолати қарор топиши мумкин. Мувозанат ҳолатидаги система миқдор жиҳатидан мувозанат константаси билан ифодаланади. Диссоциланиш мувозанатининг константаси қуйидагича бўлади:

$$K_D = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} \quad (\text{XI, 12})$$

бу ерда  $a_{A^+}$ ,  $a_{B^-}$ ,  $a_{AB}$  диссоциланмаган молекула, катион ва анионларнинг мувозанат қарор топгандан сўнгги термодинамик активлиги (суюлтирилган эритмалар учун концентрацияси). Бу концентрация *мувозанат концентрацияси* дейилади.

Диссоциланиш константасининг қийматини Вант-Гоффнинг изотерма тенгламасидан фойдаланиб ҳисоблаб чиқиш мумкин:

$$\Delta G_D^\circ = -RT \ln K_D \quad (\text{XI, 13})$$

Диссоциланиш мувозанатини электролитнинг баъзи термодинамик ва химиявий хоссазариға татбиқ этиб кўрамиз.

## 120- §. Температуранинг диссоциланиш константасига таъсири

Умуман, кислоталарнинг диссоциланиш константаси температуранинг ўзгариши билан жуда кам ўзгаради. Шундай бўлса ҳам, температуранинг кўтарилиши билан диссоциланиш константаси дастлаб ортади, сўнгра камаяди, яъни эгри чизик максимумдан ўтади ва ҳар қайси кислотада ўзининг энг кўп диссоциланадиган температураси бўлади.

Диссоциланиш константасининг максимумдан ўтиш сабаби қуйидагича. Температура кўтарилиши билан бир вақтда бири-бирига зид икки процесс боради; биринчидан, сувнинг диэлектрик константаси камаё боради, бу эса  $K$  нинг ортишига сабаб бўлади. Иккинчидан, диссоциланиш эндотермик процесс бўлганлигидан, унинг қиймати температуранинг кўтарилиши билан камаяди. Бу икки факторнинг бир вақтда содир бўлиши туфайли,  $K - t$  чизиги максимумдан ўтади.

## 121- §. Солиштира электр ўтказувчанлик

Моддаларнинг электр ўтказувчанлигини уларнинг электр ўтказувчанлиги ёки электр ўтишига кўрсатган қаршилиги билан ифодалаш мумкин. Маълумки, ўтказгич қаршилиги:

$$R = r \frac{l}{S}$$

бўлади, бунда

$l$  — ўтказгичнинг узунлиги;  
 $S$  — унинг кўндаланг кесим юзи;  
 $r$  — солиштира қаршилиқ.

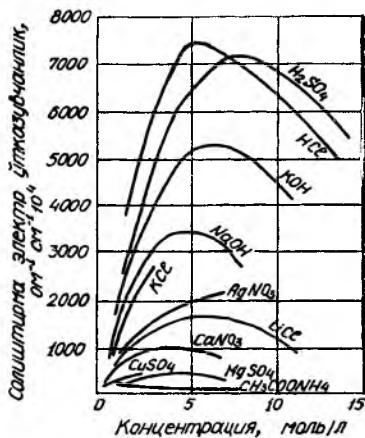
$r$  нинг тескари қиймати, яъни  $\frac{1}{r} = \lambda_c$  солиштира электр ўтказувчанлик дейилади. Солиштира электр ўтказувчанлик бир-биридан 1 см оралиқда жойлашган, 1 см юзали икки текис электродлар ўртасида жойлашган суюқликнинг электр ўтказувчанлиги. Солиштира электр ўтказувчанлик ўлчамлиги  $\text{см}^{-1} \text{ом}^{-1}$  билан ифодаланади

Солиштира электр ўтказувчанлик эритманинг концентрациясига боғлиқ. Эритманинг концентрацияси ортиши билан, электр ўтказувчанлик олдин кўпая боради, маълум концентрациядан сўнг камаё бошлайди. 106-расмда баъзи электролитлар солиштира электр ўтказувчанлигининг концентрациясига қараб ўзгариши кўрсатилган

$\lambda_c - c$  эгри чизигининг максимумдан ўтишига асосий сабаб қуйдагилардир.

Температура кўтарилиши билан асосан, қуйдаги уч хил ўзгариш бўлади: 1) муҳитнинг қовушоқлиги камаёди, 2) ионларнинг гидратланиши камаёди, 3) ионларнинг ҳаракат тезлиги ортади. Одатда, бунинг натижасида температура бир градус кўтарилиши билан солиштира электр ўтказувчанлик 2–2,5% ортади.

Босим ўзгариши билан солиштира электр ўтказувчанлик унча ўзгармайди. Масалан, босим 2000 атмосфера ўзгарганда сирка кислотанинг солиштира электр ўтказувчанлиги 0,6 % камаёди.



106-расм. Сувдаги эритмаларнинг солиштира электр ўтказувчанлиги.



Уқорида кўриб ўтилганидек, солиштирма электр ўтказувчанлик эритма концентрациясининг ўзгариши билан ўзига хос равишда ўзгаради. Бу миқдорларни оддий, тўғри нисбатда олиш мумкин бўлмайди. Амалда, солиштирма электр ўтказувчанликдан фойдаланиш анча ноқулай. Шунинг учун, кўпинча, эквивалент электр ўтказувчанликдан фойдаланилади. Эквивалент электр ўтказувчанлик тушунчасини фанга биринчи марта Р. Э. Ленц киритган эди. Эквивалент электр ўтказувчанлик ( $\lambda_э$ ) қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\lambda_э = \frac{\lambda_c}{c} \cdot 1000$$

ёки

$$\lambda_э = \lambda_c \cdot V \cdot 1000 \quad (\text{XI}, 14)$$

Бу ерда  $c$  — эритманинг грамм-эквивалент билан ифодаланган (нормал) концентрацияси,  $V = \frac{1}{c}$  — концентрацияга тескари миқдор — эритманинг суюлтирилганлиги (бир  $г-эқв$  эриган модда тутган эритма ҳажми — литр билан).

Маълумки,  $\lambda_c$  нинг ўлчамлиги  $см^{-1} \cdot ом^{-1}$  дир.  $1000 \cdot V$  нинг ўлчамлиги эса  $см^3 г-эқв^{-1}$  бўлади. Демак, эквивалент электр ўтказувчанликнинг ўлчамлиги  $см^2 ом^{-1} г-эқв^{-1}$  дир. Электр ўтказувчанликнинг 1 грамм-эквивалентга нисбатан олинганлигини назарда тутиб, ўлчамликда баъзан,  $г-эқв^{-1}$  тушириб қолдирилади ва эквивалент электр ўтказувчанлиги  $ом^{-1} \cdot см^2$  билан ифодаланади.

Шундай қилиб, *эквивалент электр ўтказувчанлик* бир-биридан 1 см узоқликдаги электродлар ўртасида жойлашиб, таркибида 1 грамм-эквивалент эриган модда бўлган эритманинг электр ўтказувчанлигидир.

Кучли электролитларда — суюлтирилган эритмаларда ионларнинг тезлиги концентрацияга деярлик боғлиқ эмас ва электр ўтказувчанлик асосан ионларнинг сонига боғлиқ. Концентрация ошиши билан ионларнинг сони ортади, демак, электр ўтказувчанлик ошади.

Концентрланган эритмаларда эса ион атмосфераси ионларнинг ҳаракатини камайтиради ва натижада электр ўтказувчанлик камаяди.

Кучсиз электролит эритмаларда, ион атмосфераси электр зарядининг зичлиги кам, шу сабабли ионларнинг ҳаракат тезлиги концентрацияга унча боғлиқ эмас. Электр ўтказувчанлик қиймати асосан ионларнинг сонига боғлиқ. Концентрация ошиши билан бир томондан: эриган модда молекулаларининг сони кўпайиши билан ионларнинг сони кўпайса, иккинчи томондан диссоциланиш даражасининг камайиши натижасида ионларнинг

сони камаяди. Максимумлигига биринчи эффект, сўнг иккинчи эффект устунлик қилади.

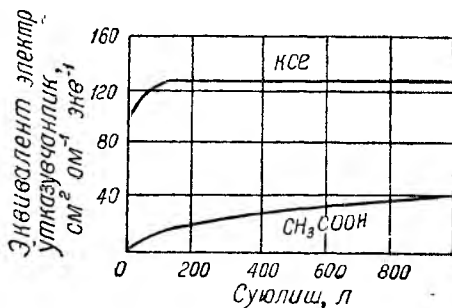
Солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик ифодаларини бир-бири билан таққосласак, қуйидаги ҳолни кўрамиз. Солиштирма электр ўтказувчанликда, ҳажм бир хил ( $1 \text{ см}^3$ ) қолиб, бу ҳажмдаги эриган модданинг миқдори ўзгаради. Эквивалент электр ўтказувчанликда эса, аксинча эриган модданинг миқдори бир хил (1 грамм-эквивалент) қолиб, эритманing ҳажми ўзгаради.

Эритманинг концентрацияси ошиши билан унинг эквивалент электр ўтказувчанлиги камаяди. Бу ҳодисанинг сабаби, асосан, юқорида айтилган эффектларнинг таъсиридир. Шунинг ҳам айтиб ўтиш керакки, суюлтириш билан эквивалент электр ўтказувчанликнинг ортиши чегарасиз бўлмайди (107-расм). Маълум суюлтиришдан сўнг электр ўтказувчанликнинг ортиши тўхтайдди, чунки кейинги суюлтириш натижасида эритмада ҳеч қандай эффект содир бўлмайди. Шундай қилиб, эритма суюлтирилган сари электр ўтказувчанлик ортиб бориб, маълум чегарада тўхтайдди. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг бу чегараси чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлик ёки чексиз электр ўтказувчанлик дейилади ва одатда  $\lambda_{\infty}$  билан белгиланади.

Эритма чексиз суюлтирилганда кучсиз электролит тўла диссоциланган бўлади ( $\alpha = 1$ ), демак, бундан кейинги суюлтиришларда ионларнинг сони ўзгармайди.  $\lambda_{\infty}$  да  $\alpha = 1$  бўлади. Чексиз суюлтиришда ионлар бир-биридан шу қадар узоқлашадикки, улар амалда бир-бирига таъсир қилмайди. Шу сабабдан янада суюлтириш уларнинг бир-бирига таъсирини (тортишини) ўзгартирмайдди. Бинобарин, маълум суюлтиришдан сўнг электр ўтказувчанлик ўзгармайди.

Чексиз суюлтирилгандаги электр ўтказувчанлик электролитларнинг электр ўтказувчанликларини характерловчи муҳим фактордир.

Суюлтириш ошиши билан, кучсиз электролитларда эквивалент электр ўтказувчанлик  $\lambda_{\infty}$ га яқинлашса ҳам уни амалда аниқ аниқлаш мумкин эмас. Кучли электролитларда эса  $\lambda_{\infty}$  қиймати  $\lambda_{\infty}$  га ассимптотик равишда яқинлашади.



107-расм. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг эритмани суюлтириш билан ўзгариши.

Электролит эритмаси кўндаланг кесими  $1 \text{ см}^2$  бўлган цилиндр идишга солинган, деб фараз қилайлик. Эритманинг концентрацияси  $c$ , диссоциланиш даражаси  $\alpha$  бўлса, ионларнинг концентрацияси  $\alpha c$  бўлади. Бу электролит орқали электр токи ўтиб, кучланишнинг айирмаси  $E = 1 \text{ в}$ , катионларнинг ҳаракат тезлиги  $u$ , анионларнинг ҳаракат тезлиги эса  $v$  бўлсин. Ионлар бир секундда олиб ўтган электр миқдорини ҳисоблаб кўрайлик. Олиб ўтилган электр миқдори (бизнинг шароитимизда электр токи зичлиги) катион ва анионлар олиб ўтган электр миқдорининг йиғиндисига тенг:

$$i = \alpha c F u + \alpha c F v$$

бу ерда  $F$  — 1 грамм-эквивалент ионнинг олиб ўтган электр миқдори бўлиб, Фарадей қонунига кўра 96500 кулонга тенг;  $\alpha c F u$  — катионларнинг,  $\alpha c F v$  — анионларнинг олиб ўтган электр миқдори.

Олиб ўтилган умумий электр миқдоридан:

$$n_+ = \frac{\alpha c F u}{\alpha c F u + \alpha c F v} = \frac{u}{u + v} \quad (\text{XI, 15})$$

қисмини катионлар,

$$n_- = \frac{\alpha c F v}{\alpha c F u + \alpha c F v} = \frac{v}{u + v} \quad (\text{XI, 16})$$

қисмини эса анионлар ташиб ўтган бўлади.  $n_+$  ва  $n_-$  катион ва анионларнинг ташиш сони деб аталади. Шундай қилиб, ионнинг ташиш сони шу ион умумий электр миқдорининг қанча қисмини ташиб ўтганини кўрсатади.

(XI, 15) ва (XII, 16) тенгламалардан

$$\begin{aligned} n_+ + n_- &= 1 \\ \frac{n_+}{n_-} &= \frac{u}{v} \end{aligned} \quad (\text{XI, 17})$$

эканлиги кўриниб турибди. Ташиш сонининг аҳамиятини ойдинлаштириш учун, электр ўтказувчанлик механизмини текшириб кўрайлик. Электролитнинг ҳажмини фикран уч қисмга: катод, анод ва бетараф қисмларга бўлайлик (108-расм).

Электролит орқали электр ўтказилмаганда, ионлар эритма ҳажмида бир текис тарқалган бўлади. Масалан, ҳар қайси қисмда 10 дона катион ва 10 дона анион бор, деб фараз қилайлик ( $\alpha$  ҳолат). Катион ва анионларнинг тезлиги  $u : v = 3 : 2$  каби нисбатда бўлсин. Эритма орқали электр токи юборилганда, катионлар катодга, анионлар эса анодга томон бориши натижасида уларнинг катод ва анод қисмларидаги сони (концентрацияси) ўзгаради. Бетараф қисмдаги ионлар сони эса ўзгармай қолади. Маълум вақт ичида катод қисмидан анод

қисмига 3 дона ( $n_a$ ) анион келганда, анод қисмидан катодга 2 дона ( $n_k$ ) катион келади ( $v$  ҳолат). Натижада катод қисмида ортиқча катионларнинг сони 5 га, анод қисмида ортиқча анионларнинг сони ҳам 5 га тенг бўлади. Бу ортиқча ионлар (5 дона) электродда ажралиб чиқади ( $c$  ҳолат). Шундай қилиб, ионларнинг тезлиги ҳар хил бўлишига қарамай, электролизда катод ва анодда эквивалент миқдорда модда ажралиб чиқади. Шундай қилиб, ионларнинг турлича ҳаракатда бўлиши Фарадейнинг иккинчи қонунига хилоф келмайди.

Электролиз натижасида катод қисмида 8 тадан, анод қисмида эса 7 тадан ион қолади, яъни катод ва анод қисмларида электродит концентрацияси ўзгаради. Катод ва анод қисмларида йўқолган ҳар қайси ионнинг сонини  $P_k$  ва  $P_a$  деб белгиласак:

$$P_k = 10 - 8 = 2 \quad \text{ва} \quad P_a = 10 - 7 = 3$$

бўлади. Умуман:

$$\frac{n_k}{n_a} = \frac{u}{v} = \frac{P_a}{P_k}$$

ва (XI, 17) тенгламага мувофиқ:

$$\frac{P_a}{P_k} = \frac{n_+}{n_-}$$

ёки

$$n_+ = \frac{P_a}{P_a + P_k}; \quad n_- = \frac{P_k}{P_k + P_a} \quad (\text{XI, 18})$$

Шундай қилиб, ташиш сони электродлар қисмида эритма концентрациясининг ўзгаришини ўлчаш йўли билан аниқланиши мумкин. Ташиш сони, ўз навбатида, катод ва анод қисмида электродит концентрациясининг ўзгаришини ифодалайди.

Электродлар қисмида эритма концентрациясининг ўзгаришига сабаб фақат ионлар ҳаракатигина эмас. Ионлар гидратланганлигидан, ион билан бирликда, гидрат таркибидаги сув ҳам ҳаракат қилади. Бунинг натижасида ҳам катод ва анод қисмларида электродит концентрацияси ўзгаради.

Шундай қилиб, электродлар қисмида эритма концентрацияси икки сабаб билан ўзгаради, шунга мувофиқ, ташиш сони ҳам икки хил бўлади: кузатилган ташиш сони ва чин ташиш сони. Электродлар қисмида эритма концентрациясининг

	+Анод		-Катод	
$\alpha$	+10	+10	+10	
	-10	-10	-10	
$\beta$	+7	+10	+13	
	-12	-10	-8	
$\gamma$	+7	+10	+8	
	-7	-10	-8	
	(-5)		(+5)	

108- расм. Электролиз вақтида ионлар ҳаракати схемаси.

Ўзгаришини ўлчаш билан топилган ташиш сони *кузатилган ташиш сони* деб аталади.

Гидратланиш ва бошқа факторларни ҳисобга олиниб, ионлар ҳаракати тезлиги турлича бўлганлигидан, катод ва анодда эритма концентрациясининг ўзгаришини ўлчаш йўли билангина топилган ташиш сони *чин ташиш сони* дейилади. Агар эритмада  $H_a$  моль электролит модда ва  $H_b$  моль сув бўлса, 1 фарадей электр миқдори ўтганда анод қисмдан кетган сув миқдори  $x$  моль бўлганда, анод қисмда модданинг грамм эквивалент миқдори  $\left(\frac{H_a}{H_b}\right) x$  — га тенг бўлади. Катионнинг чин ташиш сони  $n_+$  билан кузатилган ташиш сони  $t_+$  орасида қуйидаги боғланиш бор:

$$n_+ = t_+ + \frac{H_a}{H_b} x \quad (\text{XI, 19})$$

Шу тариқа мулоҳазалар юритиб, анион учун қуйидаги тенгламани ҳисил қиламиз:

$$n_- = t_- - \frac{H_a}{H_b} x \quad (\text{XI, 20})$$

Эритма суюлтирилган сари  $n$  билан  $t$  орасидаги фарқнинг камая бориши юқоридаги тенгламалардан кўриниб турибди.

Электролит эритмасига индиферент, масалан қанд қўшиб,  $x$  нинг миқдорини ўлчаш мумкин. Қанд молекулалари электр токи таъсирида ҳаракат қилмайди. Бинобарин, унинг катод ва анод қисмларидаги концентрацияси ионларнинг сув молекулаларини ташиб ўтиши натижасидагина ўзгаради. Шунга асосланиб, ташиб ўтилган сув миқдорини ҳисоблаш мумкин. Ташиб ўтилган сув миқдорини ўлчаш учун, масалан, қўзғалувчи чегара ва бошқа усулдан фойдаланилади. Шу усулда олинган ўртача натижалар 36- жадвалда берилган.

36- жадвал

1,3 нормал эритмалардаги чин ва кузатилган ташиш сони (25°C да)

Электролит	$x$	$t_+$	$n_+$
HCl	0,24	0,820	0,844
LiCl	1,5	0,278	0,304
NaCl	0,76	0,366	0,383
KCl	0,60	0,482	0,495
CsCl	0,33	0,485	0,491

Температура ўзгариши билан ташиш сони жуда кам ўзгаради. Температуранинг кўтарилиши билан ионларнинг ҳаракати тенглаша боради. Натижада катион ва анионнинг ташиш сони бир-бирига (ҳар қайсиси 0,5 га) яқинлашади.

## 124- §. Ионларнинг ҳаракатчанлиги

Юқорида ионлар олиб ўтган умумий электр миқдори:

$$i = c\alpha Fu + c\alpha Fv$$

эканлигини кўрган эдик. Тажриба шартига мувофиқ, ток зичлиги ( $i$ ), кучи ( $I$ ) га тенг; Ом қонунига кўра:

$$I = \frac{E}{r} = E\lambda_c$$

бўлади. Иккинчи томондан тажриба шартига биноан:  $E = 1$  в. Демак:

$$i = \lambda_c$$

Буни эътиборга олиб, ионлар олиб ўтган умумий электр миқдори тенгламасининг икки томонини  $c$  га бўлсак:

$$\lambda_{\text{э}} = \alpha(Fu + Fv) \quad (\text{XI, 21})$$

бўлади. Эритма тўла диссоциланганда  $\alpha = 1$  бўлгани учун:

$$\lambda_{\infty} = Fu + Fv \quad (\text{XI, 22})$$

бўлади. (XI, 21) ва (XI, 22) тенгламалардан:

$$\alpha = \frac{\lambda_{\text{э}}}{\lambda_{\infty}} \quad (\text{XI, 23})$$

келиб чиқади. Шундай қилиб, эритманинг диссоциланиш даражаси электр ўтказувчанликни ўлчаш йўли билан аниқланиши мумкин.

Ион тезлиги эритмадан ўтаётган электр токининг кучланиши ( $E$ ) га ва эритма температурасига пропорционалдир.  $E = 1$  в ва  $t = 18^{\circ}\text{C}$  бўлганда, чексиз суюлтирилган эритмадаги ионлар тезлиги ионларнинг абсолют тезлиги деб аталади ва  $u_0$  ҳамда  $v_0$  билан белгиланади. Ионлар абсолют тезлигининг ўлчамлиги  $\frac{\text{см}^2}{\text{вольт} \cdot \text{сек}}$  билан ифодаланади. Ионларнинг абсолют тезлиги 0,003 — 0,005  $\frac{\text{см}^2}{\text{вольт} \cdot \text{сек}}$  чамасида бўлади.

(XI, 21) тенгламага ионларнинг абсолют тезлигини қўйсак ва  $u = Fv_0$ ,  $V = Fv_0$  деб олсак:

$$\lambda = U + V \quad (\text{XI, 24})$$

бўлади, бу ерда  $U$  ва  $V$  — ион ҳаракатчанлиги.

Шундай қилиб, чексиз суюлтирилган эритмадаги эквивалент электр ўтказувчанлик катионнинг ҳаракатчанлиги билан анионнинг ҳаракатчанлиги йиғиндисини ( $U + V$ ) га тенг (Кольрауш қонуни). Бу қонун ионларнинг мустақил ҳаракатланиш қонуни деб ҳам аталади.  $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty} - A VC$  бўлган-

ликдан ҳаракатчанлик ҳам концентрация билан қуйидагича боғланган:

$$V = V_{\infty} - B_1 \sqrt{C} \quad \text{ва} \quad V = V_{\infty} - B_2 \sqrt{C} \dots \quad (\text{XI, 25})$$

демак,

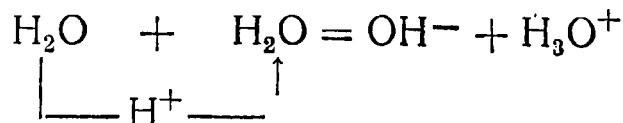
$$B_1 + B_2 = A$$

Ҳаракатчанликнинг маъносини қуйидагича тушунтириш мумкин: тезликни вақт бирлигида босиб ўтган йўл ёки вақт бирлигида бажарилган иш миқдори билан ўлчаш мумкин.

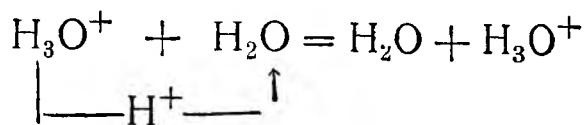
Ион тезлигининг 1 грамм-эквивалент ион ташиб ўтган электр миқдори ( $F$ ) га кўпайтмаси 1 грамм-эквивалент ионнинг вақт бирлигида олиб ўтган электр миқдори бўлади. Демак,  $U$  катионларнинг ва  $V$  анионларнинг вақт бирлигида ташиб ўтган электр миқдори, яъни уларнинг электр ўтказувчанлигидир. Шунинг учун, баъзан  $U$  ва  $V$  ионларнинг электр ўтказувчанликлари деб ҳам аталади.

$H_3O^+$  ва  $OH^-$  — ионлардан бошқа ионларнинг ҳаракатчанлиги  $18^\circ C$  да  $10-70$  чамасида бўлса,  $H_3O^+$  нинг ҳаракатчанлиги  $300,6 \text{ ом}^{-1}$  га,  $OH^-$  ники эса  $171 \text{ ом}^{-1}$  га тенг. Водород ион эритмада яланғоч ( $H^+$ ) ҳолида эмас,  $H_3O^+$  — иони ҳолида бўлади.  $H_3O^+$  — ион эса бошқа ионлар сингари гидратланган бўлади. Шунга кўра унинг эффектив радиуси (яъни гидрат қаватни ҳисобга олганда) бошқа ионлар билан бир чамда бўлади. Шунга кўра водород ионнинг катта ҳаракатчанликка эга бўлишини, унинг тез ҳаракат қилиши билан тушунтириб бўлмайди. Бунга қуйидагилар сабаб.

Сувнинг диссоциланиши қуйидагича боради:



Протон бир сув молекуласидан иккинчи сув молекуласига ўтади. Ҳосил бўлган гидроксоний иони эса ўз навбатида атрофидаги сув молекулаларига тартибсиз (хаотик) равишда протонни беради.



Эритмага ток берилганда — потенциаллар фарқи вужудга келтирилганда, бу ҳаракат электр майдони ўқи бўйлаб йўналади, протон катод томон ҳаракат қилади. Шундай қилиб электрни гидроксоний иони эмас, протон ташийди. Протоннинг радиуси кичик бўлганликдан, у жуда тез ҳаракат қилади. Лекин катодгача келмасдан икки молекула ўртасида ҳаракат қилади, бир молекуладан иккинчи молекулага „сакраб“ ҳаракат қилади. Шундай қилиб протон эстафет равишда ҳаракат қилади.

Худди шундай  $\text{OH}^-$  — анод томон ҳаракат қилади.  
 $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$  реакцияси натижасида протон  
 $\begin{array}{c} | \\ \text{—H}^+ \text{—} \\ | \end{array}$

сув молекуласидан гидроксилга ўтади. Протон эстафет равишда ҳаракат қилади. Электрнинг асосий қисми шу равишда ташилади. Юқоридаги реакциялар шу қадар тез борадики,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионлар тахминан  $10^{-11}$  сек да мавжуд бўла олади.  $\text{H}_3\text{O}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионларнинг ўзи ҳам катод ва анод томон ҳаракат қилади ва етиб келади. Лекин бунда ташиб ўтилган электр бошқа хил ионларники чамасида бўлади.

Справочникларда ионларнинг ҳаракатчанлиги берилган бўлади. Улардан фойдаланиб, (XI, 24) тенгламадан эритмаларнинг чексиз эквивалент электр ўтказувчанлиги ( $\lambda_\infty$ ) ни ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Ионлар тезлигининг ўзаро нисбати  $\left(\frac{u}{v}\right)$  майдоннинг кучланганлиги ( $E$ ) га боғлиқ эмас дейиш мумкин. Демак:  $\frac{u}{v} = \frac{U}{V}$ ; (XI, 51) тенгламага мувофиқ:

$$\frac{U}{V} = \frac{n_+}{n_-} = \frac{1 - n_-}{n_-},$$

бундан:

$$\frac{U + V}{V} = \frac{1}{n_-}$$

ёки

$$n_- = \frac{V}{U + V} \text{ ва } n_+ = \frac{U}{U + V}$$

$$U + V = \lambda_\infty$$

бўлгани учун:

$$V = n_- \lambda_\infty; \quad U = n_+ \lambda_\infty \quad (\text{XI, 26})$$

Шундай қилиб, ионларнинг ташиш сони ва чексиз электр ўтказувчанлиги орқали ҳам ионларнинг ҳаракатчанлигини ҳисоблаб топиш мумкин.

Эритма температурасининг кўтарилиши билан ҳаракатчанлик ошади. Бу ўзгаришни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$U(V) = A e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (\text{XI, 27})$$

бу ерда  $R$  — газларнинг универсал доимийси,

$T$  — абсолют температура,

$A$  — температуранинг ўзгариши билан ўзгармайдиган доимий сон,

$Q$  — сувдаги эритмаларда ( $\text{H}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионлардан бошқа ионлар учун) тахминан 3,6 ккал га тенг.



Температура кўтарилиши билан қовушоқликнинг камайиши ва чексиз эквивалент электр ўтказувчанликнинг ортиши тахминан баравар, яъни бу миқдорларнинг температура коэффициентлари тахминан бир-бирига тенг. Демак, чексиз эквивалент электр ўтказувчанликнинг қовушоқликка кўпайтмаси исталган температурада ўзгармас катталиқдир:

$$\lambda_{\infty} \cdot \eta = \text{const} \quad (\text{XI}, 28)$$

Бу тенглама Вальден — Писаржевский қондаси номи билан маълум. Бундан кўринадикки, қовушоқликнинг камайиши билан ионларнинг ҳаракатчанлиги кучаяди.

### 125- §. Суюлтириш қонуни

Эквивалент электр ўтказувчанликнинг концентрацияга қараб ўзгариши миқдор жиҳатидан суюлтириш қонуни билан ифодаланади. Бу қонунни мисол келтириб тушунтирайлик. 1 моль АВ электролит V ҳажмда эриган бўлиб,  $\alpha$  унинг диссоциланиш даражаси бўлса, ҳосил бўлган ион ва диссоциланмаган молекулалар концентрацияси қуйидагича ифодаланади:

$$[A^+] = \frac{\alpha}{V}, [B^-] = \frac{\alpha}{V}; [AB] = \frac{1-\alpha}{V}$$

Бу электролитнинг диссоциланиш константаси:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c \quad (\text{XI}, 29)$$

бўлади; бу ерда  $c$  — электролитнинг концентрацияси.

Агар (XI, 29) тенгламага  $\alpha = \frac{\lambda_3}{\lambda_{\infty}}$  дан  $\alpha$  нинг қийматини қўйсак:

$$K = \frac{\lambda_3^2}{\lambda_{\infty} V (\lambda_{\infty} - \lambda_3)} \quad (\text{XI}, 30)$$

бўлади, бу ерда  $V$  — суюлтириш. Бу тенглама Оствальднинг суюлтириш қонуни ёки, тўғридан-тўғри, суюлтириш қонуни деб аталади.

### 126- §. Кучли электролитларнинг электр ўтказувчанлиги

Кучсиз электролитлар эритмасида концентрация ўзгариши билан электр ўтказувчанликнинг ўзгаришини Оствальднинг суюлтириш қонуни ифодалайди. Кучли электролитлар эса суюлтириш қонунига бўйсунмайди. 109- расмда кучсиз электролит  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ва кучли электролит  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  эритмаларининг электр ўтказувчанлиги график тарзда кўрсатилган. Бу графикда ординаталар ўқига эквивалент электр ўтказувчанлик, абсциссалар ўқига эса концентрациянинг квадрат илдизи қўйилган.

Кучсиз ва кучли электролит эритмаларида концентрация ўзгариши билан эквивалент электр ўтказувчанликнинг ўзгариши мутлақо бир хил эмаслиги графикдан кўриниб турибди. Бу ҳол электр ўтказувчанлик механизмининг бу электролитларда турлича эканлигини кўрсатади.

Электр ўтказувчанлик кучсиз электролитларда олдин кескин, сўнг секин ўзгаради (109- расм). Кучли электролитлар учун Кольрауш қуйидаги боғланишни тажриба йўли билан топган:

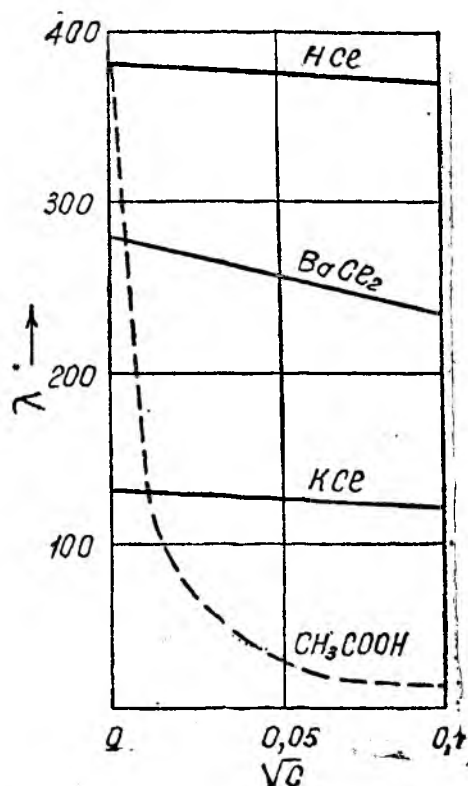
$$\lambda_0 = \lambda_\infty - a\sqrt{c} \quad (\text{XI, 31})$$

$a$  — ҳар қайси электролитга хос ўзгармас миқдор.

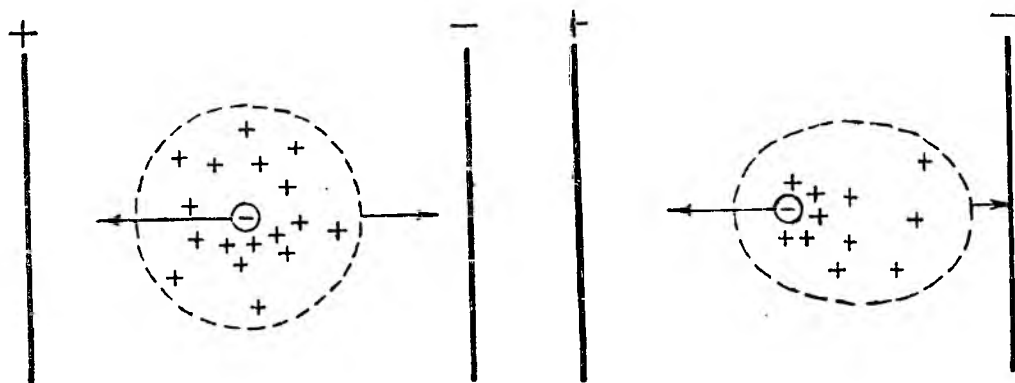
Кучли эритмаларда ионларнинг ҳаракатчанлигини, демак эквивалент электр ўтказувчанлигини, унинг эритма концентрацияси ортиши билан камайишини, Дебай ва Хюккель ион атмосфера мавжудлиги билан тушунтирдилар.

Кучли элктролит эритмаларида ионлар атмосфераси марказий ионнинг ҳаракатини сусайтиради. Марказий ион ҳаракат қилганда қуйидаги қаршилиқларга учрайди.

Марказий ион ва ионлар атмосфераси қарама-қарши зарядли бўлганлиги учун, қарама-қарши томонга ҳаракат қилишга интилади (110- расм). Бунинг натижасида марказий ион маълум тўсқинликка учрайди ва унинг



109- расм. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг  $\sqrt{c}$  га боғлиқлиги.



110- расм. Электр майдонида ион ва ионлар атмосфераси ҳаракати (схема).

ҳаракати секинлашади. Бундай секинлашиш *катофоретик* тормозланиш деб аталади. Бу тормозланиш натижасида эквивалент электр ўтказувчанликнинг камайиши концентрациянинг квадрат илдизига пропорционал бўлади.

Лекин қарама-қарши томонга ҳаракат қилиш натижасида марказий ион ўзининг атмосферасидан ажралиб, ионлар атмосферасисиз, ионлар атмосфераси эса марказий ионсиз ҳаракат қилади деб ўйлаш ярамайди. Қарама-қарши томонга ҳаракат қилиш натижасида ионлар атмосферасидаги ионларнинг бир қисми марказий ионнинг электр майдони таъсиридан чиқади ва, натижада, ионлар атмосфераси бўлмай қолади. Марказий ион эса ўз ҳаракатида эритманинг янги зонасига кириб, атрофида янги ионлар атмосфераси ҳосил қилади.

Ионлар атмосферасининг бузилиши ва унинг ўрнига бошқа ионлар атмосферасининг вужудга келиши учун маълум вақт керак бўлади. Бу вақт *релаксацион вақт* дейилади. Шу вақт ичида марказий ион олға сурилар экан, унинг орқасидан бузилаётган атмосферанинг бир қисми эргашиб боради, ион атмосферанинг симметриклиги бузилиб, асимметрик ҳолатга ўтади. Атмосферанинг бу қолдиғи марказий ионни ўзига тортди, унинг ҳаракатини секинлаштиради. Бундай секинлашиш *релаксацион тормозланиш ёки асимметрик эффект* дейилади. Бу тормозланиш натижасида электр ўтказувчанликнинг камайиши ҳам концентрациянинг квадрат илдизига пропорционалдир.

Юқорида айтиб ўтилган тормозланишлар сабабли, эквивалент электр ўтказувчанлик чексиз эквивалент электр ўтказувчанликдан кичик бўлади:

$$\lambda_s = \lambda_\infty - \lambda_k - \lambda_p \quad (\text{XI, 32})$$

бу ерда  $\lambda_k$ ,  $\lambda_p$  — катодоретик ва релаксацион тормозланишлар. Бу тормозланишлар  $\sqrt{c}$  га пропорционал бўлганлигидан:

$$\lambda_s = \lambda_\infty - a\sqrt{c} \quad (\text{XI, 33})$$

бўлади. Бу тенглама Кольраушнинг тажрибада топган тенгламасига мос келади.  $a$  нинг қийматини Онзагер Дебай — Хюккель назарияси асосида ҳисоблаб топган.

Бу қаршиликларни ҳақиқатан ҳам мавжудлиги Винна (1924 йил) тажрибасида тасдиқланди. Ионларнинг тезлиги майдоннинг кучланишига пропорционал, кучланиш воситаси билан ионларнинг ҳаракатини шу қадар тезлатиш мумкинки, натижада ионлар атмосфераси ҳосил қилишга улгура олмайди. Ўз ҳаракатида ўзининг ион атмосферасидан чиқиб кетган марказий ион атмосферасиз ҳаракат қилади. Винна 200.000 *вольт/см* кучланиш бериб эквивалент электр ўтказувчанликни  $\lambda_\infty$  қийматига қадар оширишга муваффиқ бўлди.

1928 йилда Дебай ва Фалькенгаген ўзгарувчан электр оқимининг электр ўтказувчанликка таъсирини назарий текшириб чиқдилар. Бу назарияга мувофиқ ўзгарувчан электр оқимни такрорлиги маълум қийматдан ошгандан сўнг эквивалент электр ўтказувчанлик ошиши керак. Бу ҳодиса *такрорлик эффекти*

ёки дисперс эффект дейилади. Катта такрорликда марказий ион ва ион атмосфера бир-бирига нисбатан жуда кам силжийди, симметриклик сақланиб қолади, демак ассимметрик эффект йўқолади.

Дебай — Фалькенгаген назариясига мувофиқ, релакцион вақт:

$$t = \frac{71,3 \cdot 10^{-10}}{c \lambda_3 z} \text{секга тенг.}$$

$c$  — эритманинг нормал концентрацияси,  $z$  — ион валенти (заряди),  $\lambda_3$  — эквивалент электр ўтказувчанлик. Электр ўтказувчанликнинг ошишига олиб келган такрорликнинг минимум миқдори:

$$V = \frac{1}{t} \cdot \frac{c Z \lambda_3}{71,3} 10^{10} \text{га тенг.}$$

Такрорлик шу миқдордан ошганда, релакцион қаршилик йўқолиб, фақат электрофоретик қаршиликгина қолади.

Винна тажрибаси ва такрорлик эффектлардан фойдаланиб электрофоретик ва релаксацион қаршиликларни айрим аниқлаш мумкин. Бундай тажриба — ҳисоблашлар электрофоретик эффектни релаксацион эффектдан тахминан 2 марта катта эканлигини кўрсатди.

Шундай қилиб Винна, Дебай — Фалькенгагенларнинг иши ион атмосферанинг ҳақиқатан ҳам мавжудлигини тасдиқлади. Бу эса, электролитларни электростатик назариясининг асосини ташкил қилади.

Сўнграқ Онзагер бу ишларни давом эттириб, кучли электролитлар эквивалент электр ўтказувчанлигининг концентрация билан ўзгаришининг миқдорий ифодасини берди. Бир валентли ионлардан ташкил топган бинар электролитлар учун:

$$\lambda_3 = \lambda_\infty - \left[ \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}}} \cdot \lambda_\infty + \frac{82,4}{(\epsilon T)^{\frac{1}{2}} \eta} \right] \sqrt{c} \dots \quad (\text{XI,34})$$

Бу тенгламада  $\frac{8,2 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{c}$  электрофоретик,  $\frac{82,4}{(\epsilon T)^{\frac{1}{2}} \eta} \sqrt{c}$  релаксацион қаршиликларни характерлайди.

$\epsilon$  — диэлектрик доимийлик,  $\eta$  — муҳитнинг қовушоқлиги,  $T$  — абсолют температура,  $C$  — концентрация.

Онзагернинг бу тенграмаси Кольрауш томонидан экспериментал топилган  $\lambda_3 = \lambda_\infty - a \sqrt{c}$  тенгламага мувофиқ келади.

## 127- §. Ион жуфтлари, ўлчамлари

Кучли электролитларнинг электростатик назарияси кучли электролитларни ҳар қандай концентрацияда ҳам тўла диссоциацияланган деб фараз қилади. Бу ҳақиқатан тажрибада (спектр-

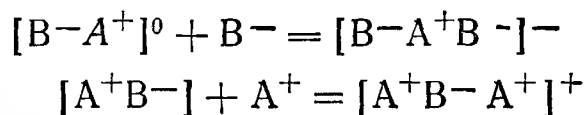
лар ёрдамида) тасдиқланган. Лекин кучли электролитларнинг концентранган эритмаси электр ўтказувчанлигини ўлчаш, уларнинг гуё тўла диссоциланмаганини кўрсатди. Бунга сабаб ион жуфтларининг ҳосил бўлишидир. Ион жуфтлари назариясини 1926 йилда В. К. Семенченко яратди.

Катион ва анион маълум критик масофадан  $r$  — кам ораликқа яқинлашганида электрон жуфти ҳосил бўлади:

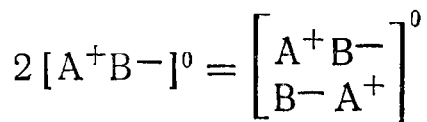
$$r = \frac{z_1 z_2 e^2}{2\epsilon k T}$$

Бу ораликда қарама-қарши электр билан зарядланган икки ионнинг потенциал энергияси  $2kT$  — га тенг бўлади. Бу кинетик энергия ионларни бир-биридан узоқлаштиришга кучи етмайди. Бу ионлар тўпланган ҳолда қолади ва электр ўтказишда иштирок қилмайди. Маълум концентрациядаги эритмада электрон жуфтлари сонини, уларнинг диссоциланиш даражасини ва диссоциланиш константасини ҳисоблаш мумкин. Катта зарядли ионлар ёки кичик радиусли ионлар кичик диэлектрик муҳитда бўлганида жуфтланиш (ассоциланиш) кўпаяди.

Ион жуфти учинчи ион билан яқинлашганда ион учламаси ҳосил бўлиши мумкин:



Квадрупол (тўртлама) ион жуфтларидан ҳосил бўлиши мумкин:



$BaCl_2^+$ ,  $AgCl_2^-$ ,  $LiCl_2^-$  — сингари ион жуфтлари маълум.

**Ғайри сув электролит эритмалар.** Ғайри сув эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги сув эритмаларига нисбатан кичик бўлади ( $NH_3$ ,  $HCl$ ) эритмалари бундан мустасно). Бунга асосий сабаб эритувчининг диэлектрик доимийси камайиши сабабли эриган модданинг диссоциланиши камайиши натижасида ионлар сонининг камайишидир. Лекин бу ягона сабаб эмас. Электр ўтказувчанлик эриган модда ва эритувчининг табиатига ва улар ўртасидаги ўзаро таъсирга ҳам боғлиқ. И. А. Каблуков  $AgNO_3$  нинг пиридин эритмасидаги эквивалент электр ўтказувчанлиги суюлтириш билан минимумдан ўтганини кузатган. Бунга сабаб  $AgNO_3$  молекуласи пиридин эритмасида ассоциланган  $(AgNO_3)_2$  бўлиб, бу ассоциат  $AgNO_3$  га нисбатан яхши диссоциланади. Эритма суюлтирилганда  $(AgNO_3)_2$  ёмон диссоциланувчи  $AgNO_3$  га айланади, натижада электр ўтказувчанлик камаяди. Иккинчи томондан,  $AgNO_3$  нинг диссоциланиш даражаси ортади ва демак электр ўтказувчанлик ҳам ортади.

Бу икки қарама-қарши процесс натижасида умумий электр ўтказувчанлик минимумдан ўтади.

KI-нинг суюқ  $SO_2$ -даги,  $(C_3H_7)_4NI$ -нинг дихлорметандаги эритмаларнинг эквивалент электр ўтказувчанликлари суюлтириш билан ҳам минимумдан, ҳам максимумдан ўтади.

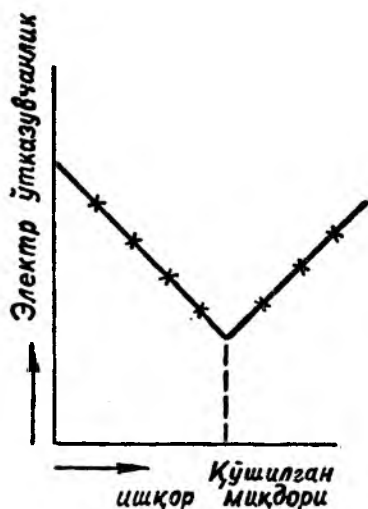
Ғайри сув эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини В. А. Плотников ва унинг ўқувчилари тўлароқ текширган.

## 128- §. Кондуктометрик титрлаш

Кондуктометрик титрлаш ҳажмий анализ усулларидан бири бўлиб, бу усулда нейтралланиш нуқтаси индикаторлар воситаси билан эмас, электр ўтказувчанлик ёрдамида аниқланади. Эритмалар рангли ёки лойқа бўлганида эквивалентлик нуқтасини индикаторлар ёрдами билан аниқлаб бўлмайди. Кондуктометрик усулда эса эритманинг ранги ёки лойқа бўлиши ҳалал бермайди. Бундан ташқари, кондуктометрик усул билан бир қанча эритмани, масалан, бир неча кислота аралашмасини бир йўла титрлаб, ҳар бир кислота миқдорини аниқлаш мумкин. Бу усулнинг моҳиятини мисол келтириб тушунтирамиз.

Масалан, кислотани титрлаш керак бўлсин. Бунинг учун кислота эритмасидан маълум ҳажмда олиниб, унинг устига ишқорнинг концентрацияси маълум бўлган эритмасидан оз-оздан қуйиб борилади ва ҳар гал эритманинг электр ўтказувчанлиги ўлчанади. Ишқор қўшилган сари тез ҳаракат қилувчи  $H^+$  ионларнинг сони камайиб боради, натижада, эритманинг электр ўтказувчанлиги ҳам камаёди. Титрланиш нуқтасидан ўтгач, эркин  $OH^-$  ионлар тўплана бошлайди.  $OH^-$  ион ҳам тез ҳаракат қилувчи ион бўлганлигидан, эритманинг электр ўтказувчанлиги яна оша боради. Титрлаш нуқтасида эркин  $H^+$  ва  $OH^-$  ионларнинг миқдори минимум бўлганлиги учун (бу нуқтада электр ўтказувчанлик, асосан, туз ионларининг электр ўтказувчанликларидан иборат бўлади) электр ўтказувчанлик қиймати ҳам минимум бўлади. Шундай қилиб, минимум электр ўтказувчанлик нуқтаси титрланиш нуқтасидир (111- расм).

Кондуктометрик усул билан фақат кислота ва асосларнигина эмас, тузларни ҳам, оксидловчи ва қайтарувчиларни ҳам титрлаш мумкин.



111- расм. Кондуктометрик титрлаш.

# КИСЛОТА-АСОСЛАР НАЗАРИЯСИ

## 129- §. Кириш

Кислота-асосларнинг химия назария ва практикасида катта аҳамияти бор. Шунинг учун кислота-асос тушунчасини аниқлашга химия тарихида ҳамма вақт катта эътибор бериб келинди ва бу тушунча химия фанининг назарияси ва практикаси тараққий этиши билан ўзгариб келди. Шу билан бирга, кислота-асосларнинг ўзига хос хусусиятлари ҳам турлича тушунтирилиб келди.

Электролитик диссоциланиш назариясига асосланиб, яқин вақтларгача кислота-асосларга қуйидаги тушунча бериб келинган эди.

Кислоталар диссоциланиш натижасида водород иони берувчи, асослар эса диссоциланиш натижасида гидроксил иони берувчи моддалардир. Нейтралланиш реакцияси кислота билан асос қўшилиб, туз ва сув ҳосил қилиш реакциясидир.

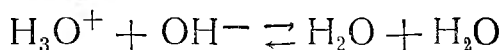
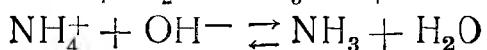
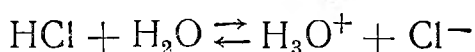
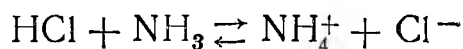
Сўнгги вақтларда сувдан бошқа эритувчилардаги эритмалар, масалан, спирт, эфир, аммиак ва бошқалардаги эритмалар кенг равишда текширила бошланди. Бу текширишлар юқоридаги тушунчаларни фақат сувдаги эритмаларгагина тўғри келишини, лекин сувдан бошқа эритувчилардаги эритмаларга тўғри келмаслигини, бу тушунчаларнинг чегараланганини кўрсатади. Натижада ҳамма ҳолларга тўғри келадиган кислота-асос тушунчасини топишга киришилди.

Ҳозирги вақтда кислота-асос учун уч хил тушунча таклиф қилинган: 1) протолитик кислота-асос назарияси, яъни Бренстед назарияси, 2) умумлашган кислота-асос назарияси, яъни Льюис назарияси ва 3) М. И. Усанович назарияси. Бу назариялар ичида умум томонидан кўпроқ эътироф этилган ва химия адабиётида кўпроқ қўлланиладиган назария Бренстед назариясидир.

## 130- §. Бренстеднинг протолитик кислота-асос назарияси

Сувдан бошқа эритувчилардаги эритмаларни текшириш кислота-асослар фақат сувдаги эритмаларидагина эмас, бошқа эритмаларда ҳам бўлиши мумкинлигини кўрсатди. Мисол тариқасида қуйидаги реакцияларни кўздан кечирайлик:

Кислота Асос

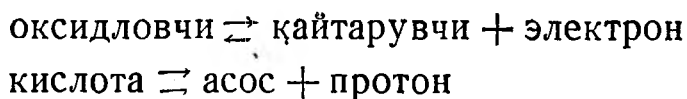


Юқорида кислота деб аталган моддалар орасида бир умумийлик бор. У ҳам бўлса, улар таркибида водород бўлиши-

дир. Реакция вақтида водород иони ( $H^+$  протон) кислотада асосга ўтади, яъни асос кислота билан реакцияга киришиб, кислота протонини бириктириб олади. Шундай қилиб, кислота-асосга қуйидаги тушунчани бериш мумкин: *кислота — ўзидан протон ажратиш чиқариш хусусияти бор модда (протоннинг донори), асос — протон бириктириб олиш хусусияти бор модда (протоннинг акцептори).*

Бу тушунчалар ва назария қуйидаги натижаларга олиб келди: а) кислота-асос хусусияти ионлар (шу жумладан комплекс ионлар) ва ионланмаган молекулаларда бўлиши мумкин; б) кислота-асосларнинг ионланиши кислота (асос) хусусияти бўлган эритувчи моддаларнинг реакцияга киришуви натижасида юз беради; в) эритувчининг кислота ва асослигига қараб, бирор модда ё кислота, ёки асос бўлиши мумкин. Бундай амфотерлик хосса кўпгина моддаларда бўлади.

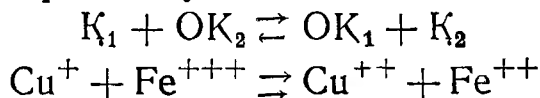
Юқорида берилган тушунчаларга мувофиқ, кислота-асослар реакцияси билан оксидланиш-қайтарилиш реакцияси орасида маълум ўхшашлик бор. Ҳақиқатан ҳам оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида оксидловчидан қайтарувчига электрон ўтади, кислота-асос реакциясида эса кислотада асосга протон ўтади:



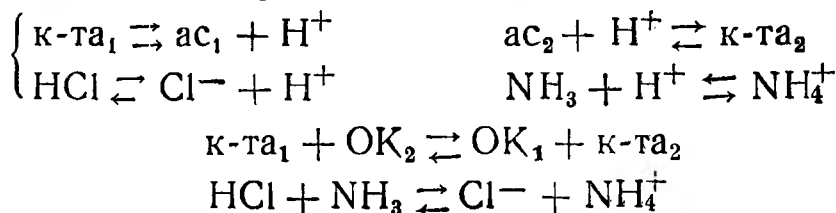
Бу мувозанат *оддий буфер система* деб аталади. Лекин бу система реал эмас, яъни ўз ҳолича мавжуд бўла олмайди. Оксидловчи билан бир қаторда эркин электрон, асос билан бир қаторда эса эркин протон мавжуд бўлиши мумкин эмас. Қайтарувчи ўз электронини бериши учун, бу электронни қабул қиладиган бошқа бир оддий буфер системадаги оксидловчи ( $OK_2$ ) бўлиши керак:



бу ерда  $K_1$  ва  $OK_2$  — қайтарувчи ва оксидловчи моддалар;  $e$  — электрон. Бу реакциялар алоҳида бора олмайди, улар фақат биргаликдагина бориши мумкин:



Худди шунингдек, кислота ( $к$ -та) ўз протонини бериш учун асос ( $ас$ ) бўлиши шарт:



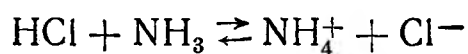


Бу мувозанатда икки жуфт кислота ва икки жуфт асос иштирок этган. Монанд кислота ва асос *мувофиқ* ёки *ёнаки кислота* ва асос дейилади. Бу тенгламадан  $\text{Cl}^-$  асос  $\text{HCl}$  кислота билан,  $\text{NH}_4^+$  кислота  $\text{NH}_3$  асос билан ёнаки моддалардир.

Кислота билан асос орасида реакция бориши учун қўшилган асоснинг электронга мойиллиги кислотага ёнаки бўлган асоснинг электронга мойиллигидан ортиқ бўлиши керак. Кучли кислота кучсиз асос билан ва кучсиз кислота кучли асос билан ёнаки модда бўла олади.

Кислота-асос реакцияларида протоннинг билвосита роли таъкидланиб, кислота ва асос *протолит* деб, кислота-асос реакцияси эса *протолитик реакция* деб аталган.

Протолитик реакциялар қуйидаги синфларга бўлинади: ионланган кислота ва асос орасида, яъни ионлар орасида содир бўладиган реакция туз ҳосил қилиш реакцияси дейилади. Бундай реакциялар эритувчи бўлмаса, бетараф эритувчиларда ҳам бориши мумкин. Масалан:



реакция газ ҳолида ёки бензол эритмасида бориши мумкин.

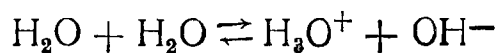
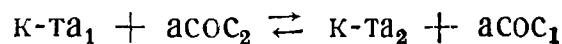
Реакцияда кислота ва асос билан бир қаторда, эритувчи молекуласи ҳам иштирок этса, бундай реакция кислота ва асоснинг *ионланиши* дейилади.

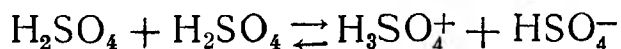
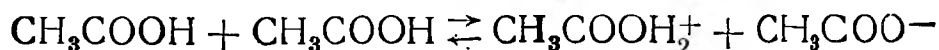
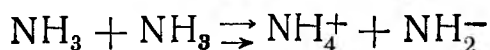
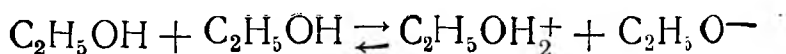
Ионланган кислота ва асосларнинг протолит эритмалардаги реакциялари *нейтралланиш реакцияси* деб аталади.

Агар ионлар эритувчи билан реакцияга киришса, бундай реакция *сольволиз* (агар эритувчи сув бўлса, *гидролиз*) дейилади.

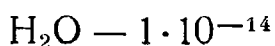
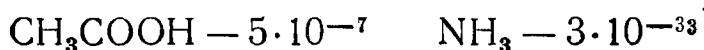
Эритувчилар кислота ва асосларга нисбатан олганда бир неча гурпуага бўлинади. Ўз протонини осон берувчи эритувчилар (сувсиз сирка кислота, чумоли кислота, сульфат кислота) *протоген эритувчилар* деб, ўз молекуласига протонни осон бириктириб оладиган эритувчилар (суюқ аммиак, аминлар) эса *протофил эритувчилар* деб аталади, протон бериш ва бириктириб олиш хусусияти бўлмаган эритувчилар (бензол, хлорбензол, толуол) *апротон эритувчилар* дейилади. Бу апротон эритувчиларда кислота ҳам, асос ҳам ионланмайди ва уларнинг ўзи ҳам ионланмаган бўлади. Баъзи эритувчилар — амфотер ёки амфи протон деб аталган эритувчиларда маълум шароитда протон бириктириб олиш ва протон бериш хусусияти бўлади, яъни бу эритувчилар, шароитга қараб, ё кислота, ёки асос бўлиши мумкин (масалан, сув, этил спирт).

Қуйида протоген, протофил ва амфотер эритувчиларнинг ионланишига мисоллар келтирилган:





Эритувчи молекуласи билан сольватланган протон *лиония иони* деб, эритувчи ионланганда ҳосил бўлган анион *лиата иони* деб аталади. Лиония ва лиата ионлари концентрациясининг кўпайтмаси *шартли автопротолиз константаси* дейилади. Қуйида баъзи эритувчиларнинг автопротолиз константаси берилган (25°С да):



Кислота ва асослар уларнинг эритувчи молекуласи билан бирликдаги протолитик реакцияси натижасида ионланади. Асосларнинг ионланишига сабаб асос молекуласининг эритувчи протонига мойиллиги бўлиб, асоснинг протонга мойиллиги қанча кучли бўлса, у шунчалик яхши ионланади. Кислоталарнинг молекуласи водород билан қанчалик кучсиз боғланган бўлса, улар шунчалик яхши ионланади.

Эритувчи ионланишда кислота ёки асос сифатида бевосита иштирок қилганлигидан, ионланиш кислота ва асоснинг хоссаларигагина эмас, балки эритувчининг протолик хоссасига ҳам боғлиқ бўлади. Эритувчининг хоссасига қараб, кислота ва асосларнинг ионланиши турли эритувчида турлича боради. Ҳатто эритувчига қараб, ионланиш характери ўзгариши ҳам мумкин. Бирор модда бир эритувчида кислота, бошқа эритувчида эса асос бўлиши мумкин. Молекулаларнинг ионланиши ёки протон бериши натижасида ион валентлигининг ўзгариши гидролиз константаси билан ифодаланади. 37- жадвалда баъзи кислота ва асосларнинг сувда ионланиш константаси берилган.

37- ж а д в а л

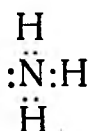
Сувда кислота ва асосларнинг ионланиш константаси (25°С да)

Кислота	K	Асос	K
CCl <sub>3</sub> COOH	3 · 10 <sup>-1</sup>	пиперидин	1,6 · 10 <sup>-3</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,6 · 10 <sup>-3</sup>	аммиак	1,7 · 10 <sup>-5</sup>
HCOOH	2,10 · 10 <sup>-4</sup>	пиридин	2,3 · 10 <sup>-9</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	6 · 10 <sup>-5</sup>	анилин	3 · 10 <sup>-10</sup>
H <sub>2</sub> S	5,7 · 10 <sup>-8</sup>	ацетамид	3,1 · 10 <sup>-15</sup>

## 131- §. Умумлашган кислота-асос назарияси

Льюис назариясига кўра, моддаларнинг кислота-асослик хоссалари уларнинг таркибида водород ёки кислород бўлишига, эритувчининг таъсирига эмас, балки моддаларнинг тузилишига боғлиқдир. Моддаларнинг тузилиш назарияси асосида, кислота-асосларнинг электрон назарияси таклиф қилинди. Бу назария *умумлашган кислота-асос назарияси* деб аталади. Бу назарияга кўра, кислота ва асосга қуйидаги тушунча берилади:

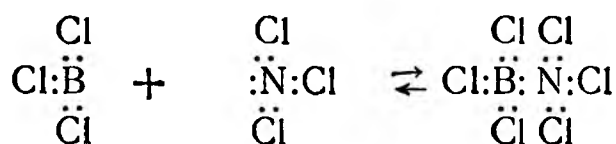
*Асос эркин электронлар жуфти бор модда бўлиб, жуфт электронлар бошқа атомнинг барқарор электронлар группасини ташкил қилишда иштирок этиши мумкин. Масалан:*



*Кислота атомида барқарор электронлар группаси ҳосил қилиш учун, бошқа атомнинг эркин жуфт электронларидан фойдалана оладиган моддалардир. Масалан:*

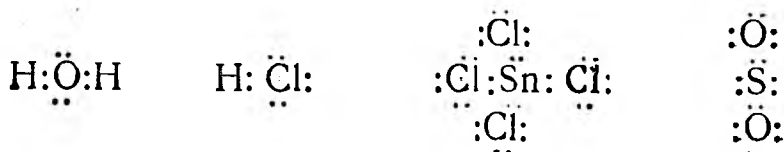


Бошқача қилиб айтганда, *кислота жуфт электронлар акцептори, асос эса жуфт электронлар доноридир. Нейтралланиш реакциясида бу жуфт электронлар ҳисобига ковалент боғланиш ҳосил бўлади:*



Шундай қилиб, Льюис назариясига кўра, фақат протонли моддаларгина эмас, балки протонсиз — апротон моддалар ҳам кислота бўла олиши мумкин. Шундай қилиб, кислота тушунчаси кенгайтирилди ва умумлаштирилди.

Ишқорий металллар ва асл газлардан бошқа ҳамма моддаларнинг атомлари бир жуфт электрон бириктириб ола олади. Шунинг учун ҳамма атомлар деярли кислота хоссасига эга бўлиши мумкин. Шу билан бир қаторда, қуйида келтирилган молекулалар сингари молекулалар ҳам асос бўла олади.



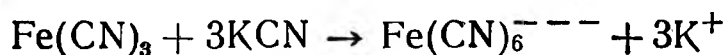
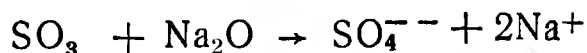
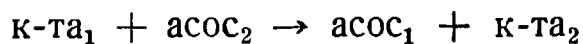
Бу назария протон назариясини ва апротон кислота-асос назариясини ўз ичига олади ва кислота ҳамда асос тушунчасини бундан олдин баён этилган назариялардан ҳам кўпроқ умумлаштиради. Усанович назарияси кислота билан асосларнинг бирикиб, туз ҳосил қилишига асосланади. Бу назарияга кўра:

*Кислота — катион бериш ва анион бириктириб олиш хусусияти бор модда.*

*Асос — анион бериш ва катион бириктириб олиш хусусияти бор модда.*

Баён этилган назария ва тушунчаларга кўра, оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ҳам кислота-асос реакцияларининг бир туридир.

Кислота-асос реакцияларига қуйидагилар мисол бўла олади:



## Х II б о б

### ЭЛЕКТРОДЛАРДАГИ ПРОЦЕССЛАР ВА ЭЛЕКТР ЮРИТУВЧИ КУЧ

#### 133- §. Электрохимиявий процесслар

Бу бобда химиявий энергиянинг электр энергиясига ва аксинча, электр энергиясининг химиявий энергияга айланиши кўриб чиқилади. Биринчи ҳодиса гальваник элементларда, иккинчи ҳодиса эса электролиз вақтида юз беради.

Химиявий энергия билан электр энергияси орасидаги боғланиш Гиббс-Гельмгольц тенгламаси билан ифодаланади:

$$A = Q + T \frac{dA}{dT} \quad (\text{XII, 1})$$

Электролит эритмасидан электр токи ўтказилганда ионлар электродларга боради; электр токи иш бажаради. Бу иш ташиб ўтилган заряд миқдори билан электродлар орасидаги потенциаллар айирмасининг кўпайтмасига тенг. Фарадей қонунига мувофиқ, 1 грамм-эквивалент ион ташиб ўтган электр заряди  $zF$  га тенг (бу ерда  $F$  — фарадей сони,  $z$  — ионнинг

валентлиги). Электродлар орасидаги потенциаллар айирмаси, яъни электр юритувчи куч  $E$  ҳарфи билан белгиланса, электр токининг иши:

$$A = zFE \quad (\text{XII, 2})$$

бўлади. Бу ишни электр ўлчамлиги жоул билан ифодалаш учун, уни 0,239 га — электр энергиясининг иссиқлик эквивалентига кўпайтириш керак. (XII, 2) тенгламадан:

$$\frac{dA}{dT} = zF \frac{dE}{dT} \quad (\text{XII, 3})$$

келиб чиқади, (XII, 2) ва (XII, 3) тенгламаларга биноан:

$$E = \frac{Q}{zF} + T \frac{dE}{dT} \quad (\text{XII, 4})$$

бўлади. Бу тенглама Гиббс-Гельмгольц тенгламасининг гальваник элементлар учун берилган ифодаси бўлиб, реакция иссиқлик эффекти билан электр юритувчи куч орасидаги боғланишни кўрсатади. Бу тенгламадан фойдаланиб,  $E$  ва  $\frac{dE}{dT}$  маълум бўлса,  $Q$  ни ва иссиқлик эффектидан электр юритувчи кучни ҳисоблаб топиш мумкин. Худди шу тенгламадан фойдаланиб, гальваник элементда борадиган реакцияларнинг изобарик потенциаллини ва изобарик потенциал асосида реакциянинг мувозанат константасини аниқлаш ҳам мумкин. Ўтказилган тажрибалар бу тенгламанинг яхши натижа беришини кўрсатди.

**Электрод потенциал ва электр юритувчи куч.** Маълумки, химиявий жиҳатдан ёки физикавий ҳолатлари билан бири-биридан фарқ қилган икки ўтказгич бир-бирига текканда, уларнинг теккан юзаларида электр потенциал вужудга келади. Бу потенциалнинг қиймати, ўтказгичларнинг шакли, ўлчами, тегишиб турган юзаларнинг катталигига боғлиқ бўлмасдан, фақат, уларнинг химиявий табиатларига ва физикавий ҳолатларига боғлиқ.

ABC ... M, N ўтказгичлари бирин-кетин бирлаштирилса, бу занжирни электр юритувчи кучи (э. ю. к.) икки чеккадаги — A, N ўтказгичларнинг потенциаллари айирмасига тенг бўлади.

$$E = \pi_N - \pi_A$$

$E$  — э. ю. к.  $\pi$  — потенциал.

Икки чеккасида бир хил ўтказгич бўлган  $A \div B \div C \div \dots \div M \div N + A$  занжир *тўғри узилган* занжир дейилади. Агар бундай занжир фақат биринчи хил ўтказгичлардан ташкил топган бўлса, уни э. ю. к. нольга тенг бўлади (Вольт қонуни).

$$E = A/B + B/C + \dots + M/N + N/A = 0$$

Агар тўғри узилган занжирда биринчи хил ўтказгичлар билан бир қаторда иккинчи хил ўтказгичлар бўлса, Вольт қо-

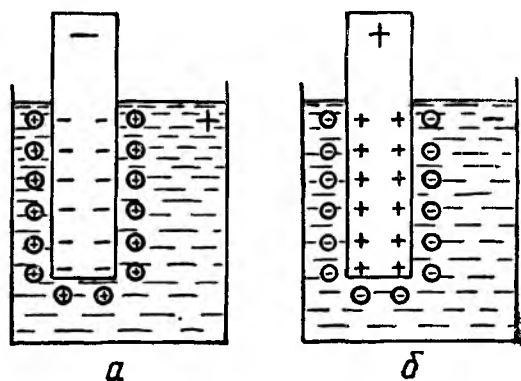
нуни жорий бўлмайди. Бундай занжирлар электрохимиявий занжир бўлади. Демак, бундай занжирларни э. ю. к. — га бирлаштирувчи симлар таъсир қилмайди.

### 134- §. Электрод потенциалларининг ҳосил бўлиши

Гальваник элементларда электр юритувчи кучнинг қандай процесслар натижасида ҳосил бўлиши билан танишишдан олдин, электродларда потенциаллар айирмаси ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз.

Агар бирор металл, кўмир, шиша сингари моддалар сувга ёки таркибида шу металл иони бўлган эритмага, ёхуд бошқа бирор электролит эритмасига туширилса, бу моддалар билан суюқлик чегарасида потенциаллар айирмаси (потенциал) ҳосил бўлади.

Металл суюқликка туширилганда, металл билан суюқлик чегарасида ҳосил бўлган потенциал *электрод потенциали* деб аталади. Потенциалларнинг ҳосил бўлиш сабаби Л. В. Писаржевский назарияси асосида тушунтирилади. Металл пластинкадан металл ионининг бир қисми эритмага ўтади. Натижада металл манфий зарядланади (112- расм). Бирор металл суюқликка туширилганда, бу металл металл иони ( $M^+$ ) билан электронга ( $e$ ) диссоциланади:



112- расм.



Металларнинг диссоциланиши эндотермик процесс бўлиб, бу процесс ионнинг гидратланиши вақтида чиқадиган иссиқлик ҳисобига боради. Гидратланган ионлар яланғоч ионлардан кўра барқарор бўлганлиги учун гидратланиш процесси ўз-ўзича боради. Шу сабабли металл ионлари эритмага гидратланган ҳолда ўтишга интилади.

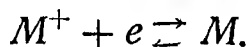
Манфий зарядланган металл эритмадаги мусбат зарядланган ионларни — катионларни ўзига тортади. Металл сиртидан узоқлашган сари катионларнинг эритма ичидаги концентрацияси камайиб боради. Натижада 112- расм, *a* да кўрсатилганидек, металл билан эритма чегарасида қўш электр қавати ҳосил бўлади. Агар ионнинг металлдаги изобарик потенциали эритмадаги потенциалидан кичик бўлса, металл ион эритмадан металл пластинкага ўтади. Натижада металл мусбат зарядланади ва унинг атрофида эритмадаги манфий ионлар тўпланади, бунда ҳам худди юқоридаги каби қўш электр қавати ҳосил

бўлади (112- расм, б). Натижада металл билан эритма чегарасида потенциаллар айирмаси ҳосил бўлади. Демак, *потенциаллар айирмаси ҳосил бўлишининг асосий шарти қўш электр қавати ҳосил бўлишидир*. Нернст назариясига мувофиқ потенциал (электр юритувчи куч) ҳосил бўлишига қўш қават ягона сабаб (манба)дир.

Шундай қилиб, *электрод потенциали электрод — эритма чегарасида ионлар алмашилиш натижасида ҳосил бўлади*. Бу потенциал металлнинг мувозанат потенциали деб ҳам аталади.

Ионлар металлдан эритмага ўтиши билан бирга, эритмадан металлга ҳам ўтади. Ионларнинг эритма ва металлдаги изобарик потенциаллари бараварлашганда мувозанат қарор топади. Бу вақтда ионларнинг металлдан эритмага ва, аксинча, эритмадан металлга ўтиш тезликлари бир хил бўлади.

Ҳосил бўлган потенциал миқдори эритманинг концентрациясига боғлиқдир. Бу боғланишнинг математик ифодасини (XII, 7) тенгламадан фойдаланиб чиқариш мумкин. Юқорида кўриб ўтилганидек, электрод потенциали ( $\pi$ ) қуйидаги химиявий процесс натижасида ҳосил бўлади:



Бу процесс учун юқоридаги тенглама татбиқ этилса, қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\pi = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{a_{M^+} \cdot a_e}$$

бу ерда  $\pi_0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a$  — маълум температурадаги ўзгармас катталик,  $\frac{a_M}{a_e}$  — ўзгармас катталик. Шунинг учун бу тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\pi = \pi_0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} \quad (\text{XII, 5})$$

### 135- §. Электр юритувчи куч ва мувозанат константаси

Вант-Гоффнинг изотерма тенгласидан фойдаланиб, электродларнинг потенциалини ва гальваник элементларнинг электр юритувчи кучини ҳисоблаб топиш мумкин. Маълумки, Вант-Гофф тенгласи қуйидагича ёзилади.

$$A = -\Delta G = RT (\ln K_a - \Delta \ln a^\circ) \quad (\text{XII, 6})$$

бу ерда  $A$  — максимал иш;

$G$  — изобарик потенциал;

$R$  — газларнинг универсал доимийси;

$T$  — абсолют температура;

$K_a$  — активлик билан ифодаланган мувозанат константаси;

$\Delta a^\circ$  — маҳсулот моддалар активликлари кўпайтмасининг бошланғич моддалар активлиги кўпайтмасига нисбати,  $A$  нинг қиймати (XII, 2) тенгламадан (XII, 6) тенгламага қўйилса:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a^\circ \quad (\text{XII, 7})$$

бўлади.

Агар дастлабки моддаларнинг активлиги (концентрацияси) алоҳида-алоҳида бирга тенг бўлса,  $\Delta a^\circ = 1$  ва  $\Delta \ln a^\circ = 0$  бўлади, бунда:

$$E_0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a \quad (\text{XII, 8})$$

келиб чиқади; бу ерда  $E_0$  — стандарт ёки нормал электр юритувчи куч ва (XII, 6) тенглама қуйидагича бўлади:

$$E = E_0 + \frac{ZT}{ZF} \cdot \Delta \ln a^\circ \quad (\text{XII, 9})$$

Бу тенглама Нернст тенгламаси бўлиб, потенциал (э.ю.к.) билан эритма концентрацияси орасидаги боғланишнинг математик ифодасидир.

Агар  $a_{M+} = 1$  бўлса,  $\ln a_{M+} = 0$ , бинобарин:

$$\pi = \pi_0$$

бўлади. Демак,  $\pi_0$  эритмада ионнинг активлиги бирга тенг бўлганда вужудга келган потенциалдир. Бу потенциал *нормал потенциал* дейилади (уни солиштирма потенциал дейиш ҳам мумкин).

Суюлтирилган эритмалар учун ёки тахминий ҳисобларда активлик ўрнига концентрацияни олиш мумкин.

### 136- §. Диффузион потенциал

Диффузион потенциал икки суюқлик чегарасида ҳосил бўлади. Нернст ионларнинг диффузия коэффициенти  $D$  уларнинг ҳаракатчанлигига пропорционал эканлигини топди.

$$D_{\text{кат.}} = \frac{URT}{ZF}; \quad D_{\text{анион}} = \frac{VRT}{ZF}$$

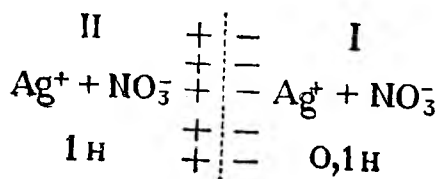
Диффузион потенциалнинг ҳосил бўлишига сабаб катион ва анионларнинг ҳар хил тезликда ҳаракат қилишидир. Мисол тариқасида,  $\text{AgNO}_3$  нинг бир-бири билан туташтирилган 0,1 н. ва 1 н. эритмасини кўздан кечирайлик (113- расм). Диффузия қонунига мувофиқ,  $\text{Ag}^+$  ва  $\text{NO}_3^-$  ионлари юқори концентрацияли жойдан кам концентрацияли жойга томон боради.

Маълумки,  $\text{NO}_3^-$  ион  $\text{Ag}^+$  ионга қараганда тез ҳаракат қилади. Натижада I суюқлик чегараси манфий, II суюқлик чегара-



раси эса мусбат зарядланади. Шундай қилиб, электр қўш қавати, бинобарин, потенциал ҳам ҳосил бўлади; бу потенциал диффузион потенциал деб аталади.

Диффузион потенциал фақат ҳар хил концентрациядаги эритмалар чегарасидагина эмас, балки ҳар қандай икки электролит эритмаси чегарасида ҳам ҳосил бўлади.



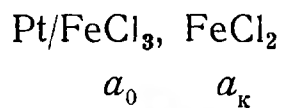
113- расм. Диффузион потенциалнинг ҳосил бўлиши.

Амалий ишларда диффузион потенциал аниқ ишлашга ҳалал беради. Шунинг учун, кўпинча, диффузион потенциал йўқотилади, бу мақсадда диффузион потенциаллар айирмаси ҳосил қилувчи эритмалар туз эритмаси орқали туташтирилади. Бу туз эритмаси *туз кўприги* деб ҳам аталади. Туз кўприги сифатида ионларининг ҳаракатчанлиги бир хил бўлган тузлардан фойдаланилади. Одатда,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  эритмалари ишлатилади. Икки эритма туз кўприги орқали туташтирилганда электр токини асосан шу туз кўприги ионлари ўтказди. Бу вақтда гўё иккала томонда ҳам бир хил эритма (туз) бўлади.

### 137- §. Оксидланиш-қайтарилиш потенциали

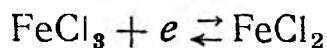
Агар  $\text{FeCl}_3$  ва  $\text{FeCl}_2$  эритмалари аралашмасига, яъни бир металлнинг ҳар хил валентликдаги тузлари эритмасининг аралашмасига, умуман, оксидловчи ва қайтарувчи моддаларнинг эритмалари аралашмасига платина сингари бетараф металллар туширилса, *оксидланиш-қайтарилиш потенциали (редокси)* деб аталган потенциал ҳосил бўлади; бундай электродлар *оксидланиш-қайтарилиш электродлари* деб аталади.

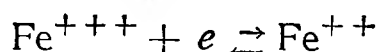
Масалан  $\text{FeCl}_3$  ва  $\text{FeCl}_2$  эритмалари аралашмасига платина туширилган бўлсин. Одатда электродлар қуйидагича ёзилади:



/чизиғи фазалар чегарасини кўрсатади. Бу чизиқнинг бир томонига эритмага туширилган модда (металл), иккинчи томонига эса эритма таркиби ёзилади. Эритмаларнинг концентрацияси ҳар қайси эритманинг остида ё олдида, ёки кетида кўрсатилади. Юқоридаги мисолда  $a_0$  оксидловчи ( $\text{FeCl}_3$ ) нинг,  $a_k$  — қайтарувчи ( $\text{FeCl}_2$ ) нинг активлиги (концентрацияси). Электр токи билан боғланган тузилма ва қисман гальваник элементлар (уларнинг ишоралари) *электр занжири ёки электрохимиявий занжир* деб аталади.

Бу электрод бошқа бир электрод билан туташтирилса, эритмада оксидланиш ёки қайтарилиш процесси боради:





Агар реакция чапдан ўнгга томон кетса, реакциянинг бориши учун электрон керак бўлади, аксинча, реакция ўнгдан чапга томон кетса, электрон ажралиб чиқади. Агар реакция бориши учун электрон керак бўлса, уни эритмага туширилган платина беради. Масалан,  $\text{Fe}^{+++}$  ионга электрон платинадан ўтади. Натижада платинанинг ўзи мусбат зарядланади. Мусбат зарядли платина эритмадаги манфий ионларни ўзига тортади. Натижада электр қўш қавати ҳосил бўлади. Шундай қилиб, платина билан эритма чегарасида потенциаллар айирмаси вужудга келади.

Гальваник элементнинг иккинчи электроди  $\text{Pt}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$  га нисбатан манфийроқ потенциалга эга бўлганда бу ҳол юз беради.

Акс ҳолда процесс ўнгдан чапга боради, эритмада бораётган процессда электрон ажралиб чиқади, бу электрон ( $\text{Fe}^{++}$  дан) платинага ўтириб, уни манфий зарядлайди. Манфий зарядланган платина эритмадан мусбат ионларни тортиб, электр қўш қавати ҳосил қилади.

Демак, *оксидланиш-қайтарилиш потенциали электрод билан эритма чегарасида электроддан эритмага ёки эритмадан электродга электрон ўтиши натижасида ҳосил бўлади.* Оксидланиш-қайтарилиш электродларининг бошқа электродлардан фарқи шундаки, бунда электрод потенциал вужудга келиши учун туширилган металл (иони) процессда бевосита иштирок этмайди, оксидланиш-қайтарилиш электродларидан бошқа электродларда эса улар потенциал ҳосил бўлиши процессида бевосита (ўз иони билан) иштирок этади.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг қиймати, яъни электроднинг нақадар мусбат ёки манфий зарядланиши электроддан олинган ёки берилган электронларнинг сонига боғлиқ. Бу эса, ўз навбатида, оксидловчи модда билан қайтарувчи модда активлигининг нисбатига пропорционалдир. Агар юқоридаги реакцияга (XII, 7) тенглама татбиқ этилса, оксидланиш-қайтарилиш потенциали учун қуйидаги ифода ҳосил қилинади:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_0}{a_k} \quad (\text{VII, 10})$$

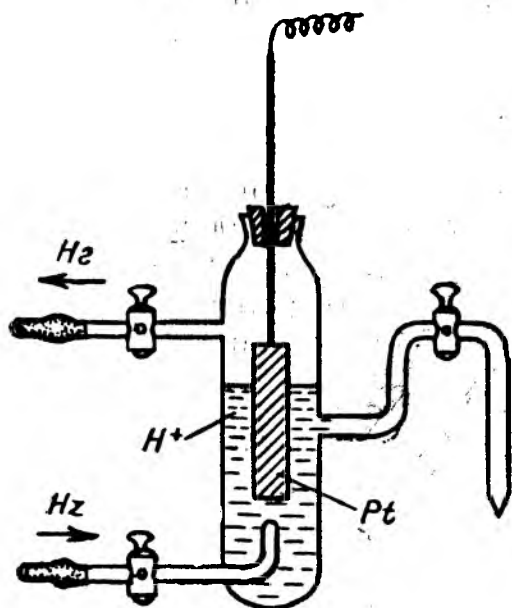
бу ерда  $\pi_0$  — оксидловчи ва қайтарувчи моддаларнинг эритмадаги активлиги бирга тенг бўлганда вужудга келган потенциал. Бу потенциал *нормал (ёки стандарт) оксидланиш-қайтарилиш потенциали* деб аталади. Оксидланиш-қайтарилиш потенциали оксидловчининг оксидлаш қобилиятини кўрсатади.

## 138- §. Водород электрод

Фақат қаттиқ ҳолдаги электродлар эмас, газ ҳолидаги электродлар ҳам бўлиши мумкин. Масалан, электрод сифатида водород ва кислород газлари ишлатилиши мумкин. Агар таркибида водород ион бўлган эритмага водород газни юборилса, водород электрод ҳосил бўлади. Бу вақтда қуйидаги процесс боради:



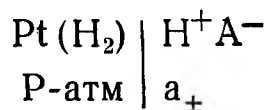
Водород электрод қуйидагича тайёрланади (114- расм).



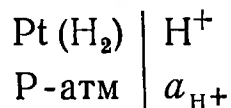
114- расм. Водород электрод

Расмда кўрсатилганидек, таркибида  $\text{H}^+$  ион бўлган эритмага платина (ёки бошқа бир бетараф металл) таёқчаси ёки пластинкаси туширилади. Эритма орқали водород газни юборилади. Водород жуда тоза бўлиши керак. Бунинг учун керакли водород ишқорли эритмаларни электролиз қилиш йўли билан олинади ва яхшилаб тозаланади. Эритма ичидан ўтказилган водород платинага адсорбиланиб, унинг сиртига ўтириб қолади. Натижада платина таёқчаси водород „таёқчаси“га айланади.

Водород электрод қуйидагича ёзилади:



ёки

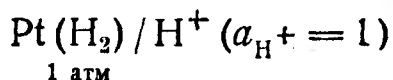


Агар  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e$  процессига (XII, 5) тенглама татбиқ қилинса ва  $z = 1$  экани назарда тутилса, водород электрод потенциалининг ифодаси қуйидагича бўлади:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (\text{XII, 11})$$

Бу ерда  $\pi_0$  — водород ионининг активлиги бирга тенг бўлган эритмага бир атмосфера босимдаги водород газни юборилганда ҳосил бўлган потенциал. Бу потенциал *нормал водород электрод потенциали* ёки *нормал (стандарт) водород по-*

тенциали деб аталади. Нормал водород электрод қуйидагича ёзилади:



Нормал водород потенциали эталон сифатида қабул қилинган. Бошқа ҳамма потенциалларнинг қиймати шу нормал водород потенциалига нисбатан ўлчанади. Шартли равишда, нормал водород потенциалининг қиймати нолга тенг деб олинган.

### 139- §. Стандарт электродлар

Нормал водород электрод тайёрлаш ва уни ишлатиш анча ноқулай. Шу сабабдан, амалда нормал водород электрод ўрнига бошқа стандарт электродлардан фойдаланилади. Электродларнинг потенциали шу стандарт электрод потенциалига нисбатан ўлчанади. Бу хил стандарт электродлар, асосан, қуйидаги талабларга жавоб бериши керак:

1. Уларнинг потенциаллари ўзгармайдиган ва нормал водород потенциалига нисбатан аниқ ўлчанган бўлиши керак.

2. Улар потенциалининг температура коэффициентлари кам бўлиши, яъни температура ўзгариши билан кўп ўзгармаслиги лозим.

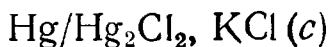
3. Бундай электродлар тайёрлаш осон бўлиши ва электрод тайёрланган материаллар у қадар дефицит бўлмаслиги керак.

4. Уларни ишлатиш қулай бўлиши зарур.

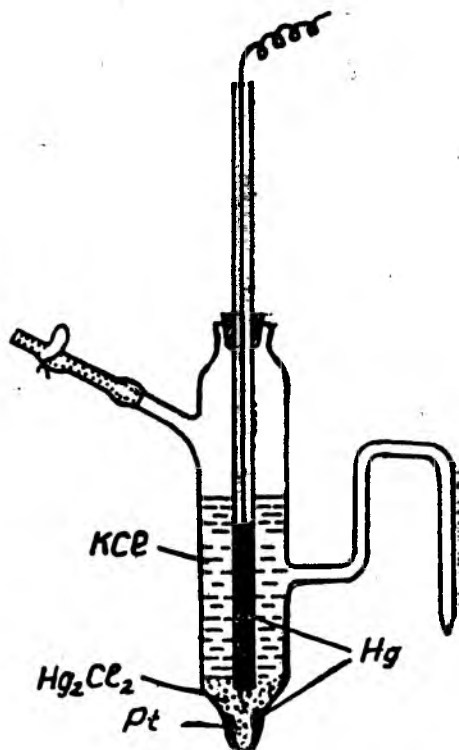
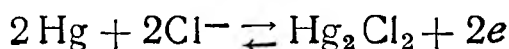
Агар бирор электроднинг потенциали стандарт электрод потенциалига нисбатан ўлчанса, унинг потенциали нормал водород потенциалига нисбатан қанча эканини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Ҳозир бир неча хил стандарт электродлар бор. Энг кўп тарқалган стандарт электрод *каломель электроддир* (115- расм).

Каломель электрод қуйидагича ёзилади:



Каломель электрод потенциали қуйидаги реакция натижа-сида ҳосил бўлади:



115- расм. Каломель электрод.

Бу хил электродлар юқорида кўриб ўтилган электродлардан алмашадиган ионининг тури жиҳатидан фарқ қилади. Агар бирор металл ўз эритмасига туширилса, катион алмашиниши содир бўлиши кўриб ўтилган эди. Масалан  $\text{Cu}/\text{Cu}^{++}$  электродда  $\text{Cu}^{++}$  ионлар мисдан (электроддан) эритмага ёки эритмадан мисга ўтади. Бундай катион алмашиниши билан боғлиқ, яъни катионга нисбатан қайтар бўлган электродлар биринчи тур электродлар деб аталади. Биринчи тур электродларнинг мусбат потенциали эритмадаги ионнинг концентрациясига пропорционалдир.

*Иккинчи тур электродларда* анион алмашинади. Улар анионга нисбатан қайтар электродлардир. Масалан, каломель электрод иккинчи тур электрод бўлиб, унда  $\text{Cl}^-$  ион алмашиниши натижасида потенциал ҳосил бўлади. Бу электродни таркибида  $\text{Cl}^-$  ион бўлган эритмага  $\text{Cl}_2$  гази юбориб тайёрланган электрод, яъни  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  деб қараш мумкин. Юборилаётган хлор гази қаттиқ ҳолдаги  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  дан олинади. Бундай электроднинг мусбат потенциали эритмадаги анион концентрациясига тескари пропорционалдир:

$$\pi = \pi_0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{XII}, 12)$$

Каломель электродда валентлик бир бирликка ўзгаргани учун, унинг потенциали қуйидагича бўлади:

$$\pi = \pi_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$\text{Cl}^-$  — ионини  $\text{KCl}$  эритмаси бергани учун электрод потенциал  $\text{KCl}$  нинг концентрациясига боғлиқ. Одатда  $\text{KCl}$  концентрацияси 0,1 н,н ва тўйинган бўлади.

#### 140- §. Химиявий гальваник элементлар

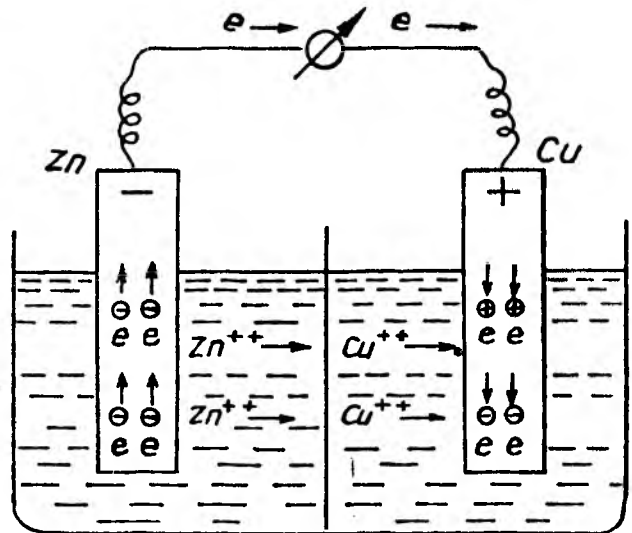
Химиявий гальваник элементларда электр юритувчи куч (электр энергияси) химиявий реакция натижасида ҳосил бўлади. Бу хил элементларга Якоби элементи мисол бўла олади, бу элемент баъзан, Даниэл элементи деб ҳам аталади.

Якоби элементи мис ва рух электродлардан тузилади. Мис электрод  $\text{Cu}^{++}$  иони бор эритмага ( $\text{CuSO}_4$  эритмасига), рух электрод эса  $\text{Zn}^{++}$  иони бор эритмага ( $\text{ZnSO}_4$  эритмасига) туширилади. Эритмалар чегарасида ҳосил бўладиган диффузион потенциални йўқотиш учун, улар орасига  $\text{KCl}$  эритмасидан иборат „кўприк“ қўйилади (116- расм).

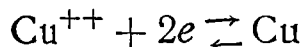
Мис электрод  $\text{Cu}^{++}$  ион бор эритмага туширилганда, мис билан мис купороси эритмаси чегарасида потенциал ҳосил бўлади. Мис электрод электромусбат бўлганлигидан, электр қавати мис иони эритмадан мис электродга ўтиши натижасида

ҳосил бўлади. Худди шунингдек, рух билан рух купороси эритмаси чегарасида ҳам потенциал ҳосил бўлади. Рух электрод электроманфий бўлганлигидан, электр қавати рух ионининг рух электроддан эритмага ўтиши натижасида ҳосил бўлади. Агар электродлар бир-бири билан туташтирилмаса, электродларда мувозанат ҳолатидаги потенциаллар ҳосил бўлиши билан процесс тугайди.

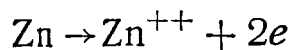
Агар электродлар электр токи ўтказувчи материал (масалан, мис сим) билан туташтирилса ва бу симга электр токи мавжудлигини билдирувчи бирор асбоб (масалан, гальванометр) уланса, бу асбоб сим орқали электр токи ўтаётганлигини кўрсатади. Электродлар сим орқали туташтирилганда, қуйидаги ўзгаришлар юз беради. Электродларда ҳосил бўлган потенциалларнинг қиймати ҳар хил бўлганлигидан, улар бараварлашишга интилади, натижада электронлар рух электроддан мис электродга сим орқали ўта бошлайди. Шундай қилиб, электродлар туташтирилган симда электронлар оқими, яъни электр токи пайдо бўлади. Электронларнинг рух электроддан мис электродга ўтиши натижасида электродларда электр қаватининг мувозанати бузилади. Натижада мис электрод манфийлашади, рух электрод эса мусбатлашади. Ўз навбатида электродларда бузилган мувозанат тикланишга интилади. Мис электродда бузилган мувозанатни тиклаш учун янгидан-янги  $Cu^{++}$  ионлари эритмадан мис электродга ўтириб, келаётган электронларни нейтраллайди



116-расм. Кучланиш қатори.



Рух электродда эса аксинча ҳол юз беради. Электроддан кетаётган электронларнинг ўрнини қоплаш учун, янгидан-янги  $Zn^{++}$  ионлар эритмага ўтиб, электродда янгидан-янги электронлар қолдиради:



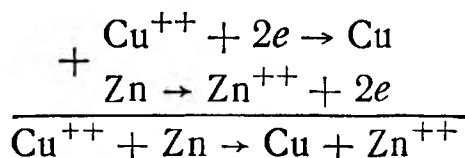
Шундай қилиб, элемент ишлаган вақтда мис электродда қайтарилиш, рух электродда эса оксидланиш процесси боради.

Ҳар қандай гальваник элементда бир электродда оксидланиш, иккинчи электродда қайтарилиш процесси боради. Қайтарилиш процесси борган электрод мусбат қутб (+), оксидланиш процесси борган электрод эса манфий қутб (-) ишора билан белгиланади.

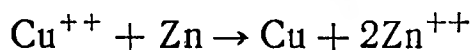
Агар гальваник элемент фақат электромусбат (ёки электроманфий) электродлардан тузилган бўлса, электромусбатлиги кучлироқ электрод мусбат, электромусбатлиги кучсизроқ электрод эса манфий қутб бўлади.

Демак, кучланиш қаторида юқорида турган металл манфий, пастда турган металл мусбат қутб бўлади. Масалан, Zn ва Ni электродлардан тузилган гальваник элементда Ni мусбат, Zn манфий қутб бўлади.

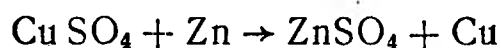
Агар мусбат ва манфий электродларда бораётган химиявий процесслар қўшилса, гальваник элементда содир бўлаётган химиявий реакция чиқади:



Демак, Якоби элементида электр юритувчи куч қуйидаги реакция энергияси ҳисобига ҳосил бўлади:



Бу ионли реакция қуйидаги молекуляр реакцияга мувофиқ келади:



Бу реакцияни пробиркада ҳам ўтказиш мумкин. Лекин бунда электр токи ҳосил бўлмайди. Бунинг сабаби шуки, реакция пробиркада ўтказилганда оксидланиш ва қайтарилиш реакциялари бир жойда боради ва электронлар қайтарувчидан оксидловчига бевосита ўтади. Гальваник элементда эса оксидланиш ва қайтарилиш реакциялари икки жойда боради ва электронлар қайтарувчидан оксидловчига уларни туташтирувчи сим орқали ўтади.

Шундай қилиб, ҳамма оксидланиш-қайтарилиш реакциялари маълум шароитда ўтказилганда (гальваник элементда) электр токи ҳосил қилади.

Гальваник элементнинг электр юритувчи кучини икки усул билан: 1) элементда бораётган химиявий реакцияга (XII, 6) тенгламани татбиқ этиш ва 2) электродларнинг потенциалларидан фойдаланиш йўли билан ҳисоблаш мумкин.

Биринчи усул.

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Cu}^{++}} \cdot a_{\text{Zn}}}$$

$\frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}}}$  ўзгармас катталик бўлганлигидан бу тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{++}}}{a_{\text{Zn}^{++}}}$$

Агар

$$a_{\text{Cu}^{++}} = a_{\text{Zn}^{++}} = 1 \text{ ёки } a_{\text{Cu}^{++}} = a_{\text{Zn}^{++}}$$

бўлса

$$\ln \frac{a_{\text{Cu}^{++}}}{a_{\text{Zn}^{++}}} = 0$$

бўлади, бунда;

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a = E_0$$

келиб чиқади.

$E_0$  — эритмаларда ионларнинг активлиги бир-бирига тенг ёки ҳар қайси ионнинг активлиги бирга тенг бўлганда вужудга келган электр юритувчи куч бўлиб, *нормал (стандарт) электр юритувчи куч* деб аталади. Демак:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{++}}}{a_{\text{Zn}^{++}}} \quad (\text{XII, 13})$$

Иккинчи усул. Гальваник элементнинг электр юритувчи кучи электроддаги потенциаллар айирмасига тенг:

$$E = \pi_1 - \pi_2 \dots \quad (\text{XII, 14})$$

$\pi_1$  потенциал  $\pi_2$  потенциалдан кўра электромусбатроқ.

Якоби элементи учун:

$$E = \pi_{\text{Cu}} - \pi_{\text{Zn}} \pm \pi_D$$

бу ерда  $\pi_{\text{Cu}}$  ва  $\pi_{\text{Zn}}$  — электродларнинг потенциаллари,  $\pi_D$  — диффузион потенциал. Агар диффузион потенциал йўқотилган бўлса:

$$E = \pi_{\text{Cu}} - \pi_{\text{Zn}}$$

бўлади. Агар (XIII, 5) тенгламадан  $\pi_{\text{Cu}}$  ва  $\pi_{\text{Zn}}$  нинг қийматлари юқоридаги тенгламага қўйилса:

$$\begin{aligned} E = \pi_{\text{Cu}} - \pi_{\text{Zn}} &= \left( \pi_{0, \text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{++}} \right) - \left( \pi_{0, \text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{++}} \right) = \\ &= (\pi_{0, \text{Cu}} - \pi_{0, \text{Zn}}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{++}}}{a_{\text{Zn}^{++}}} \end{aligned}$$

ёки

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{++}}}{a_{\text{Zn}^{++}}}$$

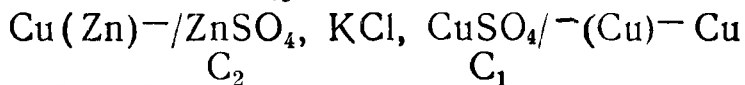
келиб чиқади, бу ерда  $\pi_{0, \text{Cu}}$  ва  $\pi_{0, \text{Zn}}$  — мис ва рух электродларнинг нормал потенциаллари.



Умуман, исталган гальваник элемент учун:

бўлади. 
$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{XII, 14 a})$$

Гальваник элементлар (электрохимиявий занжир), масалан Якоби-Даниэл элементи қуйидагича ёзилади.

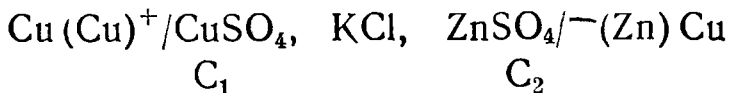


бу ерда  $C_1$  ва  $C_2$  — эритмаларнинг нормал концентрацияси. Улар ҳар хил бўлиши мумкин. Одатда, KCl нинг концентрацияси 1 н ёки 0,1 н бўлади. Эритмалар орасидаги вергул (,) ишораси, эритмаларнинг гальваник элементда бир-бирига тегиб турганлигини кўрсатади.

Электрохимиявий занжирнинг электр юритувчи кучи мусбат ёки манфий бўлиши мумкин. Агар катион эритмага чап томонда ёзилган электроддан ўтиб, ўнг томонда ёзилган электрод томон ҳаракат қилса, ташқи занжирда электрон ҳам шу томон ҳаракат қилса, э. ю. к. мусбат ҳисобланади.

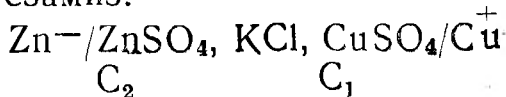
Юқорида ёзилган гальваник элементнинг э. ю. к.  $E = +1,087$  вольтга тенг.

Акс ҳолда э. ю. к. манфий ҳисобланади. Масалан.



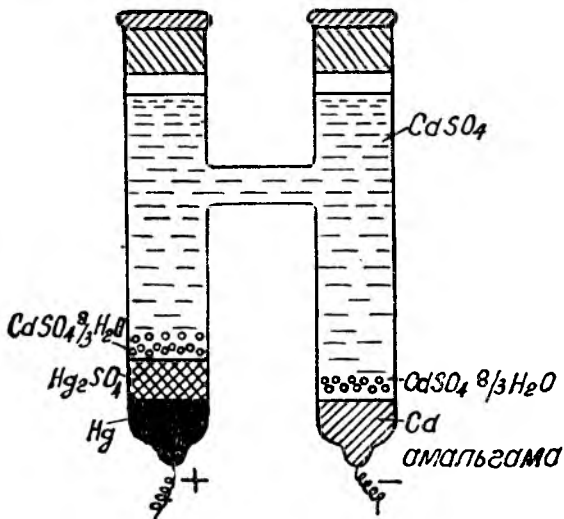
элементнинг э. ю. кучи  $E = -1,087$  вольт.

Бундан сўнг, электродларни бирлаштирган симни (масалан, мисни) тушириб ёзамиз:



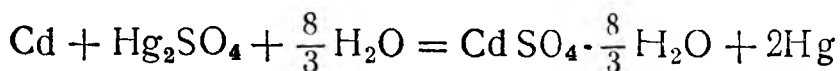
### 141- §. Нормал элементлар

Нормал элементлар ҳам стандарт электродларга нисбатан қўйилган талабларга жавоб бериши керак. Бу талабларга Вестон нормал элементи тўла жавоб беради (117- расм).



Бу элементда мусбат қутб симоб ва  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  пастасидан иборат бўлиб,  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ га тўйинган эритмасига туширилган (яхши контакт бўлиши учун паста тагига симоб қўйилган). Манфий электрод кадмий амальгамаси бўлиб,  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$  тўйинган эритмага туширилган. Бу элемент ишлаганда қуйидаги реакция боради:

117- расм. Вестон нормал элементи.



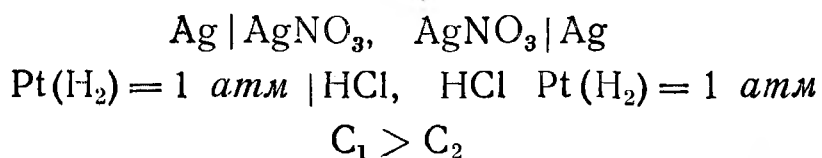
Демак, мусбат қутб иккинчи тур электрод бўлиб,  $\text{SO}_4^-$  анионга нисбатан қайтардир. Элементнинг  $25^\circ\text{C}$  даги электр юритувчи кучи  $E_0 = 1,01807$  в дир. Бу элемент электр юритувчи кучнинг температурага қараб ўзгариши аниқ текширилган ва бу ўзгариш тенглама билан ифодаланган. Бу тенгламадан фойдаланиб, элементнинг хоҳланган температурадаги электр юритувчи кучини ҳисоблаб топиш мумкин.

## 142- §. Концентрацион элементлар

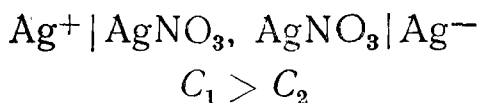
Концентрацион элементларнинг қутбларида бир-бирига қарама-қарши химиявий реакция боради. Шунинг учун элемент ишлаганда бораётган умумий реакцияни билиш учун электродларда бораётган реакциялар қўшилганда ҳеч қандай реакция бормаётгандек бўлиб кўринади. Бу хил элементларда электр юритувчи куч диффузия ҳисобига ҳосил бўлади.

Концентрацион элементлар икки хил бўлади: 1) электролит ташиб ишловчи элементлар, бу хил элементларда турли концентрацияли суюқ электролит эритмалар бевосита тегишиб туради ва, демак, диффузион потенциал йўқотилмаган бўлади. 2) электролит ташимасдан ишловчи элементлар, бу хил элементларда диффузион потенциал йўқотилган бўлади.

Электролит ташиб ишловчи концентрацион элементлар бир хил модданинг турли концентрациялардаги эритмаларига туширилган бир хил металл (модда) электродлардан иборатдир. Масалан;



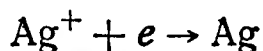
Эритмаларнинг концентрацияси ҳар хил бўлганлигидан, термодинамика қонунига мувофиқ, концентрациялар ўз-ўзидан бараварлашади. Маълумки, ўз-ўзидан боровчи процесслар натижасида система фойдали иш бажаради. Демак, бу хил элементларда электр юритувчи куч электролитлар концентрациясининг ўз-ўзидан бараварлашиши ҳисобига ҳосил бўлади. Бу процессни қуйидаги элемент мисолида кўриб чиқайлик:



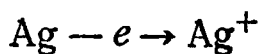
Электродларнинг иккаласи ҳам электромусбат бўлганлигидан улар мусбат зарядланади. Лекин (XII, 5) тенгламага мувофиқ, бу электродларда вужудга келган потенциалларнинг қиймати ҳар хил бўлади. Концентрацияси  $C_1$  бўлган эритмага

туширилган электродда ҳосил бўлган потенциал концентрацияси  $C_2$  бўлган эритмага туширилган электродда ҳосил бўлган потенциалга қараганда мусбатроқ, яъни каттароқ қийматга эга бўлади. Агар бу электродлар сим орқали туташтирилса, потенциаллар бараварлашишга интилади ва бунинг натижасида электронлар мусбатлиги камроқ электроддан мусбатлиги кўпроқ электродга ўта бошлайди. Шундай қилиб, электр токи ҳосил бўлади.

Электронлар ўтиши натижасида иккала электроднинг электр қаватида мувозанат бузилади. Концентрацияси  $C_1$  бўлган эритмага туширилган электродда мувозанатни тиклаш учун  $Ag^+$  ион эритмадан электродга ўта бошлайди ва бу электродга келаётган электронлар билан нейтралланади. Демак, бу электродда қуйидаги реакция боради:



Концентрацияси  $C_2$  бўлган эритмага туширилган электродда эса бу электроддан кетаётган электронларнинг ўрнини қоплаш учун кумуш атомлари электродда янгидан-янги электронлар қолдириб,  $Ag^+$  ион ҳолида эритмага ўтади. Демак, бу электродда қуйидаги реакция боради:



Шундай қилиб, катта концентрацияли эритмага туширилган электродда қайтарилиш процесси боради ва бу электрод мусбат қутб бўлади. Кам концентрацияли электродда эса оксидланиш реакцияси боради ва, демак, бу электрод манфий қутб бўлади.

Эритмадан бир Фарадей электр миқдори ўтганда манфий қутбда электроддан 1 грамм ион кумуш эритмага ўтади. Айни вақтда мусбат қутбда 1 грамм ион кумуш зарядини йўқотиб, эритмадан электродга 1 грамм-атом кумуш ўтади. Электр токи эритмалар чегарасидан ўтганда,  $n_K$  грамм-ион кумуш ўнгдан чапга,  $n_N$  нитрат-ион эса чапдан ўнгга ўтади.  $n_K$  ва  $n_N$  — кумуш ва нитрат ионларнинг ташиш сони.

Электродлардаги бу процесслар то эритмаларнинг концентрацияси бараварлашгунча давом этади. Эритмаларнинг концентрацияси бараварлашгандан сўнг процесс тўхтайдди, яъни элементда электр юритувчи куч ҳосил бўлмайди:

Биринчи хил концентрацион элементларнинг электр юритувчи кучини қуйидагича ҳисоблаб топиш мумкин.

$$E = \pi_{C_1} - \pi_{C_2}$$

бу ерда  $\pi_{C_1}$  ва  $\pi_{C_2}$  — электродларда ҳосил бўлган потенциаллар. Бу потенциалларнинг қийматларини (XII, 5) тенгламадан

топиб, юқоридаги тенгламага қўйсак, қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{XII, 15})$$

бу ерда  $a_1$  ва  $a_2$  — ионларнинг эритмалардаги ўртача активликлари ( $a_{\pm}$ ).

Агар  $a_1 = a_2$  бўлса,  $\ln \frac{a_1}{a_2} = 0$  бўлади. Демак, бу вақтда:

$$E = E_0$$

Лекин  $a_1 = a_2$  бўлганда,  $E_0 = 0$  бўлади. Шундай қилиб, электролит ташиб ишловчи элементларнинг электр юритувчи кучи:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{XII, 16})$$

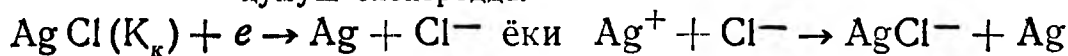
бўлади.

Электролит ташимасдан ишловчи концентрацион элементларни қуйидаги гальваник элемент мисолида тушунтириб ўтаемиз:

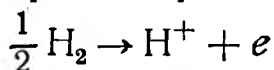
$\text{H}_2$  (1 атм) / (HCl — нинг сувдаги эритмаси) / AgCl ( $K_k$ ) / Ag; бу ерда  $K_k$  — қаттиқ ҳолат.

Бу элементда бир қутб водороддан, иккинчи қутб эса AgCl нинг HCl даги эритмасига туширилган кумушдан иборат. Агар бу электродлар сим орқали туташтирилса, уларда қуйидаги процесс боради:

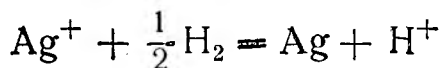
кумуш электродда:



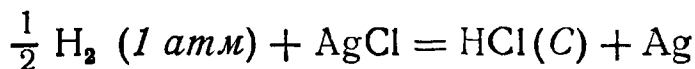
водород электродда:



Электродларда борадиган бу реакциялар қўшилса, элементда борадиган умумий реакция чиқади:

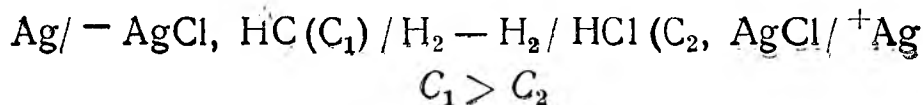


ёки

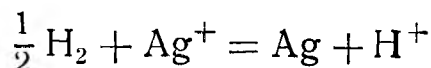


$\text{Cl}^-$  ва  $\text{H}^+$  ионлар бирлашиб, HCl ҳосил қилади.

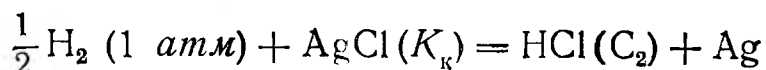
Агар иккита бундай элемент бир-бири билан қарама-қарши туташтирилса, қуйидаги элемент ҳосил бўлади:



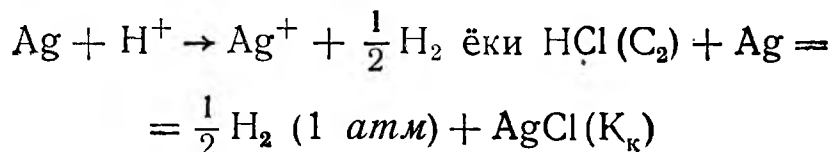
Агар бу элементларнинг электр юритувчи кучи  $E_1$  ва  $E_2$  бўлса, бирлашган элементнинг электр юритувчи кучи  $E = E_1 + E_2$  бўлади. Бу икки элементда қарама-қарши реакциялар боради. Юқорида кўриб ўтилгандек, ўнг томондаги элементда:



яъни



реакция, чап томондаги элементда эса:



реакция боради. Демак, системадан бир фарадей электр ўтганда ўнг томонда 1 *г-экв*  $\text{AgCl}$  чўкмаси эритмага ўтади ва 1 *г-экв* водород чиқиб кетади. Бунда 1 *г-экв*  $\text{HCl}$  ҳосил бўлади. Чап томондаги элементда бу процесснинг акси боради. Натижада чап томондаги  $\text{HCl}$  эритмаси суюлади, ўнг томондаги  $\text{HCl}$  эритмаси концентрланади. Шундай қилиб эритмаларнинг концентрацияси бараварлаша боради. Лекин бу бараварлашиш процесси  $\text{HCl}$  ўнг томондаги электрод участкасидан чап томондаги электрод участкасига тошиб ўтиши натижасида бораётган кўринса ҳам, лекин аслида, электродлардаги оксидланиш-қайтарилиш процессларининг натижасидир. Бундай электр юритувчи куч қуйидагича бўлади:

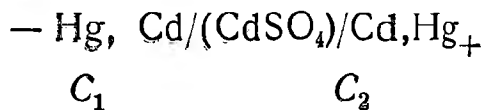
$$E = \frac{2RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{XII}, 17)$$

бу ерда  $a_1, a_2$  —  $\text{HCl}$  нинг ўртача активлиги.

Юқорида баён этилган элемент *электролит ташимасдан ишловчи концентрацион гальваник элемент* деб аталади, чунки бундай элементнинг электр юритувчи кучи эритмаларнинг (юқоридаги мисолда  $\text{HCl}$  эритмаларининг) концентрациялари нисбатига пропорционал бўлиб, электролит бир электрод қисмидан иккинчи электрод қисмига бевосита ўтмайди.

Умуман, иккинчи хил концентрацион элементлар бир электроди катионга ва иккинчи электроди анионга нисбатан қайтар элементлар қарама-қарши туташтирилганда ҳосил бўлади.

**Амальгамали элемент** концентрацион гальваник элементнинг бир хили бўлиб, қандай бўлсин бир металл икки хил концентрацияли амальгамали эритмаси битта электролит эритмасига туширилган бўлади:



$C_1 > C_2$ . Бунда манфий қутбда  $Cd \rightarrow Cd^{++} + 2e$  оксидланиш, мусбат қутбда  $Cd^{++} + 2e \rightarrow Cd$  қайтарилиш процесси боради. Натижада мусбат қутбда амальгама концентрацияси ошади, манфий қутбда эса аксинча камаяди. Шундай қилиб, амальгама концентрациялари бараварлашади, шуни ҳисобига э. ю. к. вужудга келади. Демак, бундай элементнинг э. ю. к.

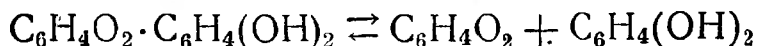
$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{XII, 18})$$

Электродларда амальгама концентрацияларининг бараварлашиш  $Cd \rightleftharpoons Cd^{++} + 2e$  процесси содир бўлади.

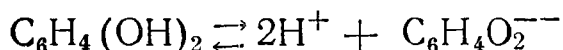
### 143- §. Водород ионларининг концентрациясини (рН ни) ўлчаш

Гальваник элементларнинг электр юритувчи кучини ўлчаш воситаси билан турли физик-химиявий константаларни, жумладан, эритманинг рН ини, тузларнинг эрувчанлик кўпайтмасини, ион ва эритмаларнинг активлигини (концентрациясини), реакциянинг иссиқлик эффектини, ионларнинг валентлигини, комплекс ҳосил бўлишини, ионларнинг сольватланиш изобар потенциалини, оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг изобар потенциалини ва бошқаларни етарли даражада аниқлик билан ўлчаш мумкин. Бу усулда титрланиш нуқтасини топиш ҳам мумкин.

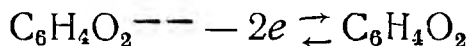
Эритмаларнинг рН ини ўлчаш учун, кўпинча, хингидрон электроддан фойдаланилади. Хинон ( $C_6H_4O_2$ ) билан гидрохинон ( $C_6H_4(OH)_2$ ) нинг эквимолекуляр бирикмаси  $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$  хингидрон деб юритилади. Хингидрон электроди қуйидагича тайёрланади. Хингидроннинг тўйинган эритмасига (хингидрон сувда жуда оз эрийди) платина таёқчаси туширилади. Бу электрод оксидловчи — қайтарувчи электрод бўлиб, потенциали қуйидаги процесслар натижасида вужудга келади. Сувда хингидрон ўз таркибий қисмларига ажралади:



Сўнгра гидрохинон ионларга парчаланеди:



Ҳосил бўлган хинон иони ( $C_6H_4O_2^{--}$ ) зарядини бериб, хинон молекуласига айланади:



Шу оксидланиш-қайтарилиш реакцияси ҳисобига потенциал ҳосил бўлади. Демак, хингидрон электроднинг потенциали қуйидагичадир:

$$\pi_{\text{хг}} = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[C_6H_4O_2]}{[C_6H_4O_2^{--}]}$$

Хингидрон сувда оз эриганлигидан, активлик ўрнига концентрация олиш мумкин.

Гидрохиноннинг ионларга парчаланиш реакциясидан  $[C_6H_4O_2^{--}]$  нинг қийматини топиб, юқоридаги тенгламага қўй-сак:

$$\pi_{\text{хг}} = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[C_6H_4O_2][H^+]^2}{K[C_6H_4(OH)_2]}$$

бўлади, чунки:

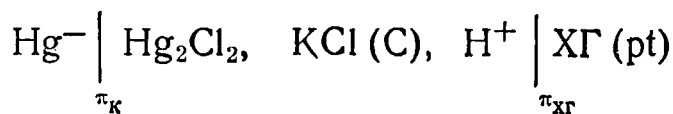
$$K = \frac{[C_6H_4O_2^{--}] \cdot [H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]} \quad \text{ва} \quad [C_6H_4O_2^{--}] = \frac{K [C_6H_4(OH)_2]}{[H^+]^2}$$

$K$  — ўзгармас катталиқ, хингидроннинг тўйинган эритмасида  $\frac{[C_6H_4O_2^{--}]}{[C_6H_4(OH)_2]} = 1$  ва оксидланиш-қайтарилиш реакциясида  $z=2$  бўлгани учун:

$$\pi_{\text{хг}} = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \quad (\text{XII, 19})$$

бўлади; бу ерда  $\pi_0$  — хингидрон электроднинг нормал потенциали, яъни эритмада  $(H^+) = 1$  бўлганда вужудга келган потенциал. Демак, хингидрон электрод потенциалининг қиймати фақат  $H^+$  ионнинг активлигига (концентрациясига) боғлиқ. Бу эса хингидрон электрод воситасида водород ионлари концентрациясини, яъни рН ни ўлчаш имконини беради.

Бирор эритманинг рН и қуйидагича ўлчанади. рН ўлчаниши керак бўлган эритмага чўкма ҳосил бўлгунча гидрохинон қўшилади ва платина таёқчаси туширилади. Бу электрод каломель электрод билан туташтирилиб, гальваник элемент тузилади, яъни қуйидаги занжир ҳосил қилинади:



Хингидрон электрод доимо мусбат бўлади. Элементнинг электр юритувчи кучи ( $E$ ) ўлчанади, сўнгра қуйидаги тенгламадан фойдаланиб, эритманинг рН ини ҳисоблаб чиқиш мумкин:

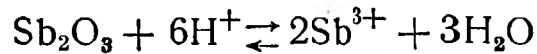
$$E = \pi_{\text{хг}} - \pi_{\text{к}} = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \pi_{\text{к}}$$

$$P_{\text{н}} = -\lg [H^+] = \frac{\pi_0 - \pi_{\text{к}} - E}{2,303 \frac{RT}{F}} \quad (\text{XII, 20})$$

$\pi_0$  ва  $\pi_{\text{к}}$  қийматлари жадвалдан олинади.  $25^\circ\text{C}$  да  $2,303 \frac{RT}{F} = 0,059$  бўлади.

Хингидрон электроддан фойдаланиб, кислотали ва жуда кучсиз ишқорли эритмаларнинг рН ини ўлчаш мумкин. Муҳит кучли ишқорли бўлганда, хингидрон электроддан фойдаланиб бўлмайди.

pH ни ўлчаш учун сурьма электроддан ҳам кўп фойдаланилади. Сурьма электрод тайёрлаш учун таёқча ҳолидаги сурьма олиниб, унинг сирти  $Sb_2O_3$  билан қопланади. Бу таёқча pH ўлчаниши керак бўлган эритмага туширилади. Сурьма электродда потенциал қуйидаги реакция натижасида ҳосил бўлади:



$$K = \frac{[Sb^{3+}]^2}{[H^+]^6} \text{ ёки } K = \frac{[Sb^{3+}]^2}{[H^+]^6}$$

ёки

$$[Sb^{3+}] = K [H^+]^3$$

Таркибида сурьма иони бўлган эритмага туширилган сурьма электроднинг потенциали қуйидагича бўлади:

$$\pi = \pi_0 + \frac{0,059}{3} \lg [Sb^{3+}]$$

ёки

$$\pi = \pi_0 + \frac{0,059}{3} \lg K + 0,059 [H^+]$$

$\frac{0,059}{3} \lg K$  ўзгармас катталиқ бўлганлигидан  $\pi_0 + \frac{0,059}{3} \lg K = \pi_{0,Sb}$  деб белгиланса:

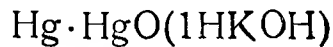
$$\pi = \pi_{0,Sb} + 0,059 \lg [H^+] = \pi_{0,Sb} - 0,059 (pH) \quad (\text{XII}, 21)$$

келиб чиқади.

Демак, сурьма электроднинг потенциали ҳам фақат  $(H^+)$  га боғлиқдир.

Сурьма электрод pH нинг қийматини катта чегарада (0 дан 12 гача) ўлчашга имкон беради.

Ишқорий эритмаларнинг pH ини ўлчаш учун симоб оксид электроддан фойдаланилади:



pH ини ўлчаш керак бўлган эритмада оксидловчи-қайтарувчи моддалар бўлса, хингидрон ва сурьма электродлар аниқ натижа бермайди. Бунинг сабаби шундаки, бу электродларнинг потенциаллари бир томондан,  $(H^+)$  нинг ўзгариши билан ўзгарса, иккинчи томондан, оксидловчи-қайтарувчилар концентрациясининг ўзгариши билан ўзгаради. Бундай вақтларда *шиша электроддан* фойдаланилади. Ҳозир шиша электрод амалда кўп ишлатилади.

Шиша электрод ичи ховол шардан (ёки пробиркадан) иборатдир. Шиша электроднинг ом қаршилигини камайтириш учун, унинг деворлари жуда ҳам юпқа қилиб тайёрланади (ҳозир шиша электрод шишанинг махсус хилларидан ясала-



ди). Бундай шиша шар ичига электр ўтказувчи эритма, масалан, 0,1 н HCl қуйилади ва бу эритмага (шар ичига) платина сим ёки кумуш хлорид билан қопланган кумуш сим туширилади. Шундан сўнг шиша электрод ишлатишга тайёр бўлади.

pH ини ўлчаш керак бўлган эритмага шиша электрод туширилади-да каломель электрод туташтирилиб, гальваник элемент тузилади. Юқоридаги мисолларда кўриб ўтилганидек, гальваник элементнинг электр юритувчи кучи ўлчанилади ва қуйидаги тенгламадан pH ҳисоблаб топилади:

$$E = \pi_{\text{ш}} - \pi_{\text{к}}$$

бу ерда  $\pi_{\text{к}}$  ва  $\pi_{\text{ш}}$  — каломель ва шиша электродларнинг потенциали. Лекин бу тенгламадан pH ни ҳисоблаб чиқиш учун ( $\text{H}^+$ ) нинг ўзгариши билан шиша электрод потенциалининг ўзгариши маълум бўлиши керак. Бунинг учун, шиша электрод турли pH га эга бўлган буфер эритмаларга туширилади ва тузилган гальваник элементнинг электр юритувчи кучи ўлчанади. Шундай қилиб, маълум шиша хилидан тайёрланган шиша электроднинг потенциали билан ( $\text{H}^+$ ) орасидаги боғланиш топилади, яъни шиша электрод калибрланади. Тажрибалар ( $\text{H}^+$ ) ўзгарганда шиша электрод потенциалининг тўғри чизиқ бўйича ўзгаришини кўрсатди. Шиша электроднинг потенциали билан ( $\text{H}^+$ ) орасидаги боғланиш қуйидагича ифодаланади:

$$\pi_{\text{ш}} = \pi_0 + \frac{RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} \quad (\text{XII}, 22)$$

бу ерда  $\pi_0$  — шиша электроднинг нормал (эритмадан  $a_{\text{H}^+} = 1$  бўлгандаги) потенциали.

Шиша электроддан фойдаланилганда, нуль электр асбоби (электр токи бор-йўқлигини билдирувчи асбоб) жуда ҳам сезгир бўлиши керак. Одатда, бу мақсад учун кўзгули гальванометрлардан фойдаланилади.

#### 144- §. Потенциометрик титрлаш

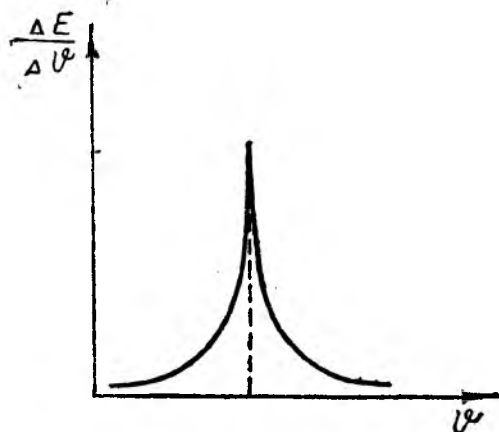
Бу усул ҳам кондуктометрик титрлаш усули сингари, индикаторлардан фойдаланиш мумкин бўлмаганда оддий титрлаш ўрнини босувчи аниқ усулларнинг биридир. Бу усул билан бир қанча моддалар аралашмасини бир сидра титрлаш мумкин. Потенциометрик титрлаш нейтралланиш нуқтасида потенциалнинг кескин ўзгаришига асосланган.

Титрланувчи эритмадан маълум ҳажмда олиниб, унга бета-раф металл, масалан Pt электрод туширилади. Бу электрод *индикатор электрод* дейилади. Индикатор электрод каломель электрод билан туташтирилиб, гальваник элемент тузилади. Титрланаётган эритмага титрловчи эритмадан маълум

миқдорда оз-оздан қўшилиб, ҳар гал элементнинг электр юритувчи кучи ўлчанади. Сўнгра олинган натижалар координаталар диаграммасига кўчирилади. Ординаталар ўқига электр юритувчи куч (ёки индикатор электроднинг потенциали) қиймати, абсциссалар ўқига эса қўшилган эритманинг ҳажми қўйилади. Натижада 111-расмда кўрсатилган график ҳосил бўлади.

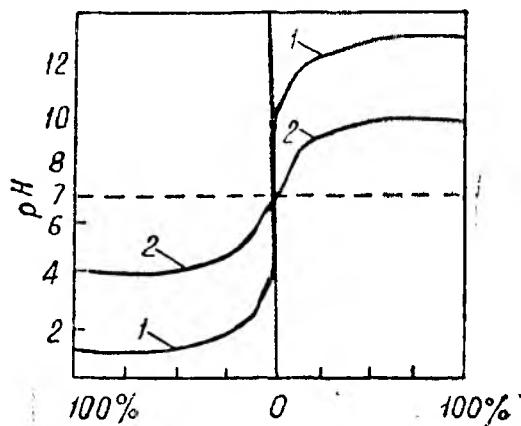
Потенциали кескин ўзгарган участканинг ўртаси титрланиш нуқтасини кўрсатади. Расмда бу нуқта тик чизиқ билан кўрсатилган. Лекин, кўпинча, графикдан титрланиш нуқтасини аниқ билиб бўлмайди. Титрланиш нуқтасини аниқ топиш учун потенциали кескин ўзгарган кичик участкадаги натижалар қўйидагича ишлаб чиқилади ва бу маълумотлардан фойдаланиб, иккинчи график чизилади. Ординаталар ўқига  $\frac{\Delta E}{\Delta V}$  (титрланувчи эритманинг ҳажми бир бирлик ўзгаргандаги электр юритувчи кучнинг ўзгариши), абсциссалар ўқига эса титрланувчи эритма ҳажми қўйиб чиқилади (119-расм). Ҳосил бўлган эгри чизиқнинг максимуми титрланиш нуқтасини кўрсатади.

Агар титрланувчи эритмада бир қанча модда бўлса, графикдаги эгри чизиқда шунча кескин ўзгариш бўлади. Бу усул билан диссоциланиш мувозанат константаси бир-биридан кўп фарқ қиладиган моддалар аралашмасини ёки босқичли диссоциланадиган моддаларни бир йўла титрлаш мумкин.



119-расм. Титрланиш нуқтасини топиш.

нинг стрелкаси силжиб, электр токи борлигини кўрсатади, сўнгра аста-секин ўз жойига, яъни нолга қайтади. Демак, бора-бора занжирда электр токи қолмайди. Электролизда ҳамма



118-расм. Кучли кислотанинг кучли асос билан потенциометрик титрланиш эгриси:

1—0,1 н кислота эритмасини 0,1 н асос эритмаси билан титрлаш; 2— $10^{-4}$  н кислота эритмасини  $10^{-4}$  н асос эритмаси билан титрлаш.

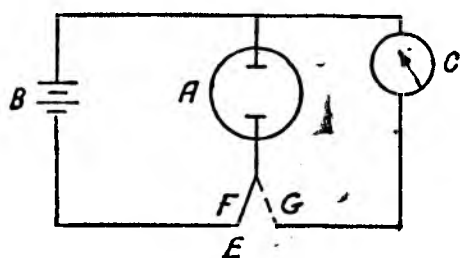
## 145-§. Қутбланиш

Агар  $H_2SO_4$  эритмасига платина электродлар туширилиб, эритмага ташқи манбадан электр токи юборилса ва бу вақтда потенциаллар айирмаси 1 в га тенг бўлса, занжирдаги амперметр-

вақт ана шундай бўлади. Бу ҳодисанинг сабабларини текшириб кўрайлик. Ом қонунига мувофиқ:

$$I = \frac{E}{R + r}$$

бўлади; электр кучи ( $I$ ) электр юритувчи куч ( $E$ ) нинг камайиши ёки ички ( $R$ ) ва ташқи ( $r$ ) қаршиликларнинг кўпайиши ёхуд иккала ҳолнинг бир вақтда содир бўлиши натижасида камайиши мумкин. Электролиз вақтида ташқи қаршилик ўзгармайди. Агар электролиз натижасида электрни ёмон ўтказадиган моддалар ҳосил бўлса, ички қаршилик ошиши мумкин. Лекин электролиз вақтида занжирда электр токининг йўқ бўлиб қолиш сабаби фақат ички қаршиликнинг ошишидандир деб бўлмайди. Бундан ташқари, электрни ёмон ўтказувчи моддалар ҳосил бўлмаганда ҳам электролиз вақтида электр токи йўқолганлигини кўриш мумкин.



120- расм. Қутбланиш токини билиш схемаси.

Шундай қилиб, электролиз вақтида электр токи кучининг камайишига қаршиликнинг ошиши асосий сабаб эмас. Шундай экан, электр токи йўқолишининг асосий сабаби  $E$  нинг камайишидир. Бунинг ҳақиқатлигини қуйидаги тажрибада кўриш мумкин. 120- расмда кўрсатилганидек қилиб занжир тузайлик.

Бу расмда  $B$  — ташқи электр манбаи,  $A$  — электролитли ванна,  $G$  — гальванометр,  $F$ ,  $E$ ,  $C$  — калитлар.

Агар  $E$  калит  $F$  калитга туташтирилса,  $BAFEB$  контури орқали электр токи юра бошлайди ва  $A$  ваннада электролиз боради. Бир қанча вақтдан сўнг  $F$  калит  $E$  дан узилиб,  $G$  га туташтирилса, ташқи электр манбаи  $ACGA$  контуридан узилган бўлади. Демак,  $ACGA$  контурида электр токи бўлмаслиги керак. Ваҳоланки, гальванометр бу контурда электр токи борлигини кўрсатади. Бу контурда қандай қилиб электр токи пайдо бўлди? Қандай нарса электр манбаи бўлиши мумкин? Агар схемага диққат билан назар солсак, электр манбаи фақат электролитли ванна ( $A$ ) бўлиши мумкинлиги кўринади. Ҳақиқатан ҳам, электролиз вақтида электролитли ванна гальваник элементга айланади ва унинг электродлари орасида ташқи электр манбаига қарши йўналган потенциаллар айирмаси вужудга келади. Бу ҳодиса *электролитик қутбланиш* ёки, қисқача қилиб, *қутбланиш* дейилади. Электролиз вақтида электролитли ваннанинг электродлари орасида ҳосил бўлган электр юритувчи куч *қутбланиш электр юритувчи кучи* деб аталади. Шунинг учун, электролиз вақтида занжирдаги электр токининг кучи:

$$I = \frac{E - E_k}{R + r} \quad (\text{XII, 23})$$

бўлади; бу ерда  $E_x$  — кубланиш электр юритувчи кучи. Қутбланиш электр юритувчи кучи ташқи манбанинг электр юритувчи кучига қарама-қарши йўналган бўлади.

## 146- §. Химиявий ва концентрацион қутбланишлар

Электролитик қутбланиш икки хил бўлади: химиявий ва концентрацион қутбланишлар. Қандай қилиб электролиз вақтида электролитли ваннада қутбланиш электр юритувчи кучи ҳосил бўлишини юқорида келтирилган мисолда кўриб чиқайлик. Сульфат кислота эритмаси орқали электр токи юборилган бўлсин.

Электролитдан электр токи ўтганда, электроднинг электрик ҳолати — унинг потенциали, қўш электр қават зарядининг зичлиги ўзгаради. Бу ҳодисага *электроднинг қутбланиши* дейилади. Бунда электроднинг ток бўлмаганда эга бўлган мувозанат потенциали ўзгаради.

Электролитга ташқи манбадан ток юборилганда, катодга электрон келиши сабабли унинг потенциали манфийлашади, аксинча аноддан электронлар кетиши сабабли унинг мусбат потенциали ошади — яъни электродлар қутблашади. Катоддаги потенциал водород мувозанат потенциалидан ошгандан сўнг, бу жойда водород ажралиб чиқа бошлайди. Худди шундай анодда кислород ажралади.

Электродларда ажралиб чиқаётган бу газлар платина электродга адсорбиланиб газ электродлар — кислород ҳамда водород электродлар ҳосил қилади. Натижада, сульфат кислота эритмасига туширилган кислород ҳамда водород электродлардан иборат қуйидаги гальваник элемент вужудга келади:



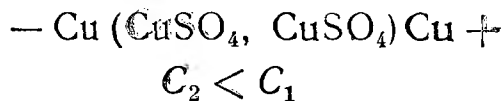
Бу гальваник элементнинг электр юритувчи кучи электролиз давомида аста-секин оша боради ва, ниҳоят, ўзининг энг юқори қийматига эришади. Демак, юқоридаги мисолда қутбланишнинг сабаби химиявий гальваник элемент вужудга келишидир. Шунинг учун, бу хил қутбланиш *химиявий қутбланиш* дейилади.

Электролитли ваннада концентрацион гальваник элемент вужудга келишидан ҳам қутбланиш содир бўлиши мумкин. Агар электрод қайтар бўлса, яъни металл таркибида шу металл иони бўлган эритмага туширилса, металл ўзгармайди. Масалан:



занжиридан электр токи ўтказилса, катоддан мис ионлари электродга ўтиб қайтарилиши мис ҳолида ажралиб чиқиши сабабли катод қисмида  $CuSO_4$  нинг концентрацияси камаяди, анод

қисмида эса, аксинча,  $\text{CuSO}_4$  нинг концентрацияси кўпаяди, чунки анод эрийди. Натижада ваннада қуйидаги концентрацион гальваник элемент вужудга келади:



Одатда, бундай концентрацион элементларнинг электр юритувчи кучи кам бўлади, баъзан эса, масалан, комплекс тузлар электролиз қилинганда анчагина миқдорда етади.

Катод  $\text{Cu}^{2+}$  — ионларнинг концентрацияси  $C_1$  дан  $C_1'$  — гача камайсин. Демак, Нернст қонунига мувофиқ, ток бўлмаганда катоднинг потенциали:

$$\pi_1 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln C_1$$

Ток юборилганда:

$$\pi_1' = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln C_1'$$

га тенг бўлади.

Катод яқинида ва эритма ичида икки концентрация фарқи вужудга келганлигидан мис ионлари эритма ичидан катод электрод юзасига диффузия қила бошлайди. Маълум вақтдан сўнг, катодда йўқолган ва катодга келаётган мис ионларнинг миқдори бараварлашади ва ўзгармайдиган концентрация — стационар концентрация қарор топади. Стационар шароитда электродга диффузиялаб келган ионларнинг гр-экв. миқдори  $n$  Фик қонунига мувофиқ:

$$n = Ds \frac{C_1 - C_1'}{l}$$

тенг бўлади.  $D$  — зарядсизланаётган ионларнинг диффузияланиш коэффициенти,  $l$  — диффузион қатлам қалинлиги,  $S$  — электродни юзаси. Бу ионларни олиб ўтган электр кучи  $nZF$  — га тенг бўлади:

$$I = ZFDS \frac{C_1 - C_1'}{l}$$

Ташқи манбадан келаётган ток кучи ошган сари  $C_1'$  камай боради ва ниҳоят ток кучи диффузия чегара ток кучи ( $I_d$ ) га етганда  $C_1'$  миқдори нолга тенг бўлади:

$$I_d = ZFDS \frac{C_1}{l}$$

Бу тенгламалардан:

$$C_1' = C_1 \left(1 - \frac{I}{I_d}\right)$$

$C_1$  — нинг қийматини  $\pi_1$ .  $\pi_1$  тенгламаларига қўйсак ва бу қийматдан  $\pi_1$  ни олиб ташласак:

$$\Delta\pi = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{J}{J_d}\right) \text{ бўлади} \quad (\text{XII, 24})$$

Демак, бу қутбланиш натижасида катод потенциалининг ўзгариши (силжиши) дир.

Иккала электроддаги потенциал силжишлар йиғиндиси қутбланиш э. ю. к. — беради. Электрохимия саноатида, электродга жуда катта электр токи берилади, натижада қутбланиш э. ю. к. ҳам катта бўлади.

## 147- §. Қутбсизлантириш

Электролиз процессида қутбланишни йўқотиш *қутбсизлантириш (деполяризация)* дейилади. Қутбланишни йўқотиш учун, унинг сабабларини йўқотиш керак. Концентрацион қутбланиш эритмани шиддатли аралаштириш йўли билан қарийб йўқотилиши мумкин, лекин уни бутунлай йўқ қилиб бўлмайди, чунки электродларда ҳосил бўлган диффузион қатлам (электродга қаттиқ ёпишиб, ундан ажралмайдиган суюқлик қатлами) бунга йўл қўймайди. Тагида чўкмаси бор тўйинган эритма қўллаш йўли билан ҳам концентрацион қутбланишдан қутилиш мумкин.

Химиявий қутбланишни эса электродларда ажралиб чиқаётган моддалар билан реакцияга киришадиган модда қўшиб йўқотиш мумкин. Масалан, электродларда кислород ҳам водород ажралиб чиқаётган бўлса, қайтарувчи ва оксидловчи моддалар қўшиб уларни йўқотиш мумкин. Кислород ажралиб чиқаётган электрод қисмига қайтарувчи, водород ажралиб чиқаётган электрод қисмига эса оксидловчи модда қўшилади.

Катод ва анод қисмларида қутбсизлантирувчи сифатида турли моддалар ишлатилганда улар шароитга қараб, турли даражагача оксидланиши ёки қайтарилиши мумкин. Қўшилган модданинг қай даражагача қайтарилиши шу модданинг концентрациясига, электроднинг табиатига, унинг потенциали миқдорига, температурага ва катализаторларга боғлиқ. Масалан,  $\text{HNO}_3$  кислота қўрғошин электродда (сульфат кислота эритмасида) асосан, гидроксиламингача, мис электродда эса аммиакгача қайтарилиши мумкин. Нитробензол мис электродда анилингача платина ёки никель электродда (ишқорли муҳитда) азоксибензолгача, рух электродда эса гидробензолгача қайтарилиши мумкин ва ҳоказо. Қутбсизлантириш ҳодисасидан фойдаланиб, турли бирикмалар олиш усулидан саноатда кенг қўламда фойдаланилади.

Аксарият металлар ҳаво, туз, сув, кислота ва ишқор эритмаси таъсири остида бузилади. Металларнинг, умуман, турли моддаларнинг ташқи муҳит билан химиявий ёки электрохимиявий таъсирланиш натижасида бузилиши ва емирилиши *коррозия* дейилади. Коррозия сўзи латинча „*corrodere*“ дан олинган бўлиб, унинг маъноси емирилиш, бузилиш демакдир.

Коррозия халқ хўжалигига жуда катта зарар етказди. Қилинган ҳисобларга қараганда, қора металларнинг тахминан 1/9 қисми коррозия оқибатида емирилиб кетади. Кўпинча кичик, лекин муҳим қисмининг коррозияга учраши оқибатида бутун бошлиқ станок ишдан чиқади. Коррозияга учраган металл буюмларни алмаштириш анча маблағ ва меҳнат талаб қилади (канализация ҳамда водопровод трубаларини алмаштиришни эсга олинг). Коррозияга бардош берадиган материалларнинг йўқлиги, баъзан, янги технология процессларини жорий қилишга халақит беради ва ҳоказо.

Ташқи шароитга қараб, металлар турли хил коррозияга учраши мумкин. Коррозиянинг хиллари ўзининг моҳияти, механизми жиҳатидан бир-биридан жуда катта фарқ қилади. Коррозия физик-химиявий характери жиҳатидан икки хил бўлади: *химиявий коррозия* ва *электрохимиявий коррозия*.

Энг кўп тарқалган коррозия электрохимиявий коррозиядир.

Электрохимиявий коррозия металлар электролит эритмалари муҳитида турганда бўлади. Металл суюқлик эритмаларда турганда *суюқлик коррозия*, нам ҳаво ёки газларда турганда *газ коррозия* бўлади.

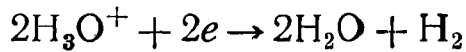
Электрохимиявий коррозиянинг механизмини тушунтиришда, уни эксперимент йўли билан исботлашда ва унга қарши кураш чораларини қидириб топишда В. А. Кистяковский, Г. В. Акимов ва С. А. Балезиннинг ишлари алоҳида ўрин тутади.

Коррозия оқибатида оксидлар ва гидроксидлар ҳосил бўлади. Шундай қилиб, коррозиянинг химиявий сабаби металларнинг ўз оксид ва гидроксидларига нисбатан беқарор бўлишидир. Коррозия механизми гальваник элемент ҳосил бўлишидан иборат. Шундай қилиб, металларнинг электрохимиявий коррозияга учраши уларда электр токи ҳосил бўлиши билан боғлиқдир.

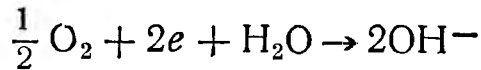
Металлар соф бўлмай, уларга маълум даражада бошқа металлар аралашган бўлади. Металл буюмлар эса, кўпинча, металларнинг қотишмаларидан тайёрланади. Шунинг учун металл ёки металл буюм электролит эритмасига туширилса, ёки нам ҳаво ичида қолдирилса, гальваник элементлар ҳосил бўлади. Металлнинг ўзи бир қутб бўлса, ундаги аралашма иккинчи қутб бўлади ва шу металлнинг ўзи қутбларни туташтирувчи ўтказгич вазифасини бажаради. Натижада гальваник элементлар ишлай бошлайди. Бу вақтда юқорида кўриб ўтилганидек,

электроманфийроқ металл манфий қутб бўлиб, гидратланган ион ( $M^+ \cdot nH_2O$ ) ҳолида эритмага ўтади.

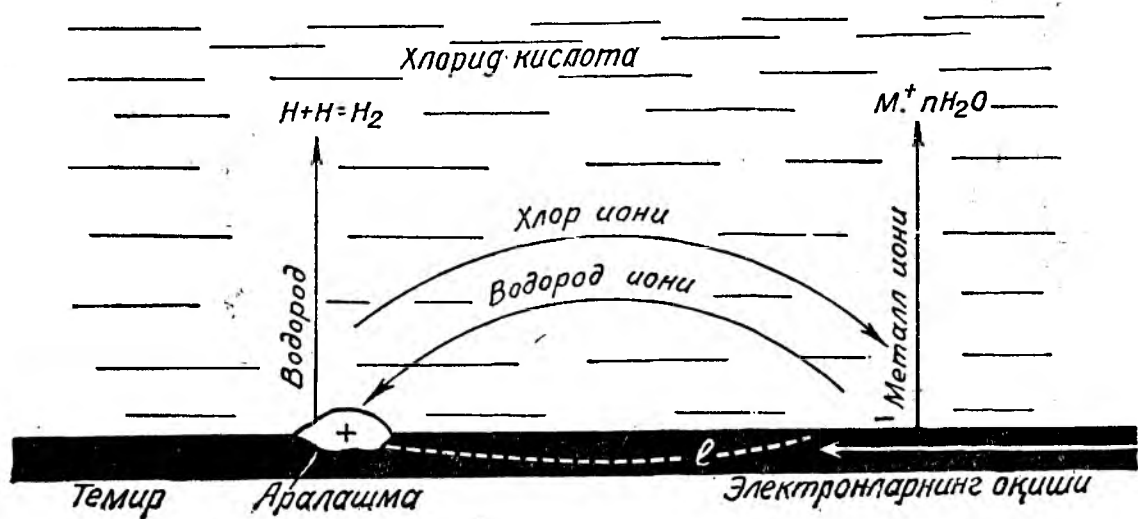
Катодда эса эритмадаги  $H_3O^+$  иони металлдан электронни олиб зарядсизланади (қайтарилади):



Натижада катод участкада водород ажралиб чиқади. Шундай қилиб, коррозия металл юзасидан электрон кетиши билан боғланган. Электрон металлдан фақат  $H_3O^+$  — таъсиридагина эмас, оксидловчилар масалан, кислород таъсирида ҳам кетиши мумкин.



Бу гальваник элементлар олдинги параграфларда кўриб ўтилган гальваник элементлардан ўзининг ниҳоятда кичиклиги би-



121- расм. Коррозиланиш схемаси.

лан фарқ қилади. Коррозия процессида ҳосил бўлган гальваник элементлар *микроэлемент* ёки *субмикроэлемент* дейилади. Бу гальваник элементларнинг оддий гальваник элементлардан яна бир фарқи шуки, улар, кўпинча кўп (иккитадан ортиқ) қутбли бўлади. Бундай кўп қутбли гальваник элементларнинг ишлаш принципи оддий — икки қутбли гальваник элементларнинг ишлаш принциpidан фарқ қилмайди.

Коррозия процессида ҳақиқатан ҳам микроэлементлар ҳосил бўлишини Г. В. Акимов тажрибалар асосида исбот қилди ва, умуман электр токининг коррозияга таъсирини тўла текширди.

Микроэлементларда катод ва анод бир-бирига жуда яқин туриши натижасида металл юзаси ялпи коррозияланади, агар катод билан анод оралиги nisbatan катта бўлса, металл хол-хол коррозиланади. Шунини ҳам айтиб ўтиш керакки, вақт



ўтиши билан катод ва анод қисмлар бир-бирига нисбатан силжиши мумкин.

121- расмда кислота эритмасига туширилган металлнинг коррозиланиш процесси тасвирланган.

Металл тоза бўлганда ҳам, унинг турли жойлари турли физик-химиявий хоссага эгаллиги натижасида микроэлемент ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, тоза алюминий ёки темир таёқчаси букилса, букилган жойи анод, букилмаган жойи эса катод бўлади. Темир таёқчаларнинг букилган жойи кўпроқ коррозияланганини кўрган бўлсангиз керак. Кристалларнинг юзаси анод, кристалларнинг ичи эса катод бўлади.

Катод процессини осонлаштирувчи моддаларнинг мавжудлиги коррозияни тезлатади. Масалан, катод қисмида водород иони қайтарилаётган бўлса, эритмада мавжуд бўлган оксидловчилар (масалан, сувда эриган кислород) ажралиб чиқаётган водород атоми билан бирикиб,  $H^+$  ионнинг қайтарилишини осонлаштиради (кислород қутбсизланиш).

Электрохимиявий коррозиянинг электр токи вужудга келиши билан боғлиқлигини кўриб чиқдик. Шундай экан, коррозия тезлиги электр токининг миқдорига, бу эса элемент қутбларидаги потенциаллар айирмасига пропорционал бўлади. Шунинг учун, қутбланиш (қутбловчи моддалар) электрохимиявий коррозияни сусайтиради, аксинча, юқорида кислород мисолида кўриб ўтилганидек, қутбсизлантирувчи моддалар коррозияни тезлаштиради.

Коррозиянинг боришига  $pH$  қиймати катта таъсир этади.  $H^+$  ионлар концентрациясининг кўпайиши уларнинг катодда зарядсизланишини осонлаштиради ва, демак, коррозияни кучайтиради.

Сўнгги вақтларда электрохимиявий коррозиянинг яна бир хили топилди. Бу хил коррозия, кўпинча, суюқ металллар (масалан, амальгама) кислота ёки пассивроқ металлларнинг катиони бор эритмаларда эриганда рўй беради. Коррозия процессида микрогальваник элементлар ҳосил бўлмайди.

А. Н. Фрумкин, Я. М. Колотиркин ва бошқа олимлар суюқ металлларнинг кислота ва пассивроқ металллар эритмасида эришини текшириб, бу процесснинг миқдорий қонунини топишга муваффақ бўлдилар. Текширишларнинг кўрсатишича, бир жинсли юзаларда металлларнинг эриши, яъни коррозиланиши эрувчи модда ионининг эритмага ўтиши ҳамда водороднинг (ёки ундан пассивроқ металлнинг) ажралиб чиқиши билан боладиган ёнма-ён электрохимиявий реакциялардан иборат.

#### 149- §. Металларни коррозиядан сақлаш усуллари

Сўнгги вақтларда коррозияга қарши олиб борилаётган кураш усулларида бири металл ўрнига юқори полимер моддалар ишлатишдир. Бу тадбирнинг тобора тараққий қилишига

қарамай, халқ хўжалигида қора металллар хали узоқ вақт ишлатилиши турган гап. Шунинг учун, металлларни коррозиядан сақлаш масаласи муҳим масалалардан бири бўлиб қолади.

Коррозияга қарши кураш усулларининг ҳаммаси металл юзаларини электролит муҳитдан ажратиш ва электр токини камайтиришга асосланган. Биз бу усулларнинг баъзилари билан танишиб ўтамиз.

Коррозиянинг боришига оксид ва гидроксидлардан иборат коррозия маҳсулотлари катта қаршилиқ кўрсатади. Бу маҳсулотлар металл юзасида юпқа парда ҳосил қилади. Бу парда металлни янада коррозиланишдан сақлаб қолади. Оксид ёки гидроксид пардаларнинг коррозиядан сақлаш ролини В. А. Кистяковский яхши текширган, Масалан, алюминий темирга қараганда юқори мусбат потенциалга эга бўлганлиги учун темирдан кўра осонроқ коррозиланиши керак. Лекин, шунга қарамасдан, атмосферада алюминий коррозияга темирдан кўра анча чидамлидир. Бунинг сабаби шуки, алюминий коррозияланганда, унинг сирти зич оксид парда билан қопланиб қолади. Бу парда қалинлашган сари (уларнинг қалинлиги 50—100Å га етади) металл ичига ҳаво кириши қийинлашади, натижада коррозия тўхтади. Ана шундай пардалар ҳамма металлларда ҳам бўлади. Лекин уларнинг коррозиядан сақлаш хусусияти ҳар хилдир.

Металллар пассивланганда уларнинг коррозияга бардош бериш хусусияти кучаяди.

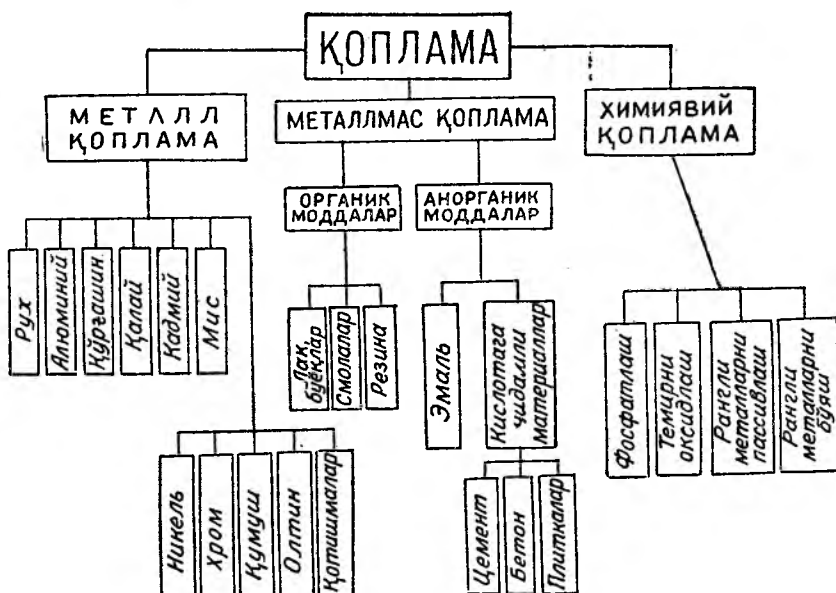
Металлларнинг пассивланишида юқорида айтиб ўтилган оксид ва шу сингари пардаларнинг асосий роль ўйнаши яхши исботланган. Металллар пассивланганда, уларнинг ион ҳолида эритмага ўтиши қийинлашади.

Металлларнинг концентранган нитрат кислота билан ишлов берилганда ёки анодда қайтарилишида ўз активлигини йўқотиши уларнинг *пассивланиш процесси* дейлади. Баъзи металлларни (темир, никель, хром ва бошқаларни) концентранган нитрат кислотадан ташқари, бихромат, перманганат сингари оксидловчилар билан ҳам пассивлаш мумкин. Баъзи металллар (хром, олтин, платина ва бошқалар) совуқда ҳаводаги кислород таъсири остида ҳам пассивланиши мумкин. Пассивланган металлларда реакцияга кириш хусусияти заиф бўлади ва кучланиш қаторида ўз ўрнини ўзгартиради. Шунга кўра, электрод процессларда актив ҳолдагидан бошқачароқ реакция беради. Масалан, электролиз вақтида хромдан ясалган анод эритмага актив ҳолда  $\text{Cr}^{+++}$  катиони, пассив ҳолда эса  $\text{CrO}_4^-$  аниони беради. Марганецдан ясалган анод, пассивланиш даражасига қараб,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++++}$  ёки  $\text{MnO}_4^-$  иони юборади. Пассив ҳолдаги темир мис тузлари эритмасидан мисни сиқиб чиқара олмайди.

Пассивланган металллар турли усуллар билан актив ҳолга келтирилиши мумкин. Пассивланиш металл юзасининг оксидлар билан қопланишидан иборат бўлганлиги учун, металлни қайтариш ёки пардани металл юзасидан қириб ташлаш йўли билан бу металлни актив ҳолга келтириш мумкин.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, юза пардаларининг роли ва таъсири, юқорида айтиб ўтилганидек, оддий эмас, балки мураккаброкдир.

Коррозияга қарши курашнинг энг кўп қўлланиладиган усули коррозиланиши мумкин бўлган металлнинг юзасига бошқа материаллар қоплашдир. Бу қопламлар, асосан, металл юзасини электродит муҳитдан ажратиб, микрогальваник элементлар ҳосил бўлишига йўл қўймайди. Шунинг учун қопламалар зич бўлиши, коррозиядан сақланувчи металл юзасига бир текисда ва яхши ёпишиши керак. Ҳозирги вақтда турли қопламлар ишлатилади. 122- расмда энг кўп ишлатиладиган қопламлар кўрсатилган.



122- расм.

Қандай қопламдан фойдаланиш коррозиланувчи металл ёки металл буюмнинг қайси шароитда ишлашига боғлиқдир. Масалан, турар-жойларда ишлатиладиган ва зарб емайдиған, ишқаланмайдиған металл буюмлар лакланади ёки уларнинг юзасига химиявий усулда ишлов берилади: темир буюмлар тобланади, фосфатлантирилади, алюминий буюмлар эса оксидлантирилади.

Суюқлик ичида (сувда, туз, кислота ва асос эритмаларида) ишлашга мўлжалланган металл буюмлар металл ва металлмаслар билан қопланади. Сув ёки нам ҳавода ишлайдиган буюмлар рухланади, сульфат кислота ичида ишлайдиган буюмлар қўрғошин билан қопланади, идиш-товоқ, совун заводи асбоблари, умуман, органик моддалар эритмаси ва озиқ-овқат маҳсулотлари учун мўлжалланган буюмлар эса никелланади ва ҳоказо.

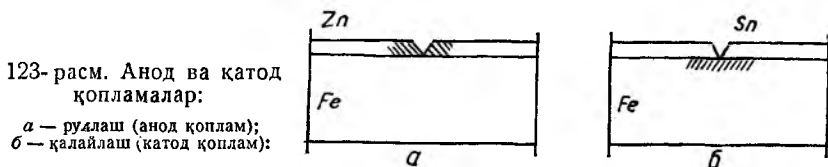
Агар буюмларни коррозиядан сақлаш билан бирга, уларни чиройли қилиш ҳам керак бўлса, бундай буюмлар никелланади, хромланади, кумушланади ва ҳоказо.

Агар буюмларни коррозиядан сақлаш билан бирга, уларни механик таъсирларга чидамли ҳам қилиш керак бўлса, бундай буюмлар юзаси хром билан қопланади.

Металл ёки металл буюмларни коррозияга бардош берадиган материаллар билан қоплаш усулларига тўхталиб ўтамиз.

Энг кўп тарқалган усул бир металлнинг юзасини бошқа металл билан қоплаш усулидир. Қора металллар (темир ва пўлат) рухланади, қалайланади, хромланади ва ҳоказо.

Бу қопламларнинг коррозиядан сақлаш характерига қараб, улар икки гурпуага: анод қоплам ва катод қоплам гурпуаларга бўлинади. Анод қопламда, маълум муҳитда, қопланаётган металл қопланувчи металлга қараганда манфийроқ электрод потенциалига эга бўлади, яъни кучланиш қаторида қопланувчи металлдан юқорида туради. Катод қопламда буларнинг акси бўлади. Темирни рух билан қоплаш анод қопламга, темирни қалай билан қоплаш катод қопламга киради.



Агар қоплам қопланувчи металлни ташқи муҳитдан тўла ажратиб турса, бу икки хил қоплам орасида принципиал фарқ қолмайди. Лекин қопламларнинг бир жойи емирилса ва қопланувчи металл ташқи муҳит билан тегишиб қолса, улар орасида фарқ ҳосил бўлади. Бу ҳолни рухлаш ва қалайлаш ми-солида тушунтирамиз (123- расм).

Анод қопламда (масалан, рухлашда) қопламнинг бир жойи кўчиб, темир нам ҳаво билан тегишиб қолган бўлсин. Бу вақтда худди шу жойда микрогальваник элемент ҳосил бўлади. Рух темирга қараганда электроманфийроқ бўлганлиги учун, рух анод қисми, темир эса катод қисми бўлиб қолади. Нагижда рух коррозилана бошлайди ва рухнинг ҳаммаси емирилиб бўлгунча темир коррозиланмайди. Демак, анод қопламда қоплам бузилса, қопламнинг ўзи коррозиланиб, қопланувчи металл коррозиланмайди.

Катод қопламда анод қопламидагининг акси бўлади. Масалан, темир қалай билан қопланганда қалай қаватининг бир жойи бузилса, қалай — темир қутбларидан иборат микроэлемент ҳосил бўлади. Бу вақтда қалай катод қисм, темир эса анод қисм бўлиб қолади. Натижада, қалай коррозиланмайди, темир эса емирила бошлайди. Шундай қилиб, катод қопламда қоплам бузилса, қопланган металл коррозилана бошлайди.

Сўнгги вақтларда кислотали муҳитда борадиган коррозияга қарши курашда *секинлатувчилар (ингибиторлар)* кенг қўламда ишлатила бошлади. Биз кислотали муҳитда борадиган коррозия ҳодисасига қисқача тўхталиб ўтамиз.

Металларнинг эришига баъзи моддалар ёки уларнинг аралашмаси катта таъсир этади. Бу моддалар *қўшимчалар* дейилади. Қўшимчалар икки хил бўлади: уларнинг бир хили эришни секинлатади, иккинчи хили эса эришни тезлатади. Биринчи хил моддалар *секинлатувчилар* (ёки *ингибиторлар*) иккинчи хил моддалар эса *тезлатувчилар* (ёки *стимуляторлар*) дейилади. Бу моддаларнинг таъсири электрод сифimini катталаштириш ёки кичиклаштиришдан иборатдир.

Кислота эритмасига 0,01—1 процентгача нитротолуол-сульфо кислота қўшилса пўлатнинг эриши 20 барабар чамаси тезлашади, шу миқдорда пикрин кислота, нитробензол қўшилса эриш тезлиги 5—10 марта ортади.

Ингибиторлар кўпинча, органик моддалар бўлади. Уларни химиявий таркиби жиҳатидан бир неча группага бўлиш мумкин. Масалан, таркибида азот бўлган бирикмалар — аминокислоталар, аминлар, амидлар, алколоидлар ва бошқалар; таркибида олтингугурт бўлган бирикмалар — сульфокислоталар, тиобирикмалар ва бошқалар, альдегид билан аминларнинг ўзаро ҳосил қилган бирикмалари ва ҳоказо. Энг кучли ингибиторлар буларнинг аралашмаларидир.

Ингибиторларни таъсир қилиш механизми жиҳатидан ҳам бир неча группага бўлиш мумкин. Уларнинг баъзилари металлнинг юзасига ўтириб, юпқа парда ҳосил қилади ва натижада, металлни коррозиядан сақлайди, баъзилари металлнинг ҳамма юзасига бир текис эмас, балки фақат катод ва анод қисмларигагина адсорбиланади; баъзилари эса эриётган металл иони таъсирида каогулланади ва ҳоказо.

Кўпинча, коррозияга қарши курашда, коррозиланувчи металлга турли моддалар қўшилади, яъни уларга химиявий ишлов берилади. Масалан, пўлатга хром ва никель қўшилса, пўлат зангламайдиган бўлади.

Қўшиладиган бу моддаларнинг таъсири ҳам турлича бўлади. Уларнинг баъзилари анод фазанинг термодинамик пухталигини оширади, баъзилари уларни пассивлайди, баъзилари катод қисмининг юзасини яхшилади, баъзилари эса коррозия маҳсулотини металл юзасига яхши ёпиштиради ва ҳоказо.

## ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАР КИНЕТИКАСИ

## 150- §. Формал кинетика

Химиявий реакциялар кинетикаси химиявий реакцияларнинг тезлиги ҳақидаги таълимотдир. Химиявий реакциялар тезлиги реакцияга киришувчи моддаларнинг табиатидан ташқари, уларнинг концентрациясига, реакция бораётган температурага, катализаторнинг иштирок этиш-этмаслигига ва бир қанча бошқа факторларга боғлиқдир. Реакциянинг тезлиги реакция бораётган ташқи шароитга қараб ҳам ҳар хил бўлиши мумкин.

Турли химиявий реакцияларнинг тезлиги турлича бўлади. Масалан, портлаш процесслари секунднинг ўн мингдан бир улушларида борса, баъзи реакциялар бир неча соатлар ва кунлар давом этади. Ер бағрида борадиган геохимиявий реакциялар эса узоқ йиллар ва асрлар давом этиши мумкин.

Химиявий реакцияларнинг кинетикаси муҳим илмий ва амалий аҳамиятга эга.

Саноатда бирор маҳсулот олиш учун ўтказиладиган реакциянинг қандай тезликда бориши катта иқтисодий аҳамиятга эга.

Керакли реакциянинг тезлигини ошириш ва ҳалал берадиган ёнаки реакцияларнинг тезликларини камайтириш саноатнинг ишлаб чиқариш унумини оширишга, хом ашёдан тўлароқ фойдаланишга, кам вақт ичида кўп маҳсулот ишлаб чиқаришга имкон беради. Шунинг учун реакцияларнинг қайси шароитда тез ёки секин боришини аниқлашнинг ва шунга қараб, уларнинг тезликларини ўзгартира билишнинг аҳамияти ғоят катта.

Илмий жиҳатдан олганда эса химиявий реакцияларнинг кинетикасини текшириш реакцияларнинг қандай йўллар билан боришини, яъни уларнинг механизмини ўрганишга ёрдам беради. Бу эса химиявий реакцияларнинг йўналишини ва уларнинг тезлигини бошқаришга имконият туғдиради.

Химиявий реакциялар тезлигини ўрганишга, асосан XIX асрнинг охирларидан бошлаб алоҳида аҳамият бериладиган бўлди. Дастлабки вақтларда асосий эътибор химиявий реакцияларни классификация қилишга ва уларнинг боришини ифодалайдиган тенгламаларни топишга қаратилган эди. Бу даврдаги текширишлар оддий реакциялар билан чегараланиб, реакцияни мураккаблаштирадиган факторлар ҳисобга олинмаган эди. Реакцияларни шу тариқа текшириш физик-химия тарихида формал кинетика номи билан юритилади. Формал кинетикани тараққий эттиришда Вант-Гофф, С. Аррениус, А. В. Раковский ва бошқаларнинг ишлари катта аҳамиятга эга бўлди.

XX аснинг бошларидан кинетикани ўрганишда асосий эътибор химиявий реакцияларнинг моҳиятини, механизмини ўрганишга қаратилди. Реакциялар кинетикасини мумкин қадар чуқур ва тўла ўрганишга киришилди.

Бу соҳани тараққий эттиришда Н. Н. Семенов, В. Н. Кондратьев, Н. А. Шилов, Гиншельвуд ва бошқа олимларнинг роли гоят каттадир.

### 151- §. Химиявий реакцияларнинг тезлиги

Химиявий кинетикани, ўзгармас температурада, реакция тезлиги билан реагентларнинг концентрацияси ўртасидаги боғланишни текширадиган бўлим *расмий* (формаль) *кинетика* дейилади. Реакциялар статик ва динамик шароитларда олиб борилиши мумкин. Статик шароитда реакция берк идишда, демак ўзгармас ҳажмда олиб борилади. Динамик усулда эса реагентлар реакция бораётган ҳажмдан (масалан, трубкадан) узлуқсиз юборилади.

Реакцияга киришувчи моддалар концентрациясининг вақт бирлиги ичида ўзгариши *реакциянинг тезлиги* деб аталади.

Реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияси вақт ўтиши билан камайиб боради. Бунинг натижасида реакциянинг тезлиги ҳам ҳар хил вақтда турлича бўлади.

Шунинг учун ҳақиқий тезлик реакцияга киришувчи моддалар концентрациясининг чексиз қисқа вақт ичида ўзгарган чексиз кичик миқдорига тенг бўлади:

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dc}{dt}$$

бу ерда  $v$  — реакциянинг ҳақиқий тезлиги;

$c$  — концентрация;

$t$  — вақт. Турли реакциялар тезлигини таққослаш мумкин бўлсин учун тезлик ҳажм бирлигида ҳисобланади. Лекин ҳажм ўзгармаганда (статик тажрибаларда (ҳажм)  $(V)$  ифодаси одатда тушириб қолдирилади.

Моддалар реакцияга эквивалент миқдорларда киришганликларидан, реакция тезлигини реакцияга киришувчи моддалардан ёки реакция натижасида ҳосил бўлаётган моддалардан бирортаси концентрациясининг вақтга қараб ўзгариши билан ифодалаш мумкин.

Одатда, қайси модданинг миқдорини ўлчаш (анализ қилиш) осон бўлса, реакциянинг тезлиги шу модда концентрациясининг ўзгариши билан ўлчанади.

Лекин реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрацияси вақт ўтиши билан камайиб боради, реакция натижасида ҳосил бўлаётган моддаларнинг концентрацияси эса, аксинча, кўпайиб боради. Реакция тезлиги ( $v$ ) иккала ҳолда ўлчанганда ҳам мусбат қийматли бўлиши учун, дастлабки моддалар концен-

трациясининг ўзгариши ўлчанганда  $\frac{dc}{dt}$  олдига манфий, реакция маҳсулотлари концентрациясининг ўзгариши ўлчанганда эса мусбат ишораси қўйилади. Шундай қилиб:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \quad (\text{XIII, 1})$$

бўлади.

Реакцияга киришувчи моддалар ўзаро таъсир этиши учун биринчи шарт шуки, уларнинг молекулалари (заррачалари) бир-бири билан тўқнашиши керак.

Аммо ҳақиқатда молекула ёки атомлар (умуман, заррачалар) бир-бири билан тўқнашмайди, балки маълум масофагача ўзаро яқинлашади. Бундай пайтда бир атомнинг электронлари бошқа бир атомнинг электр майдони таъсири доирасида бўлади (бундан кейин ишлатиладиган „тўқнашиш“ сўзидан ҳам ана шу маънони тушуниш керак). Шу вақтдагина электронларнинг бир моддадан иккинчи моддага ўтиши ёки қайта группаланиши ва натижада, янги моддалар ҳосил бўлиши мумкин. Лекин тўқнашишларнинг ҳаммаси ҳам химиявий реакцияларга олиб келавермайди. Бу ҳақда кейинги бобларда тўлароқ тўхталиб ўтамиз.

Вақт бирлиги ичида юз берадиган тўқнашишлар сони тўқнашувчи заррачаларнинг концентрациясига пропорционалдир. Бу хулоса массалар таъсири қонунида акс эттирилган. Шундай қилиб, массалар таъсири қонуни реакция тезлигига реакцияга киришувчи моддалар концентрацияси таъсирининг математик ифодасидир.



реакциянинг тезлиги массалар таъсири қонунига мувофиқ қуйидагича ёзилади:

$$v = k [A]^a \cdot [B]^b \quad (\text{XIII, 2})$$

бу ерда  $k$  — пропорционаллик коэффициенти бўлиб, *тезлик константаси* деб аталади. Баъзан бу ифода химиявий реакцияларнинг асосий постулати деб юритилади. Агар реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари бирга тенг бўлса:

$$v = k$$

бўлади. Демак, тезлик константаси ( $k$ ) реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари бирга тенг бўлгандаги реакция тезлигидир. Шунинг учун баъзан,  $k$  *солиштирма тезлик* деб ҳам аталади.

Турли реакцияларнинг тезлиги кузатилган тезлик ( $v$ ) нинг қиймати билан эмас, балки реакциянинг тезлик константаси ( $k$ ) нинг қиймати билан солиштирилади. Тезлик константасининг қиймати реакцияга киришувчи моддаларнинг табиатига,



температурага ва катализаторга боғлиқ бўлиб, реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациясига (ёки парциал босимига) боғлиқ бўлмайди.

## 152- §. Химиявий реакцияларнинг кинетика жиҳатидан классификацияси

Химиявий реакцияларни кинетика жиҳатидан бир қанча группаларга бўлиш мумкин. Бу ҳол маълум реакциялар орасида умумийлик борлигини кўрсатади. Бу умумийликнинг сабаби шуки, моддаларнинг реакцияга киришиш қобилиятлари орасида умумийлик бўлади.

Реакцияларни группаларга ажратиш натижасида реакцияга киришувчи моддаларнинг хоссаларидаги умумий қонуниятларни очишга муваффақ бўлинди.

Химиявий реакцияларнинг кинетика жиҳатидан классификациясини дастлаб Вант-Гофф таклиф қилди. Вант-Гофф классификациясида реакциянинг нормал боришига ҳалал берувчи ва уни мураккаблаштирувчи таъсирлар (реакция вақтида чиқадиган иссиқлик, автокатализ, идиш деворларининг таъсири ва бошқалар) ҳисобга олинмади.

Химиявий реакциялар икки хил аломатига кўра: *молекулярлигига* ва *тартибига* кўра классификацияланади.

Реакцияларнинг молекулярлиги бир вақтда тўқнашиб, химиявий реакцияга киришган молекулалар турининг сони билан белгиланади.

Реакциялар бу жиҳатдан бир молекуляр (мономолекуляр), икки молекуляр (бимолекуляр), уч молекуляр ва шу каби синфларга бўлинади. Лекин тажрибада уч молекулярдан юқори молекуляр реакциялар учрамайди. Учдан ортиқ молекуланинг бир вақтда тўқнашуви эҳтимолдан жуда узоқ. Уч молекуляр реакциялар ҳам жуда кам учрайди.

Одатда, кўпчилик реакциялар бимолекуляр бўлади. Кўпинча, реакция тенгламаси бу реакцияда бир қанча молекула иштирок этишини кўрсатади. Тенгламага қараганда реакция кўп молекуляр бўлиши керак эди, лекин ҳақиқатда кўп молекуляр бўлмайди. Тенгламада кўрсатилган молекулаларнинг ҳаммаси бир вақтда тўқнашиб реакцияга киришади деб бўлмайди. Реакция эса бирин-кетин ёки параллел борадиган бир қанча оддий реакцияларнинг мажмуидан иборат бўлади. Юзак қараганда, реакциянинг бундай мураккаб йўллар билан бориши уни суст боришга олиб келади деб ўйлаш мумкин, лекин, кўпинча, реакциянинг тезлиги бундай мураккаб йўллар билан борганда бирданига боргандагига қараганда ортиқ бўлади. Қуйида статик шароитда борадиган реакцияларнинг формал кинетикасини кўриб чиқамиз.

Мономолекуляр реакцияларга баъзи ажралиш реакциялари, молекулалар ичида атомларнинг қайта группа-

ланиши, изомерланиш реакциялари, радиоактив парчаланишлар мисол бўла олади. Масалан:



реакция мономолекуляр реакциядир.

(XIII, 2) тенгламага кўра, мономолекуляр реакцияларнинг тезлиги:

$$v = kc$$

бўлади, бу ерда  $c$  — реакцияга киришувчи модданинг концентрацияси (газлардаги реакцияларда концентрация ўрнига парциал босим олинади).

(XIII, 1) тенгламага мувофиқ:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (\text{XIII, 3})$$

бўлади. Мономолекуляр реакцияларда  $k$  нинг ўлчамлиги  $\frac{1}{\text{вақт}}$  билан, яъни  $t^{-1}$  билан ифодаланadi. Демак,  $k$  нинг сон қиймати вақтнинг қандай ўлчов бирлигида олинашига боғлиқдир.

$k$  ни топиш учун (XIII, 3) тенгламани интеграллаш керак:

$$-\frac{dc}{c} = k dt$$

ёки

$$-\frac{dc}{c} = k dt$$

$$-\ln c = kt + A$$

бу ерда  $A$  — интеграллаш константаси.  $t = 0$  бўлганда  $A = -\ln c_0$  бўлади. Бу ерда  $c_0$  — олинган модданинг дастлабки концентрацияси;  $c$  эса  $t$  вақтдаги концентрация.

$A$  нинг қийматини ўрнига қўйсак:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (\text{XIII, 4})$$

ёки

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (\text{XIII, 5})$$

келиб чиқади.

Реакцияга киришувчи моддаларнинг миқдорини уларнинг концентрацияси билан эмас, балки олинган моллари сони билан ифодалайлик. Реакциянинг бошланишида, яъни  $t = 0$  бўлганда,  $V$  ҳажмда  $a$  моль модда бор деб фараз қилайлик.  $t$  вақт ўтгандан сўнг  $x$  моль модда реакцияга киришган бўлсин.

Демак, модданинг  $t$  вақтдаги миқдори  $(a - x)$  моль га тенг ва:

$$c_0 = \frac{a}{V}; \quad c = \frac{a-x}{V}; \quad \frac{dc}{dt} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$$

бўлади. Бу ифодаларни (XIII, 3) тенгламага қўйсак:

$$\frac{dx}{dt} \approx k(a - x) \quad (\text{XIII, 6})$$

келиб чиқади. Бу тенгламага ҳажм ( $V$ ) кирган эмас, демак мономолекуляр реакцияларнинг тезлиги суюлтиришга боғлиқ бўлмайди. Бошқача қилиб айтганда, реакциядан сўнг олинган модданинг миқдори дастлабки модда ҳажмига боғлиқ эмас.

Амалий масалалар учун  $k$  нинг қиймати (XIII, 6) тенгламадан топиш анча қулай.

Бу тенгламани интегралласак, қуйидаги ифода ҳосил бўлади:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad (\text{XIII, 7})$$

ёки

$$x = a(1 - e^{-kt}) \quad (\text{XIII, 8})$$

Бимолекуляр реакцияларни схематик равишда қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Реакция учун  $A$  ва  $B$  моддалардан  $a$  ва  $b$  моль миқдорларда олинган деб фараз қилайлик. Агар моддаларнинг  $t$  вақт ичида реакцияга киришган миқдори  $x$  моль бўлса, бу пайтда реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияси:

$$\frac{(a - x)}{V} \quad \text{ва} \quad \frac{(b - x)}{V}$$

бўлади, бу ерда  $V$  — системанинг ҳажми.

Демак:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{k'}{V^2} (a - x)(b - x)$$

ёки

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{V} (a - x)(b - x)$$

$k = \frac{k_1}{V}$  деб олсак:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) \quad (\text{XIII, 9})$$

ҳосил бўлади.

Бимолекуляр (умуман, кўп молекуляр) реакциялар тезлигининг суюлтиришга боғлиқ эканлиги юқоридаги тенгламалардан кўриниб турибди.

Ҳажм ўзгармагандагина  $k$  ўзгармас бўлади, унинг қиймати (XIII, 9) тенгламадан топилади.

Агар  $A$  ва  $B$  моддалар эквивалент миқдорда олинган бўлса, (XIII, 9) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$$

Бу тенглама интегралланса:

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \quad (\text{XIII, 10})$$

ёки

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (\text{XIII, 11})$$

келиб чиқади.

Агар  $A$  ва  $B$  моддаларнинг дастлабки концентрациялари ҳар хил бўлса, (XIII, 9) тенглама интегралланганда қуйидаги тенглама чиқади:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{XIII, 12})$$

(XIII, 11) ва (XIII, 12) тенгламалардан  $k$  нинг ўлчамлигини аниқлаш мумкин:

$$|k| = |t^{-1} \cdot c^{-1}| \text{ ўз навбатида } c = \frac{m}{V}$$

ёки

$$|c| = |ML^{-3}|, \text{ демак, } |k| = |t^{-1} M^{-1} L^3|$$

Уч молекуляр реакцияларнинг тезлик константасини юқорида кўриб ўтилган усуллар билан топиш мумкин.

Агар реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари бир-бирига тенг бўлса, уч молекуляр реакцияларнинг тезлик константаси:

$$k = \frac{1}{2t} \left[ \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad (\text{XIII, 13})$$

### 153- §. Мураккаб реакциялар

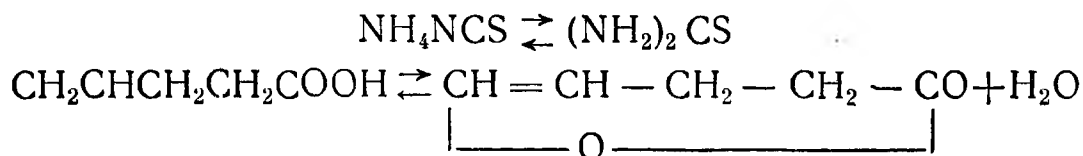
Юқорида кўриб ўтилган оддий реакциялар кам учрайди. Кўпинча бир вақтнинг ўзида бир неча хил оддий реакциялар ёнма-ён ёки кетма-кет боради. Бундай реакциялар *мураккаб реакциялар* деб аталади.

Мураккаб реакциялар кинетик таълимоти ёнма-ён ёки кетма-кет бораётган оддий реакциялар бир-бирига боғлиқ бўлмайди, ҳар қайси оддий реакция бир вақтнинг ўзида мустақил (яъни бир-бирига халал бермасдан) боради деган фаразга асосланган. Бу фаразга кўра, маълум системада бир вақтнинг ўзида бир неча реакция баравар борса, бу реакцияларнинг ҳар бири ҳам массалар таъсири қонунига бўйсунди. Системада концентрацияларнинг умумий ўзгариши айрим реакция-

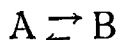
ларда содир бўлган концентрация ўзгаришлари йиғиндисига тенг бўлади. Мураккаб реакциялардаги оддий реакциялар ёнма-ён бораётган бўлса, бу мураккаб реакцияларнинг умумий тезлиги оддий реакциялар тезликларининг алгебраик йиғиндисига, агар кетма-кет бораётган бўлса, энг секин бораётган реакция тезлигига тенгдир.

Мураккаб реакцияларнинг баъзиларини кўриб чиқайлик.

Қайтар реакциялар. Мисол тариқасида чапдан ўнгга ҳам, ўнгдан чапга ҳам мономеруля равишда борадиган, яъни моно-мономеруля қайтар реакцияни текшириб кўрайлик. Қуйидаги реакциялар мономеруля қайтар реакциялардир:



Бу хил реакцияларни умумий тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бундай реакцияларнинг умумий тезлиги:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

бўлади,

бу ерда  $k_1$  — тўғри реакциянинг тезлик константаси;

$k_2$  — тесқари реакциянинг тезлик константаси.

Реакция учун дастлаб  $V$  ҳажмда  $A$  моддadan  $a$  моль ва  $B$  моддadan  $b$  моль олинган деб фараз қилайлик.  $t$  вақт ўтгандан кейин  $A$  модданинг  $x$  моли реакцияга киришсин. Бу вақтда  $A$  моддadan  $(a - x)$  моль қолади ва  $B$  модданинг миқдори  $(b + x)$  моль га тенг бўлади. Демак:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x)$$

ёки

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a - x) - k_2(b + x) = k_1a - k_1x - k_2b - k_2x = \\ &= k_1a - k_2b - (k_1 + k_2)x = \left[ \frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2} - x \right]. \end{aligned}$$

Агар

$$\frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2} = y \quad \text{ёки} \quad y = \frac{ka - b}{k + 1}; \quad k = \frac{k_1}{k_2}$$

деб қабул қилинса:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(y - x)$$

бўлади. Бу тенглама интегралланса:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{y}{y-x} \quad (\text{XIII, 14})$$

келиб чиқади.

Реакция мувозанат ҳолатига келганида:

$$k = \frac{k_2}{k_1} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} \quad (\text{XIII, 15})$$

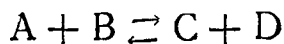
бўлади,

бу ерда  $k$  — мувозанат константаси;

$x_\infty$  — реакцияга киришаётган модданинг мувозанат ҳолатдаги миқдори;  $(a - x_\infty)$  ва  $(b + x_\infty)$  — моддаларнинг мувозанат вақтидаги концентрациялари.

(XIII, 14) ва (XIII, 15) тенгламалардан  $k_1$  ва  $k_2$  нинг қийматини топиш мумкин.

Бимолекуляр қайтар реакциялар. Бимолекуляр қайтар реакцияларга мураккаб эфирларнинг ишқорланиши, водород йодиднинг ажралиши мисол бўла олади. Бу хил реакцияларни умумий тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бундай реакцияларнинг тезлиги:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x)(d+x)$$

бўлади, бу ерда  $a, b, c, d$  — реакция учун олинган ва реакция натижасида ҳосил бўлган моддаларнинг бошланғич концентрациялари.

Моддалар дастлаб эквивалент ( $a=b$ ) миқдорларда олинган ва реакциянинг бошланишида реакция маҳсулоти бўлмаган, яъни  $c=d=0$  бўлган деб фараз қилайлик. Бу ҳол тажрибада кўпроқ учрайди. Бундай ҳолда юқоридаги тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_2x^2$$

Бу тенглама интегралланса\*:

$$k_1 - k_2 = \frac{1}{t(m_2 - m_1)} \cdot \ln \frac{m_1(m_2 - x)}{m_2(m_1 - x)} \quad (\text{XIII, 16})$$

\* Тенглама қуйидагича интегралланади:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1a^2 - 2k_1ax + k_1x^2 - k_2x^2 = (k_1 - k_2) \left[ x^2 - \frac{2k_1a}{k_1 - k_2} x + \frac{k_1a^2}{k_1 - k_2} \right] = \\ &= (k_1 - k_2) \left[ x^2 - \frac{2a}{1 - \frac{k_2}{k_1}} x + \frac{a^2}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \right] = (k_1 - k_2) \left[ x^2 - \frac{2ka}{1 - k} x + \frac{ka^2}{1 - k} \right] = \\ &= (k_1 - k_2)(m_1 - x)(m_2 - x). \end{aligned}$$

Мувозанат ҳолатда:

$$k = \frac{k_1}{k_2} = \left( \frac{x_\infty}{a - x_\infty} \right)^2 \quad (\text{XIII, 17})$$

бўлади. (XIII, 16) ва (XIII, 17) тенгламалардан  $k_1$  ва  $k_2$  ни топиш мумкин.

Масалан, этил эфиртнни сирка кислота билан эфирлаш натижасида  $k = \frac{k_1}{k_2} = 4$  эканлиги аниқланган. Реакцияга биноан:

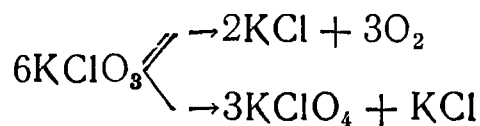
$$m_1 = 2; \quad m_2 = \frac{2}{3}; \quad m_2 - m_1 = -\frac{4}{3}$$

бундан:

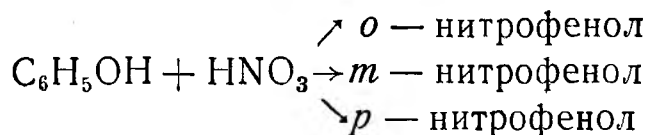
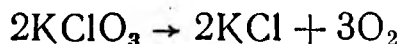
$$k_1 - k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{3}{4} \cdot \ln \frac{2-x}{2-3x} = 0,004$$

келиб чиқади.  $k = 4$  бўлгани учун  $k_1 = 0,0052$  ва  $k_2 = 0,0013$  бўлади. Демак, бир хил шароитда эфирланиш ишқорланишдан кўра тезроқ боради.

Параллел (ёнма-ён борадиган) реакциялар. Кўпинча, моддалар бир вақтнинг ўзида икки ва ундан ортиқ йўналишда реакцияга киришади. Қуйидаги реакциялар бунга мисол бўла олади:



ёки



Бу хил реакцияларни схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:



А модданинг дастлабки миқдори  $a$  моль бўлиб,  $t$  вақтда  $x_1$  моль В модда ва  $x_2$  моль С модда ҳосил бўлган бўлса, олинган модданинг  $x_1 + x_2 = x$  моли реакцияга киришган бўлади. Натижада  $t$  вақтда А моддадан  $(a - x)$  моль қолади.

Бу тенгламада

$$m_{1,2} = \frac{a(1 \pm \sqrt{k})}{1 - k}$$

Демак, *B* модданинг ҳосил бўлиш тезлиги қуйидагича:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x)$$

*C* модданинг ҳосил бўлиш тезлиги:

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x)$$

бўлади. *A* модданинг реакцияга киришиш тезлиги бу тезликларнинг йиғиндисига тенгдир:

$$\frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x)$$

ёки

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)$$

Бу тенглама интегралланса:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad (\text{XIII, 18})$$

келиб чиқади.

Бу тенгламани оддий мономолекуляр реакциянинг (XIII, 7) тенгламаси билан солиштирсак, улар орасидаги фарқ бу тенгламанинг чап томонида бир тезлик константаси ўрнида икки константа йиғиндиси туришидангина иборат эканини кўрамиз. Агар реакция натижасида бир моддадан параллел равишда уч хил модда ҳосил бўлса, бу реакция тенгламасининг чап томонида  $k_1 + k_2 + k_3$  туради.

Параллел бимолекуляр реакциялар тенгламасининг оддий бимолекуляр реакциялар тенгламасидан фарқи ҳам худди юқоридаги кабидир.

Ҳар қайси оддий реакциянинг тезлик константасини аниқлаш учун, реакция натижасида ҳосил бўлаётган моддалар концентрациясининг нисбатидан фойдаланамиз.

$k_1$  қиймати *B* модданинг,  $k_2$  қиймати эса *C* модданинг ҳосил бўлишини ифодалаганлигидан,  $t$  вақтда *B* ва *C* моддаларнинг миқдорини ўлчаб, қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1(a - x)}{k_2(a - x)} = \frac{k_1}{k_2} = D = \text{const} \quad (\text{XIII, 19})$$

Агар бир вақтда параллел равишда уч хил модда ҳосил бўлса

$$\frac{k_1}{k_2} = D_1; \quad \frac{k_2}{k_3} = D_2 \quad (\text{XIII, 20})$$

бўлади. (XIII, 18) ва (XIII, 19) тенгламалардан  $k_1$  ва  $k_2$  нинг қийматларини топиш мумкин.

Тажрибалар бу натижаларнинг тўғрилигини тасдиқлайди. Масалан,  $\text{HNO}_3$  фенол билан реакцияга киришиб, нитрофенолнинг учта изомерини ҳосил қилади. Бу реакция  $25^\circ\text{C}$  да олиб борилганда 38- жадвалдаги натижалар олинган.



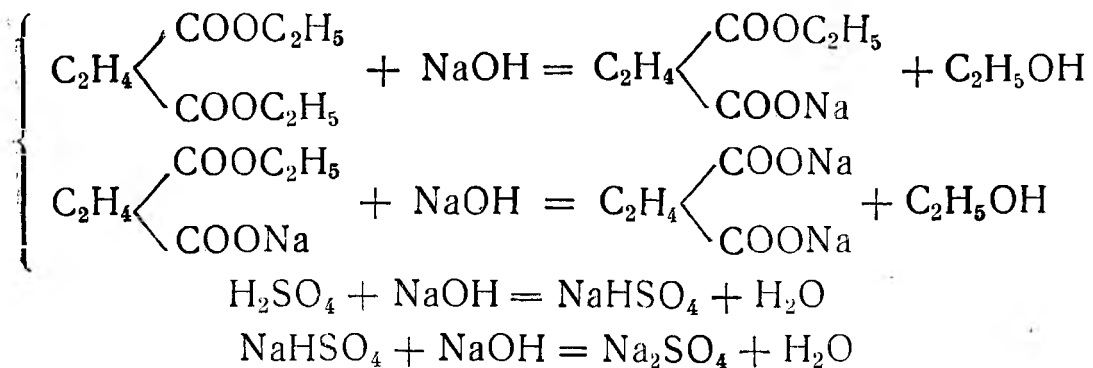
## Фенолнинг нитроланиши

Нитроланиш даражаси, % ҳисобида	Ҳосил бўлган моддалар, % ҳисобида		
	<i>o</i> -нитрофенол	<i>m</i> -нитрофенол	<i>p</i> -нитрофенол
95,7	59,2	3,3	37,5
82,6	59,2	3,3	37,5
55,0	59,2	3,3	37,5

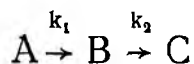
Жадвалдан кўринадики, параллел реакцияларда ҳосил бўладиган моддалар концентрациясининг нисбати доимо ўзгармас бўлади.

Консекутив (кетма-кет борадиган) реакциялар. Бундай реакциялардан орalik моддалар ҳосил бўлади. Шунинг учун бу реакциялар кетма-кет борадиган реакциялар деб аталади. Бу хил реакциялар жуда кўп учраганлигидан, улар алоҳида аҳамиятга эга.

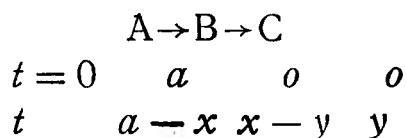
Қуйидаги реакциялар кетма-кет борадиган реакцияларга мисол бўла олади:



Энг оддий кетма-кет реакция моно-мономолекуляр реакциядир, реакцияни схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:



Дастлаб,  $A$  моддадан  $a$  моль олинган, реакция аралашмада эса  $B$  ва  $C$  моддалар бўлмаган деб фараз қилайлик.  $t$  вақт ичида  $x$  моль  $B$  модда ва  $y$  моль  $C$  модда ҳосил бўлса,  $y$  вақтда  $A$  моддадан  $(a - x)$  моль қолади, ҳосил бўлган  $x$  моль  $B$  моддадан  $(x - y)$  моль қолади, яъни



$A$  модданинг реакцияга киришиш, яъни  $B$  модданинг ҳосил бўлиш тезлиги:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)$$

$B$  модданинг реакцияга киришиш, яъни  $C$  модданинг ҳосил бўлиш тезлиги эса:

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x - y)$$

бўлади. Бу тенгламаларни интеграллаб,  $x$  ва  $y$  нинг қийматини топамиз:

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{XIII, 21})$$

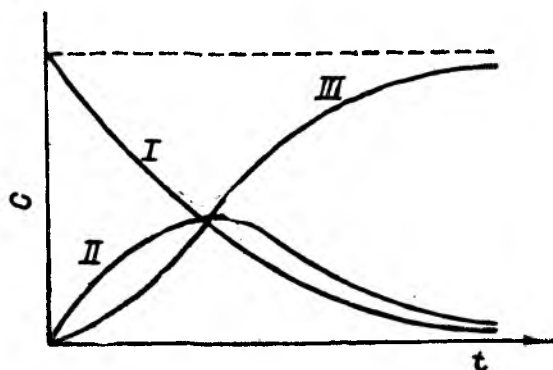
$$y = a \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right) \quad (\text{XIII, 22})$$

Демак,  $t$  вақтда  $B$  модданинг миқдори

$$x - y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (\text{XIII, 23})$$

бўлади. 124- расмда (XIII, 21), (XIII, 22) ва (XIII, 23) тенгламаларнинг графиги берилган.

Расмдаги  $I$  эгри чизиқ  $A$  модда концентрациясининг,  $II$  эгри чизиқ  $B$  модда концентрациясининг,  $III$  эгри чизиқ эса  $C$  модда концентрациясининг ўзгаришини кўрсатади. Расмдан кўришиб турибдики,  $B$  модданинг (оралик модданинг) концентрацияси олдин кўпайиб, сўнгра камаю бошлайди, яъни эгри чизиқ максимумдан ўтади.



124- расм. Моддалар концентрациясининг вақт ўтиши билан ўзгариши.

(XIII, 23) тенгламадан  $B$  модданинг максимум миқдори қайси вақтга тўғри келишини билиш мумкин. Бунинг учун (XIII, 23) тенгламани вақт бўйича дифференциаллаб, нолга тенглаштириш керак:

$$\frac{d(x - y)}{dt} = 0$$

Шундан сўнг қуйидаги ифода ҳосил бўлади:

$$t_m = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}$$

бу ерда  $t_m$  — оралиқ модданинг энг кўп (максимум) тўпланган вақти.

Агар  $\frac{k_1}{k_2} = r$  деб олинса,  $k_1 = k_2 r$  бўлади;  $k_1$  нинг бу қийматини юқоридаги тенгламага қўйсак:

$$t_m = \frac{\ln r}{k_2 (r - 1)}$$

келиб чиқади. Вақтнинг,  $k_1$  ва  $k_2$  нинг қиймати (XIII, 23) тенгламага қўйилса:

$$(x - y)_{\max} = \frac{ar}{1-r} \left( e^{-r \frac{\ln r}{r-1}} - e^{-r \frac{\ln r}{r-1}} \right)$$

бўлади. Демак, орalik В модданинг энг кўп тўпланган вақти тезлик константаларининг абсолют қийматларига эмас, балки уларнинг нисбатига боғлиқ.  $\frac{k_1}{k_2}$  қанчалик катта бўлса, II эгри чизиқнинг максимуми шунчалик юқори бўлади. Демак В модданинг йиғилиши ҳам шунчалик кўп бўлади.

Аксинча,  $\frac{k_1}{k_2}$  нисбат кичик бўлса, яъни В→С реакциянинг тезлиги А→В реакциянинг тезлигига қараганда жуда катта бўлса, В модда жуда кам йиғилади. Ҳатто уни реакция ара-лашмаси ичида бор-йўқлигини билиб ҳам бўлмайди.

Агар кетма-кет реакциялар моно-мономолекуляр бўлмасдан, бимолекуляр ёки ҳар хил молекуляр реакциялар ара-лашмасидан иборат, ёхуд қайтар бўлса, уларнинг тенгламаси анчагина мураккаблашади. Одатда, бу тенгламалар электрон ҳисоблаш машиналари (ЭВМ) ёрдамида текширилади.

#### 154- §. Оқимда (динамик шароитда) борадиган реакциялар кинетикаси

Ҳозир турли химиявий реакциялар саноатда деярли шу усул билан ўтказилади. Бу усулда газ ёки суюқлик оқими трубадан ўтказилади. Трубанинг ичи бўш ёки унга катализатор доначалари тўлдирилган бўлиши мумкин. Реакцияни бу усулда ўтказишда формал кинетик тенгламалар ўз кучини сақлаб қолади. Бунда фақат икки нарсани эътиборга олиш керак бўлади. Биринчидан химиявий реакция натижасида реакцияон ҳажм ўзгаради ва реагентларнинг реактор ичида қанча вақт турганлигини — контакт вақтни ҳисоблаш керак. Фараз қилайлик, реакторда температура ва босим ўзгармас бўлсин. Реакциядан олдин ва реакциядан кейин молекулалар сони ўзгармасдан қолсин, демак, реакцияон ҳажм ҳам ўзгармасин.

Реакцион аралашма бетараф газлар билан суюлтирилган бўлса ёки дастлабки олинган моддаларнинг камроқ қисми реакцияга киришаётган бўлса ҳам реакция вақтида ҳажм ўзгаришини эътиборга олмаслик мумкин. Бундай ҳолда ҳисоб бир оз соддалашади.

Кўпинча динамик тажрибаларда моддалар реактор ичидан газ-буғ ҳолида ўтказилади. Шунга кўра формал кинетик тенгламалардаги концентрация ифодаси ўрнига парциал босим қўйилади.

Динамик усулда олиб бориладиган реакцияларнинг формаль кинетик тенгламаси Г. М. Панченков томонидан берил-

ган. Биз бу тенгламанинг тайёр ҳолдаги кўринишини келтирамиз:

$$v = n_{0,i} \cdot \frac{dx}{dV}$$

ва жумладан қайтар бўлмаган реакциялар учун:

$$n_{0,i} \cdot \frac{dx}{dV} = kC_1^n C_2^m \dots$$

$dV$  — реакция бораётган реактор (катализатор) ҳажми,  
 $n_{0,i}$  — вақт бирлигида реакция зонанинг бошланғич чегарасидан ўтган,  $i$  — газнинг грамм молекуласи,  
 $x$  — реакция зонанинг бошланиш чегарасидан  $e$  узоқликда реакцияга киришган  $i$  — модда миқдори.

Юқоридаги тенглама мономолекуляр реакция учун ечилса, қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$k = n_{0,i} \cdot \frac{RT}{PV} \ln \frac{1}{1-x}$$

Демак, контакт вақт  $t = \frac{PV}{n_{0,i} \cdot RT}$ .

Кўпинча, тахминий, лекин содда ҳисобдан фойдаланилади. Контакт вақти — реагентларни катализатор юзаси билан қанча вақт тегишиб турганлиги реактордан ўтаётган газнинг тезлигига тескари пропорционал бўлиб, катализатор ҳажмига тўғри пропорционалдир. Газнинг ўтиш тезлиги  $v$ :

$$v = \frac{V_1}{V_2}$$

$V_1$  — вақт бирлиги ичида (одатда бир соатда) ўтган газнинг ҳажми (баъзан бу ҳажм нормал шароитда келтирилади),

$V_2$  — катализаторнинг ҳажми — тўғрироғи, катализаторлар ўртасидаги бўшлиқнинг ҳажми.

Контакт вақти  $\tau = \frac{t}{v}$  бўлиб,  $t$  — вақт.

## 155- §. Реакция тартиби

Реакция тартиби реакция тезлигининг қайси даражада концентрацияга боғлиқлигини кўрсатади. Масалан,  $V = kC_1^n C_2^m$  бўлса,  $n + m$  йиғинди реакциянинг тартибини билдиради. Реакциялар ноль, бир, икки, уч ва юқори тартибли бўлиши мумкин. Реакцияларнинг тартиби, ҳатто касрли ҳам бўла олади.

Бундан бир қанча вақт илгари реакциянинг тартиби билан молекулярлиги бир хил деб ўйлаган эдилар. Лекин уларнинг иккаласи икки хил тушунчадир. Мисол учун, мураккаб эфирнинг суюлтирилган эритмада гидролизланишини кўриб чиқайлик:



Суз кўп бўлганлигидан, реакция натижасида унинг концен-трацияси амалий жиҳатдан ўзгармай қолади. Шунинг учун реакциянинг тезлиги фақат эфирнинг концен-трациясига боғ-лиқ бўлади. Демак, бу реакция икки молекуляр бўлиб, би-ринчи тартибли реакциядир.

Реакциянинг тезлиги реакция давомида ўзгармаса, бундай реакция ноль тартибли бўлади.

Агар сувда кам эрийдиган эфир гидролизланса ва эфир-нинг миқдори ортиқча олинган бўлса, реакция вақтида сарф-ланаётган эфир ўрни эфир қатламидан узлуксиз тўлдирилиб туради ва реакция вақтида эфирнинг концен-трацияси ўзгар-майди. Шундай қилиб, реакциянинг тезлиги ҳам ўзгармас бў-лади. Демак, бу реакция ноль тартибли реакциядир.

Радиоактив моддаларнинг парчаланиши ҳам ноль тартибли реакциялардир.

Реакциянинг тартибини аниқлаш учун бир неча хил экс-периментал усуллар бор, булар: молекуляр тенгламаларга му-вофиқ келиш, Вант-Гофф, ярим ажралиш вақти ва изоля-циялаш усулларидир.

Молекуляр тенгламаларга мувофиқ келиш ёки тезлик константасининг ўзгармай қолиш усули. Бу усулда уч-тўрт марта такрорланган тажриба натижалари — вақт ( $t_1$ ) ва реакцияга киришган модданинг миқдори ( $x$ ) мономоле-куляр, бимолекуляр ва уч молекуляр реакцияларнинг тенгла-масига бирин-кетин қўйилиб, тезлик константаси ҳисоблаб чиқарилади. Қайси тенгламага қўйилганда  $k$  нинг қиймати бир хил қолса, реакция шу тартибда бўлади.

Одатда тажрибадан олинган натижалар олдин мономоле-куляр реакциянинг тенгламасига қўйилиб, ҳар қайси вақт учун  $k$  нинг қиймати ҳисоблаб чиқилади. Яхшиси, график усули-дан фойдаланиш керак. Бунинг учун ординаталар ўқига  $\lg \frac{a}{a-x}$  қиймати, абсциссалар ўқига эса вақт ( $t$ ) нинг қиймати қўйилади. Агар реакция биринчи тартибли бўлса, графикда тўғри чизиқ ҳосил бўлади. Бу чизиқнинг  $2,3 \lg a$  си  $k$  нинг қиймати бўлади.

Агар олинган натижалар мономолекуляр реакциянинг тенг-ламасини қаноатлантirmаса, у ҳолда бимолекуляр реакция-нинг тенгламасига қўйиб ҳисобланади. Лекин бунда ҳам гра-фикдан фойдаланиш қулайроқ. Бунинг учун ординаталар ўқига  $\frac{x}{a(a-x)}$  нинг қиймати, абсциссалар ўқига эса вақт ( $t$ ) нинг қиймати қўйилади. Бу ҳолда ҳам графикда тўғри чизиқ ҳосил бўлиши керак. Унинг ҳам  $\lg a$  си  $k$  га тенг бўлади.

Агар олинган натижалар бимолекуляр реакциянинг тенг-ламасини қаноатлантirmаса, у ҳолда, уч молекуляр реакция-нинг тенгламасига қўйилади.

Вант-Гофф усули. Бу усул билан реакция тартибини

аниқлаш учун реакция икки хил —  $C_1$  ва  $C_2$  бошланғич концентрацияларда олиб борилади. Реакция тезлиги концентрациянинг даражаси ( $n$ ) га пропорционал бўлганлигидан, бу икки тажрибада кузатилган тезлик қуйидагича бўлади:

$$-\frac{dC_1}{dt} = kC_1^n; \quad -\frac{dC_2}{dt} = kC_2^n$$

бу ерда  $n$  — реакциянинг тартиби.

Биринчи тенгламани иккинчи тенгламага бўлиб, логарифмланса

$$n = \frac{\lg \frac{dC_1}{dt_1} - \lg \frac{dC_2}{dt_2}}{\lg C_1 - \lg C_2} \quad (\text{XIII, 24})$$

келиб чиқади.

Ярим ажралиш вақти усули. Бошланғич модданинг ярмиси реакцияга киришган вақтни  $\tau$  билан белгилайлик.  $x$  нинг қиймати ( $\frac{a}{2}$ ) ни моно-, би- ва уч молекуляр реакцияларнинг тенгламаларига қўйсак, қуйидаги ифодалар келиб чиқади:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln 2 \text{ — мономолекуляр реакцияларда}$$

$$\tau = \frac{1}{k} \frac{1}{a} = \frac{1}{k} a^{-1} \text{ — бимолекуляр реакцияларда}$$

$$\tau = \frac{1}{k} \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{a^2} = \frac{3}{2k} a^{-2} \text{ — уч молекуляр реакцияларда.}$$

Бу тенгламалардан кўриниб турибдики,  $\tau$  билан бошланғич концентрация ( $a$ ) орасида маълум бир боғланиш бор. Бу боғланишни (дастлабки моддалар эквивалент миқдорда олинганда) умумий кўринишда қуйидагича ифода қилиш мумкин:

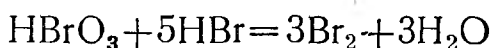
$$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k \cdot a^{n-1}} \quad (\text{XIII, 25})$$

бу ерда  $n$  — реакция тартиби.

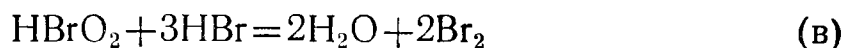
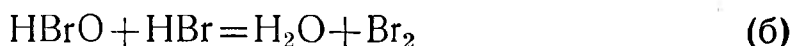
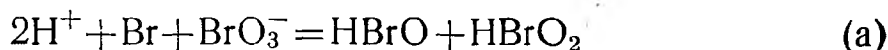
Бу усулда реакция тартиби аниқланганда бир неча бошланғич концентрация билан тажриба ўтказилади. Олинган натижалар юқорида келтирилган тенгламаларнинг қайси бирини қаноатлантирса, реакция шу тартибли бўлади. Бу усулда ҳам графикдан фойдаланиш осонроқ. Агар ординаталар ўқига  $\tau$  нинг қиймати, абсциссалар ўқига эса  $a$  нинг тегишли даражадаги қиймати қўйилса, тўғри чизиқ ҳосил бўлиши керак. Масалан, реакция биринчи тартибли бўлса, абсциссалар ўқига  $a$  нинг қийматлари қўйилганда абсциссалар ўқига параллел тўғри чизиқ ҳосил бўлиши, яъни ҳамма бошланғич концентрациялар учун бир хил қиймат чиқиши керак. Реакция иккинчи тартибли бўлса, абсциссалар ўқига  $a^{-1}$  нинг қиймати қўйилганда координаталар бошидан бошланган тўғри чизиқ ҳосил

бўлиши керак. Агар реакция учинчи тартибли бўлса, абсциссалар ўқига  $a^{-2}$  нинг қиймати қўйиб чиқилганда ана шундай тўғри чизиқ ҳосил бўлиши керак. Бу усул билан реакция тартибини аниқлаганда юқоридаги умумий тенгламадан фойдаланиш ҳам мумкин.

Реакция тартибини аниқлашнинг реакция механизмини билишга ёрдам қилишини кўриб чиқайлик. Буни қуйидаги мисоллар билан кўрсатиш мумкин:

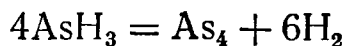


реакциянинг 4- тартибли эканлиги аниқланган. Шунга қараганда, реакция қуйидагича борса керак:



Реакциянинг (а) ва (б) босқичлари жуда тез бориб, реакциянинг бориши (в) босқич билан белгиланади.

Вант-Гофф қуйидаги:



реакцияни текшириб, унинг биринчи тартибли эканлигини кўрсатди. Демак, бу реакция бир неча босқичдан иборат бўлиб, реакциянинг тезлигини,  $\text{AsH}_3 \rightarrow \text{As} + 3\text{H}$  босқич белгилайди.

Изоляциялаш усули. А, В ва С моддалар бир-бири билан реакцияга киришаётган ва уларнинг миқдори  $n_1, n_2, n_3$  га тенг бўлсин. Бу вақтда реакциянинг тезлиги:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3}$$

бўлади. Агар тажриба ортиқча миқдордаги В ва С моддалар билан ўтказилса, уларнинг концентрациялари реакция натижасида кам ўзгариб, амалий жиҳатдан олганда ўзгармай қолади. Бундай вақтда реакциянинг тезлиги:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k'_1 C_1^{n'_1}$$

бўлади. Бу тенгламада

$$k'_1 = k_1 C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3}.$$

Иккинчи тажриба А ва С моддалардан ортиқча олиб, учинчи тажриба эса А ва В моддалардан ортиқча олиб ўтказилса, бу тажрибаларда реакция тезлиги:

$$-\frac{dC_2}{dt} = k'_2 \cdot C_2^{n'_2}; \quad -\frac{dC_3}{dt} = k'_3 \cdot C_3^{n'_3}$$

бўлади. Бу тенгламаларда

$$k'_2 = k_2 C_1^{n_1} C_3^{n_3} \quad \text{ва} \quad k'_3 = k_3 C_1^{n_1} C_2^{n_2}.$$

Бу усулда, реакцияга киришувчи ҳар қайси модлага нисбатан реакция тартиби ўлчанилиб, сўнгра уларнинг йиғиндисидан реакциянинг умумий тартиби олинади.

### 156- §. Реакция тезлигига температуранинг таъсири

Реакция бораётганда температура кўтарилган сари реакциянинг тезлиги орта боради ва температуранинг бу таъсири анчагина сезиларли бўлади. Кўпчилик реакцияларда унча юқори бўлмаган температурада температура  $10^{\circ}\text{C}$  кўтарилганда реакциянинг тезлиги 2—4 марта ортади (Вант-Гофф қоидаси).

Баъзан, температуранинг реакция тезлигига таъсири тезликнинг температура коэффициенти  $\left(\frac{k_t + 10}{k_t}\right)$  билан ўлчанади.

Температуранинг реакцияга таъсири миқдорий жиҳатдан Вант-Гофф — Аррениус тенгламаси билан ифодаланади.

Вант-Гоффнинг изохорик-изобарик тенгламасига кўра:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$$

бўлади: бу ерда  $K$  — мувозанат константаси;  $Q$  — иссиқлик эффекти;  $R$  — газларнинг универсал доимийси.  $K = \frac{k_1}{k_2}$  бўлганлигидан, иссиқлик эффекти ( $Q$ ) ни  $A_2 - A_1$  га тенг деб қабул қилсак, у ҳолда изохорик-изобарик тенгламани қуйидагича ёзишимиз мумкин:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{A_1}{RT^2} - \frac{A_2}{RT^2}$$

ёки  $B_1$  ва  $B_2$  аниқликда:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A_1}{RT^2} + B_1; \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{A_2}{RT^2} + B_2$$

умуман:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2} + B$$

Бу тенгламада  $B$  — ўзгармас катталиқ ёки температурага боғлиқ бўлмаган ихтиёрий функция.

Аррениус  $B = 0$  деб қабул қилиб, қуйидаги тенгламани чиқарди:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2}$$

Бу тенглама интегралланганда:

$$\ln k = H - \frac{A}{RT}$$



келиб чиқади; бунда  $H$  — интеграллаш константаси. Агар  $H = \ln z$  деб қабул қилинса, у ҳолда,

$$\ln k = \ln z - \frac{A}{RT} \quad (\text{XIII, 26})$$

ёки

$$k = ze^{-\frac{A}{RT}} \quad (\text{XIII, 27})$$

бўлади. Тезлик константасининг температурага қараб ўзгаришини миқдорий жиҳатдан ифодалайдиган бу тенглама *Аррениус — Вант-Гофф қонуни* деб аталади.

Агар бу тенглама икки температура учун ёзилса:

$$\ln k_1 = \ln z = \frac{A_1}{RT_1}$$

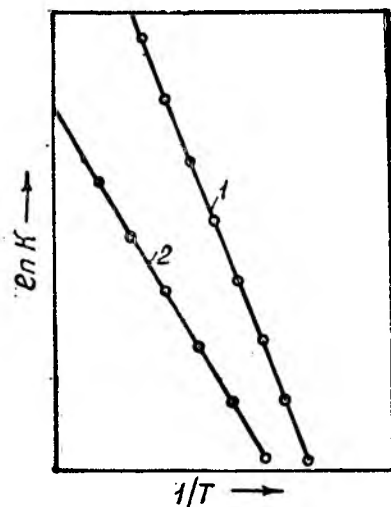
$$\ln k_2 = \ln z - \frac{A}{RT_2}$$

бўлади. Биринчи тенгламадан иккинчи тенглама айрилса:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = A \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

чиқади. Демак:

$$A = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (\text{XIII, 27a})$$



125-расм. Температуранинг тезлик константасига таъсири.

бўлади.

Абсциссалар ўқига  $\frac{1}{T}$  нинг қиймати, ординаталар ўқига эса  $\lg k$  нинг қиймати қўйилса, у ҳолда тўғри чизиқ ҳосил бўлади (125-расм). Бу чизиқнинг абсциссалар ўқи билан ҳосил қилган бурчагининг тангенси  $\frac{A}{R}$  га, ординаталар ўқидаги кесма эса  $\lg z$  га тенг бўлади.  $A$  ва  $z$  миқдорларнинг физикавий маъносини Аррениус очиб берган эди. Бу тўғрида кейинги параграфларда баён этилади.

### 157- §. Актив тўқнашишлар назарияси

Моддаларнинг реакцияга киришиши учун биринчи шарт, юқорида айтиб ўтилганидек, улар молекулаларининг (заррачаларининг) бир-бири билан тўқнашишидир. Вақт бирлигидаги тўқнашишлар сонини ҳисоблаб чиқиб, реакция тезлигини аниқлаш мумкин. Газ молекулаларининг ўзаро тўқнашувини ҳисоблаш осон бўлганлигидан, мисол тариқасида  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  реакцияни текшириб кўрайлик. Агар водород ва иод буғи-

нинг парциал босимлари йиғиндиси атмосфера босимига тенг бўлса, уларнинг молекулаларининг ўзаро тўқнашиш сони бир секундда ( $18^{\circ}\text{C}$  да)  $5 \cdot 10^9$  га ёки тахминан  $10^{10}$  га тенг бўлади. Демак, ҳар бир тўқнашиш натижасида химиявий реакция бўлганда эди, бу реакция жуда ҳам тез бориб, тахминан  $10^{-10}$  секундда тамом бўлар эди. Ваҳоланки, кузатилган тезлик бу тезликдан бир неча марта кам. Демак, юз берган тўқнашишларнинг ҳаммаси ҳам химиявий таъсирга олиб келавермас, балки жуда кам қисмигина химиявий реакцияга сабаб бўлар экан.

Аррениус „нормал молекулалар билан бир қаторда катта энергияга эга бўлган актив молекулалар ҳам бўлади ва шундай актив молекулалар тўқнашгандагина химиявий таъсир юз бериб, *химиявий реакция содир бўлади*“ деган эди. Актив молекулаларда нормал молекулалардагига қараганда ортиқча энергия бўлишининг сабаби шуки, уларда катта кинетик энергия ёки катта тебранма энергия, ёхуд юқори энергетик даражадаги электронлар бўлади. Нормал молекулаларнинг актив молекулаларга айланиш процесси *активланиш* деб аталади.

Химиявий реакцияларга олиб келган тўқнашишлар *эффектив тўқнашиш* дейилади. Тўқнашишларнинг химиявий реакцияларга олиб келиши учун бу тўқнашишлардан маълум минимум энергия ажралиб чиқиши керак. Бу минимум энергия *активланиш энергияси* дейилади. Демак, эффе́ктив тўқнашишлардагина активланиш энергияси ажралиб чиқади. Маълум минимум энергияси бўлган актив молекулалар тўқнашгандагина активланиш энергияси ажралиб чиқади, ва химиявий реакция юз беради. Активланиш энергияси ажралиб чиқиши учун тўқнашувчи молекулалар энг камида  $I$  энергияга (молекулаларнинг ўртача энергиясидан ортиқча энергияга) эга бўлиши керак, деб фараз қилайлик. Больцман қонунига мувофиқ, энергияси  $I$  энергиядан ортиқ бўлган молекулаларнинг сони

$$N_1 = N_0 e^{-I/RT}$$

бўлади, бу ерда  $N_0$  — молекулаларнинг умумий сони.

1 мл ҳажмда икки хил газ молекулаларининг сони  $n_1$  ва  $n_2$  бўлса, бир секундда бу молекулаларнинг ўзаро тўқнашишлари сони:

$$z = \text{const} \cdot n_1 \cdot n_2$$

бўлади.

Мисол тариқасида, икки газ молекулалари орасидаги реакцияни текшириб кўрайлик. Бу газларнинг молекулалари орасида 1 секунддаги умумий тўқнашишлар сони қуйидаги формуладан топилади:

$$z = n_1 n_2 (r_1 + r_2)^2 \sqrt{\frac{8\pi R T (M_1 + M_2)}{M_1 \cdot M_2}}$$

бу ерда  $n_1$  ва  $n_2$  — газларнинг 1 мл ҳажмдаги молекулалари сони;

$r_1$  ва  $r_2$  — уларнинг радиуслари;

$M_1, M_2$  — уларнинг молекуляр оғирликлари;

$T$  — абсолют температура.

Агар активланиш энергияси ажралиб чиқиши учун биринчи хил газнинг молекулалари энергияси энг камида  $I_1$ , иккинчи хил газнинг молекулалари энергияси эса  $I_2$  бўлиши керак бўлса, биринчи хил газнинг актив молекулалари сони  $n_1 e^{-I_1/RT}$  га, иккинчи хил газнинг актив молекулалари сони эса  $n_2 e^{-I_2/RT}$  га тенг бўлади. Демак, газлар молекулаларининг ўзаро эффектив тўқнашишлари сони:

$$z = \text{const} \cdot n_1 e_2^{-\frac{I_1}{RT}} \cdot n_2 \cdot e^{-\frac{I_2}{RT}} = \text{const} n_1 \cdot n_2 e^{-\frac{I_1 + I_2}{RT}}$$

бўлади. Агар  $I_1 + I_2 = E$  деб қабул қилинса, у ҳолда:

$$z = \text{const} \cdot n_1 n_2 e^{-E/RT}$$

бўлади. Бу ерда  $E$  — активланиш энергияси. Иккинчи томондан, эффектив тўқнашишлар сони ( $z$ ) реакциянинг кузатилган тезлигига тенг бўлади. Агар  $n_1 = n_2 = 1$  бўлса,  $z = k$  бўлади. Демак,

$$k = \text{const} \cdot e^{-E/RT} \quad (\text{XIII}, 28)$$

Бу тенгламани (XIII, 27) тенглама билан солиштирсак,  $A = E$  ва  $z = \text{const}$  эканлигини кўрамиз, бу ерда  $z$  — тўқнашишлар сони,  $A$  — активланиш энергияси.

$A$  ни аниқлашнинг юқорида баён этилган усули  $E$  ни аниқлаш усули ҳам бўлади. Одатда  $E = A$  деб олинса ҳам, ҳақиқатда  $A$  дан  $E$  озроқ фарқ қилади.

Агар молекулалар ҳаракат тезлигининг температурага боғлиқлиги ҳисобга олинса:

$$A = E + \frac{1}{2} RT$$

бўлади.  $\frac{1}{2} RT$  нинг қиймати  $E$  никига қараганда жуда кичиклигидан, биринчи тахминда уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади.

Иссиқлик эффекти моддаларнинг тузилишини характерлайдиган катталикларнинг биридир. Активланиш энергияси эса моддаларнинг реакцияга киришиш қобилиятини характерловчи энг аҳамиятли бир катталик. Активланиш энергияси билан иссиқлик эффекти орасидаги боғланишни билиш моддаларнинг тузилиши уларнинг реакцияга киришиш қобилиятига қандай таъсир кўрсатишини аниқлашга имкон беради.

Поляни ва Эвас экзотермик реакциялар учун қуйидаги тенгламани таклиф қилдилар:

$$E = A - aQ \quad (\text{XIII}, 29)$$

бу ерда  $E$  — активланиш энергияси;  $Q$  — иссиқлик эффекти,  $\alpha$  ва  $A$  — ҳар хил моддалар қаторлари учун ҳар хил сонлар. Лекин бу тенгламанинг қанчалик умумийлиги ҳали яхши текширилган эмас.

Икки газ молекулалари орасидаги умумий тўқнашишлар сони ( $z$ ) ни актив тўқнашишлар қиймати ( $e^{-\frac{E}{RT}}$ ) га кўпайтмаси 1 мл ҳажмда 1 секундда реакцияга киришган молекулалар сонига, яъни реакциянинг тезлик константасига тенг бўлади:

$$k = ze^{-\frac{E}{RT}}. \quad (\text{XIII}, 30)$$

Одатда бу экспоненциал ( $e^{E/RT}$ ) олдидаги кўпайтманинг қиймати мономолекуляр реакциялар учун  $10^{-3}$  сек $^{-1}$  (узилиши керак бўлган боғнинг частотаси), бимолекуляр реакциялар учун  $10^{-10}$  мл $^3$ ·моль $^{-1}$ ·сек $^{-1}$  ёки  $10^{14}$  мл $^3$ ·моль $^{-1}$ ·сек $^{-1}$  бўлади.

Бу тенглама турли реакциялар учун синаб кўрилганда, газлар орасидаги кўпчилик реакцияларнинг (ҳатто, эритмада бўладиган баъзи реакцияларнинг ҳам) бу қонунга яхши бўйсунуши, юқоридаги назария билан ҳисобланган тезликнинг тажрибада аниқланган тезликка тенг келиши аниқланган. Лекин шу билан бир қаторда, баъзи реакцияларнинг бу қонунга бўйсунмаганликлари ҳам аниқланган. Баъзи реакциялар учун назарий ҳисоблаб чиқарилган тезлик тажрибада топилган тезликка қараганда бир неча марта, ҳатто  $10^9$  марта фарқ қилиши маълум бўлган. Бу реакциялар учун (XIII, 27) тенгламани қуйидагича ёзиш қабул қилинган:

$$k = pze^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{XIII}, 31)$$

Агар  $k_0 = pz$  дейилса:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (\text{XIII}, 31a)$$

$k_0$  — экспоненциал олдидаги сон дейилади.

$p$  катталиқ *эҳтимоллик фактори* ёки *стерик (фаза) фактор* деб аталади. Углеводород радикалларининг водород атоми билан алмашилиш реакциясида стерик факторнинг  $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  бўлиши кўрсатилган. Одатда,  $p$  нинг қиймати бирдан кам бўлиб, кўпчилик алмашилиш реакциялари учун 0,1—1 орасида ўзгаради.

Стерик факторнинг физикавий маъноси ҳали ҳам аниқ эмас. Бунинг юқорида баён этилган факторлардан ташқари, химиявий реакцияларнинг тезлигига таъсир қилувчи бошқа ҳамма факторлар умумий таъсирини акс эттириши шубҳасиздир.

Бу факторлар ичида, тўқнашувчи молекулаларнинг тўқнашган вақтда бир-бирига нисбатан жойлашиши ва тўқнашган

ҳолда қанча вақт туриб қолиши алоҳида аҳамиятга эга бўлса керак деб фараз қилинади. Бу назарияга кўра, химиявий реакцияларнинг юз бериши учун, реакцияга киришувчи молекулалар тўқнашганда активланиш энергиясининг ажралишигина кифоя қилмайди. Химиявий реакция бўлиши учун активланиш энергияси ажралиб чиқиши билан бирга, молекулалар бир-бирига нисбатан маълум тартибда жойлашган бўлиши ҳам керак. Бу ҳолни мисолда кўриб чиқайлик.

$\text{nC}_4\text{H}_9\text{Cl}$  молекуласи  $A$  молекуласи билан реакцияга киришаётган бўлсин. Агар  $A$  молекула  $\text{nC}_4\text{H}_9\text{Cl}$  молекуласининг метил радикали томонига (чап томонга) келиб урилса, реакция бўлмайди, бундай тўқнашиш натижасида  $\text{Cl}$  нинг ўрнини  $A$  олмайди.  $\text{Cl}$  нинг ўрнини олиш учун,  $A$  молекула  $\text{nC}_4\text{H}_9\text{Cl}$  нинг  $\text{Cl}$  ли учи (ўнг томони) билан тўқнашиши керак.

Молекулаларнинг умумий қутблилиги ёки улардаги айрим боғларнинг қутблилиги (ёхуд электр зарядларининг мавжудлиги) молекулаларнинг ўрнашишига таъсир қилади. Масалан, қутбли молекулаларнинг бир хил қутбли учлари билан тўқнашуви амалий жиҳатдан олганда мумкин эмас. Аксинча, турли қутбли учлари билан учрашиш эҳтимоли кўп ва тўқнашган ҳолда узоқ вақт туриб қолиши мумкин. Бунинг натижасида молекулаларнинг қайта тузилиши ва янги моддаларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоли ортади.

Молекуладаги атомлар орасидаги боғларнинг узунлиги ҳам маълум аҳамиятга эга.

$\rho$  нинг қиймати бирга тенг, бирдан кам ва баъзан бирдан ортиқ бўлиши мумкин. Шунга кўра, реакциялар ҳам нормал, тез ва секин борадиган реакциялар деб юритилади.

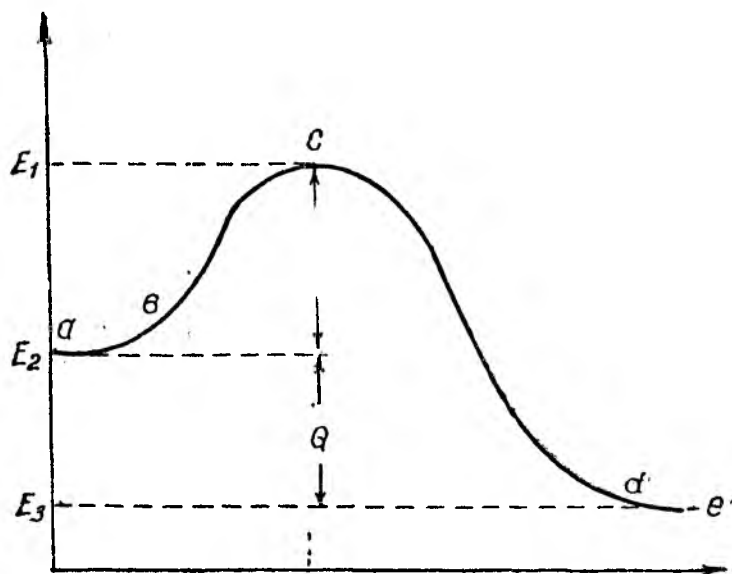
## 158- §. Энергия ғови

Юқорида  $Q = A_1 - A_2$  деб қабул қилинган эди. Демак,  $Q = E_1 - E_2$  ёки  $E_1 = Q + E_2$  бўлади. Бу тенгламадан кўринадик, қайтар реакцияларда тўғри ва тесқари реакциялар активланиш энергияларининг фарқи реакциянинг иссиқлик эффектига тенг. Масалан,  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  реакцияда тўғри реакциянинг активланиш энергияси 44000 ккал/моль, тесқари реакциянинг активланиш энергияси эса 40000 ккал/моль. Эксперимент йўли билан топилган иссиқлик эффектининг қиймати 3000—4000 ккал/моль атрофидадир. Бу муносабатлар 126-расмда график тарзда кўрсатилган. Ординаталар ўқига системанинг энергияси, абсциссалар ўқига эса реакциянинг ҳолати қўйилган.

Расмда  $E_2$  — системанинг реакциядан олдинги,  $E_3$  — системанинг реакциядан сўнгги энергия даражаси бўлсин. Агар реакция экзотермик бўлса, реакция маҳсулотининг умумий энергия запаси дастлаб олинган моддаларнинг умумий энергия запасидан кам бўлади ва система юқори энергия даражасидан паст энергия даражасига ( $E_2$  даражадан  $E_3$  даражага) ўтади.  $E_2$  ва  $E_3$

энергия даражаларининг фарқи эса иссиқлик эффекти  $Q$  га тенг.

$C$  нуқта тўқнашишлар вақтида химиявий реакция бўлиши учун молекулаларда мавжудлиги зарур бўлган минимум запас энергия даражасидир.  $C$  даража билан  $E_2$  даражанинг фарқи тўғри реакциянинг активланиш энергияси ( $E_2$ ),  $C$  билан  $E_3$  даражаларнинг фарқи эса тескари реакциянинг активланиш энергияси ( $E_1$ ) бўлади. Шундай қилиб, система реакциядан олдинги ҳолатдан реакциядан сўнгги ҳолатга келиши учун у активланиш энергиясига тенг энергия ғовини енгиши керак.



126- расм. Энергия ғови.

Энергия ғовидан фақат актив молекулаларгина оша олади.

Ҳар қандай химиявий реакцияларда атомлар ва атом группалари орасидаги эски боғлар узилиб, янги боғлар ҳосил бўлади. Масалан,  $H_2 + I_2 = 2HI$  реакцияда  $H-H$  ва  $I-I$  боғлари узилиб, уларнинг ўрнига  $H-I$  боғлари ҳосил бўлади.

$a$  нуқтада реакцияга киришувчи молекулалар бир-биридан узоқ туриб, ҳали реакцияга киришмаган бўлади. Лекин бу нуқтада молекулалар ортиқча энергияга эга ва бунинг натижасида метастабил ҳолатда, яъни термодинамик беқарор ҳолатда бўлади. Молекулаларнинг термодинамик беқарор, яъни метастабил ҳолатда туришда давом этиши активланиш энергиясининг мавжудлигидан келиб чиқади. Шу сабабли молекулаларнинг барқарор, яъни стабил ҳолатга ўтиши учун улар кинетик ғовни — активланиш энергиясини енгиши шарт. Кинетик ғов, яъни активланиш энергияси уларни беқарор ҳолатда узоқроқ ушлаб туриши мумкин.

$b$  нуқтасида молекулалар бир-бирига яқин келиб, реакция бошланган бўлади, яъни эски боғлар узила бошлайди. Эски боғларни узишга ва молекулалар ўзаро яқин келганда ҳосил бўладиган итариш кучини енгишга энергия сарф қилиш керак. Системанинг энергияси  $C$  нуқтага етган вақтда эски боғларнинг ҳаммаси узилиб, янги боғлар ҳосил бўла бошлайди. Бу

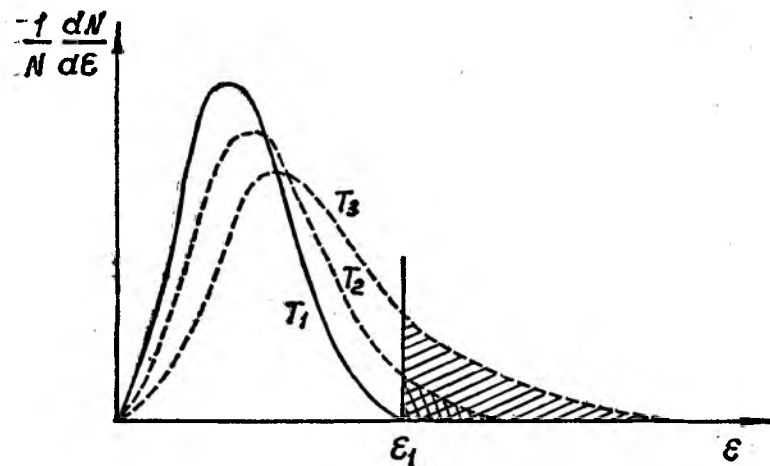
процесс  $d$  нуқтагача давом этади ва  $e$  нуқтага етганда тамом бўлади, яъни химиявий реакция охирига етади. Бу вақтда  $E_1 + Q = E_2$  энергия ажралиб чиқади. Демак, реакциянинг бориши учун сарф қилинган энергия, реакциядан сўнг ортиғи билан ажралиб чиқади. Натижада система беқарор ҳолатдан барқарор ҳолатга ўтади.

126- расмдан кўриниб турибдики, *активланиш энергияси* молекулаларни реакцияга кириши учун эга бўлиши керак бўлган энергиядан молекулаларнинг ўртача энергиясидан ортиқчасидир.

### 159- §. Активланиш механизми

Аррениус актив молекулаларни реакцияга киришаётган молекулаларнинг махсус бир таутомер формаси деб фараз қилган, лекин уларнинг табиатини ойдинлаштириб бермаган эди. Актив молекулаларнинг табиатини Д. В. Алексеев очиб берди. Бунда у Максвеллнинг молекулаларнинг тезлик жиҳатидан тақсимланиш қонунига асосланди.

Максвелл қонунига мувофиқ, ҳар онда газ молекулалари орасида энергияси ўрта миқдордан ортиқча молекулалар бўлади.



127- расм. Максвеллнинг тақсимланиш қонуни

127- расмда Максвелл қонуни график тарзда тасвирланган. Бу графикда абсциссалар ўқиға молекулаларнинг тезлиги, ординаталар ўқиға эса маълум тезликка эга бўлган молекулаларнинг сони (қисми) қўйилган. Тақсимланиш қонуни графикда уч хил температура, яъни  $T_3 > T_2 > T_1$  учун берилган. Актив молекулаларнинг тезлиги, яъни эффектив тўқнашиб, активланиш энергиясини ажратиб чиқариши мумкин бўлган молекулаларнинг  $\epsilon_1$  дан кам бўлмаслиги керак, деб фараз қилайлик. Демак,  $\epsilon_1$  нинг ўнг томони актив молекулаларнинг сонини кўрсатади. Графикдан кўриниб турибдики, температура кўтарилиши билан актив, яъни энергия ғовини енга оладиган молекулаларнинг сони ортади. Бу молекулалар реакцияга киришгани сари уларнинг сони камайиб, реакция тезлиги су-

сайиши керак эди, лекин, аксинча, уларнинг тўқнашишлари натижасида ажралиб чиққан иссиқлик нормал молекулаларни активлаштиради.

Молекуланинг химиявий реакцияга киришуви учун энергиянинг қайси тури ва қандай формада бўлиши керак, деган савол туғилади. Молекуланинг ичида активланиш энергиясининг маълум бир формаси йўқ.

Активланиш энергияси молекуланинг химиявий реакцияга киришуви учун тўқнашиш вақтида ўртача энергияга эга бўлган молекула энергиясидан ортиқча энергия миқдоридир. Актив молекулалардаги ортиқча энергия турли формада бўлиши, масалан: 1) тўғри ва айланма ҳаракатнинг юқори энергияли бўлиши, 2) молекулани ташкил қилган атом ва атом гуруҳлари тебранма ҳаракати энергиясининг юқори бўлиши; 3) электронларнинг юқори энергия даражасида бўлиши мумкин.

Ҳар хил реакциялар учун бу энергия формаларининг аҳамияти ҳар хил бўлади. Масалан, йод молекуласининг иссиқлик таъсирида атомларга ажралишида ( $I_2 \rightarrow I + I$ ) йод атомларининг тебранма ҳаракат энергияси алоҳида аҳамиятга эга.

Молекулаларнинг тўғри ва айланма ҳаракатларининг кинетик энергиясини температура таъсири остида ошириш мумкин. Электронларга нур юттириш ёки уларни юқори энергия даражасига кўтариш йўли билан шу электронлар ҳаракатини юқори энергияли қилиш мумкин. Атомларда валент боғлари узилган вақтда электронларнинг энергияси ортиши мумкин. Масалан, водород ва хлор молекулалари атомларга ажратилганда бу ҳол содир бўлади. Бундай активланиш атомлар идиш деворларига урилганда ҳам содир бўлади.

Баъзи авторларнинг фикрича, актив молекулаларнинг нормал молекулалардан фарқи уларнинг махсус квант ҳолатида бўлишидир.

Юқорида баён этилганлар реакцияни тезлатиш учун, асосан, қуйидаги тадбирларни кўриш кераклигини кўрсатади:

1) Актив молекулаларнинг сонини кўпайтириш (бунга асосан, реакциянинг температурасини ошириш, нур ва бошқа хил энергияни юттириш билан эришилади).

2) Энергия ҳовининг баландлигини, яъни активланиш энергиясини камайтириш (бунга катализатор ёрдами билан эришилади).

3) Реакциянинг активланиш энергиясини молекулалардан кўп энергия талаб қилмайдиган бир қанча майда активланиш энергияларига парчалаш (бунга ҳам катализатор ёрдами билан эришилади).

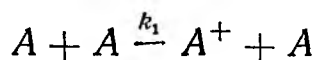
## 160- §. Мономолекуляр реакциялар

Тўқнашиш назариясида мономолекуляр реакциянинг активланиш сабабини тушунтириш муҳим аҳамиятга эга, чунки у мономолекуляр реакциянинг механизмини тушунишга ёрдам

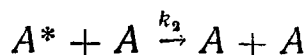


беради. Мономолекуляр реакциянинг тезлиги температуранинг ўзгариши билан ўзгаради ва бу ўзгариш Аррениус — Вант-Гофф қонунига бўйсунди. Иккинчи томондан, уларнинг активланиш энергияси бимолекуляр реакцияларнинг активланиш энергияси билан бир хил тартибдадир. Буларнинг ҳаммаси мономолекуляр реакциялар ҳам тўқнашиш натижасида содир бўлишини кўрсатади. Демак, реакция бўлиниши учун зарур тебранма энергияси бор молекулаларнинг бир-бирига тўқнашиш натижасида ҳосил бўлади, деб фараз қилишга тўғри келади. Лекин бундай вақтда реакциянинг тезлиги концентрациянинг иккинчи даражасига боғлиқ бўлиши керак, ваҳоланки, мономолекуляр реакциялар биринчи тартибли реакциялар бўлиб, реакциянинг тезлиги концентрациянинг биринчи даражасига боғлиқдир.

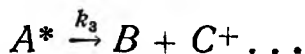
Бу зиддиятнинг сабаби қуйидагича: процесс уч босқичда боради. 1) Активланиш:



2) активланган молекуланинг бошқа молекулалар билан тўқнашиши натижасида дезактивланиши (активсизланиши)



3) актив молекуланинг ажралиб реакция маҳсулотларини ҳосил қилиши



стационар шароитда актив молекулаларнинг концентрацияси, турғун, унинг ҳосил бўлиш ва йўқолиш тезлиги эса тенг бўлади:

$$k_1 [A^2] = k_2 [A] [A^*] + k_3 [A^*]$$

Бу тенгламадан:

$$[A^*] = \frac{k_1 [A^2]}{k_2 [A] + k_3} \quad (\text{XII}, 32)$$

реакция тезлиги

$$-\frac{dA}{dt} = k_3 [A^*] = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \quad (\text{XIII}, 33)$$

Тўқнашиш натижасида ҳосил бўлган актив молекулалар ўша ондаёқ ажралмасдан, маълум вақт ўтгач ажралади, яъни актив молекулалар маълум вақт мавжуд бўла олади. Агар актив молекулаларнинг мавжуд бўлиш вақти бирин-кетин келадиган икки тўқнашиш орасидаги вақтдан кўп бўлса, улар ажралишга улгура олмасдан, иккинчи тўқнашишда активсизланади. Бу вақтда

$$k_2 [A] \gg k_3$$

ва

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] = k [A]$$

Актив молекулаларнинг сони концентрацияга пропорционал бўлади ва натижада реакция биринчи тартиб билан боради.

Агар, аксинча, актив молекулаларнинг мавжуд бўлиш вақти икки тўқнашиш орасидаги вақтдан кам бўлса, актив молекулаларнинг кўпчилиги иккинчи тўқнашишга етмай, активсизланишга улгура олмасдан ажралиб кетади. Бу ҳолда активланиш энг секин борувчи процесс бўлиб, реакциянинг умумий тезлиги ана шу процессга боғлиқ бўлади. Тезлик тўқнашишларнинг сонига тенг ва концентрациянинг квадратига пропорционал бўлади ва реакция иккинчи тартиб билан боради:

$$k_3 \gg k_2 [A]$$

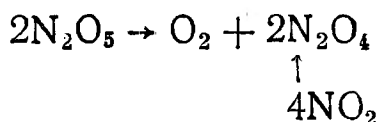
ва

$$\frac{dA}{dt} = k_1 [A]^2$$

Демак, активсизланиш ва ажралиш тезликларининг нисбатига қараб, мономолекуляр реакциялар биринчи, иккинчи ёки булар оралигидаги касрли тартиб билан бориши мумкин.

Реакциянинг тартиби концентрацияни ўзгартириш йўли билан ўзгартирилиши мумкин. Моддаларнинг концентрацияси ошган сари, актив молекулаларни активсизловчи тўқнашишлар сони ҳам ортиб боради. Натижада актив молекулаларнинг ажралиш эҳтимоллиги камайиб боради. Шунинг учун юқори концентрацияда мономолекуляр реакциялар биринчи тартибда боради. Концентрация камайган сари секин-аста иккинчи тартибга ўтади.

Ўтказилган тажрибалар юқоридаги мулоҳазаларнинг тўғрилигини исбот қилди. Масалан, азот (V)-оксиднинг ажралишини, яъни:



реакцияни кўпгина авторлар текширганлар. Бу реакциянинг 0,005 мм дан паст босимда иккинчи тартибли бўлиши тасдиқланган.

Реакцияни газлар аралашмасида олиб бориш ҳам реакциянинг тартибига таъсир қилади, чунки аралашган газларнинг молекулалари активсизланиш тўқнашишларида иштирок қилиб, реакциянинг иккинчи тартибга ўтишига йўл қўймайди.

Актив молекулаларнинг мавжуд бўлиш вақтига уларнинг эркинлик даражаси сони ва бу эркинлик даражаси сони бўйича умумий энергиянинг тақсимланиши ҳам таъсир қилади.

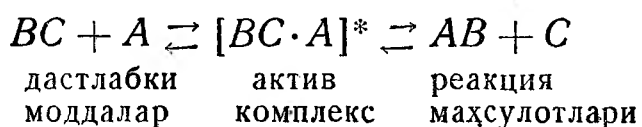
## 161- §. Ўтар ҳолат усули

Тўқнашиш усули химиявий кинетиканинг кўпгина масалаларини тушунишга ёрдам берди. Лекин, баъзан бу усулнинг берган натижалари тажрибада олинган натижаларга зид келди ва бу масалаларни етарли аниқликда тушунтира олмади. Масалан, тез ва секин борувчи реакцияларни тушунтиришда, яхши асосланмаган қўшимча назариялардан — стерик фактор, энергиянинг молекулаларнинг эркинлик даражалари бўйича тақсимланиш назарияларидан фойдаланилди.

Бундан ташқари, тўқнашиш усули тўқнашиш процессининг механизмини, яъни тўқнашиш вақтида қандай қилиб химиявий реакция содир бўлишини тушунтира олмади, химиявий ўзгаришларни ҳаддан ташқари соддалаштирди ва натижада, кўпгина хаголикларга йўл қўйди.

1953 йилда Эйринг ва у билан бир вақтда Поляни химиявий кинетика масалаларини ҳал қилиш учун янги усул таклиф этдилар. Бу усул *ўтар ҳолат ёки актив комплекс усули* деб аталади. Тўқнашиш ва ўтар ҳолат усуллари бир-бирига қарама-қарши қўйиш ярамайди. Бу усуллар бир ҳодисани назарий ҳал қилишга интилади ва бир-бирининг камчиликларини тўлдиради.

Ўтар ҳолат усулига мувофиқ, реакцияга киришувчи молекулалар олдин бир-бири билан бирлашиб, *актив комплекс* деб аталадиган оралик бирикма ҳосил қилади, сўнгра бу оралик бирикма-актив комплекс реакция маҳсулотларига ажралади. Агар  $BC$  ва  $A$  моддалар реакцияга киришиб,  $AB$  ва  $C$  моддалар ҳосил қилса, бу реакциянинг боришини қуйидагича ифодалаш мумкин\*



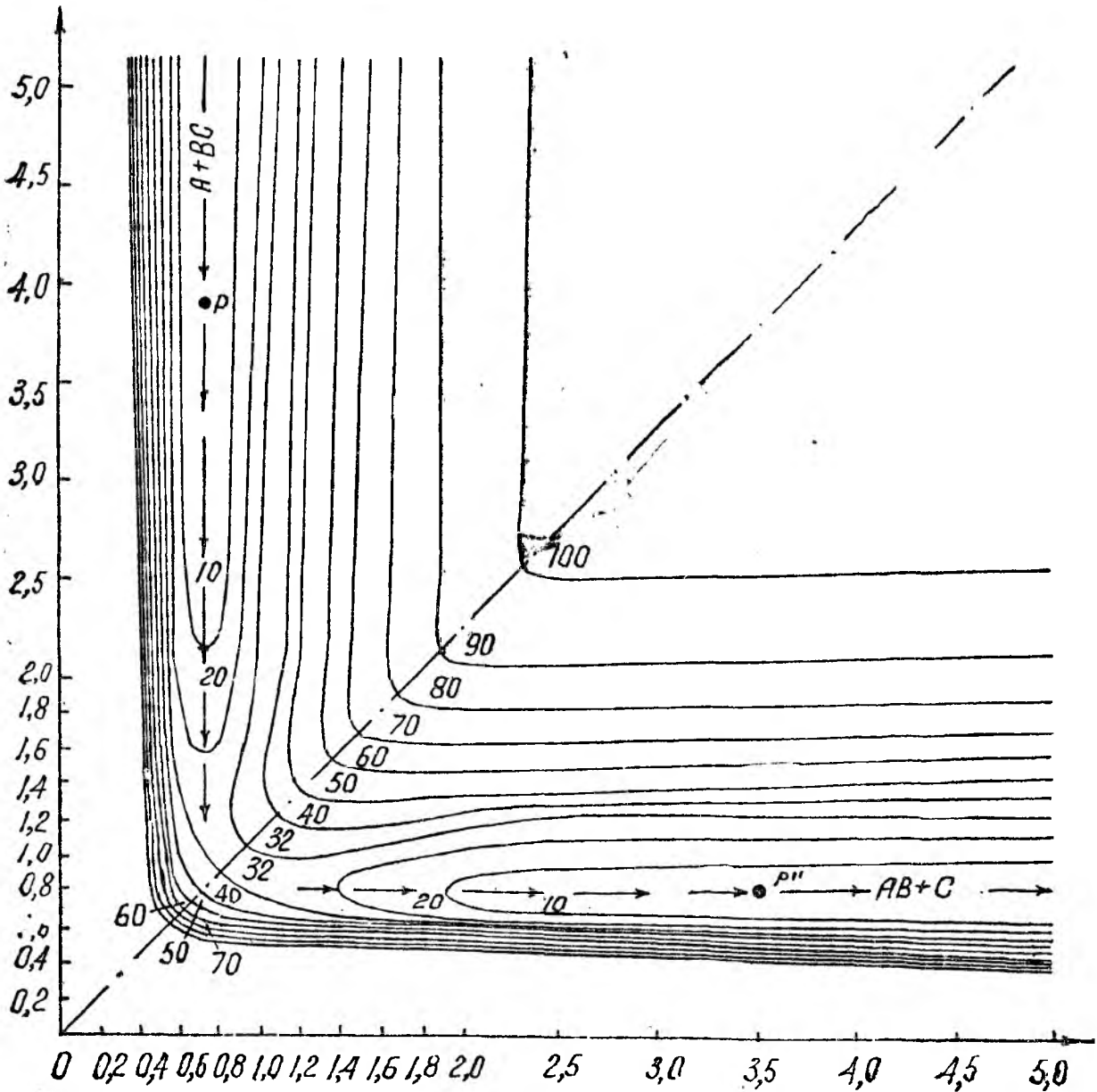
Реакция натижасида  $B - C$  боғи узилиб,  $A - B$  боғи ҳосил бўлади. Лекин бу процесс бирданига бормайди.  $BC$  молекула  $A$  атомга яқинлашган сари  $B$  ва  $C$  атомлар орасидаги оралик узайиб, яъни  $B - C$  боғи бўшашиб боради. Худди шу вақтнинг ўзида  $A$  ва  $B$  атомлар бир-бирига яқинлаша боради, яъни  $A - B$  боғи ҳосил бўла бошлайди. Маълум бир пайтда  $B$  атом бир вақтнинг ўзида ҳам  $BC$  ҳам  $AB$  молекулага қарашли бўлиб қолади, яъни  $A - B - C$  комплекси ҳосил бўлади.

Атомлар оралиги ўзгарган сари системанинг энергияси ҳам ўзгара боради. Бу процессни фазовий координаталар системасида кўрсатиш мумкин. Бунинг учун икки ўққа  $A - B$  ва  $B - C$  боғлари оралигининг ўзгаришини, бу ўқларга тик бўлган ўққа

\* Бундан буён актив комплексга хос миқдорлар (\*) белгиси билан кўрсатилган.

эса энергиянинг ўзгаришини қўйиш керак. Агар энергиянинг қиймати ўзгаришининг проекциясини  $A - B$  ва  $B - C$  боғлари оралигининг ўзгариши қўйилган ўқлар текислигига туширсак, 128- расмда кўрсатилган график ҳосил бўлади.

Расмдаги ўқлар реакциянинг йўналишини, рақамлар эса системанинг ҳар хил ҳолатдаги энергиясини кўрсатади. Бу



128- расм.  $H + H_2 = H_2 + H$  реакциянинг энергетик картаси.

графикни шундай тушунтириш мумкин: тоғли жойни кўз олдингизга келтиринг. Тоғ пастглашиб ва яна юқорилашиб борсин, яъни эгарга ўхшаш бўлсин. Тоғнинг икки томони чуқур сойлик бўлсин. Агар тоғ ошиб, тоғнинг бир томонидан иккинчи томонига ўтиш керак бўлса, албатта тоғнинг энг паст жойи — эгарнинг ўртаси босиб ўтилади. Тоғнинг энг паст жойи орқали ўтсак ҳам, ўтиш вақтида, барибир тоғнинг тепасида бўламиз. Системанинг реакциядан олдинги ҳолатидан сўнгги ҳолатига келиши ҳам худди тоғ ошиб ўтишга ўхшайди (тоғнинг

баландлиги системанинг энергиясига ўхшаса, тоғнинг икки томонидаги сой системанинг олдинги ва сўнгги ҳолатига ўхшайди). Система ҳам реакциядан олдинги ҳолатдан реакциядан кейинги ҳолатга ўтишда энергиянинг энг пастини (32 ккал ни) босиб ўтади. Демак, системанинг йўли  $P - P' - P''$  бўлади ( $P$  — системанинг реакциядан олдинги ҳолати;  $P''$  — системанинг реакциядан кейинги ҳолати).  $P - P' - P''$  йўлида энг юқори нуқта  $P'$  нуқтадир. Демак, система реакцияга киришганда унинг энергияси орта бориб, энг юқори қийматига етгандан сўнг яна камаю бошлайди. Система эришган энг юқори қийматли энергия активланиш энергиясидир.

Реакциянинг кузатилган тезлиги,  $P - P' - P''$  йўлидаги комплексларнинг концентрациясига ва уларнинг ҳаракат тезлигига пропорционалдир. Демак:

$$v = kC_1C_2 = lC^* \cdot v^- \quad (\text{XIII, 34})$$

бўлади, бу ерда  $C_1$  ва  $C_2$  — моддаларнинг олдинги концентрацияси;  $C^*$  — актив комплексларнинг бир чизиқ бўйича концентрацияси;  $v^-$  — актив комплексларнинг ўртача ҳаракат тезлиги;  $l$  — трансмиссион коэффициент — актив комплексларнинг реакция маҳсулотига айланган қисми. Актив комплекслар ўнг томонга ( $P''$  соҳасига) силжиб, реакция маҳсулоти ҳосил қилиши, уларнинг бир қисми яна  $P$  соҳасига силжиб, дастлабки моддаларга айланиши мумкин. (XIV, 34) тенгламадан қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$k = l \frac{C^*}{C_2C_2} \bar{v} = lK^* \cdot \bar{v} \quad (\text{XIII, 35})$$

бу ерда  $K^*$  — актив комплекс ҳосил бўлиш реакцияси  $BC + A \rightleftharpoons [BC \cdot A]^*$  нинг мувозанат константаси. Термодинамикадан ва газларнинг кинетик назариясидан фойдаланиб, (XIV, 35) тенгламадаги катталикларнинг қийматларини топсак, бу тенглама қуйидаги шаклга киради:

$$k = i \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta\Phi^*}{RT}}$$

$$\Delta\Phi^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

бўлганликдан:

$$k = l \frac{kT}{h} e^{\Delta S^* / R} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

Шундай қилиб, тезлик константасининг қиймати озод энергиянинг актив комплекс ҳосил бўлишидаги ўзгаришига боғлиқ. Агар икки реакцияда  $\Delta\Phi^*$  бир хил бўлса, бу реакцияларнинг тезлиги ҳам баравар бўлади.

$$\Delta\Phi^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

бўлгани учун

$$k = \nu \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (\text{XIII, 36})$$

Бу ўтар ҳолат назариясининг асосий тенгламасидир.

Вант-Гоффнинг изобара тенгламаси ўтар ҳолат тенгламасига мувофиқ активланиш энергияси  $R$  билан  $\Delta H^\ddagger$  қуйидагича боғланган:

$$E = \Delta H^\ddagger + RT \text{ ёки } \Delta H^\ddagger = E - RT$$

$\Delta n^\ddagger$  нинг бу қийматини (XIII 36) тенгламага қўйсақ:

$$k = \chi \nu \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{XIII, 37})$$

Юқорида берилган тенгламалардан қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$PZ = \chi \nu \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R}$$

Демак, стерик фактор актив комплекс ҳосил бўлиш реакциясида энтропиянинг ўзгаришига боғлиқ. Шунга кўра  $P$  — энтропик фактор дейилади. Тахминан  $\Delta S^\ddagger \sim \Delta S$  қабул қилиш мумкин,  $\Delta S$  реакция энтропиясининг ўзгариши. Шундай қилиб, ўтар ҳолат назарияси стерик факторнинг маъносини тушунтириб берди ва уни ҳисоблашга имкон берди. Оддий реакциялар учун бу хил ҳисоблашлар яхши натижа берди.

Иккинчи томондан, ўтар ҳолат усулининг тенгламаси химиявий реакцияларнинг тезлигини реакцияга киришувчи моддаларнинг тузилиши билан боғлайди. Агар актив комплекснинг тузилиши маълум бўлса, статистика усулида  $\Delta S^\ddagger$  ни ҳисоблаб топиш мумкин.

Ниҳоят,  $E$  спектр усулида ёки бошқа бир усулда ўлчанса, у ҳолда реакциянинг тезлигини назарий йўл билан ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Ўтар ҳолат усулининг бир қанча яхши томонлари бўлишига қарамасдан, баъзи камчиликлари ҳам бор. Масалан, энтропияни ва бошқа катталикларни ҳисоблаб чиқиш анча мураккаб. Бу усулда мураккаб реакцияларни текшириш жуда қийин ва аниқ миқдорий натижалар олиб бўлмайди. Бу усул воситаси билан фақат оддий реакциялар тезлигини ҳисоблаб чиқиш мумкин. Масалан,  $N_2O_5$  нинг ажралиш реакцияси тезлиги ҳисобланганда яхши натижалар олинган.

## 162- §. Занжир реакциялар

Оддий механизмлар билан борадиган бир, икки ва кўп молекуляр реакциялардан ташқари, занжир механизм билан борадиган мураккаб реакциялар ҳам бор. Бундай реакцияларнинг

мавжудлигини биринчи марта 1913 йилда Боденштейн нур таъсирида HCl нинг ҳосил бўлиш реакциясида кўрсатган эди. 1923 йилда Христиансен ва Крамерс занжир реакция ҳақидаги тасаввурни одатдаги оддий иссиқлик реакциялари ҳақидаги тасаввур билан алмаштиришга ҳаракат қилдилар.

Занжир реакция ҳақидаги тушунчаларни экспериментал жиҳатдан бойитишда ва унинг назариясини яратишда академик Н. Н. Семенов ва унинг илмий мактаби катта роль ўйнади. Занжир реакциялар ҳақидаги таълимотни тараққий эттиришда Геншильвуд ва унинг илмий мактабининг ҳам анчагина роли бор.

Текширишлар натижасида, занжир реакцияларнинг кенг тарқалганлиги аниқланди. Масалан, портлаш (оксидланиш — ёниш) процесслари, крекинг процесслари, полимерланиш реакциялари ва бир қанча бошқа процесслар занжир механизм билан боради.

Кўпинча, занжир реакцияларнинг бориши одатдаги молекуляр реакцияларнинг боришидан ташқи аломатлари билан фарқ қилади. Бу хил реакциялар қўшимча моддаларга жуда ҳам сезилувчандир. Масалан, водороднинг ва углерод (II)-оксиднинг оксидланиш реакциялари сув буғи йўқотилганда бормайди, агар озроқ сув буғи аралашса сув буғининг босими лоақал  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм Hg устунига тенг бўлса, реакция нормал тезлик билан боради.  $H_2 + Cl_2$  аралашмаси одатдаги температура ва қоронғиликда анчагина барқарор бўлиб, бу шароитда шу молекулалар орасида реакция бормайди. Агар аралашмага натрий буғининг асари киритилса, реакция бирданига бошланиб кетади. Занжир реакцияларнинг қўшимча моддаларга нисбатан бу қадар ўта сезгир бўлишининг сабаби катализдан деб тушунтириб бўлмайди.

Занжир реакцияларнинг бундан ташқари, ўзига хос бир қанча хусусияти ҳам бор: реакция тезлиги идиш диаметрига боғлиқ бўлади. Занжир реакциянинг тезлиги идиш диаметрининг камайиши билан камайиб боради. Реакция идиши шиша ва металл бўлаклари билан тўлдирилса, реакция тезлиги камаяди. Оксидланиш реакцияларида алангаланиш (портлаш) маълум босим чегарасида рўй беради. Занжир реакциялар, баъзан бирданига бошланмай, бир қадар вақт (инкубация вақти) ўтгач бошланади.

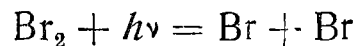
XIX асрнинг ўрталарида кўпгина тажрибаларда молекулаларнинг парчаланишидан ажралиб чиққан атомларнинг реакцияга шу молекулалардан кўра мойилроқ бўлиши аниқланган эди.

И. Н. Семеновнинг занжир реакциялар назариясига кўра занжир реакциянинг бошланиши учун актив марказлар ҳосил бўлиши керак. Бундай актив марказлар вазифасини валентлиги тўйинмаган атом ва радикаллар (атом группалари) бажаради. Реакция давомида стабил молекулалар билан бир қа-

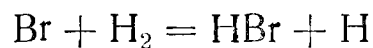
торда оралик моддалар сифатида беқарор радикаллар ҳам ҳосил бўлади.

В. Н. Кондратьев ўз шогирдлари билан бирликда, реакция зонасида ҳақиқатан ҳам атом ва кам вақт мавжуд бўладиган беқарор радикаллар борлигини бир қанча тажрибаларда исбот қилди ва уларнинг концентрациясини ўлчашга муваффақ бўлди. Шундай қилиб, Н. Н. Семенов назарияси тажрибада узил кесил тасдиқланди.

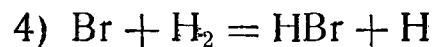
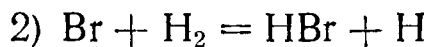
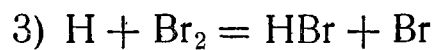
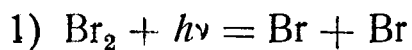
Занжир реакциялар назариясини тўла текширишдан олдин, занжир реакция механизми билан борадиган  $H_2 + Br_2 = 2HBr$  реакцияни кўриб чиқайлик. Бу реакцияда нур таъсирида энг олдин бром молекуласи диссоциланиб, бром атомини ҳосил қилади:



Водород бромга қараганда қийин диссоцилангани учун у диссоциланмайди. Бром атоми реакцияни бошлаб берувчи актив марказ бўлади ва у водород молекуласи билан реакцияга киришади:



Энди ҳосил бўлган водород атоми актив марказ бўлади ва у бром молекуласи билан реакцияга киришади. Реакция натижасида янги актив марказ — бром атоми ҳосил бўлади. Бу процесслар узлуксиз давом этади:



ва ҳоказо.

Шундай қилиб, нур таъсиридан дастлаб ҳосил бўлган бром атоми (актив марказ) бир қанча водород ва бром молекулаларининг реакцияга киришувига ва бир қанча  $HBr$  молекуласининг ҳосил бўлишига олиб келади.

Актив марказ ҳосил бўлгандан сўнгги реакциялар (2, 3, 4) занжир реакция бўғимлари деб аталади ва одатда, жуда кам активланиш энергияси билан боради.

Бўғимларнинг сони, яъни энг аввал ҳосил бўлган бир актив марказ вужулга келтирган элементар реакцияларнинг сони *занжирнинг узунлиги* деб аталади. Юқоридаги мисолда занжирнинг узунлиги 3 га тенг. Занжирнинг узунлиги бир неча ўн мингга етиши мумкин.

### 163- §. Занжир реакциялар назарияси

Н. Н. Семеновнинг занжир реакциялар назарияси асосан қуйидагилардан иборатдир.

1. Занжир реакция содир бўлиши учун биринчи шарт актив марказлар вужудга келишидир. Актив марказлар ҳосил



бўлиш реакцияси *занжирнинг вужудга келиши ёки занжирнинг вужудга келиш реакцияси* дейилади. Баъзан бу реакция *занжирнинг бошланиши* деб ҳам аталади. Юқоридаги мисолда  $\text{Br}_2 + h\nu = \text{Br} + \text{Br}$  реакция занжирнинг бошланишидир. Бу реакцияларнинг тезлиги жуда кичик, кинетикаси ўлчаниши мумкин бўлган реакцияларнинг тезлигидан анчагина кичик бўлади.

2. Занжирлар моддий табиатга эга — занжир реакциялар атом ва радикаллар орқали давом этади.

3. Актив марказлар — атом ва радикаллар уч хил реакцияга: а) занжирнинг узилиш реакциясига, б) занжирнинг давом этиш реакциясига, в) занжирнинг тармоқланиш реакциясига киришуви мумкин.

а) Занжирнинг узилиш реакцияси. Реакция натижасида актив марказлар йўқолиши, улар барқарор молекулаларга айланиши мумкин. Масалан,  $\text{H}_2 + \text{Br}_2$  реакцияда  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ ;  $\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$ ;  $\text{H} + \text{Br} \rightarrow \text{HBr}$  реакциялар занжирнинг узилиш реакцияларидир.

б) Занжирнинг давом этиш реакцияси. Бу реакция вақтида системада актив марказларнинг сони ўзгармай қолади. Масалан,  $\text{Br}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HBr}$  реакцияда занжирнинг ҳар қайси бўғимида ҳар бир йўқолган актив марказ ўрнига янги битта актив марказ ҳосил бўлган эди ( $\text{Br}$  нинг ўрнига  $\text{H}$  ва, аксинча).

в) Занжирнинг тармоқланиш реакцияси. Бу реакция натижасида системада реакция борган сари актив марказларнинг сони кўпаяди. Занжир бўғимларида ҳар қайси йўқолган марказнинг ўрнига бирдан кўп янги актив марказлар ҳосил бўлади. Масалан,  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  реакцияда қуйидаги реакциялар боради:



## 164- §. Тармоқланмаган занжир реакциялар

Радикаллар занжирни давом эттириш реакцияларига киришганда, занжир реакциянинг ҳар бир бўғимида йўқолган ҳар қайси актив марказ ўрнига бошқа битта янги актив марказ ҳосил бўлиши билан борадиган занжир реакциялар *тармоқланмаган занжир реакциялар* дейилади.

Энг олдин ҳосил бўлган актив марказ бирор реакцияга киришади: ё занжирни давом эттиради, ёки занжирни узади. Агар актив марказнинг реакцияга киришиб, ўз ўрнига бошқа бир янги актив марказ ҳосил қилиш, яъни занжирни давом эттириш эҳтимолини  $\alpha$  билан, занжирнинг бирор бўғимда узилишини  $\beta$  билан белгиласак,  $\alpha + \beta = 1$ , занжирнинг узунлиги (бўғимларнинг сони)  $\nu$  эса:

$$v = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{1 - \alpha}$$

бўлади.  $v$  — реакция тезлиги,  $n$  — актив марказларнинг концентрацияси.  $\Delta\tau$  — актив марказнинг реакцияга киришиши учун кетадиган вақт бўлса:

$$v = \frac{n}{\Delta\tau}$$

бўлади. Агар  $n_0$  — бир секундда ҳосил бўладиган занжирларнинг сони бўлса:

$$v = \frac{v}{n_0} \text{ ёки } v = n_0 v$$

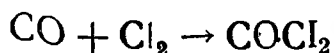
бўлади. Бир қанча математик ҳисоблашдан сўнг:

$$v = \frac{n_0}{\beta} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (\text{XIII, 38})$$

келиб чиқади.

Агар занжир реакция  $t = 0$  вақтда бошланган бўлса, унинг тезлиги бир ондаёқ ўзгармас тезлик  $v = n_0 v$  га эришмайди, балки озроқ вақт ўтади, чунки занжирнинг ўсиши учун, маълум вақт керак бўлади. Агар  $\Delta\tau$  икки бўғим орасидаги вақт бўлса, ўртача узунликдаги занжирнинг тезлиги фақат  $\tau = v\Delta\tau$  вақт ўтиши билангина ўзининг ўзгармас қийматига эришади.

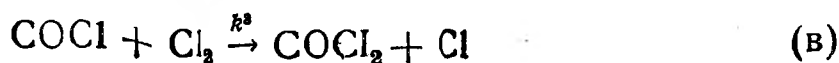
Занжир реакциялар тезлиги юқорида молекуляр реакцияларда баён этилган формал кинетик тенгламаларга бўйсунди. Мисол тариқасида фосген ҳосил бўлиш реакциясини кўриб чиқайлик:



Тажрибада бу реакция тезлиги қуйидаги тенглама билан бо-риши аниқланган:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Буни реакцияни қуйидаги босқичларда боради деб фараз қилиб тушунтириш мумкин:



ва ҳоказо.

Занжирнинг узилиши қуйидаги реакциялар натижасида со-  
дир бўлиши мумкин:



„в“ реакцияга мувофиқ реакция тезлиги:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_3 [\text{CoC}'\text{l}] [\text{Cl}_2] \dots \quad (\text{п})$$

иккинчи томондан:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Cl}]}{dt} = & k_1 [\text{Cl}_2] [\text{M}] + k_3 [\text{CoC}'\text{l}] [\text{Cl}_2] + k_4 [\text{CoC}'\text{l}] - \\ & - k_2 [\text{Cl}] [\text{CO}] - k_5 [\text{Cl}_2] [\text{M}] \dots \end{aligned} \quad (\text{з})$$

$$\frac{d[\text{CoC}'\text{l}]}{dt} = k_2 [\text{Cl}] [\text{CO}] - k_3 [\text{CoC}'\text{l}] [\text{Cl}_2] - k_4 [\text{CoC}'\text{l}] \quad (\text{е})$$

Реакция бошлангандан бир оз вақт ўтгач процесс стационар ҳолатга келади ва Боденштейн принципига мувофиқ:

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\text{CoC}'\text{l}]}{dt} = 0$$

„з“ ва „е“ тенгламалар қўшилса:

$$k_1 [\text{Cl}_2] [\text{M}] = k_5 [\text{Cl}]^2 [\text{M}]$$

бундан

$$[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Cl}_2]}$$

ва „е“ тенгламадан:

$$[\text{CoC}'\text{l}] = \frac{k_2 [\text{Cl}] [\text{CO}]}{k_3 [\text{Cl}_2] + k_4}$$

бу тенгламага  $[\text{Cl}]$  қиймати қўйилса:

$$[\text{CoC}'\text{l}] = \frac{k_2 [\text{Co}] \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Cl}_2]}}{k_3 [\text{Cl}_2] + k_4}$$

( $\text{CoC}'\text{l}$ ) бу қиймати „п“ тенгламага қўйилса:

$$\frac{d[\text{CoCl}_2]}{dt} = \frac{k_2 k_3 [\text{Co}] \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Cl}_2]^3}}{k_3 [\text{Cl}_2] + k_4}$$

Юқорида тажрибада олинган тенглама (боғланиш) олинади.

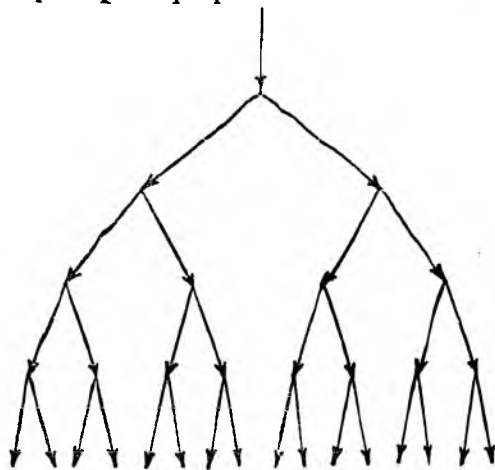
## 165- §. Тармоқланган занжир реакциялар

Актив марказлар тармоқланиш реакциясига киришганда вақт ўтиши билан уларнинг сони кўпая боради. Агар ҳар бир актив марказ ҳар қайси бўғимда иккита актив марказ ҳосил қилса,

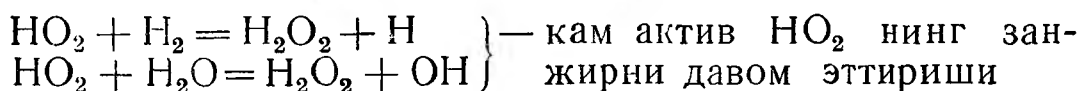
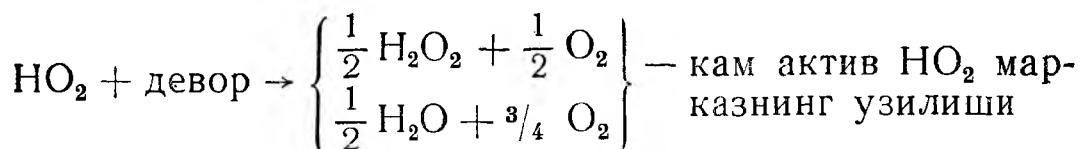
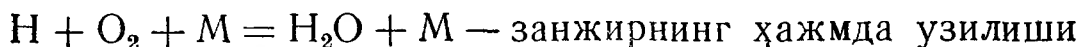
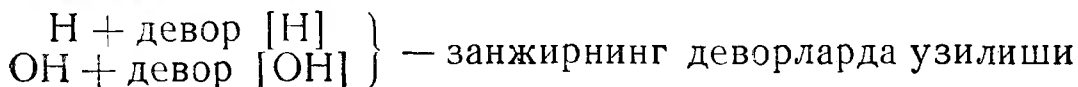
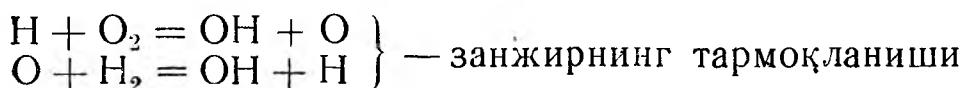
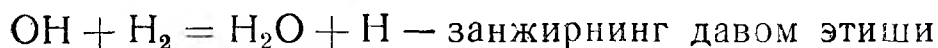
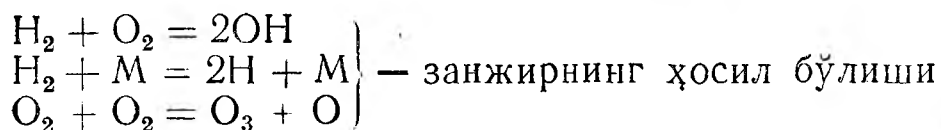
занжирнинг ўсиши билан актив марказларнинг тобора кўпайишини график равишда қуйидагича кўрсатиш мумкин (129-рasm).

Тармоқланган занжир реакцияларни биринчи марта 1926 йилда Н. Н. Семенов ва унинг шогирдлари фосфорнинг оксидланиш реакцияси тажрибасида текширган эдилар. Бу хил занжир реакцияларнинг назариясини, асосан, Н. Н. Семенов ва унинг шогирдлари яратдилар.

Кўпгина оксидланиш (ёниш, портлаш) реакциялари шу механизм билан боради. Водороднинг ёниши, яъни унинг оксидланиши бунга яққол мисол бўла олади. Бу реакциянинг бориши қуйидаги механизмдан иборат эканлиги аниқланган:



129-рasm.



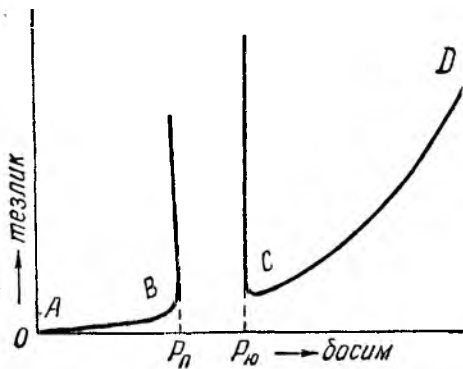
Келтирилган бу механизм шу реакция экспериментал текширилганда кузатилган ҳодисаларни тушунтириб берди. Бу кузатишлар ичида, алангаланишнинг пастки ва юқориги чегараси катта роль ўйнади.

Алангаланишнинг пастки ва юқориги чегараси шундан иборатки, уларга тўғри келган босимдан паст ёки юқорида реакция секин боради, бу босимлар оралигида эса реакция шиддатли бориб, алангаланиш, ҳатто, портлаш ҳодисалари юз беради. Масалан, расмда кўрсатилганидек, босим  $P_n$  орасида бўлгунча реакция секин боради ( $AB$  эгри чизиғи). Босимнинг қиймати  $P_n$  га етганда реакция жуда тез бориб алангаланиш

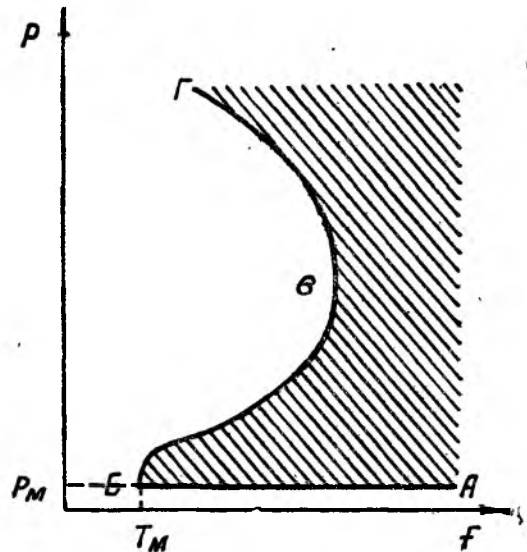
юз беради. Босим  $P_{ю}$  дан юқори бўлганда реакция секин боради, босим  $P_{ю}$  га тушганда эса реакция шиддатли бориб алангаланиш ҳодисаси рўй беради. Демак, босим  $P_n - P_{ю}$  ораларида бўлганда алангаланиш — портлаш рўй беради. Шундай қилиб  $P_n$  алангаланишнинг пастки чегараси,  $P_{ю}$  алангаланишнинг юқориги чегарасидир.

131- расмда  $H_2 + O_2$  реакция турли температура ва босимда олиб борилганда кузатилган ҳодисалар акс эттирилган.

Бу расмда  $ABVG$  эгри чизиги алангаланиш чегарасининг температура билан ўзгаришини кўрсатади. Маълум



130- расм. Алангаланиш чегараси.



131- расм.

температурада босим оширилса (ёки камайтирилса),  $AB$  чизигига алангаланишнинг 1 (пастки) чегарасига ёки  $BB$  чизигига алангаланишнинг 2 (юқориги) чегарасига етганда алангаланиш тўхтайдди.  $BG$  чизиги (3) босим чегарасидир. Алангаланиш чегараларнинг температура қиймати ( $T_m$ ) бир қанча факторларга, жумладан, аралашма таркибига ва идиш диаметрига боғлиқдир.

Бу чегаралар турли шароитда занжирнинг тармоқланиш эҳтимоли билан узилиш эҳтимолининг турлича бўлишига асосланган. Реакциянинг тезлиги шу икки эҳтимоллик нисбатига боғлиқ.

Агар занжирнинг узилиш эҳтимоли тармоқланиш эҳтимолидан кўп бўлса, тармоқланиш узоққа бормайди ва реакция тармоқланмайдиган реакциялар каби секин ва оҳиста боради. Бу ҳодиса паст босимда кузатилади, чунки паст босимда марказларнинг деворларга диффузияси осонлашади ва, натижада деворларда узилиш кучаяди. Агар босим кўтарилса, бундай узилиш қийинлашади, тармоқланиш кучайиб, реакция тезлашади. Паст босимда идиш деворларида бўладиган узилишлар асосий ролъ ўйнаганлиги учун пастки чегара идиш деворларига боғлиқ бўлиб, идишнинг диаметри квадратига тескари пропорционалдир.

Юқори босимларда узилишлар асосан ҳажмда юз беради. Шунинг учун юқори чегарага идиш девори кам таъсир қилади ва юқори чегаранинг қиймати фақат системада қўшимчанинг мавжудлигига ва унинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

Одатдаги портлашнинг сабаби реакция вақтида ажралиб чиқадиган иссиқлик эканлиги бизга маълум. Бундай портлаш *иссиқлик портлаши* деб аталади. Иссиқлик портлашининг моҳиятини, дастлаб ўтган асрда Вант-Гофф тушунтириб берган бўлса-да, унинг математик назариясини Н. Н. Семенов яратди.

Вант-Гофф ва бир қанча олимлар портлаш температура-сидан пастда реакция секин боради ва портлаш реакция тезлигининг ошиши билан боғлиқ деб фараз қилган эдилар. Маълум температура ва босимда реакция секин бораётганда ажралиб чиқаётган иссиқлик идиш деворлари орқали ташқари чиқишга улгура олмаса, реакция газ қизий бошлайди. Бунинг натижасида реакция тезлашади, қизиш кучаяди ва реакцияни янада тезлатади. Бу ҳол ўз-ўзидан ёнишга—портлашга олиб келади.

Иссиқлик портлаши юқорида айтиб ўтилган занжир портлашидан ўз моҳияти жиҳатидан фарқ қилади. Занжир портлаши реакция натижасида чиққан иссиқлик таъсирдан эмас, балки занжирнинг тармоқланиши ва реакциянинг бирданига ўз-ўзидан тезланиши натижасида юз беради. Агар реакция вақтида ҳосил бўлаётган иссиқлик бирор йўл билан ташқарига чиқариб турилса, яъни аралашма температураси ўзгармай сақланса, реакциянинг ўз-ўзидан изотермик тезлашиб, бора-бора бениҳоя тезликка эга бўлиши ва портлаш юз бериши турган гап. Шундай қилиб, занжир портлашининг сабабчиси иссиқлик эмас. Шунинг ҳам айтиб ўтиш керакки иссиқлик ва занжир портлашларини бир-бирига қарама-қарши қўйиш ва уларга алоҳида-алоҳида портлаш деб қараш нотўғри. Улар орасидаги муносабатни Н. Н. Семенов текширган ва уларнинг бир-бири билан боғлиқ эканлигини аниқлаган.

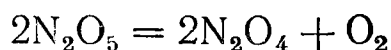
## 166- §. Химиявий реакциялар тезлигига эритувчиларнинг таъсири

Реакция бораётган муҳитнинг реакция кинетикасига таъсирини, дастлаб, системали равишда Н. А. Меншуткин текширган эди.

Сўнгги вақтларда бу масала билан анчагина олимлар шуғулланаётган бўлса-да, улар ичида Милвен Хеюз алоҳида ўрин тутди.

Эритувчиларнинг химиявий реакция кинетикасига таъсирини аниқлаш мақсадида бир қанча реакциялар турли эритувчи ва эритувчилар аралашмасида олиб борилиб, уларнинг асосий кинетик характерлари аниқланди. Бу текширишлар натижаси-

да баъзи реакцияларнинг эритувчида асосий кинетик характери-  
рини ўзгартирмаслиги аниқланди. Бундай реакциялар кўп эмас.  
Азот (V)- оксиднинг ажралиш реакцияси бундай реакцияларга  
мисол бўла олади:



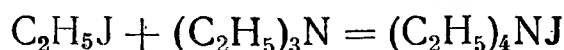
39- жадвалда азот (V)- оксиднинг ажралиш реакцияси кинетик  
характерини —  $E$  ва  $\ln Z$  катталикларини газ ва турли суюқ-  
ликларда ўзгартирмай сақлаб қолиши кўрсатилган.

39- ж а д в а л

$\text{N}_2\text{O}_5$  нинг турли эритувчиларда ажралиш тезлиги

Эритувчи	$E$	$\ln Z$	Эритувчи	$E$	$\ln Z$
Газ $\text{N}_2\text{O}_5$	24700	31,45	$\text{N}_2\text{O}_4$	25000	38,82
$\text{Br}_2$	24000	30,61	$\text{CHCl}_3$	25000	32,35
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	24000	31,42	$\text{CCl}_4$	25470	31,61
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	24450	3,22	$\text{HNO}_3$	28300	34,11
		44			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	24500	31,13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$	28300	35,72
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHCl}_2$	24900	32,56			

Кўпчилик реакциялар эритувчиларда ўз тезликларини ўз-  
гартиради. Бу хил реакцияларга мисол қилиб, Н. А. Меншут-  
кин текширган қуйидаги реакцияни кўрсатиш мумкин:



Бу реакциянинг тезлиги, эритувчиларнинг табиатига қараб,  
анчагина ўзгариши, шу билан бирга, реакция кинетикасини  
характерловчи асосий катталиклар —  $E$  ва  $\ln Z$  нинг ўзгариши  
аниқданган. 40- жадвалда Н. А. Меншуткин тажрибасининг на-  
тижалари берилган.

40- ж а д в а л

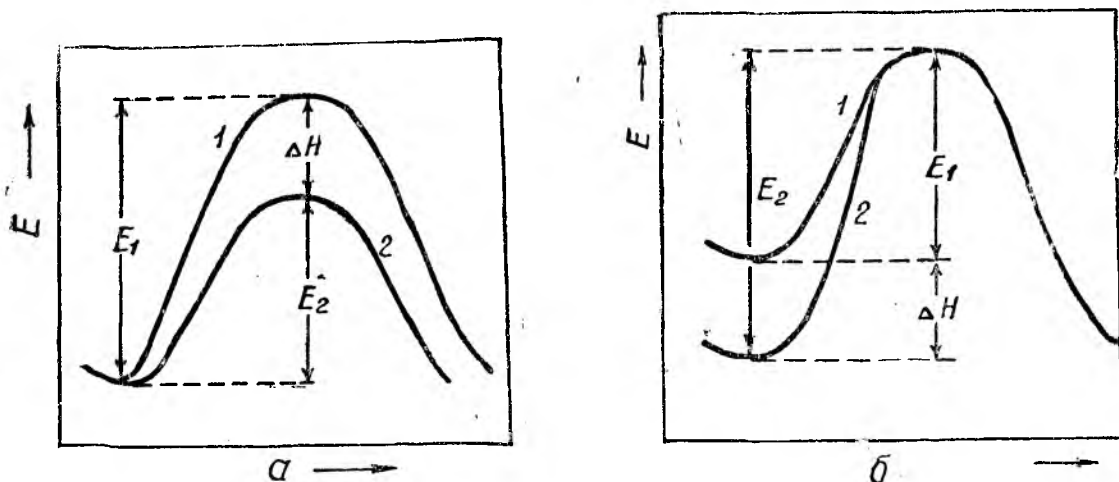
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} = (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$  реакция кинетикасининг  
турли суюқликларда ўзгариши

(Н. А. Меншуткин маълумотлари)

Эритувчи	$K$ нинг нисбий қиймати	Эритувчи	$K$ нинг нисбий қиймати
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	0,13	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	19,4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	0,67	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	27,4
$\text{C}_6\text{H}_6$	2,4	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	38,0
$\text{C}_2\text{H}_7\text{Cl}$	4,0	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	45,7
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	16,7	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	97,3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	17,4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	735

Реакция тезлигининг эритувчиларда газ соҳасидагига қара-  
ганда камайиши, активсизланиш (деактивация) ҳодисасидан

келиб чиқади, деган фикрлар бор. Бу назарияга кўра, актив молекулалар эритувчининг молекулалари билан тўқнашиб, ўз активликларини йўқотади. Тўқнашиш назариясига асосланган бу физик назария бир томонлама бўлиб, эритувчиларнинг турлича таъсир этиш сабабларини тушунтира олмайди.



132- расм:

*a*—эритувчи таъсирида активланиш энергиясининг камайиши; *b* — эритувчи таъсирида активланиш энергиясининг ортиши.

Ўтказилган кўпгина тажрибалар эритувчиларнинг таъсири уларнинг табиати билан боғлиқлигини кўрсатди. Одатда, углеводородларда (айниқса, алифатик углеводородларда) ўтказилганда реакцияларнинг тезлиги энг кам бўлади. Галогенларнинг ҳосилаларида реакция тезлиги озроқ ошади, кетон ва спиртларда эса ниҳоятда катта бўлади.

Эритувчиларнинг реакция тезлигига таъсирини уларнинг бирор физик хоссаси билан боғлашга уриниб кўрилди. Лекин бу ҳам эритувчиларнинг турлича таъсир этиш сабабларини тўла-тўқис тушунтириб бера олмади.

Реакция тезлигига эритувчининг таъсирида шу эритувчининг реакцияга киришаётган моддалар ёки реакция маҳсулоти билан турли бирикмалар, масалан, сольватлар ҳосил қилиши шубҳасиз катта роль ўйнайди. Углеводородларнинг эриган моддалар (реагентлар) билан бирикма ҳосил қилиш эҳтимоли жуда кам. Поляр ва айнақса, водород боғланиш қобилияти бўлган эритувчиларнинг эриган моддалар билан бирикмалар ҳосил қилиши анча осон. Эритувчи реагентларнинг бирортаси билан беқарор оралик бирикма ҳосил қилиши ва бу билан реакциянинг активланиш энергиясини камайтириши мумкин. Бу эса реакцияни тезлаштиради. Агар ҳосил бўлган оралик бирикма барқарор бўлса, реакциянинг активланиш энергияси ошиб, реакция тезлиги камайиши мумкин (132- расм). Расмда  $E_1$  — реакциянинг эритувчи йўқлигидаги,  $E_2$  — эритувчи борлигидаги активланиш энергияси.



## 167- §. Фотохимиявий реакциялар

Нур таъсирида борадиган химиявий реакциялар *фотохимиявий реакциялар* деб аталади. Фотохимиявий реакциялар моддаларнинг ҳамма агрегат ҳолатларида содир бўлиши мумкин. Фотохимиявий реакциялар кенг тарқалган реакциялардир. Ўсимликларда қуёш нури таъсирида борадиган турли фотосинтез процесслари, люминесценция процесси ва бўёқларнинг қуёш нури таъсирида ўз рангини йўқотиши фотохимиявий реакциялардир. Фотохимиявий реакциялар турлича бўлади. Масалан, нур таъсирида синтез (фосген ёки HCl нинг ҳосил бўлиши), парчаланиш ( $H_2O_2$  нинг парчаланиши), оксидланиш, қайтарилиш ва бошқа реакциялар фотохимиявий йўл билан бориши мумкин.

Бирор фотохимиявий реакциянинг бошланиши учун биринчи шарт нурнинг ютилишидир, яъни нур ютилиши натижасидагина реакция бўлиши мумкин.

Турли рангдаги нурларнинг таъсирини текшириш натижасида қўшимча рангли\* нурларгина фотохимиявий реакцияга сабаб бўлиши аниқланди. Нурнинг ютилиши фотохимиявий реакцияларнинг бошланиши учун биринчи сабаб бўлса-да, лекин ҳар қандай ютилишда ҳам фотохимиявий реакция юз беравермайди.

Фотохимиявий реакциялар механизмининг назариясини тушунтиришда ва бу реакцияни тажриба маълумотлари билан бойитишда А. Н. Теренин ва унинг илмий мактаби жуда катта роль ўйнади. А. Н. Терениннинг бўёқларда бўладиган фотохимиявий реакцияларни текшириш натижасида олган маълумотлари катта назарий ва амалий аҳамиятга эга бўлди. Бу бобда фотохимиявий реакцияларнинг механизмини тушунтиришда, асосан, А. Н. Теренин назарияларидан фойдаланилди.

## 168- §. Фотохимиявий реакцияларнинг миқдорий қонуни

Фотохимиявий реакцияларнинг миқдорий қонунини К. А. Тимирязев, Бунзен-Роско, Вант-Гофф ва ниҳоят, квант назариясига асосланиб Эйнштейн топдилар.

Бунзен-Роско қонунига кўра, фотохимиявий реакциялар натижасида ҳосил бўлган маҳсулотнинг миқдори фақат тушаётган нурнинг интенсивлиги ( $I$ ) билан ёритилиш вақти ( $t$ ) кўпайтмасига боғлиқ бўлиб,  $I$  ва  $t$  нинг алоҳида олинган қийматларига боғлиқ эмас.

\* Нурни ютаётган модданинг ранги билан қўшилиб, оқ тусли нур ҳосил қилувчи ранг қўшимча ранг деб аталади.

К. А. Тимирязев фотохимиявий реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулотнинг миқдори ютилган нур энергиясига пропорционал бўлишини кўрсатди. П. П. Лазарев бу хулосани тажрибада тасдиқлади.

Фотохимиявий реакцияларнинг асосий қонуни Эйнштейннинг *квант эквивалентлик қонунидир*. Бу қонунга кўра, ютилган ҳар бир фотон  $P_n(h\nu)$  бир молекулани ўзгартиради, бошқача қилиб айтганда, нур таъсирида химиявий реакцияга киришган ҳар бир молекула бир квант энергияни ютади. Молекуланинг ўзгариши химиявий ёки физикавий бўлиши мумкин. Шундай қилиб, бир моль модда фотохимиявий реакцияга киришганда ютилган нур энергиясининг миқдори:

$$E = N_0 h\nu = \frac{N_0 hc}{\lambda} \quad (\text{XIV, 1})$$

бўлади, бу ерда  $N_0$  — Авогадро сони;  $h$  — Планк константаси, эрг,  $\lambda$  — тўлқин узунлиги (см);  $c$  — нур тезлиги (см. сек<sup>-1</sup>) (сек<sup>-1</sup>);  $\nu$  — тебраниш такрорлиги (сек<sup>-1</sup>). Шундай қилиб, молекулаларга ютиладиган энергия миқдори нур (электромагнит тебранишлар) тўлқинининг узунлигига тескари пропорционалдир. Тўлқин узунлиги кичик бўлган нурлар энергияси ва химиявий активлиги катта бўлади. Демак, ютилган бир эрг энергиядаги фотонларнинг сони фотонлар энергиясига ёки нурнинг такрорлигига, ёхуд нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқдир. Шунинг учун, тўлқин узунликлари ҳар хил нурлар таъсирида борувчи фотохимиявий реакцияларнинг механизми текширилганда, реакцияга киришган моддаларнинг миқдорини ютилган энергиянинг миқдорига нисбатан ҳисоблаш билан кифояланиш тўғри эмас. Энергиянинг миқдорини ҳисобга олиш билан бирга, энергия миқдори бир хил бўлган фотонларнинг сонини ҳам ҳисобга олиш керак.

Фотохимиявий реакцияларнинг кўпи Эйнштейн қонунига бўйсунмади. Лекин баъзи реакцияларнинг бу қонунга бўйсунмаслиги аниқланган. Бу хил реакцияларда бир квант энергиянинг бир молекулани эмас, бир неча молекулани реакцияга киритганлиги, яъни реакцияга киришган молекулаларнинг сони ютилган квантлар сонидан кўплиги маълум бўлган. Шунинг учун квант энергиянинг молекулаларни реакцияга киритиш қобилияти квант ҳосили билан ўлчанади. Ютилган бир квант энергия таъсирида химиявий реакцияга киришган молекулаларнинг сони *квант ҳосили* деб аталади, яъни:

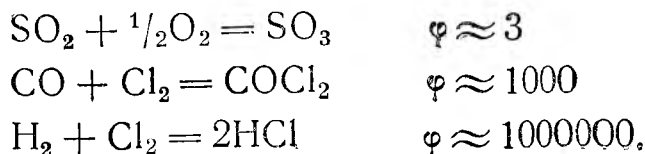
$$\varphi = \frac{\text{реакцияга киришган молекулаларнинг сони}}{\text{ютилган нурнинг квантлар сони}}$$

бу ерда  $\varphi$  — квант ҳосили.

Демак, квант ҳосили бирга тенг бўлса, реакция Эйнштейннинг эквивалентлик қонунига бўйсунган бўлади. Лекин, баъзан,

квант ҳосили бирдан катта ва бирдан кичик бўлиши мумкин. Масалан,  $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  реакцияда  $\varphi = 0,23$ . Квант ҳосилининг бирдан кичик бўлишига сабаб ҳосил бўлган радикаллари рекомбинацияси ва дезактивацияси (айниқса суюқликда)дир.

Қуйида квант ҳосили бирдан катта бўлган реакциялар келтирилган:



Бу реакцияларнинг занжир реакциялар эканлиги кўриб ўтилган эди. Ютилган квант фақат актив марказ ҳосил қилишга сарф бўлади, сўнгра актив марказ занжир реакцияни бошлаб юборади. Занжирнинг узунлигига қараб, квант ҳосили ҳам ҳар хил бўлиши мумкин (мисолларга қаранг).

Шундай қилиб, фотохимиявий реакциялар икки босқичда боради. Бу босқичлар *бирламчи* ва *иккиламчи фотохимиявий реакциялар* деб аталади. Бирламчи фотохимиявий реакциялар реакциянинг биринчи босқичи бўлиб, бевосита нур таъсирида боради. Иккиламчи фотохимиявий реакциялар эса „қоронғи“ реакциялар бўлиб, реакциянинг иккинчи босқичидир, бу реакцияларнинг боришида нур иштирок этмайди. Масалан,  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  реакциясида  $\text{Cl}_2 + h\nu = \text{Cl} + \text{Cl}$  реакция бирламчи, занжир реакция эса иккиламчи реакциядир. Эйнштейннинг эквивалентлик қонуни фақат бирламчи фотохимиявий реакциялар учунгина хос.

Нур энергиясини ютган атом ёки молекулада (бирламчи реакция) бир қанча иккиламчи ўзгаришлар бўлиши мумкин. Бу иккиламчи ўзгаришлардан бири „қоронғи“ реакцияга киришувидир. Лекин энергия ютиб ҳаяжонланган атом ёки молекула химиявий реакцияга киришмаслиги ҳам мумкин.

## 169- §. Ютилган нур энергиясининг ўзгариши

Ютилган нур квантлари молекулани диссоцилаши ёки уни ҳаяжонлантиришигина мумкин. Диссоциланиш билан борадиган фотохимиявий реакциялар юқорида қисман кўриб ўтилган эди.

Ҳаяжонланган молекулада ортиқча энергия бўлгани учун, унинг ҳолати барқарор бўлмайди. Шу сабабли, бундай молекула ўзининг ортиқча энергиясини йўқотиб, барқарор ҳолатга ўтишга интилади. Ҳаяжонланган молекуланинг барқарор ҳолатга ўтишига тўсқинлик қилувчи ташқи факторлар бўлмаса, унинг мавжуд бўлиш вақти фақат электрон қаватларининг динамик хоссаларига боғлиқдир. Мавжудлик вақти маълум молекуланинг ўзига хос бўлиб, одатда  $10^{-8} - 10^{-19}$  сек чамасидадир. Ҳаяжонланган молекула шу вақт ичида ортиқча энергиясининг ҳаммасини ёки бир қисмини нур тарзида чиқари-

ши мумкин. Бу вақтда юз берган ёруғланиш *флуоресценция* дейилади.

Баъзан ҳаяжонланган молекула нур чиқармаслиги, балки бошқа бир молекула билан тўқнашиб, унга ўзининг ортиқча энергиясини бериши ва бу иккинчи молекула ёруғланиши мумкин. Бу ҳодиса *сенсбилланган флуоресценция* деб аталади. Ҳаяжонланган молекула фотохимиявий реакцияга киришмасдан, турли ўзгаришлар натижасида нормал ҳолатга ўтиши мумкин. Агар ҳаяжонланган молекула узоқ вақт фотохимиявий реакцияга киришмасдан нурланса, унинг энергияси иссиқлик энергиясига айланади. Ҳақиқатан ҳам нур ютган моддалар қизийди. Бу ҳол бўёқларда жуда яққол сезилади.

Шундай қилиб, ҳаяжонланган молекула қайтадан пассивланиши (дезактивланиши) мумкин.

Ҳаяжонланиш процесси ва ҳаяжонланган молекулаларнинг ўзгариши физика курсида мукамал ўрганилади. Шунинг учун биз бу процессларга батафсил тўхталмадик.

### 170- §. Фотохимиявий реакцияларнинг кинетикаси

Вант-Гофф қонунига кўра, фотохимиявий реакцияга киришган моддаларнинг миқдори ютилган нур энергиясига пропорционалдир. Демак:

$$-dc = \text{const} \cdot A dt \quad (\text{XIV}, 2)$$

бўлади, бу ерда  $dc$  — чексиз қисқа вақт ( $dt$ ) ичида реакцияга киришаётган модда концентрациясининг камайиши;  $A$  — бир секундда ютилган нур энергияси. Агар нур ютаётган модданинг қалинлиги  $l$ , концентрацияси  $c$  бўлса, Ламберт-Бэр қонунига мувофиқ:

$$J = J_0 l^{-\epsilon c l}$$

$J_0$ ,  $J$  — нурнинг ютилишдан олдинги ва ютилгандан кейинги интенсивлиги.  $\epsilon$  — моляр нур ютилиш коэффициенти.

$$A = J_0 = J$$

демак

$$A = J_0 (1 - l^{-\epsilon c l})$$

$A$  нинг бу қиймати (XIV, 2) тенгламага қўйилса:

$$-\frac{dc}{dt} = \text{const} \cdot J_0 (1 - l^{-\epsilon c l}) \quad (\text{XIV}, 3)$$

Фотохимиявий реакцияларнинг тезлигини эквивалентлик қонунидан фойдаланиб ҳам ҳисоблаш мумкин. Агар чексиз қисқа вақт ( $dt$ ) ичида реакцияга киришган молекулаларнинг сони  $dN_m$ , шу вақтда ютилган фотонларнинг сони  $dN_a$  бўлса, квант ҳосили қонунига биноан:

$$dN_m = \varphi dN_a \quad (\text{XIV}, 4)$$

бўлади. Бу тенгламанинг икки томонини  $dt$  га тақсим қиламиз, яъни ҳамма ўзгаришларни бир секундга нисбатан ҳисоблаймиз ва (XIV, 1) тенглама назарда тутилса:

$$-\frac{dN_m}{dt} = \varphi \frac{dN_a}{dt} = \varphi \frac{A}{h\nu} = \varphi \frac{J_0}{h\nu} (1 - e^{-\epsilon Cl}) \quad (\text{XIV, 5})$$

Бу тенглама Вант-Гоффнинг кинетик тенгламасидаги  $\text{const}$  нинг физикавий маъносини тушунтириб беради. Агар нур ютаётган модда жуда юпқа бўлса:

$$A = J_0 \epsilon N_m$$

бўлади, бу ерда  $J_0$  — тушаётган нурнинг интенсивлиги  $A$  нинг бу қийматини (XIV, 5) тенгламага қўйсак:

$$-\frac{dN_m}{N_m} \cdot \frac{1}{dt} = \epsilon \varphi \frac{J_0}{h\nu} \quad (\text{XIV, 6})$$

келиб чиқади. Бу тенглама фотохимиявий реакциялар кинетик қонунининг асосий формуласидир.

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, тушаётган нурнинг маълум  $J_0$  кучида, вақт бирлиги ичида нур таъсирида ўзгарган молекуланинг нисбий миқдори  $\varphi$  билан  $\epsilon$  нинг кўпайтмасига боғлиқдир ( $\epsilon$  — фотоннинг ютилиш эҳтимоли ёки фотоннинг молекулага мос тушиш эҳтимоли.  $\varphi$  — фотонни ютган молекуланинг химиявий реакцияга киришиш эҳтимоли),  $\epsilon\varphi$  — кўпайтма маълум системанинг нурга сезгирлиги деб аталади.

Қуёш нури учун  $\frac{J_0}{h\nu}$  спектрнинг бинафша қисмида тахминан  $10^{15} \frac{\text{фотон}}{\text{сек} \cdot \text{см}^2}$  га тенг.  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  реакцияда нурга сезгир бўлган  $\text{Cl}_2$  нинг молекуляр нур ютиш коэффиценти ( $\epsilon$ ) жуда кичик бўлиб, тахминан  $10^{-21}$  га тенг. Лекин бу реакциянинг квант ҳосили ( $\varphi$ ) жуда катта бўлиб,  $10^5$  га тенг. Демак,  $\epsilon\varphi \approx 10^{-16}$  бўлади. Бу қийматларни (XIV, 6) тенгламага қўйсак:

$$-\frac{dN_m}{N_m} \cdot \frac{1}{dt} \approx 10^{-16} \cdot 10^{15} = 10^{-1}$$

келиб чиқади, яъни бир секундда  $\text{Cl}_2$  нинг концентрацияси 10 процент камаяди.

Температуранинг фотохимиявий реакциялар тезлигига таъсири, оддий иссиқлик реакцияларига бўлган таъсирдан анча кам. Иссиқлик реакцияларининг тезлиги температура  $10^\circ$  кўтарилганда 2 — 4 марта ошса, фотохимиявий реакцияларнинг тезлиги атиги 1 марта, баъзан эса 1,5 марта ортади. Температуранинг фотохимиявий реакциялар тезлигига бу қадар кам таъсир қилишининг сабаби қуйидагича. Реакциянинг биринчи босқичида ютилган квант энергиянинг миқдори, молекулаларнинг иссиқлик ҳаракати энергиясидан ва бу энергиянинг температурага қараб ўзгаришидан жуда кўп марта ошиқ. Агар

реакциянинг умумий тезлиги биринчи босқич тезлиги билан белгиланса, температуранинг ўзгариши, юқорида айтилган сабабга мувофиқ, реакциянинг тезлигига жуда кам таъсир қилади. Агар реакциянинг умумий тезлиги реакция иккинчи босқичининг тезлиги билан белгиланса, бу босқич актив марказларнинг тўқнашиши билан борганлигидан, реакцияга температура катта таъсир қилади.

### 171- §. Рентген ва радиоактив нурларнинг химиявий таъсири

Кўзга кўринадиган ёки инфрақизил ва ультрабинафша нурларнинг химиявий таъсири юқорида кўриб ўтилди. Бу нурлар тўлқинининг узунлиги  $1000 \text{ \AA}$  билан  $10000 \text{ \AA}$  ўртасида бўлиб,  $1,2 - 1,4 \text{ эВ}$  энергияга эгадир. Бу нурларнинг ютилиши атом ёки молекулаларнинг айланма ҳаракатини, молекулани ташкил қилган атом ва атомлар группасининг тебранишини кучайтиради ёки юқори қаватдаги электронларни ҳаяжонлантиради. Агар калтароқ тўлқинли (кўпроқ энергияли) нур юттирилса кучсиз боғланган электронлар атомдан ажралиб кетиши ҳам мумкин.

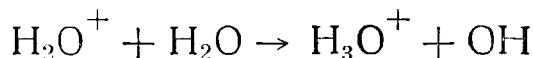
Сўнгги вақтларда, катта энергияли кичик тўлқинли (кўп такрорликли) электромагнит тебранишларининг (рентген нурлари,  $\gamma$  — нурлар) ва заррачаларнинг (электронлар, протонлар,  $\alpha$  — заррача ва бошқалар) химиявий таъсири кенг суратда текширилади бошланди. Химиянинг бу соҳаси *радиацион химия* деб аталади. Сўнгги вақтларда ядро физикасида эришилган муваффақиятлардан сўнг радионурларнинг, айниқса,  $\gamma$ - нурларнинг химиявий таъсирига оид текширишлар анча авж олди. Бу соҳада анчагина экспериментал маълумотлар тўпланган бўлса-да, бу ҳодисаларнинг назарияси ҳали яхши ишланган эмас.

Радиацион химиявий процесслар фотохимиявий процесслардан фарқ қилади. Фотохимиявий реакцияларда ютилган нур атом ва молекулаларнинг ички энергиясини ошириш билан фақат устки қаватдаги электронларнигина ҳаяжонлантиришга кучи етса, радиацион химиявий реакцияда таъсир эттирилган нурнинг, масалан, рентген нурининг ички қаватдаги электронларни ҳам ҳаяжонлантиришга ва ҳатто узиб чиқаришга кучи етади. Рентген ва радиацион нурлар кўзга кўринадиган ёки инфрақизил ва ультрабинафша нурлардан ана шу жиҳатдан фарқ қилади.

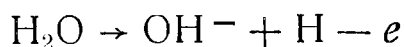
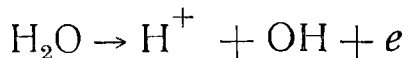
Катта энергияли бу нур ва заррачаларнинг таъсири натижасида эркин атом, ион ва радикаллар ҳосил бўлиши (биринчи босқич) ва сўнгра ҳосил бўлган бу атом ва радикалларнинг реакцияга киришуви (иккинчи босқич) физик усуллар воситаси билан исбот қилинган.

Қуйида радиацион химиянинг тажрибада олинган баъзи натижаларига қисқача тўхтаб ўтамиз.

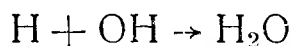
Рентген нурларининг сувда эриган моддаларга таъсирини кўпгина олимлар текширган. Тажрибалар сувда эриган моддаларнинг табиатига қараб, турлича процесслар боришини кўрсатди. Спектр ёрдамида, баъзан ионлар билан радикалларнинг бирга ҳосил бўлиши кузатилган. Масалан, сув буғида 12,7 — 13 эв да  $\text{H}_3\text{O}^+$  ва  $\text{H}_2\text{O}^+$  ҳосил бўлиши, бунинг сув буғи босимига боғлиқлиги ва ҳосил бўлиш реакцияларининг бимолекуляр реакциялар эканлиги аниқланган:



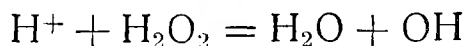
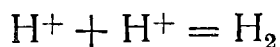
Демак, ҳар бир  $\text{H}_3\text{O}^+$  билан бирга битта  $\text{OH}$  радикали ҳосил бўлади. 19 эв да эса  $\text{H}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионлари ҳосил бўлганлиги кузатилган. Бу ионлар қуйидаги реакция натижасида ҳосил бўлган бўлса керак деб тахмин қилинади:



Афтидап, бу радикалларнинг бир қисми рекомбинацияланиб қайтадан сув молекуласини ҳосил қилади:



Лекин бундан бошқа реакциялар ҳам бўлиши мумкин. Масалан:



Биринчи ва иккинчи реакция натижасида ҳосил бўлган  $\text{H}_2$  ва  $\text{H}_2\text{O}_2$  нур таъсирида ажралиб, яна сув молекулаларини ҳосил қилади.

Лекин ёритиш вақтида  $\text{H}_2$  ва  $\text{H}_2\text{O}$  нинг концентрацияси ўзгармайди.  $\text{H}_2$  ва  $\text{H}_2\text{O}$  концентрациясининг ўзгармай қолиши нурлантириш характерига боғлиқ.

Сув  $\alpha$ -заррачалар билан ёритилганда,  $\text{H}_2\text{O}_2$  нинг миқдори қанча вақт ёритилганига боғлиқ бўлмайди. Рентген нурлари таъсирида эса  $\text{H}_2\text{O}_2$  нинг ҳосил бўлиши рН нинг ошиши билан камаяди ва шу билан бирга ёритишнинг кучига боғлиқ бўлади. Аксинча,  $\alpha$ -заррачалар билан нурлантирилганда,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ҳосил бўлиши рН га ва нур кучига боғлиқ бўлмайди.

Радиацион реакцияларнинг эффекти икки хил ифодаланади. Бу ифодалардан бири ион жуфти ҳосили ( $\gamma$ ) дир:

$$\gamma = \frac{\text{химиявий жиҳатдан ўзгарган молекулаларнинг сони}}{\text{маълум дозадаги нур таъсирида ҳосил бўлган ионлар жуфтининг сони}}$$

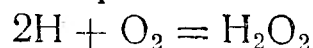
Бу ифода газларга яхши татбиқ этилса-да, уни суюқликларга татбиқ этиш анча қийин, чунки суюқликларда ионлар жуфтининг сонини тажрибада ўлчаш жуда оғир. Ионлар жуфти ҳосилининг яна бир камчилиги шундаки, бу ифодада аҳамияти томонидан биринчи ўринга ионлар қўйилади, ваҳолонки радиацион химияда радикал ва атомларнинг роли каттадир. Шунинг учун, нурнинг таъсири 100 эв энергияли нур берилганда реакцияга киришган молекулаларнинг сони (*радиацион чиқим*) (G) билан ифодаланади. Баъзан бир молекула ни ўзгартириш учун керак бўлган электрон-вольт энергия сони билан, яъни 100/GC эв миқдори билан ҳам ифодаланади.

$\alpha$ - нурлар учун радиацион ҳосил (G) амалий жиҳатдан олганда ўзгармас катталик бўлиб, 0,9 га тенглиги аниқланган. Рентген нурлари учун радиацион ҳосилнинг қиймати олиб борилган тажрибанинг шароитига боғлиқ. G нинг қиймати температуранинг кўтарилиши, берилган нур кучининг оширилиши ва эритмада кислород концентрациясининг кўнайтилиши билан ошади, рН нинг ошиши билан эса камаяди.

$\alpha$ - нурлар берилганда бу нурлар ўз йўлидаги молекулаларга таъсир қилади ва бу йўлда ОН радикалининг юқори концентрацияси ҳосил бўлади ва бу концентрация рН га берилган нурнинг кучига, кислороднинг мавжудлигига боғлиқ бўлмайди. Шунинг учун, бу ҳолда пероксид, асосан, қуйидаги реакция натижасида ҳосил бўлса керак деб тахмин қилинади.

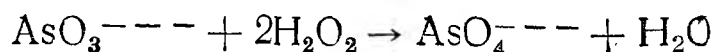


Рентген нурлари юттирилганда ОН ва Н радикаллари ҳосил бўлади ва бу радикалларнинг нисбатига кислороднинг борлиги таъсир қилади. Кислород бўлмаса, уларнинг рекомбинацияланиб сув ҳосил қилиш эҳтимоли ортади. Сув ичида кислород борлиги эса қуйидаги реакция натижасида пероксид ҳосил бўлишини осонлаштиради:



Пероксиднинг концентрацияси температуранинг ва кислород концентрациясининг ошиши билан ортади.

Радиацион реакциянинг боришига эриган моддалар ҳам таъсир қилади. Одатда, эриган моддалар иштирокида борадиган радиацион ўзгаришлар иккиламчи бўлади. Бу ҳолда нур таъсирида сувдан ҳосил бўлган радикаллар эриган моддалар билан реакцияга киришади. Лекин, баъзан нурнинг эриган моддаларга бевосита таъсир қилиши ҳам кузатилган. Эриган модда кўпинча, нур таъсирида сувдан ҳосил бўлган гидроксид, водород радикаллари ёки пероксид билан реакцияга киришиб, ё оксидланади ёки қайтарилади. Масалан, арсенитнинг сувдаги эритмасига  $\alpha$  — нурлар таъсир этирилганда (кислород бўлмаганда) унинг арсенатгача оксидлангани аниқланган:

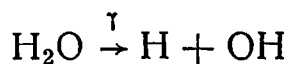




Шу билан бирга арсенитнинг концентрацияси ошган сари (0,2 м дан юқорида) нурнинг бевосита таъсири натижасида элементар мышъякнинг чўкмага тушиши ҳам кузатилган.

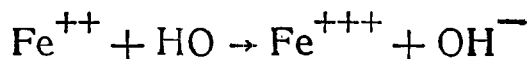
$(\text{FeNH}_4)_2(\text{SO}_4)_3$  нинг сульфат кислотадаги 0,8 н. эритмасига нур юборилганда эритмадаги темирнинг кислород бўлганда ҳам, бўлмаганда ҳам оксидланиши тасдиқланган. Радиацион ҳосил (G), яъни ҳар бир 100 эв энергияли  $\gamma$ -нурлар таъсирида оксидланган темир ионининг сони эритмадаги  $\text{Fe}^{++}$  нинг концентрациясига боғлиқ.

Лекин  $\text{Fe}^{++}$  нинг концентрацияси  $10^{-4}$  м дан ошгандан сўнг G нинг қиймати  $\text{Fe}^{++}$  концентрациясига боғлиқ бўлмайди. Ҳавога тўйинтирилган эритма учун G нинг қиймати ҳаво бўлмагандагига қараганда тахминан 4 марта кўп. Бу вақтда қуйидаги реакция боради деб фараз қилинади.

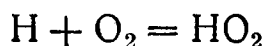


→ белгиси нур таъсири остида реакция борганлигини кўрсатади. Одатда, бу стрелканинг устига қандай нур эканлиги ҳам ёзилади.

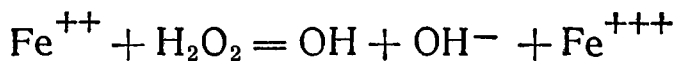
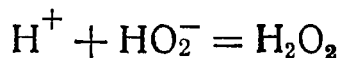
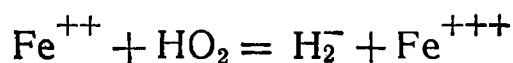
Ҳаво бўлмаганда  $\text{Fe}^{++}$  нинг оксидланиши қуйидагича боради:



Ҳавога тўйинган эритмада  $\text{HO}_2$  радикали ҳосил бўлади:



Бу радикал  $\text{Fe}^{++}$  билан реакцияга киришади:



Кўпгина химиявий бирикмалар рентген нурлари билан оксидланади. Нитритнинг эриган газлардан холи эритмаси нитратгача оксидланади ва бу вақтда эквивалент миқдорда водород ажралиб чиқади. Кўпгина органик моддаларга нур таъсир эгитрилганда уларнинг газ чиқариб парчаланганлиги аниқланган. Реакция тезлиги ҳосил бўладиган моддаларнинг табиатига, эритманинг концентрациясига ва рН га боғлиқ. Органик кислоталар нурлантирилганда углерод (IV)- оксид билан водород ҳосил бўлган. Чумоли кислотанинг концентрацияси м дан кам бўлганда ҳосил бўладиган моддаларнинг ( $\text{H}_2$  ва  $\text{CO}_2$  нинг) миқдори концентрацияга боғлиқ эмас. рН ошиши билан  $\text{CO}_2$

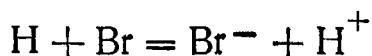
нинг миқдори нолгача, водороднинг миқдори эса икки марта камаяди.

Агар эритмада икки хил модда бўлса, уларнинг бири иккинчисини радиолиздан сақлаб қолиши мумкин. Масалан, ацетон эритмаси нурлантирилса, у ажралади, агар бу эритмага ацетоннинг 1/10 ҳиссасидан кам бўлмаган миқдорда чумоли кислота қўшилса, ацетон амалий жиҳатдан олганда ажраламайди.

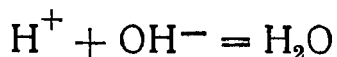
Сувда эриган моддалар бўлиши, одатда, водород ва пероксиднинг стационар концентрациясини оширади. Масалан, бромид ёки йодид эритмаларида шундай бўлади. Бу ўзгариш, юқорида кўриб ўтилганидек, эриган моддаларнинг оксидланиши ва қайтарилиши натижасида содир бўлади. Масалан, бром иони  $\text{OH}^-$  радикали билан реакцияга киришиб гидроксил иони ва эркин бром атомини ҳосил қилади:



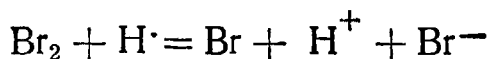
Бром атомлари водород атомлари билан реакцияга киришиб, яна ионга айланади:



$\text{H}^+$  билан  $\text{OH}^-$  бирикиб, сув молекуласини ҳосил қилади:



Бром атомларининг бир қисми бир-бири билан бирикиб, бром молекуласини ҳосил қилса керак. Бунинг натижасида бошқа хил реакциялар содир бўлади:



Бром атомининг бир қисми гидроксил иони билан реакцияга киришиб гипобромит иони ( $\text{BrO}^-$ ) ҳосил қилиши мумкин, лекин бу ион қайтадан ажралиб, яна  $\text{Br}^-$  ионини ҳосил қилса керак.

Радиацион процессларда флуоресценция ва люминесценция ҳодисаларининг юз бериши ва кучайиши аниқланган. Лекин ҳали бу ҳодисаларнинг сабаблари яхши ўрганилган эмас.

Юқорида айтиб ўтилганидек, радиацион химия фақат охириги вақтлардагина атом ядросини парчалаш ва атом энергиясидан фойдаланиш имконияти очилгандан сўнггина кенг равишда ўрганила бошлади. Шубҳасиз, радиацион химия келгусида назарий ва амалий химияни тараққий эттиришда катта роль ўйнайди.

## 172- §. Ультратовушнинг химиявий таъсири

Ҳаво ва бошқа моддаларнинг тебраниш такрорлиги 15 000 дан ошиқ бўлиб, одам қулоғига эшитилмайдиган тебранишлари ультратовуш деб аталади. Махсус ультратовуш станокларида бир секундда 800 000 такрорланувчи тебранишлар ҳосил қилинади

Бундай катта тебранишли ультратовушнинг баъзи химиявий таъсири кузатилган. Масалан, бундай товуш таъсири натижа-сида калий йодид,  $H_2S$ , углеводородларнинг галогенли ҳосилалари ва шунингдек, бир қанча моддаларнинг ажралиши ва баъзи бўёқларнинг рангсизланиши аниқланган. Ҳавоси бор сувга ультратовуш таъсир эттирилганда,  $H_2O_2$  ва азотнинг турли бирикмалари ҳосил бўлганлиги аниқланган. Ультратовуш таъсирида стиролнинг полимерлангани ҳам кўрилган.

Ультратовушнинг химиявий таъсирига оид ишлар ҳали жуда кам, унинг назарияси ҳам ҳали ишланган эмас.

---

## XV боб

### КАТАЛИЗ

#### 173- §. Каталитик реакциялар ва уларнинг аҳамияти

Катализ сўзи грекча бўлиб, унинг маъноси парчаланиш — бузилиш демакдир. Лекин катализатор тушунчаси бутунлай бошқа маънони билдиради. Реакцияни тезлатувчи моддалар *катализатор* деб, катализаторлар иштирокида борувчи реакциялар эса *каталитик реакциялар* ва бундай реакциялар бориш ҳодисаси *катализ* деб аталади.

Катализ ҳодисаси табиатда жуда кўп бўлиб туради. Ўсимлик ва ҳайвон организмида кўпгина процесслар биокатализаторлар (энзима, яъни ферментлар) таъсирида боради. Бундай катализларнинг баъзилари қадимги замонларда ҳам маълум бўлиб, улардан кишилар ўз эҳтиёжлари учун, масалан, хамирни ачи-тиш, узум ва меваларни бижғитиб, спиртли ичимликлар тай-ёрлаш, сирка олиш ва бошқалар учун фойдаланганлар.

XVII асрда химия фани тараққий этиши натижасида саноат мақсадлари учун сунъий катализаторлар топилди.

Ҳозирги вақтда катализдан химия саноатининг деярли ҳам-ма соҳасида кенг фойдаланилади. Катализ ёрдамида янги мод-далар ҳосил қилишга муваффақ бўлинди, технология процесс-лари оддийлаштирилди, саноат ускуналарининг техника иқти-содий кўрсаткичлари анчагина кўтарилди. Катализ ҳодисасини

текширишда олинган натижалар химия саноатининг талабларига бевосита жавоб бергани учун, катализ ҳодисасига қизиқиш жуда кучайди ва бу соҳада анчагина муваффақиятларга эришилди. Сунъий каучук ҳосил қилиш, водород ва азотдан аммиак олиш, сунъий усуллар билан спирт, полимерланиш процесслари ёрдамида турли пластмассалар олишда, ёқилғи саноатида ва крекинг саноатида, шунингдек, саноатнинг бошқа тармоқларида кенг равишда катализаторлардан фойдаланилади. Ҳозир химия саноатининг катализатор ишлатилмайдиган тармоғи жуда кам.

Яқингача, асосан, катализ процессининг практикасига аҳамият бериб келинган эди, фақат сўнгги вақтлардагина унинг назариясига алоҳида аҳамият берилди бошланди. Катализ назариясини яратишда совет олимлари муҳим ўрин олади.

*Катализаторлар реакциянинг активланиш энергиясини камайтиради.* XIV бобда реакциянинг тезлиги активланиш энергиясига тескари пропорционал эканлиги кўриб ўтилган эди. Қандай бўлмасин, бирор реакция катализаторсиз сезиларли тезлик билан бормаса, бу ҳол реакциянинг активланиш энергияси, ҳатто катта энергия запасига эга бўлган молекулаларнинг энергиясидан ҳам юқори эканини кўрсатади. Катализаторлар реакциянинг активланиш энергиясини маълум шароитда молекулалар енга оладиган даражагача камайтиради. Натижада реакциянинг тезлиги ошади. Демак, катализаторларнинг реакциялар тезлигини оширишига асосий сабаб, катализатор иштирокида реакциянинг активланиш энергиясининг камайишидир (ёки унинг майдаланиши). Турли катализаторлар реакциянинг активланиш энергиясини турли даражагача камайтиради. 40-жадвалда турли моддаларни гидрогенлаш реакциялари активланиш энергиясининг турли катализаторлар иштирокида қандай камайиши кўрсатилган.

40- ж а д в а л

**Катализаторлар иштирокида гидрогенлаш реакцияси активланиш энергиясининг камайиши**

(Н. Д. Зелинский ва А. А. Баландин маълумоти)

М о д д а	Активланиш энергияси (кал)			
	Pt/асбест	Pt/кўмир	Pd	N <sub>1</sub>
Гексагидробензол	18 040	18 040	15 300	9 710
Декагидронафталин	18 990	18 890	—	—
Пиперидин	19 30	—	16 250	—

Катализнинг классификацияси. Катализ реакция борган соҳага ва реакция механизмига қараб, икки хил классификацияланади.

Катализ реакция борган соҳага қараб, гомоген ва гетероген (контакт) катализларга бўлинади. Гомоген катализда реагентлар ва катализатор бир соҳада, бир хил агрегат ҳолатда бўлади. Масалан, эфирларнинг ишқорланиш реакциясида реагент эфир, катализатор кислота — суюқлик, нитроза усули билан  $\text{HNO}_3$  олишда эса реагент ҳам, катализатор ҳам газ бўлади.

Гетероген катализда реагентлар ва катализатор турли соҳада, турли агрегат ҳолатда бўлади. Масалан, аммиакнинг синтез реакцияси ( $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ) да реагентлар газ ҳолатда, катализатор (Fe, Pt) эса қаттиқ ҳолатда бўлади. Бу ҳолда синфлаш фақат расман бўлибгина қолмасдан, бу процессларнинг бориш механизми ҳар хиллигини ҳам характерлайди.

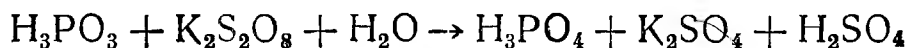
Амалда энг кўп тарқалган катализ гетероген катализ бўлиб, химия саноатида 80% маҳсулот шу методда олинади (фермент катализ).

Амалда энг кўп тарқалган катализ гетероген катализ. Катализ реакциянинг механизмга қараб, кислота-асос катализи билан оксидланиш-қайтарилиш катализига бўлинади. Кўпчилик гомоген катализлар кислота-асос катализ механизми билан — протон алмашилиши билан, гетероген катализ эса, асосан, оксидланиш-қайтарилиш катализ — электрон алмашилиш механизми билан боради.

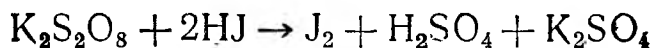
## ГОМОГЕН КАТАЛИЗ

### 174- §. Гомоген катализнинг бориш механизми

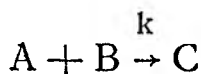
Эфирларнинг гидролизи, эфирланиш, алкиллаш, глюкозанинг мутаротацияси, суюқ фазада олефинларнинг полимерланиши гомоген катализга мисол бўлади. Гомоген катализнинг сабаби катализнинг химиявий назарияси билан тушунтирилади. Бу назария баъзан оралиқ бирикмалар назарияси деб ҳам айтилади. Бу назарияга мувофиқ, гомоген катализда процесснинг тезлашишига асосий сабаб активланиш энергиясининг майдаланишидир. Процесс бирин-кетин борадиган қатор процесслардан иборат бўлиб, қарорсиз бир қанча оралиқ моддалар ҳосил бўлиши билан боради. Бу оралиқ моддаларни ҳамма вақт ажратиб олиб бўлмаса ҳам, уларнинг борлигини турли усуллар билан аниқлаш мумкин. Масалан, метафосфат кислотанинг калий гипосульфит билан оксидланиш реакциясида



$\text{HJ}$  — кислота катализатор бўлади. Бу реакция катализатор мавжудлигида қуйидаги босқичлар билан боради:

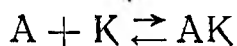


Бу бирин-кетин борадиган реакцияларнинг ҳар қайсисини активланиш энергияси катализаторсиз борадиган реакциянинг активланиш энергиясидан кичик бўлади. Шунга кўра бу реакциялар битта реакцияга нисбатан тез боради. Бу катализнинг химиявий назариясидир. Фараз қилайлик;

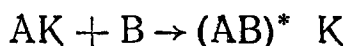


реакцияси „к“ — катализатор иштирокида борадиган бўлсин. Бу реакция қуйидаги босқичлар билан боради:

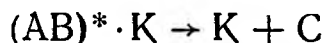
а) Реагентлардан биттаси катализатор билан боғлиқ бирикма беради.



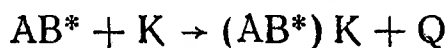
б) Бу АК оралиқ бирикма иккинчи компонент билан актив комплекс ҳосил қилади:



в) Актив комплекс ажралиб ҳосилотни беради:



Агар, катализатор иштирокисиз ҳосил бўлган актив комплекс, катализатор мавжудлигида ҳосил бўлган актив комплексга ўтганда иссиқлик ажралса, яъни

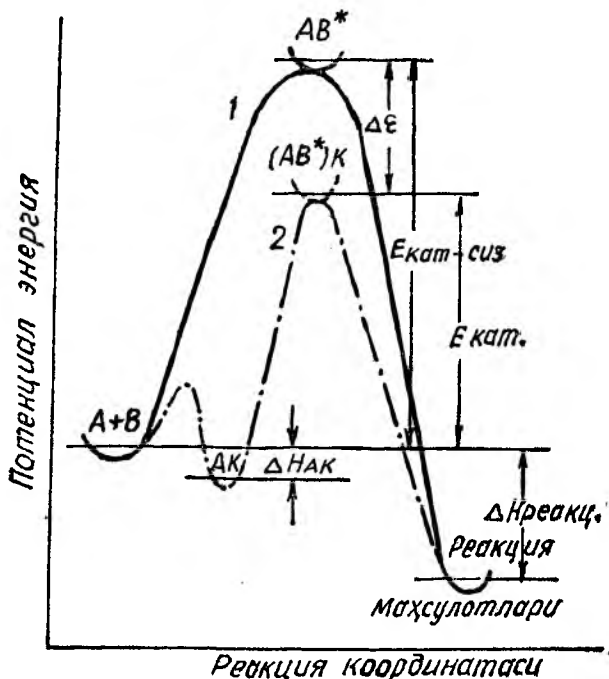


экзотермик бўлса, катализатор мавжудлигида активланиш энергия  $\Delta E$  га камаяди (133- расм.)

Агар бунда, масалан  $T = 300$  да  $E = 10 \cdot 000$  ккал/моль бўлса, тезлик

$$\frac{e^{(E - 10000 RT)}}{e^{-E/RT}} = e^{-\Delta E/ET} = e^{-10000/RT} \approx 2,5 \cdot 10^8$$

марта ошади.



133- расм.

## 175- §. Кислота — асос катализ

Кўпчилик реакциялар учун  $H_3O^+$  ва  $OH^-$  ионлари катализатордир. Демак, кучсиз кислота ва асосларнинг каталитик активлиги  $P_H = -eg [H_3O^+]$  қийматига пропорционал. Кучли

кислота ва асосларда эса уларнинг каталитик активлиги уларнинг кислоталик функциясига  $H_0$  (ёки асослик функция) боғлиқ.

$$H_0 = -\lg h_0$$

$$h_0 = \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{f_A}{a_{AH^+}}$$

$f_A$ ,  $f_{AH^+}$  — ионлашмаган ва ионлашган асоснинг активлик коэффициенти. Суюлтирилган эритмаларда  $a_{H_2O-1}$ ,  $f_A = f_{AH^+} \approx 1$  ва демак  $a_{H_3O^+} \approx [H_3O^+]$  бўлади. Маълум кислота турли концентрацияда турлича  $H_0$  қийматга эга бўлади. Турли кислоталар бир хил  $H_0$  — қийматида баробар каталитик активликка эга бўлади.

Агар реакция аралашмага кислота билан бирга шу кислотанинг тузи қўшилса, каталитик эффект ортади. Ваҳолонки, туз таъсирида кислотанинг диссоциланиши камайиши ва натижада водород ионлари камайиши натижасида каталитик активлик камайиши керак эди. Бу ҳодиса иккиламчи туз эффекти дейилади. Кислотага шу кислотанинг тузи қўшилганда анион кўпаяди, демак, кислота аниони ҳам катализатордир.

Реакция аралашмага кислота билан бир қаторда бошқа кислотанинг тузи қўшилганда ҳам, каталитик эффект ортади. Бу ҳодиса *бирламчи туз эффекти* дейилади. Бу ҳодисага сабаб туз қўшилганда эритманинг ион кучи ортади, натижада модданинг диссоциланиш даражаси ўзгаради ва ниҳоят реакцияни тезлатувчи заррачалар миқдори ҳам ортади.

### 176- §. Катализатор активлигига турли факторларнинг таъсири

**Температуранинг таъсири.** Каталитик реакциянинг унумига нисбатан Вант-Гоффнинг изохора — изобара тенгламаси, бу тенгламадан чиқадиган хулосалар ва тезликнинг температура коэффициентига оид Вант-Гофф қондаси ўз кучини сақлаб қолади. Лекин температура катализаторнинг активлигига таъсир қилади. Ҳар бир катализатор таркиби ва тайёрланиш шароитига қараб, маълум реакция учун маълум температура чегарасида энг катта активликка эга бўлади. Одатда, катализатор қанчалик актив бўлса, унинг паст температурадаги активлиги шунчалик катта бўлади ва температуранинг катализатор активлигига таъсири кескинроқ сезилади. Температуранинг катализатор нормал ишлайдиган иш температурасидан ошиши унинг активлигини камайтиради ва, ҳатто, уни бутунлай пассив қилиб қўяди. Шунинг учун каталитик реакцияларда температуранинг ўзгариб туриши ва айниқса, ҳаддан ташқари ошиб кетиши катализатор учун хавфлидир. Шунга кўра, реак-

ция натижасида, айниқса экзотермик реакцияларда чиқаётган иссиқликни реакция муҳитидан четлатиш керак бўлади.

Кўпинча, катализатор маълум температурадан пастда унча активлик кўрсатмайди. Масалан, кўк тусли вольфрам оксиди 210°C дан пастда этил спиртдан этилен ҳосил бўлиш процесини унча тезлатмайди.

Баъзан, температура минимум иш температурасидан ошган сари катализаторнинг активлиги узлуксиз ошавермайди, балки маълум температурадан сўнг активлиги ўзгармас бўлиб қолади. Бу ҳол гидрогенлаш реакцияларида кўп учрайди.

Катализаторларнинг активлиги намоён бўладиган минимум температура катализаторларнинг қандай тайёрланганлигига ва реакциянинг механизмига боғлиқдир.

Босимнинг таъсири. Босимнинг ўзгариши билан каталитик реакцияларнинг унуми, умуман, Ле — Шателье принципига бўйсунди. Лекин, гетероген каталитик реакцияларда процеснинг биринчи босқичи адсорбиланиш бўлгани учун (кейинги бобда кўриб ўтилади, адсорбиланишга босим таъсир қилгани сабабли), босим ўзгариши билан реакциянинг тезлиги, бинобарин, катализаторнинг активлиги ҳам ўзига хос равишда ўзгаради.

Гетероген каталитик реакцияларда эффектив концентрация газ муҳитидаги газларнинг парциал босимига эмас, балки уларнинг катализаторга адсорбиланган концентрациясига тенг бўлгани ва адсорбиланиш тўйингунча бу концентрация оша боргани сабабли, тўйиниш босимигача босим ошиши билан реакциянинг тезлиги ҳам оша боради. Шунинг учун босимнинг ўзгариши молекулалар сонининг ўзгариши билан борадиган реакцияларнинг (масалан  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  реакциянинг) тезлигинигина эмас, ҳатто молекулалар сони ўзгармасдан борадиган реакцияларнинг тезлигини ҳам ўзгартиради.

Адсорбиланиш тўйиниш босимидан сўнг юзадаги концентрация ўзгармаганлиги учун, юқори босимда босимнинг ўзгариши реакция тезлигини ўзгартирмайди.

Босим ўзгариши билан реакция тезлиги ўзгаришининг характери турлича бўлиши мумкин. Баъзан, тўғри чизиқ қонуни асосида, лекин, кўпинча, ўзига хос равишда ўзгаради.

Баъзан, босимнинг ўзгариши реакциянинг йўналишини ҳам ўзгартириши мумкин. Водород билан углерод (II)- оксид орасида борадиган реакция бунга мисол бўла олади. Нормал босимда реакциянинг асосий маҳсули метан бўлади. Реакция оксид катализаторлар иштирокида юқори босимда олиб борилса, метил спирт, жуда юқори босимда эса юқори молекулали спиртлар ҳосил бўлади.

Катализаторнинг майдаланганлик даражаси таъсири. Маълум миқдордаги катализатор доначаланининг ўлчами кичрайган сари унинг юзаси кўпайиб боради, натижада унинг активлиги ҳам ошади. Иккинчи томондан доначалар



кичиклашган сари реагентларни диффузилланиши камая боради, бу эса катализатор активлигининг камайишига сабаб бўлади.

Коллоид ҳолдаги катализаторлар бу жиҳатдан олганда оптимал майдаланган бўлади.

### 177- §. Катализатор заҳарлари

Баъзи моддалар катализаторнинг активлигини камайтиради ёки бутунлай йўқотади. Бундай моддалар *катализатор заҳари* ёки *контакт заҳари*, баъзан эса *антикатализатор* деб аталади. Типик заҳарларга В,  $O_2$ , As,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $HgCl_2$ ,  $HgBr_2$ , лар мисол бўла олади.

Катализаторнинг заҳарланиши 4 хил бўлиши мумкин: 1) қайтар заҳарланиш, 2) қайтмас заҳарланиш, 3) куммулатив заҳарланиш, 4) қулай заҳарланиш.

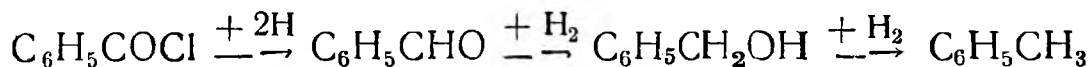
Қайтар заҳарланишда, заҳарланиб активлигини йўқотган катализаторни турли усуллар билан яна актив ҳолга келтириш мумкин. Бу усуллардан бири катализатор юзасидан заҳарни газ ёки суюқлик оқими ёрдамида десорбилантириб йўқотишдир. Лекин заҳар катализатор юзасига қаттиқ ёпишганлигидан, бу усул ҳамма вақт ҳам яхши натижалар беравермайди. Иккинчи усул — заҳар реагент билан химиявий реакцияга киритилиб, заҳармас, ёмон адсорбиланувчи моддага айлантирилиши мумкин. Масалан,  $H_2O_2$  ни Pt катализатор иштирокида парчалаш реакциясида CO заҳардир. Бу заҳар иштирокида реакция олдин тез сусайиб, сўнгра секин-аста ўз-ўзидан яна тезлаша бошлайди. Бунинг сабаби  $H_2O_2$  нинг парчаланишидан ҳосил бўлган кислороднинг CO ни  $CO_2$  га оксидлаши бўлса керак деб фараз қилинади.  $CO_2$  эса ёмон адсорбиланади;  $CO_2$  катализатор учун заҳар эмас,  $CH_4$  га айлантириш йўли билан ҳам ( $CH_4$  заҳар эмас) CO ни йўқотиш мумкин.

Қайтмас заҳарланишда заҳар катализаторнинг активлигини „ўлдиради“. Заҳарланган катализаторнинг активлигини тиклаб бўлмайди. Масалан,  $H_2S$ ,  $PH_3$  газлари катализаторни қайтмас заҳарлайди.

Баъзан реагентдаги оз миқдор заҳар таъсирида катализатор прогрессив равишда пассивланади. Бу хил заҳарланиш *кумулятив* ёки *йиғилиб борадиган заҳарланиш дейилади*. Масалан,  $H_2O_2$  ни Pt катализатор иштирокида парчалашда катализаторни йод шундай заҳарлайди. Вақт ўтиши билан реакция тезлиги камая боради.

Баъзан, катализаторнинг активлигини камайтирувчи қўшимчалар катализатор активлигини камайтириш билан бирга, унинг табиатини ва баъзан функцияларини ўзгартиради. Натижада кўп босқич билан борадиган процесс бирор оралиқ босқичда тўхтаб қолади. Катализаторнинг бу заҳарланиши *қулай заҳарланиш* дейилади. Масалан, бензол эритмасида бензоил хлорид

платина катализатор иштирокида гидрогенланганда толуол ҳосил бўлади. Лекин бу реакция бир қанча босқич билан бо-  
ради:



Агар тоза бензол ўрнига ифлосроқ бензол ёки хиолин ара-  
лашган бензол ишлатилса, катализаторнинг активлиги камаяди  
ва процесс альдегид ҳосил бўлиш босқичида тўхтаб қолади.  
Бу эса юзанинг бир жинсли бўлмасдан, турлича активликка  
эга бўлган актив марказлар мавжудлигини, юзанинг кўп жинс-  
лилигини кўрсатади.

Контакт заҳарларининг ўзига хос хусусиятларидан бири,  
жуда оз миқдорда бўлганда ҳам катализатор активлигини ка-  
майтириб юбора олиш ва ҳатто, бутунлай йўқ қилишдан иборат  
Масалан, Ni катализаторнинг активлиги 0,000005 г HCN  
таъсирида икки баравар камаяди, 0,00003 г HCN таъсирида  
эса катализатор тамомила пассивлашади. Мис катализатор иш-  
ти оқида металл спиртни гидрогенлашда CS<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, HgJ<sub>2</sub>  
лар заҳардир. Бу реакцияда 1 г атом катализаторнинг актив-  
лигини тамомила йўқотиш учун қуйидагича миқдордаги (г —  
атом ҳисобида) заҳар кифоя қилади: CS<sub>2</sub> — 0,0069; CHCl<sub>3</sub> —  
0,0069; Br<sub>2</sub> — 0,016; HgJ<sub>2</sub> — 0,00022. Заҳарнинг биринчи порция-  
си катализаторнинг активлигини 70 — 80% йўқ қилади. Бу че-  
гарада активлик тўғри чизиқ қонуни билан камаяди:

$$\frac{A_3}{A_0} = 1 - \alpha C$$

A<sub>0</sub>, A<sub>3</sub> — катализаторнинг олдинги ва заҳарлангандан кейинги  
активлиги; α — заҳарланиш коэффициенти. Заҳарнинг сўнгги  
порцияларида активлик секинлик билан ўзгаради.

Заҳарларда ҳам катализаторлардаги сингари сайлаш хусу-  
сияти бор. Маълум заҳар маълум катализатор учун маълум  
реакциядагина заҳар бўла олиши мумкин. Бир реакцияда ка-  
тализаторнинг активлигини камайтирувчи заҳар бошқа бир  
реакцияда шу катализатор учун заҳар бўлмаслиги мумкин.  
Масадан, темир группаси катализаторлари учун гидрогенлаш  
реакциясида висмут бирикмалари заҳар, бошқа реакцияларда  
эса, масалан, темир (III)- оксид катализатор иштирокида  
аммиакни нитрат кислотагача оксидлашда заҳар эмас, балки про-  
мотордир.

Температура кўтарилиши билан заҳарларнинг таъсири па-  
саяди. Масалан, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> катализатор мишьяк бирикмалари таъ-  
сирига жуда сезгир, лекин 500°C да As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> таъсирига бардош  
бера олади. Умуман, юқори температурада, масалан 700 — 1000°  
дан юқорида заҳарланиш ҳодисаси жуда кам кузатилган

Қилинган ҳисоблар шуни кўрсатадики, катализаторнинг ак-  
тивлигини тамомила йўқ қилувчи заҳарларнинг миқдори, баъ-  
зан юзада мономолекуляр қават ҳосил қилишга ҳам етмайди.

Актив марказ назариясига мувофиқ, заҳарланишнинг асосий сабаби заҳарнинг катализатор актив марказларига мустаҳкам адсорбиланиб, уларни қоплаб қўйиши ва катализатор билан химиявий бирикмалар ҳосил қилишидир. Шундай экан, заҳар билан катализатор орасида катта химиявий мойиллик бор ва шунинг учун, заҳар катализаторнинг актив марказларига жуда маҳкам асорбиланади, қийин десорбиланади. Натижада реагентлар молекуласининг заҳарни сиқиб чиқариб, актив марказларга ўтириши қийинлашади. Масалан, заҳар СО нинг кўпчилик металл катализаторларга жуда мустаҳкам адсорбиланиши аниқланган. Говак платинага адсорбиланган  $5 \text{ см}^3$  СО дан  $250^\circ\text{C}$  да насос ёрдамида атиги  $0,3 \text{ см}^3$  ини буғлатиб чиқариш мумкин бўлган.

Олтингургурт бирикмалари билан Ni катализаторнинг заҳарланиши NiS бирикмаси ҳосил бўлиши натижасидир. Ni нинг S га мойиллиги шу қадар кучлики, никель катализатор олтингургуртни исталган бирикмасидан ажратиб чиқариб, ўзига бириктириб олади.

## 178- §. Промоторлар

Кўпинча, катализаторларнинг активлиги турли қўшимчалар таъсирида ошади. Бу қўшимчалар *активловчилар* дейилади.

Маълум реакция учун катализатор бўлмай, шу реакциянинг катализатори активлигини оширувчи қўшимчалар *промоторлар* деб, промоторлар қўшиш эса *промоторлаш* деб аталади. Масалан, церий ва торий моддалари гидрогенловчи катализатор эмас, лекин уларнинг ҳар бири никелга 5 процентдан қўшилганда,  $\text{CO}_2$  ни  $\text{CH}_4$  га айлантириш процессида катализатор активлигини 10 марта оширади. Никелга  $\text{Al}_2\text{O}_3$  дан 14,5 процент қўшиб тайёрланган катализатор СО нинг метанга гидрогенланиш процессини 15 марта оширади.

Активловчи қўшимчалар, ўз ҳолича асосий (активланувчи) катализатор сингари катализатор бўлиши ҳам мумкин. Саноатда, кўпинча, якка катализаторлар эмас, балки катализаторларнинг маълум нисбатларда олинган аралашмаси ишлатилади. Бундай аралашмадан тайёрланган катализатор *аралашма катализатор* дейилади. Аралашма катализаторнинг активлиги уни ташкил қилган катализаторлар активликларининг йиғиндисидан ортиқ бўлади. Масалан, водородни натрий хлорат билан оксидлашда осмий оксид ва палладий ўз ҳолича катализатор бўла олади. Бу икки катализатор бирга қўшилиб, аралашма катализатор ҳосил қилади. Агар маълум оғирликдаги осмий оксиднинг активлиги бир деб қабул қилинса, шу оғирликдаги палладийнинг активлиги 3 га, булардан ҳосил бўлган аралашма катализаторнинг активлиги эса 15 га тенг бўлади.

Шуни ҳам уқтириб ўтиш керакки, қўшимча таъсири билан активланган катализаторларни промоторланган катализатор би-

лан аралашма катализаторга бўлиш жуда ҳам тўғри эмас. Булар орасидаги фарқни билиш жуда қийин ва катализаторнинг булардан қайси бири эканини аниқлаш доимо мумкин бўлавермайди.

Промоторлар икки группага — структура (тузилиш) ҳосил қилувчилар ва модифицирловчи промоторларга бўлинади. Структура ҳосил қилувчи промоторлар катта концентрацияда бўлганда таъсир қилади. Масалан, Ni — катализатори мавжудлигида фенолнинг циклогексанга айланиши 20% ли сода эритмаси қўшилгандагина яхши промоторланади. Структура ҳосил қилувчи промоторлар тузилишини яхшилайти, масалан, катализаторнинг мувозанат тузилишини мустаҳкамлайди, кристалларнинг аморфланишига тўсқинлик қилади, юзанинг кўп жинслилигини сақлайди, солиштирма юзани кўпайтиради. Масалан, аммиак синтезида  $Fe_3O_4$  катализатор,  $Al_2O_3$  промотордир. Реакция ўтгандан сўнг  $Fe_3O_4$  ғовак-ғовак заррачалардан иборат бўлиб, кристалларнинг бир-бирига бирлашишига йўл қўймаган  $Al_2O_3$  пардалари билан қопланганлиги кўринган.

Модифицирловчи промоторлар жуда кам миқдорда таъсир қилади. С. З. Рогинский фикрича, бу хил промоторлар таъсирида юзада химиявий ва кўп жишслилик ҳосил бўлади ва натижада, актив марказларнинг сони кўпаяди. Ҳар қандай катализатор ҳам ҳеч қачон соф бўлмайди, унинг юзасида маълум миқдор модда (масалан, газлар) ҳамма вақт адсорбиланган бўлади ва бу модда активловчи ролини ўйнайди. Агар катализатор насос билан яхши тозаланса ва унинг юзасидан адсорбиланган газлар чиқариб ташланса, унинг активлиги йўқолади.

Активликнинг ошиши фақат қўшимчанинг характеридагина эмас, унинг миқдорига ҳам боғлиқ. Кўпинча, асосий катализаторнинг активланиши учун қўшимчанинг концентрацияси (миқдори) маълум минимумдан кам бўлмаслиги керак. Масалан,  $H_2O_2$  нинг парчаланишида  $Fe_2O_3$  катализаторнинг активлиги  $Al_2O_3$  камида 2% қўшилгандагина энг кўп ошади. Фенолнинг Ni катализатор иштирокида циклогексанга гидрогениланиши  $Na_2CO_3$  дан 20 процент қўшилгандагина тезлашади. Агар  $Na_2CO_3$  нинг миқдори бундан кўп бўлса, аксинча, Ni катализаторнинг активлиги камаяди. Ортиқча олинган қўшимчанинг катализатор активлигини камайтираши қуйидаги мисолда аниқ кўринади. Ароматик альдегидларни платина катализатори иштирокида спирт ва углеводородларгача гидрогениланида  $Fe_2O_3$  дан, 0,00001 г/моль миқдорда қўшиш реакцияни анча тезлатади, агар  $Fe_2O_3$  нинг миқдори бундан ошса, реакциянинг тезлиги анча камаяди. Лекин минимум миқдор қондасига доимо риоя қилинавермайди. Активланиш ҳодисасида турли ҳоллар кузатилади. Қўшимча миқдорининг ошиши билан активлик эгриси минимум ва максимумдан ўтиши, бир текис кўтарилиши, бир текис пасайиши ва ҳоказо ҳодисалар кузатилиши мумкин.

Бу мураккаб ҳодисани, заҳарланиш ва промоторланишнинг оддий тушунчалари ўз ичига ололмайди. Шунга кўра С. З. Рогинский бу мураккаб ҳодисани *модифициалланиш* деб атади.

Юқорида, катализатор мавжудлигида реакциянинг тезлашишига асосий сабаб активланиш энергиясининг камайиши дейилган эди. Катализаторлар активлигининг турли қўшимчалар таъсирида ўзгаришига сабаб, активланиш энергияси (E) билан бир қаторда Арреинус тенгламасидаги XIII, 31a экспоненциал олдидаги соннинг ( $k_0$ ) ўзгариши эканлиги аниқланди.

Катализаторнинг активлиги ўзгарганда E нинг камайиши билан бир қаторда  $k_0$  қиймат ортади, бир эффе́кт иккинчи эффе́кт билан қопланади. Бу ҳодиса *компенсация* (қоплаш) эффе́кти дейилади. Бу миқдорлар қуйидаги тенглама бўйича ўзгаради:

$$\Delta \lg k_0 = \frac{\Delta E}{C_{\text{const}}} = \frac{\Delta E}{RT_s} \quad (\text{XV, 1})$$

қандайдир  $T_s$  температурада E нинг камайиши  $k_0$  нинг — кўпайиши билан тўла қопланади ва бунда катализаторнинг активлиги ўзгармасдан қолади. Активлик эгрисини минимумдан, максимумдан ўтишига сабаб, E,  $k_0$  нинг — қарама-қарши томонга ўзгаришидир. Ҳозир компенсацион эффе́кт тушунчаси бир катализатор мавжудлигида турли реакциялар ва турли катализаторлар мавжудлигида битта реакция олиб борганда катализатор активлигининг ўзгаришини ҳам ўз ичига олади.

Активланиш процесси мураккаб бўлиб, унинг ҳамма сабабларини оддий усулда аниқлаб бўлмайди. Активловчилар кўп томонлама таъсир қилса керак деган фикрлар бор.

Компенсацион эффе́кт катализда кенг тарқалган ҳодиса бўлишига қарамасдан, ҳали унинг сабаби назарий тушунтирилгани йўқ.

### 179- §. Манфий катализ

Баъзи моддалар реакциянинг тезлигини камайтиради. Бундай моддалар *манфий катализатор* дейилади. Сўнгги вақтларда баъзи реакцияларни (масалан, ёниш процессларини) секинлатиш, баъзи моддаларнинг парчаланишини сусайтириш, уларнинг барқарорлигини сақлаш ишлари муҳим аҳамиятга эга бўлиб қолди. Шу муносабат билан манфий катализнинг роли ошмоқда. Лекин манфий катализ жуда кам учрайди ва оз текширилган.

Манфий катализга баъзи моддаларнинг (масалан,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  нинг) оксидланишини секинлатиш мисол бўла олади. Маннит,  $\text{SnCl}_4$  бу реакциянинг тезлигини камайтиради.

## 180-§. Катализ назарияси

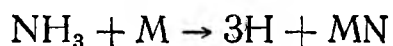
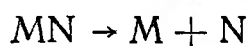
Катализ ҳодисасининг кенг тарқалганлиги, унинг катта амалий аҳамиятга эгаллиги ва сиртдан қараганда тушуниш қийин бўлган ҳодисаларнинг юз бериши оқибатида, катализ ҳодисасининг назариясини ўрганиш зарурати туғилди. Сўнгги вақтларда, айниқса, совет олимлари томонидан катализ назариясини яратишга қаттиқ киришилди. Ҳозирча катализни тўла-тўқис тушунтириб берадиган ягона назария йўқ, лекин катализнинг турли томонларини айрим-айрим тушунтириб берувчи назариялар бор. Аммо бу назариялар ҳам ҳали мукамал эмас. Уларни яхлит назария қилиб бирлаштириш йўлида интилишлар бўлса ҳам лекин бу соҳадаги ишлар ҳали яхши авж олган эмас.

Катализ назарияси тарихий нуқтаи назарда икки группага: химиявий назария (оралик бирикмалар назарияси) билан физикавий назарияга бўлинади.

Оралик бирикмалар назарияси. Бу назарияга кўра катализ процессида катализатор реагентлар билан химиявий реакцияга киришиб катализатор юзасида беқарор оралик бирикмалар ҳосил қилади. Бундай оралик бирикмалар ажратиб олинган ва уларнинг хоссалари ўрганилган.

Оралик бирикмалар ҳосил бўлиши билан борадиган катализ процесси бирин-кетин борадиган бир неча босқичдан иборат бўлади. Ҳар қайси босқичнинг активланиш энергияси барча босқичларнинг, яъни йиғинди реакциянинг активланиш энергиялари йиғиндисидан кам бўлади. Бошқача қилиб айтганда, реакциянинг активланиш энергияси бир неча активланиш энергиясига бўлинган бўлади. Бу кичик энергия ғовларини енгиш осон бўлганлигидан уларни енгадиган молекулаларнинг сони кўп бўлади, натижада реакция тезлашади.

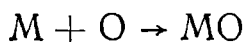
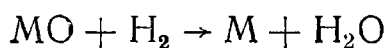
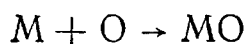
Металл катализаторлар иштирокида аммиакни парчалаш учун қуйидаги механизм таклиф қилинган:



. . . . .

Ҳақиқатан ҳам бу реакцияда металл нитрид (MN) оралик бирикмаси ҳосил бўлиши тажрибалар натижасида тасдиқланган. Майдаланган Cu, Pb, Fe, Co, Ni, Ag металлари  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  аралашманинг сувга айланиш реакциясида катализатор бўлади. Лекин бу металлларда катализаторлик хоссаси фақат уларнинг оксидлари водород билан қайтарилиши мумкин бўлган температурадан юқори температурадагина намоён бўлади. Бу кузатишдан,  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  аралашманинг металл катализаторлар иштирокида сув ҳосил қилиш реакцияси, бирин-кетин борадиган

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларидан иборат бўлади деган хулоса чиқарилган:



. . . . .

Оралик бирикмалар назарияси гомоген катализни яхши тушунтириб берса-да, гетероген катализда кузатилган турли фактларнинг сабабини тушунтириб беришга ожизлик қилди. Масалан, катализатор юзасининг тузилиши таъсирини ва захарланиш ҳодисаси сингари бир қанча фактларни тушунтириб бера олмади. Бундан ташқари, бу назария катализ ҳодисасининг химиявий томонини ҳисобга олиб, физикавий томонини ҳисобга олмади. Шубҳасизки, бу тўғри эмас.

Сўнгги вақтларда бу назария катализнинг физикавий томонини эътиборга олди ва натижада катализ ҳодисасини тўла-роқ тушунишга имконият берди.

Катализнинг физикавий назарияси. Бу назария адсорбиланиш процессига асосланган. Физикавий назария гетероген катализдаги кўпгина кузатишлар ва тажрибадан олинган натижаларни тушунтириб бера олди.

Гетероген катализда биринчи процесс реагентларнинг катализатор юзасига адсорбиланишидан иборат. Фарадей фикрича, реакцияга киришувчи моддалар катализатор юзасига адсорбиланганда улар бир-бирига шу қадар яқин масофада турадики, натижада улар орасида химиявий таъсирланиш вужудга келиб, реакция бошланади. Ҳосил бўлган модда катализатор юзасидан учиб кетади ва унинг ўрнига реакцияга киришувчи моддаларнинг янги қисмлари адсорбиланади.

Баъзи авторларнинг фикрича, реакцияга киришувчи моддалар адсорбиланганда, уларнинг юза бирлигидан концентрацияси ортади ва натижада, массалар таъсири қонунига мувофиқ, химиявий реакциянинг тезлиги ошади.

Бу назариялар тўғри бўлса-да, аммо улар катализда кузатилган турли ҳодисалар сабабини тушунтириб беришда ожизлик қилди.

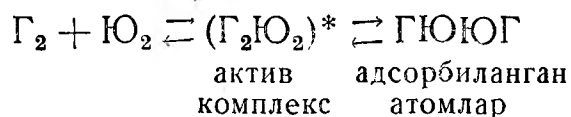
Катализнинг асосий назариясини Д. И. Менделеев яратди. Бу назарияга кўра, адсорбиланган молекула маълум ўзгаришларга учрайди. Юза таъсири натижасида молекуладаги боғлар бўшашади ва ҳатто, узилади. Бунинг натижасида реакция учун кам активланиш энергияси керак бўлади ва реакциянинг бориши осонлашади. Фаннинг сўнгги тараққиётида бу назария тўла тасдиқланди; уни асосан, совет олимлари мукаммаллаштирдилар.

Активланган адсорбиланишда адсорбент юзасида химиявий бирикмалар ҳосил бўлишини кўриб ўтган эдик. Активланган

адсорбиланиш ўз механизми жиҳатидан катализга яқин келади. Уни катализнинг биринчи босқичи деса бўлади. Шу сабабдан активланган адсорбиланишни текшириш унга қараганда мураккаброқ бўлган катализ процессини ўрганишга ёрдам беради.

Сўнгги вақтда олиб борилган текширишлар ҳақиқатан ҳам катализнинг биринчи босқичи реагент билан катализатор орасида химиявий бирикмалар ҳосил бўлишидан иборат эканини кўрсатди. Шу жиҳатдан олганда химиявий ва физикавий назариялар орасида принципиал фарқ йўқ. Химиявий ва физикавий назариялар биргаликдагина катализатор ҳодисасини яхшироқ тушунтиради.

Биз XIII бобда ўтар ҳолат (актив комплекс) назарияси билан танишиб ўтган эдик. Бу назарияни катализ ҳодисасига татбиқ қилса бўлади. Катализатор юзасида реагент ва катализатор атомлари актив комплекс ҳосил қилиши мумкин. Бу процесс схематик равишда қуйидагича ифодаланади:



Сўнгра адсорбиланган атомлар гетероген равишда реакцияга кириши мумкин. Юзада ҳосил бўлган бирикмаларнинг табиати (тузилиши ва улардаги боғлар характери), асосан, юзада бирикма ҳосил қилган молекулаларнинг тузилиши ва химиявий хоссаларига, катализаторнинг тузилиши ва химиявий хоссаларига, катализатор юзасининг хусусиятига боғлиқ:

1) реагент молекуласи катализатор юзасида унчалик деформацияланмаса, водород боғланиш каби кучсиз боғланишлар ҳисобига бирикма ҳосил бўлади, 2) молекула қисман деформацияланса, гомеопольар боғланишли қутбланган бирикма ҳосил бўлади, 3) реагент молекуласи катализаторнинг юзаси таъсирида диссоциланса, радикал ёки ион бирималар ҳосил бўлиши мумкин.

Юзада ҳосил бўлган бирикмалар оралик бирикмалар бўлиши мумкин. Бу ҳолда, химиявий назарияда баён этилган фикрлар ўз кучини сақлаб қолади.

Шундай қилиб, катализ процесси адсорбиланиш процессидан ва юзада бирин-кетин борадиган бир қанча химиявий процесслардан иборат.

Актив марказларнинг табиати, уларнинг химиявий таркиби ва физик ҳолати ҳали яхши текшириб чиқилган эмас. Бу соҳада асосан уч назария: Тейлорнинг энергетик назарияси, Н. И. Кобозевнинг актив ансамбль назарияси, С. З. Рогинскийнинг химиявий назарияси, А. А. Баландиннинг мультплет назарияси бор. Бу назарияларга қисқача тўхталиб ўтамиз.

Тейлорнинг энергетик назарияси. Бу назарияга кўра, катализатор юзасидаги атомлар, катализатор ичидаги



атомлардан ўз энергияси жиҳатидан фарқ қилади. Шунинг учун бу назария *энергетик назария* деб аталади. Катализатор ичидаги атомларни бошқа атомлар бир текис қуршаб олган ва шу сабабдан, уларнинг валентликлари тўйинган, юзадаги атомларнинг валентликлари эса тўйинган эмас. Шу сабабли уларда ортиқча эркин энергия бўлади. Юзадаги атом юзанинг қандай жойида туришига қараб, унинг энергияси турлича бўлади. Кристаллнинг қирраларида жойлашган атомларнинг валентликлари текис юзада жойлашган атомларнинг валентликларидан кўра камроқ тўйинган. Ҳақиқатан ҳам, кристалл қирраларининг адсорбилаш хоссаси текис юзалариникига қараганда кучлироқ бўлади.

Актив марказларнинг ортиқча энергияга эга бўлиши керак деган фикрни Тейлордан олдин Д. П. Коновалов айтиб ўтган эди.

### 181-§. Актив марказ ва юзанинг кўп жинслилиги

Катализатор (адсорбент) юзасининг бир хил бўлмаслигини, адсорбиланиш бутун юза бўйлаб эмас, фақат актив марказларда боришини Лангмюр ўз назариясида кўрсатиб ўтган эди.

Катализаторни заҳарлаш учун жуда кам миқдор заҳарнинг кифоя қилиши ва қулай заҳарланиш ҳодисаси катализаторнинг бутун юзаси эмас, балки унинг жуда кам қисми катализ процессида иштирок этишини ва шу қисмидагина актив марказлар бўлишини, уларнинг турлича табиатда эканини кўрсатди. Масалан, дипропилкетон, нитробензол ва пиперонол платина катализатор иштирокида бир вақтда гидрогенланганда  $CS_2$  ўз миқдорига қараб, турли марказларни заҳарлайди. Биринчи навбатда, катализаторнинг заҳарланиши натижасида дипропилкетоннинг спиртгача қайтарилиши тўхтайди,  $CS_2$  кўпроқ қўшилса, пиперонолнинг қайтарилиши ҳам тўхтайди.

Кўпинча, адсорбиланишдан чиққан иссиқлик, адсорбиланган газнинг миқдорига боғлиқ бўлади. Олдин кўп иссиқлик чиқиб, юзанинг кўп қисми газ билан қопланган сари кам иссиқлик чиқа бошлайди, яъни дифференциал иссиқлик ҳар хил бўлади. Масалан, темир катализаторга  $NH_3$  адсорбиланганда қуйидаги натижалар олинган (биринчи қаторда  $NH_3$  нинг адсорбиланган миқдори, иккинчи қаторда эса бу миқдорлар адсорбиланганда чиққан иссиқлик кўрсатилган):

$NH_3$ , см <sup>3</sup>	2	4	6	8	10	12	14
--------------------------	---	---	---	---	----	----	----

Q, ккал	8	16	14	12,5	11,3	10,5	9,9
---------	---	----	----	------	------	------	-----

Бу олинган натижалар темирда бир неча хил актив марказ борлигини ва адсорбиланиш дастлаб кучли актив марказларда, сўнгра кучсизроқ актив марказларда содир бўлишини кўрсатади.

Дифференциал иссиқликнинг миқдорига адсорбиланган газнинг табиати ҳам таъсир қилади. Бу таъсир эътиборга олинганда ҳам, дифференциал иссиқлик ҳар хил бўлади.

Активланган адсорбиланишда активланиш энергиясининг адсорбиланган газ миқдорига боғлиқлиги ва унинг адсорбиланиш иссиқлигини ёқтирмаслиги (антибатлиги) ҳам актив марказларнинг турлича бўлишини кўрсатади. Кислород активланган кўмирга адсорбиланганда, унинг уч ҳолда — кислород,  $\text{CO}$  ва  $\text{CO}_2$  ҳолида қайтиб чиқишини кўриб ўтган эдик. Бу эса кўмир юзасида энг камида уч хил актив марказ бўлишини кўрсатади.

Катализатор юзаси табиатини ўрганишда С. З. Рогинский ва унинг шогирдлари яратган назариялар — катализнинг статистик назарияси ва бир жинсли бўлмаган юзаларда адсорбиланиш назарияси алоҳида ўрин тутади. Бу назарияга кўра, актив марказлар бир хил эмас, назария авторлари катализатор юзасидаги актив марказларнинг бир жинсли эмаслигини ва уларнинг ҳар хил табиатда эканини турли усуллар воситасида олиб борилган тажрибаларда кўрсатдилар.

Шундай қилиб, кўпгина кузатишлар ва ўтказилган тажрибалар катализатор юзасида бир жинсли бўлмаган актив марказларнинг борлигини, фақат шу актив марказларнинггина катализ процессида иштирок қилишини тасдиқлайди.

С. З. Рогинскийнинг химиявий назарияси. Бу назарияга кўра, турли каталитик процессларнинг механизми бир-биридан принципиал фарқ қиладиган актив марказ хиллари бўлиши мумкин. Актив марказларнинг табиатини кристалл ёки аморф ҳолат билангина боғлаш нотўғри. Моддани буғлатиб, сўнгра суюқ ҳолга келтириш усули билан олиб борилган текширишлар жуда кам микроқўшимчалар ҳам катализаторнинг химиявий табиатига ва активлигига катта таъсир қилишни кўрсатди. Ҳар қандай катализаторда маълум миқдорда аралашма бўлиши мумкин. Катализатор тайёрлаш вақтида бундай аралашманинг жуда бўлмаганда микроқисми кириб қолиши турган гап. Шундай қилиб, бир жинсли эмас юза ҳосил бўлади. Натижада, катализаторнинг турли жойларида турлича микротаркиб ва турлича активлик бўлиши мумкин. Ўз химиявий таркиби жиҳатидан бошқа участкалардан фарқ қилган участка ва зоналар ёки бу зоналар билан чегараланган участкаларгина актив марказ бўлади. Ҳақиқатан ҳам, агар катализатор микроқўшимчалардан тозаланса, унинг активлиги камаяди ёки бутунлай йўқолади.

Каталитик актив модда термодинамик жиҳатдан ҳам актив бўлиши керак деган фаразга асосланиб, С. З. Рогинский ўзининг ўтатўйиниш назариясини яратди. Бу назария актив катализаторнинг қандай тайёрланиши мумкинлигини кўрсатиб берди. Маълумки, система мувозанат ҳолатда минимум энергияга бўлади. Мувозанат ҳолатдан узоқлашган сари унинг энер-

гияси оша боради. Шунинг учун бу назарияга кўра, катализатор тайёрлашда олиб бориладиган реакция ва процесслар мувозанат ҳолатидан узоқда, яъни ўтатўйиниш шароитида олиб борилиши керак. Катализатор тайёрлашдаги барча процессларнинг қандай қилиб ўтатўйиниш шароитида олиб борилиши кераклиги, бу назарияда аниқ баён қилинган.

### Мультиплет назарияси

Актив марказларнинг табиатини ўрганиш, ўтар ҳолат назариясини катализга татбиқ этиш, юзада ҳосил бўлган оралик бирикмаларнинг табиатини ва уларнинг ҳосил бўлиш механизмини ўрганиш катализнинг кўпгина ҳодисаларини тушунишга ёрдам берди.

Катализ процессининг бориши характерига актив марказларнинг табиати, сони ва активлигидан ташқари, уларнинг юзада бир-бирига нисбатан жойлашуви ҳам катта таъсир қилиши керак. Юзада икки ўлчамда борадиган реакцияларнинг йўналишига, сайлаш ҳодисасига ва бошқа ҳодисаларга актив марказларнинг юзада бир-бирига нисбатан қандай жойлашганликлари таъсир қилса керак. Бу мулоҳазаларни дастлаб А. А. Баландин эътиборга олди. У ўзининг мультиплет назариясида бу масалаларни ёритди.

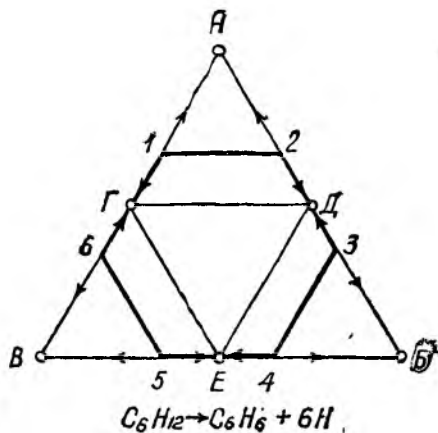
Мультиплет назариясига кўра, адсорбцион актив марказ билан каталитик актив марказ бир хил эмас. Адсорбцион актив марказларни маълум сондаги группаси каталитик актив марказларни ҳосил қилади. Актив марказлар юзада тартибсиз эмас, балки геометрик жиҳатдан маълум тартибда жойлашган. Тартибли бундай жойлашиш кристалл панжарани акс эттиради. Катализатор юзасида реакцияга киришувчи модданинг молекуласи биргина актив марказ билан эмас, балки икки (дублет), уч (триплет) ва, умуман, бир қанча (мультиплет) марказлар томонидан тортилиши мумкин. Агар реакцияга киришувчи модданинг молекуласи биттагина актив марказга тортилса (биргина актив марказ таъсирида бўлса), у жуда кам деформацияланиши ва натижада, реакция бормаслиги мумкин. Агар реакцияга киришувчи модданинг молекуласи икки ёки бир қанча актив марказларга тортилса (уларнинг таъсирида бўлса), бу актив марказларнинг майдони биттагина актив марказнинг майдони кучли бўлгани сабабли, адсорбиланган молекула кучли деформацияланади ва молекуланинг бу актив марказларга тортилиши кучи ундаги боғланишлар кучидан ошиқ бўлса, молекула ҳатто диссоциланади.

*Катализ процесси содир бўлиши учун реагентлар молекуласининг тузилиши билан актив марказларнинг тузилиши орасида маълум геометрик мувофиқлик бўлиши керак. Масалан,  $H_2$  молекуласи деформацияланиши ёки диссоцилани-*

ши учун Н—Н атомлар икки актив марказга торгилиши, бунинг учун эса актив марказлар орасидаги масофа Н—Н боғланиши узунлигига тахминан тенг бўлиши керак. Агар шундай бўлмаса, водород атомлари икки актив марказ таъсирида бўлмайди.

Агар актив марказлар тузилиши билан реагент молекулари тузилиши орасида юқорида айтилган геометрик мувофиқлик бўлса, дастлаб реагент катализатор билан комплекс ҳосил қилади. Бу комплекс ўтар ҳолат назариясида актив комплекс эмас. Катализ процесси бориши учун бу комплекс бошқача йўналиш билан парчаланиши ва ҳосил бўлган маҳсулот десорбиланиши керак.

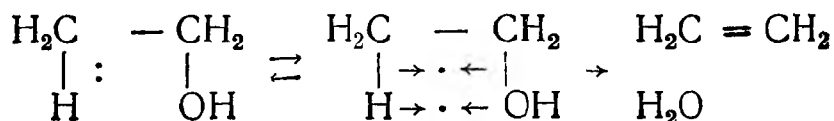
Актив марказларнинг жойлашиши кристалл панжарани акс эттиргани сабабли, металлларнинг катализаторлик хоссаси кристалларининг шаклига боғлиқ бўлади. Шунга мувофиқ гидрогенлаш реакциялари учун текис марказланган куб ёки гексагонал панжарали ва атомлар орасидаги масофа  $2,8\text{Å}$  (Pd) —  $2,47\text{Å}$  (Ni) бўлган металлларгина катализатор бўла олиши аниқланган. Бундай металллар Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Os металлари бўлиб, уларнинг юзаларида актив марказлар тўртбурчак ёки тенг ёнли учбурчак тўрида жойлашади.



134- расм. Циклогексаннинг секстет механизми билан ажралиши.

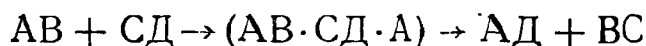
Масалан, Ni, Pt, Pd сингари металлларнинг олти аъзоли ҳалқали молекулаларни водородсизлантириш сабаби қуйидагича тушунтирилади. Бу металллар ёқлари марказланган кўпёқ ёки гексагонал системада кристалланади. Шу сабабдан уларнинг панжараси юзасида тенг ёнли учбурчаклар бўлади. Бу учбурчакларнинг бурчакларида актив марказлар жойлашади. Олти аъзоли ҳалқали молекулалар бу юзага секстет механизми билан адсорбиланади, яъни унинг олти нуқтаси олти актив марказнинг ўртасида бўлади (134- расм). Ҳар қайси  $CH_2$  гурпулдаги бир Н атом А, Б ва В актив марказларга тортилади. Углерод атомлари эса Г, Е, Д актив марказларга тортилиб туради. Актив марказлар таъсирида деформацияланиш ва боғларнинг қайта тақсимланиши натижасида  $C_6H_{12}$  молекула  $C_6H_6$  ва 6 Н га ажралади.

Этил спиртнинг сувсизланиши ( $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ ) ни қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:





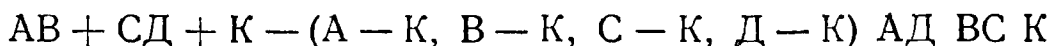
лар ҳосил бўлаётган бўлса, мультплет назариясига мувофиқ бу процессни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



дастлабки моддалар	мультплет комплекс	реакция маҳсулотлари
-----------------------	-----------------------	-------------------------

Бу комплекс ўтар ҳолат назариясидаги актив комплекс эмас, бу комплекснинг ҳосил бўлишига ҳам ажралишига ҳам энергия сарф бўлади. Баландин фикрича химиявий процесс жуда тез боради, дастлабки моддаларнинг адсорбиланиши ва реакция маҳсулотларининг десорбцияси секин боради. Демак, процесснинг тезлиги ва активланиш энергияси адсорбиланиш — десорбиланиш процессларининг бориш тезлигига, бу процесслар содир бўлгандаги энергиянинг ўзгаришига боғлиқ. Агар  $E_1$ ,  $E_2$ , — адсорбция, десорбция иссиқлиги,  $E$  — реакциянинг активланиш энергияси бўлса, тажрибаларнинг кўрсатишича  $E = -\frac{3}{4}E_1$  ёки  $E = \frac{3}{4}E_2$  бўлади. Агар дастлабки моддалар актив марказларга кучли тортилса, яъни дастлабки моддалар билан актив марказ ўртасидаги боғ энергияси катта бўлса, адсорбция осонлашади, лекин десорбция қийинлашади. Шунга кўра бу энергия маълум оптимумда бўлиши керак.

Фараз қилайлик, дастлабки моддалар молекуласи актив марказлар таъсирида диссоциланади (лекин одатда фақат деформациягина содир бўлади) деб фараз қилинса, процессни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Адсорбиланиш иссиқлиги, яъни юза комплекси  $AB - K$ ,  $CD - K$  ҳосил бўлиш иссиқлиги  $E_1$ :

$$E_1 = Q_{AB \cdot K} + Q_{CD \cdot K} = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$$

$Q_{AB}$ ,  $Q_{CD}$  — дастлабки моддалар диссоциланганда сарф бўлган иссиқлик,  $Q_{AK}$ ,  $Q_{BK}$ ,  $Q_{CK}$ ,  $Q_{DK}$  — А, В, С, Д лар юзага катализатор билан боғ ҳосил қилганда ажралган иссиқлик.

Десорбция процессида бу боғлар узилади ва  $A - D$ ,  $B - C$  боғлар ҳосил бўлади. Боғлар узилганда энергия сарфланади. Ҳосил бўлганда энергия ажралади. Демак, десорбция энергияси  $E_2$ :

$$E_2 = Q_{AD} + Q_{BC} - Q_{AK} - Q_{BK} - Q_{CK} - Q_{DK}$$

Агар реакция иссиқлиги

$$u = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$$

Боғлар ҳосил бўлганда ва узилганда сарф бўлган энергиялар йиғиндиси S:

$$S = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$$

Ҳамма атомларнинг катализатор билан боғланиш энергияси  $q$  (адсорбцион потенциали):

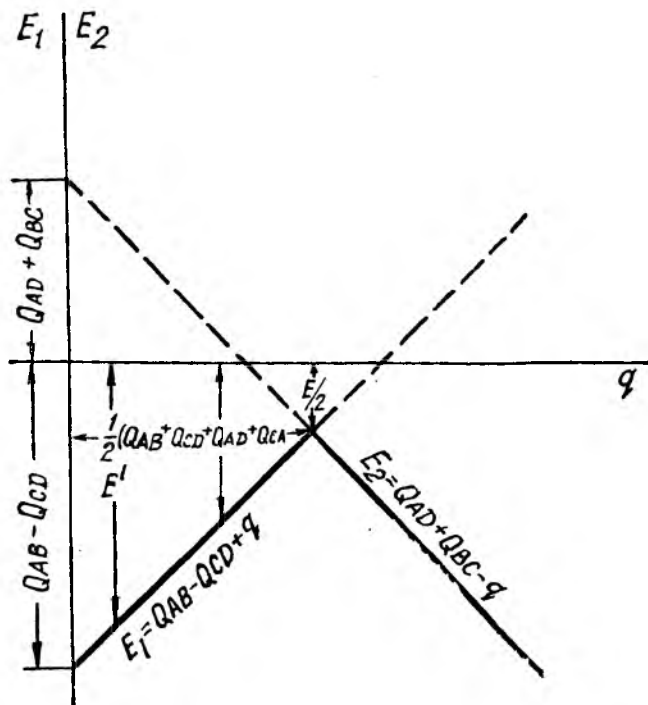
$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$$

демак:

$$E_1 = q - \frac{S}{2} + \frac{4}{2} \quad (\text{XV, 2})$$

$$E_2 = -q + \frac{S}{2} + \frac{4}{2} \quad \text{бўлади (XV, 3)}$$

135- расмда бу тенгламаларнинг график ифодаси эндотермик реакциялар учун тасвирланган.



135- расм.

Расмдан кўришиб турибдики, маълум қийматда  $E_1$ ,  $E_2$  — чизиклари бир-бири билан кесишади. Шу нуқтадан чапда ( $q$  — нинг кичик қийматларида) адсорбиланиш энергияси десорбиланиш энергиясидан катта. Масалан,  $FH$  чизиғи бўйлаб десорбиланиш энергияси  $F$ , адсорбиланиш энергияси  $H$  дан кам. Демак, бу соҳада адсорбиланиш процесси секин боради, процесснинг умумий тезлиги адсорбиланиш тезлигига тенг. Нуқтанинг ўнг томонида ( $q$  нинг катта қийматларида) аксинчадир.

$E_1$ ,  $E_2$  — чизиклар учрашган жойда активланиш энергия энг кичик қийматга эга. Демак, бу нуқта оптимал шароитдир. Бу шароитда:

$$E = \frac{4}{2} \quad q = \frac{S}{2}$$

Тажрибадан бевосита активланиш энергиясини ва реакция иссиқлигини топиб, катализаторнинг активлиги ўз чегарасига

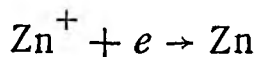
борган-бормаганлигини билиш мумкин. Агар катализатор максимал активликка эришмаган бўлса, унинг активлигини ошириш керак.

Расмдан кўришиб турибдйки,  $q$  — ни ошириш катализ процессининг доимо яхши боришига олиб келади. Катализаторга кучсиз боғланиш ( $q$  — кичик), кучли боғланиш ( $q$  — катта) ҳам зарар қилади. Ҳозир,  $Q$  — ни ўлчашнинг бир қанча усуллари маълум.

## 182- §. Катализнинг электрон назарияси

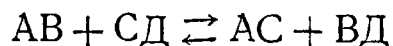
Бу назария С. З. Рогинский ва Ф. Ф. Волькштайн томонидан ишлаб чиқилган бўлиб, асосан ярим ўтказгич металл оксидлар билан қопланганлигидан, шу хилдаги металлларга ҳам тўғри келади. Лекин металлларга бевосита қўлланила олмайди. Ярим ўтказгичларга В, С, Si, Se, Те, CSi, CoO, ZnO,  $V_2O_5$ , Zn (Sb, Cd) Sb ва бошқалар киради. Ярим ўтказгич катализда ҳам кенг тарқалган.

Ярим ўтказгичларнинг идеал модели сифатида ион кристаллини олиш мумкин. Ион кристаллда ярим ўтказувчанлик хосса таркибининг стехиометрик таркиби бузилганда ёки жуда оз миқдор аралашма мавжудлигида намоён бўлади. Масалан, ZnO кристаллида бир оз рух атоми аралашмаси бор бўлса, иссиқ ҳаракати натижасида рух атоми диссоциланиши мумкин:  $Zn \rightarrow Zn^+ + e$ . Ҳосил бўлган электрон бир иондан иккинчи ионга ўтиб юради:



Шундай қилиб  $Zn^+$  панжаранинг бўғимлари бўйлаб ҳаракат қилади. Бу процесслар натижасида юзада озод валентлик пайдо бўлади. Агар бундай юзага қандай бўлсин бир атом яқинлашса, у юза билан уч хил боғланиб химиявий адсорбланиши мумкин: а) бир электрон орқали кучсиз гомеополяр боғланиш; б) икки электрон орқали боғланиш, яъни ковалент боғланиш — мустаҳкам гомеополяр боғланиш ва в) ион боғланиш. Катализда кучсиз боғланиш — кучсиз гомеополяр боғланиш катта роль ўйнайди.

Биз юқорида адсорбциянинг қандай боришини кўрдик. Электрон тасавури гетероген катализни ҳам изоҳлаб бериши мумкин. Фараз қилайлик қуйидаги реакция бораётган бўлсин:

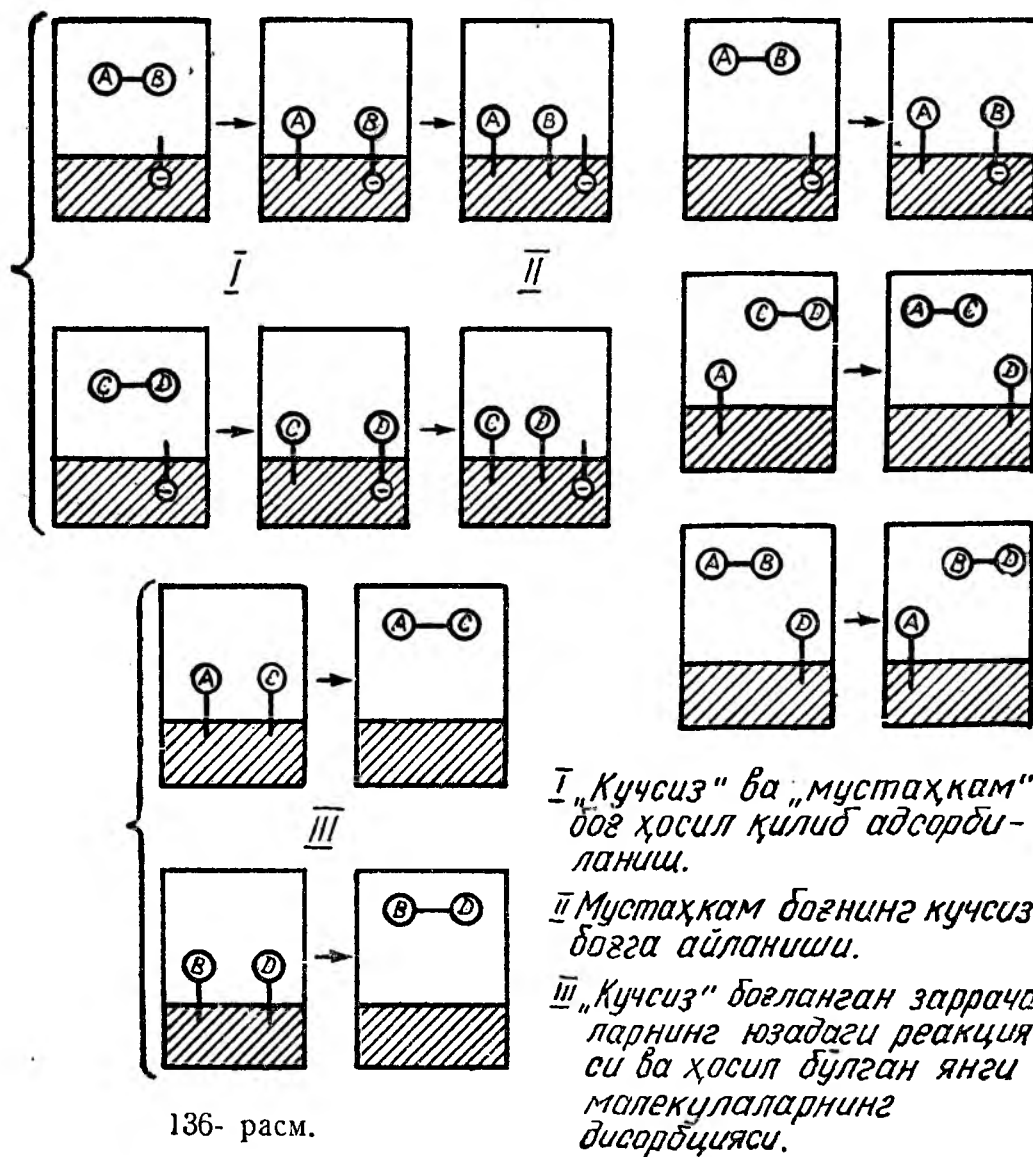


Бу реакциянинг боришини икки хил тасаввур қилиш мумкин: 1) иккала молекула юзада диссоциланиб, юза билан бир электронли боғланади. Шу кучсиз гомеополяр боғланиш ҳолида юзада ҳаракат қилиб бир-бири билан комбинациялашиб реакция маҳсулотини ҳосил қилади ва улар десорбциланади. 2) моле-



кулалардан биттаси юзада диссоциланади ва кучсиз гомеополь боғланиш ҳосил қилади. Иккинчи молекула ҳавода қолади. Бу молекула юзадаги атомларнинг бири билан реакцияга киришиб реакция маҳсулотини ҳосил қилади, юзада бир атом кучсиз гомеополь боғланган ҳолда қолади. 136- расмда бу айтилганлар схема тарзида кўрсатилган.

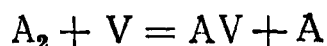
Электрон назарияси сўнгги вақтларда (1948) яратилган назария бўлиб ҳали тикланиш ва мукамалланиш даврини кечиряпти.



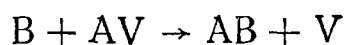
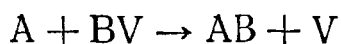
### 183- §. Катализнинг радикал назарияси

Бу назария Н. Н. Семёнов, В. В. Воеводскийлар томонидан яратилган. Бу назария катализнинг электрон назарияси билан занжир реакциялар механизмига асосланган. Электрон назарияда юзада эркин валентликлар ҳосил бўлишини кўриб ўтган эдик.

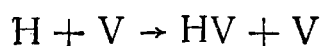
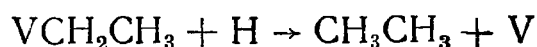
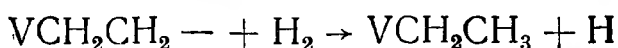
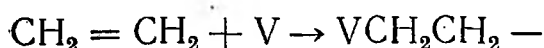
$A + B \rightarrow 2AB$  реакциясини бу назария билан қуйидагича тасвирлаш мумкин:  $A_2, B_2$  — молекулалари юзада озод валентлик орқали юза билан боғланади.



$V$  — озод валентлик,  $A, B$  озод атом ёки радикаллар занжир реакцияда кўрилган актив марказ вазифасини бажаради ва ҳажмда ёки гетероген равишда юзада занжир реакцияни бошлаб юборади. Агар ( $A$ ) ва ( $B$ ) юза билан бир электрон орқали боғланган атомлар бўлса, қуйидагича реакциялар маҳсулоти ҳосил бўлади:



Масалан,  $C_2H_4$  нинг  $C_2H_6$  гача гидрогенлаши қуйидаги занжир реакция билан боради деб фараз қилинади:



ва ҳоказо.

Радикал назария ҳам янги назария бўлиб, ўзининг тикланиш даврини кечиряпти.

#### 184- §. Н. И. Кобозевнинг актив ансамбль назарияси

Н. И. Кобозев фикрича, актив марказларнинг табиатини кристалл ҳолат билан боғлаш, катализнинг асосий турлари бўлмиш гомоген, гетероген ва микрогетероген (коллоид ва фермент) катализларни бир нуқтаи назардан қараб изоҳлашга имкон бермайди ва бу катализнинг умумий назариясини яратишга тўсқинлик қилади. Демак, актив марказларнинг табиатини кристалл ҳолат билан боғлаш нотўғридир.

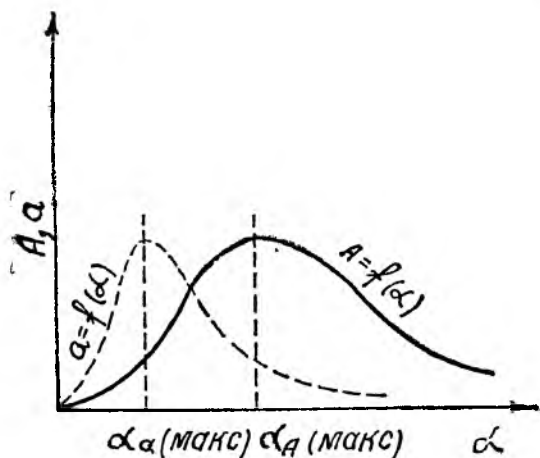
Ёювчидаги катализаторнинг миқдори одатда унинг ёювчинини қоплаш даражаси ( $\alpha$ ) билан ифодаланади,  $\alpha$  — ёювчига сочилган катализатор миқдорининг ёювчи юзасини мономолекуляр қатлам билан қоплаш учун керак бўлган катализатор миқдорига нисбати. Ёювчига сочилган катализаторнинг солиштирма активлиги ( $a$ ), умумий активлик ( $A$ ) нинг қоплаш даражаси ( $\alpha$ ) га бўлган нисбатига тенг ( $a = \frac{A}{\alpha}$ ). Жуда кичик бўлганда, яъни унинг ёювчи юзасига жуда кам миқдорда катализатор сочилгандаги қиймати *катализаторнинг суюлтирилган қатлами* дейилади.

Катализаторнинг жуда кучли суюлтирилган қатламида олиб борилган тажрибалар каталитик активликнинг умумий ( $A$ ) ва

солиштирма ( $\alpha$ ) активликнинг сочилган катализатор миқдори-га экстремал боғланганлигини (эгри чизиқнинг максимум ёки минимумдан ўтишини) кўрсатди (137-расм).

Бу графикда ординаталар ўқига катализаторнинг активлиги, абсциссалар ўқига эса қопланиш даражаси қўйилган. Расмдан кўринадики, каталитик активлик қопланишнинг маълум даражасида максимум қийматга эга бўлади ва бу максимум

жуда кучли суюлтиришда (одатда  $\alpha = 0,001 - 0,01$  да) намоён бўлади.



137-расм. Каталитик активликнинг ёвчидаги катализатор миқдорига экстремал боғлиқлик графиги.

Бу тажрибаларнинг маълумотларига асосланиб, Н. И. Кобозев 1939 йилда ўзининг актив ансамбль назариясини яратди. Бу назария катализ тажрибасида кузатилган кўпгина фактларнинг сабабини тушунтириб берди, лекин бу назария ҳануз такомиллаштирилмоқда.

Бу назарияга кўра, актив марказлар маълум миқдордаги бир қанча атомлар ансамблидан иборат бўлади. Ансамбль бир хил атомлардан (фақат катализатор атомларидан) ёки ҳар хил атомлардан иборат бўлиши мумкин.

У аморф ҳолатда, яъни кристалланиш олди ҳолатида бўлади. Бундай актив марказлар юзанинг маълум жойига адсорбция кучи билан боғланган.

Аморф ҳолатдаги ансамблларга нисбатан олганда кристалл фаза ёвчи вазифасини ўтайди. Кристалл фаза, ҳар қандай реал юза сингари, мозаик тузилишда бўлади. Унинг юзаси айрим катакчалардан тузилган бўлиб, бу катакчалар *силжиш (миграция) катакчаси* ёки *силжиш соҳаси* деб аталади. Катакчалар бир-биридан геометрик ва энергетик ғовлар билан тўсилган. Шунинг учун, маълум температурада атомларнинг группаси маълум катакча ичидагина силжиб юради, қўшни катакчага эса ўта олмайди.

Бу назариянинг математик ифодасидан  $A$  ва  $a$  маълум бўлса, актив марказни ҳосил қилган атомларни, маълум температурадаги силжиш соҳаларининг ўртача юзасини, бир актив марказнинг каталитик активлигини ва силжиш соҳаларининг умумий сонини ҳисоблаб топиш мумкин. Назариянинг математик ифодасига мувофиқ, катализатордаги актив марказ (маълум  $n$  сондаги атомдан иборат ансамбль учун)  $a/a_{\max}$  ва  $A/A_{\max}$  нинг  $\alpha$  га қараб ўзгариши катализаторнинг турига, реакциянинг хилига, ёвчига, муҳитга, температурага ва бошқа факторларга боғлиқ бўлмайди. Бир эгри чизиқ бу ҳолларнинг

ҳаммасини ўз ичига олади. Утказилган тажрибалар ва кўпгина каталитик процесслар назариянинг бу хулосасини тасдиқлади.

Катализатор атомларининг ва заҳар молекулаларининг силжиш катакчалари бўйича тақсимланиши, бу назарияга мувофиқ, бир хил характерга эга. Бу назарияга кўра, заҳарланиш вақтида катализаторнинг активлиги экспоненциал қонун асосида ўзгариши, яъни заҳарнинг дастлабки қисми кучлироқ таъсир қилиши керак. Заҳарланиш даражаси (заҳарланган катализатор активлигининг заҳарланмаган катализатор активлигига нисбати) заҳарнинг табиатига, каталитиз процесининг характерига боғлиқ бўлмасдан, фақат катализатор юзасидаги силжиш катакчаларининг сонига боғлиқ бўлиши керак. Силжиш катакчаларининг сони қанчалик кўп бўлса, заҳарланиш шунчалик қийин боради. Бу хулосалар ҳам тажрибада яхши тасдиқланди.

Бу назарияга кўра, катализаторнинг активлиги силжиш катакчаларининг катталигига ва 1 г катализатордаги (ёки юз бирлигидаги) силжиш катакчаларининг сонига боғлиқ. Шунинг учун актив катализатор тайёрлаш учун силжиш катакчаларининг сонини кўпайтириш керак. Бунга эса ёювчидаги мозаикаларнинг сонини ошириш, масалан, микрофоваклар ва микроёриқларни бузиш йўли билан эришиш мумкин. Металл ёювчиларда силжиш катакчаларининг юзаси металл оксиди (умуман, фовак) ёювчилардаги силжиш катакчаларига нисбатан анча кичик бўлади. Бинобарин, металл ёювчида силжиш катакчаларининг сони фовак ёювчилардагига қараганда кўп бўлади. Шунга кўра, бу назарияга мувофиқ, металл катализатор актив ва заҳарланишга чидамли бўлади.

## ХVI б о б

### АДСОРБЦИЯ

#### 185- §. Сорбция ҳодисалари

Газ ва буғларнинг қаттиқ моддаларга ютилиши мураккаб процесс бўлиб, асосан, уч хил айрим процессдан — адсорбланиш, абсорбланиш ва капилляр суюқланиш деб аталадиган процесслардан иборатдир.

Газнинг қаттиқ модда ичига диффузиланиб, унинг бутун массаси бўйича ютилиши, умуман бир модданинг иккинчи модда ичида эриши *абсорбланиш* дейилади.

Газнинг қаттиқ модда юзасига зичланиши ва умуман, бир модданинг иккинчи модда юзасида ушланиб қолиши *адсорбланиш* дейилади.

Кўпинча, адсорбланиш ва абсорбланиш процесслари бир вақтда боради. Бундай процесс *сорбланиш* дейилади.

Ютувчи модда *адсорбент (сорбент)* деб, ютилаётган модда эса *адсорбтив (соротив)* деб аталади.

Агар адсорбиланиш процесси газнинг критик температура-сидан пастда бораётган бўлса, сиқилган буғ қатлами сорбент ғовакларида суюқланиши мумкин. Бу процесс, яъни буғнинг сорбент ғовакларида суюқланиши ҳисобига борган ютилиш *капилляр суюқланиш* дейилади.

Адсорбтив адсорбент юзасига турли кучлар воситасида тортилиши мумкин, бу уларнинг табиатига боғлиқ. Физикавий адсорбилашда адсорбтив адсорбент юзасига бўш боғланган бўлиб, бир-бирига Ван-дер-Ваальс кучи билан тортилиб туради. Жумладан, агар адсорбтив молекулалари қутбланган бўлса, у юзага ориентацион куч билан тортилади. Адсорбтив молекулалари қутбланган бўлмаса, улар адсорбент юзасидаги мавжуд зарядлар ёки диполь молекулалар таъсирида индукцион диполга эга бўлиши мумкин. Бу ҳолда улар юзага индукцион куч таъсирида тортилади ва ниҳоят дисперсион куч билан тортилиши мумкин. Баъзан адсорбент юзасига адсорбат молекулалари водород боғ воситасида тортилади.

Химиявий адсорбиланишда адсорбент валент кучлари таъсирида адсорбтив молекулалари адсорбент юзасига химиявий боғланган бўлади. Бу хил адсорбиланиш *хемсорбция* ҳам дейилади. Адсорбтив адсорбент юзасидаги молекула, атом ёки ионлари билан химиявий реакцияга киришиб юза бирикма ҳосил қилади.

Масалан, кислородни актив кўмирга  $0^{\circ}\text{C}$  да адсорбилаб, сўнгра чиқарилса, унинг кўп қисми шу температурада қайтадан кислород ҳолида, бир қисми эса юқори температурада ва кучли тортиш натижасидагина  $\text{CO}$  ва  $\text{CO}_2$  ҳолида ажралиб чиққанлиги кузатилган. Демак, бу тажрибага мувофиқ, кислороднинг кўпчилик қисми кўмир билан физикавий адсорбиланган бўлса, бир қисми кўмирнинг юзаларидаги атомлар билан жуда мустаҳкам химиявий боғланган бўлади.

Хемсорбция ва унда ҳосил бўлган юза бирикма химиявий реакциялардан ва химиявий бирикмалардан фарқ қилади. Адсорбиланиш процесси техника ва турмушда кўп тарқалган процесс бўлиб, ундан амалий мақсадлар учун кенг фойдаланилади. Фойдаланиш процессини, асосан, тўрт группага бўлиш мумкин:

1. Газ ва эритмаларни тозалаш. Вино спирти ва умуман, ичимлик ишлаб чиқарувчи заводларда ачитиш чанларидан чиқаётган  $\text{CO}_2$  ни ушлаб қолиб, ундан газли сувлар ва сунъий муз олишда, гидрогенланиш саноатига керакли водородни тозалашда,  $\text{NH}_3$  ни каталитик оксидлашдан олдин тозалашда, противогазларда ва ниҳоят, эритмалардаги қимматли моддаларни ушлаб қолишда фойдаланилади.

2. Газларни (моддаларни) бир-биридан ажратиш. Сийрак газларни бир-биридан ажратиш, табиий газдан газолин ажратиб олиш, ёритиш газидан ацетон ва спирт ажратиб олиш, осон учувчан моддаларнинг буғини тутиб қолиш, аналитик химияда сўнги вақтда кенг ишлатиладиган хроматографик усул шу принципга асосланган.

3. Гетероген катализда адсорбиланиш жуда катта аҳамиятга эга. Бу тўғрида бундан олдинги бобда баён этилган.

4. Тоғ саноатида минералларни бойитишда қўлланиладиган флотация процесси ҳам адсорбиланиш процессига асосланган.

Адсорбиланиш ҳодисасини дастлаб Швецияда 1773 йилда Шелее, 1777 йилда Францияда Фонтан ва 1785 йилда рус олими Т. Е. Ловиц кузатган эдилар. Активланган кўмирнинг турли газларни адсорбилаш хусусиятини Н. Д. Зелинский текширди ва шу асосда биринчи противогаз ихтиро этди. Н. Д. Зелинскийнинг ишларини рус олимларидан Н. А. Шиллов, М. М. Дубинин ҳамда С. З. Рогинский давом эттириб, адсорбиланиш ҳодисасининг назариясини ривожлантиришда ва уни экспериментал жиҳатдан бойитишда жуда катта иш қилдилар. Бу соҳада чет эл олимларидан Лангмюр Мак-Бэн, Х. С. Тейлор, С. Брунаэрнинг ҳам роли катта.

### 186- §. Адсорбиланиш тезлиги

Адсорбиланиш процесси ёнаки процесслар билан мураккаб-лашмаган, масалан,  $\text{CO}_2$  активланган кўмирга адсорбиланганда, 20 секунддан сўнг мувозанат ҳолати қарор топганлиги аниқланган. Лекин, кўпинча, адсорбиланиш процесси дастлаб тез бориб, сўнг секинлашади.

Адсорбиланиш тезлиги газ молекулаларининг адсорбент ва ғовакларига қийин тарқалиши, яъни улар ичида секин диффузиланиши натижасида ёки олдин адсорбиланган шу газнинг молекулалари таъсири остида ҳам секинлашиши мумкин. Шу билан бирга, адсорбиланувчи газга бошқа моддалар (газлар) аралашган бўлса, улар ҳам газнинг адсорбиланиш тезлигини камайтириши мумкин. Умуман, текширишлар физикавий адсорбиланиш процессининг бирин-кетин ёки бир вақтда борадиган бир қанча процесслардан иборатлигини, бу процесслар ичида газ молекулаларининг адсорбент юзасига жуда секин етиб келиши ва адсорбиланиш процессининг тезлиги шу секин боровчи процесс тезлиги билан ўлчанилиши лозимлигини кўрсатди.

Химиявий адсорбиланиш ҳам бир онда ёки ўлчаниши мумкин бўлган тезлик билан боради. Масалан,  $\text{NH}_3$  синтезида ишлатиладиган темир катализатордаги темир атомлари —  $183^\circ\text{C}$  да  $\text{CO}$  ни шу қадар тез адсорбилайдики, унинг тезлигини ўлчаш мумкин бўлмайди. Лекин кобальт хроматга кислороднинг адсорбиланиши ўлчаб бўладиган тезлик билан боради.

Температуранинг кўтарилиши билан адсорбиланиш тезлиги ҳам ортади. Тейлор химиявий адсорбиланиш тезлигининг температурага қараб, химиявий реакциядаги сингари, экспоненциал ошишини кўрсатди. Активланиш энергиясини температура коэффициентидан ҳисоблаб топиш мумкин. Шунинг учун бу хил адсорбиланиш *активланган адсорбиланиш* деб ҳам аталади.

## 187- §. Адсорбиланиш мувозанати

Мувозанат ҳолатида, адсорбиланган газнинг миқдори маълум температура ва босимда адсорбент ва адсорбатнинг физикавий ва химиявий хоссаларига боғлиқ. Масалан, одатда, газнинг қайнаш температураси кўтарилиши билан адсорбиланиш миқдори кўпаяди. Критик температура билан адсорбиланиш қобилияти орасида ҳам параллеллик бор ва ҳоказо.

Маълум адсорбентга адсорбиланган газ миқдорининг мувозанат ҳолатида температура билан босимга боғлиқлиги қуйидагича ифодаланади:

$$a = f(T, P)$$

бу ерда  $a$  — 1 г адсорбентга адсорбиланган газ миқдори.

Температура ўзгартирилмай, босим ошириб борилганда, адсорбиланган газ миқдорини кўрсатадиган эгри чизик *адсорбиланиш изотермаси* ёки, қисқача *изотерма* деб аталади. Бундай вақтда адсорбиланиш миқдори фақат босимга боғлиқ бўлади:

$$a = f(P)_T$$

Ўзгармас босим ва ўзгарувчан температурада адсорбиланган газ миқдорини кўрсатадиган эгри чизик *адсорбиланиш изобараси* ёки қисқача, *изобара* дейилади. Бундай ҳолда адсорбиланиш миқдори температурагагина боғлиқ бўлади:

$$a = f(T)_P$$

Мувозанат ҳолатида, адсорбиланган газнинг концентрацияси адсорбент юзасида ва газ фазада турлича бўлади. Шунинг учун Гиббс назариясига кўра, адсорбиланган газнинг миқдори шу концентрациялар фарқи билан ўлчанади.

Лекин, одатда, адсорбиланган газ миқдори, 1 г адсорбентга нормал шароитда ( $0^\circ\text{C}$  ва 760 мм Hg устунида) адсорбиланган газнинг ҳажми ( $v$ ) ёки оғирлиги ( $a$ ) билан ифодаланади. Адсорбиланган газ миқдори моль ҳисобида ҳам ифодаланиши мумкин. Баъзан, адсорбентнинг юзаси аниқ ўлчаниши мумкин бўлса, адсорбиланган газ миқдори 1 г адсорбентга эмас, унинг 1 см<sup>2</sup> юзасига нисбатан ҳисобланади.

## 188- §. Адсорбиланиш изотермаси

Ўзгармас температурада газларнинг адсорбиланиши босим ортиганда ошиб боради. 138- расмда аммиакнинг пистакўмирга адсорбиланиш изотермаси тасвирланган.

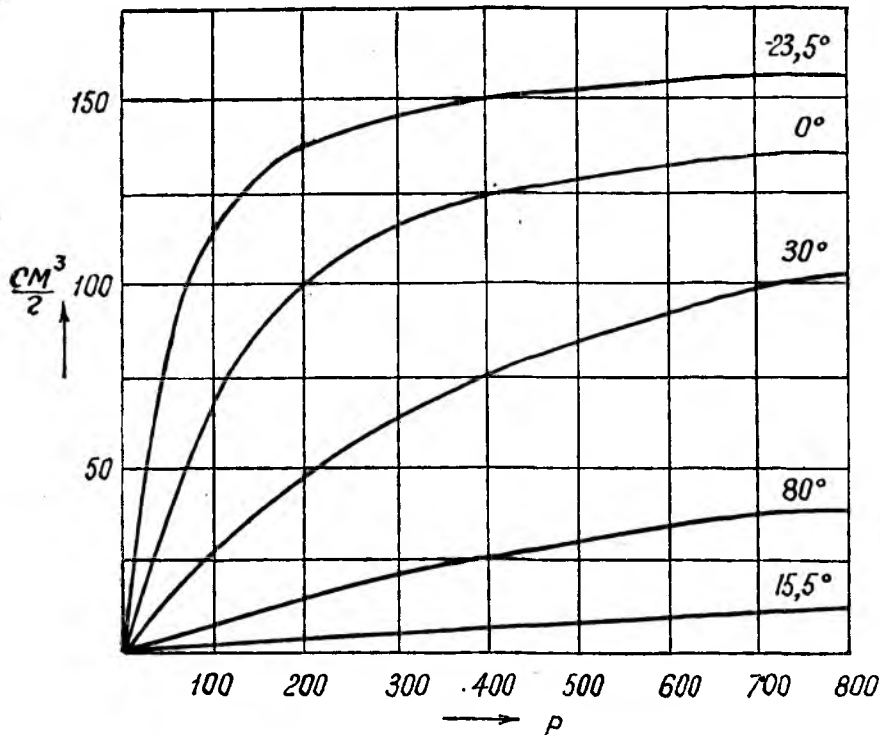
Бу расмда абсиссалар ўқига газнинг босими (мм Hg устуни ҳисобида), ординаталар ўқига эса 1 г кўмирга ютилган газнинг миқдори (см<sup>3</sup> ҳисобида) қўйилган.

Агар адсорбентнинг юзаси ҳамма жойда бир хил бўлса, адсорбиланган газнинг юзадаги концентрацияси  $Ca$  ҳам бир хил бўлади.

$$K = \frac{Aa}{A} = \frac{C_a f_a}{C_f} \quad (\text{XVI, 1})$$

$Aa, A$  — адсорбиланган ва ҳаводаги газнинг термодинамик активлиги.  $f_a, f$  — адсорбиланган ва ҳажмдаги газнинг активлик коэффициенти. Ҳажмдаги газнинг босими 1 атм. ошмаганда  $f \approx 1$ ,  $Ca$  кам бўлганда  $f_a \approx 1$  бўлади.

$$K = \frac{C_a}{C} \text{ ёки } Ca = KC$$



138-расм. Аммиакнинг пистакўмирга адсорбиланиш изотермаси.

Агар адсорбиланаётган газ идеал газлар қонунига бўйсунди деб фараз қилинса, бу ҳолда  $C = P/RT$  бўлади ва

$$Ca = \frac{K}{RT} P$$

ва  $\frac{K}{RT} = K$  қабул қилинса ва адсорбиланган газ миқдорини бир грамм адсорбентга адсорбиланган газ миқдори ( $v$ ) билан ифодаланса,

$$\Delta F^\circ = \Delta U^\circ - T\Delta \cdot S^\circ = -RT \ln K \quad (\text{XVI, 1a})$$

бўлади.

Бунда  $K$  — адсорбцион мувозанат константаси

$$K = \frac{A_a^T}{a}$$



$A_a$  — адсорбент юзасида адсорбиланган газнинг,  $a$  — ҳажмдаги газнинг термодинамик активлиги.

(XVI, 1a) тенгламадан:

$$K = e^{\Delta S^\circ} e^{-\Delta U/RT} = g e^{-\Delta U/RT} = g e^{Q/RT}. \quad (\text{XVI, 2})$$

$q$  — энтропия кўпайтмаси,  $Q$  — адсорбиланишда ажралиб чиқаётган иссиқлик. Демак, адсорбиланиш процесси экзотермик бўлгани учун, Ле — Шателье принципига мувофиқ, температура кўтарилиши билан адсорбиланган газнинг миқдори камайиши керак. Бу хулоса тажрибада яхши тасдиқланганлиги расмдан кўриниб турибди.

Расмга диққат билан назар солсак, қуйидаги ҳолларни кўрамиз:  $15,5^\circ\text{C}$  да босим ошиши билан адсорбиланган газ миқдори тўғри чизиқ қонуни асосида ўзгаради. Бошқа температураларда худди шундай аҳвол паст босимда кузатилади. Босим ўзгариши билан адсорбиланган газнинг миқдори қуйидаги тенглама асосида ўзгаради:

$$v = kP \quad (\text{XVI, 3})$$

бу ерда  $k$  — Генри константаси.

Бу тенглама *Генри қонунининг* ифодасидир. Бу қонун асосида борадиган адсорбиланиш соҳаси *Генри соҳаси* деб ҳам аталади.

Босимнинг юқорироқ қийматларида, босимнинг ўзгариши билан адсорбиланган газ миқдори ( $v$ ) кам ўзгаради. Адсорбиланган газ ҳажми босимнинг касрли даражасига пропорционал бўлади, яъни босим ўзгариши билан адсорбиланган газ миқдори қуйидаги тенглама асосида ўзгаради:

$$v = k'p^{\frac{1}{n}}; \quad n > 1 \quad (\text{XVI, 4})$$

Бу тенглама *Фрейндлих тенгламаси* деб аталади.

Лекин адсорбиланган газ миқдори босим ошиши билан бениҳоя ортиб боравермайди. Босим маълум қийматга етганда *тўйиниш* ҳодисаси юз беради — адсорбиланган газ миқдорининг ошиши тўхтайдди. Бу ҳолни этил хлориднинг кўмирга адсорбиланиш изотермасида кўриш мумкин (139- расм).

Бундан шаклдаги изотерма *Лангмюр изотермаси* деб ҳам аталади.

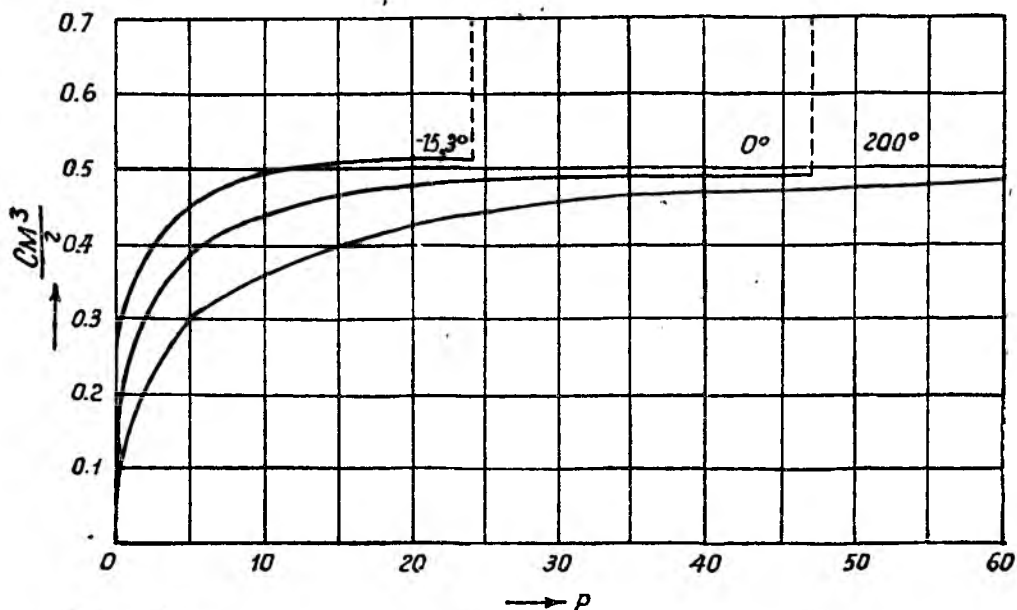
Паст босимдан юқори босимгача адсорбиланган газ миқдори Лангмюрнинг изотерма тенгламасига бўйсунди. Бу тенглама қуйидагича ёзилади (тенгламага кейин мукамалроқ тўхталиб ўтамиз):

$$v = \frac{v_m P}{B + P}; \quad (\text{XVI, 5})$$

бу ерда  $B$  — ўзгармас катталиқ;  $v_m$  — тўйинишдаги адсорбиланган газ миқдори.

Юқорида келтирилган Генри ва Фрейндлих тенгламалари Лангмюр тенгласининг хусусий кўринишидир. Буни қуйидаги мулоҳазалардан пайқаш қийин эмас.

1. Агар босим жуда кичик бўлса, касрнинг махражидаги  $P$  ни бирга нисбатан ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Бу ҳолда  $v = v_m P$ , яъни адсорбиланган газ миқдори босимнинг биринчи даражасига пропорционал ўзгаради, яъни Генри қонуни чиқади.



139-расм. Этил хлориднинг кўмирга адсорбиланиш изотермаси.

2. Агар босим ўртача қийматга эга бўлса, у вақтда (XVI, 5) тенгламага мувофиқ, адсорбиланган газ миқдори босимнинг касрли даражаси билан ўзгаради, яъни Фрейндлих қонуни чиқади.

3. Агар босим жуда юқори бўлса,  $V$  ни  $P$  га нисбатан ҳисобга олмаса ҳам бўлади, яъни  $V + P \approx P$  бўлади. Бу ҳолда (XVI, 5) тенглама қуйидаги кўринишга киради:

$$v = v_m$$

бу ерда  $v_m$  — тўйинишдаги адсорбиланган газ миқдори. Бу миқдор, баъзан, *чексиз адсорбиланган газ миқдори* деб ҳам аталади.

### 189- §. Активланган адсорбиланиш

Активланган адсорбиланишда химиявий куч (валент кучи) таъсир қилади. Шунинг учун бундай адсорбиланиш *химиявий адсорбиланиш* деб ҳам аталади. Валент кучи фақат жуда қисқа масофадагина (1,5—2А) таъсир қилгани учун, адсорбиланган қават мономолекуляр қаватдан иборат бўлади, яъни мономолекуляр адсорбиланиш юз беради.

Химиявий адсорбиланиш физикавий адсорбиланишдан ўз механизми ва бир қанча аломатлари жиҳатидан фарқ қилади. Буларнинг орасидаги энг асосий фарқ адсорбиланиш кучларининг турли табиатда бўлишидир. Юқорида айтилганидек, физикавий адсорбиланишда жуда заиф куч — Ван-дер-Ваальс кучи таъсир қилса, химиявий адсорбиланишда етарли даражада зўр куч — валент кучи таъсир қилади. Шунга мувофиқ, физикавий адсорбиланган молекула адсорбент юзаси билан унча мустаҳкам боғланмаган бўлиб, насос билан осон ажратиб чиқарилиши мумкин. Масалан, —  $185^{\circ}$  да кислород кўмирга физикавий адсорбиланган бўлади. Кислород насос билан чиқариб ташланса (тортилса), кислород соф ҳолда ажралиб қолади. Химиявий адсорбиланишда эса адсорбиланган газ адсорбент юзаси билан қаттиқ боғланган бўлади ва жуда қийин ажралади, баъзан, адсорбент билан бириккан ҳолда ажралиб чиқади. Масалан,  $0^{\circ}$  да кислород кўмирга химиявий адсорбиланади. Адсорбиланган кислородни қайтадан ажратиб олиш учун юқори температурада насос билан кучли равишда тортиш керак. Бу вақтда кислороднинг бир қисми  $\text{CO}$  ва  $\text{CO}_2$  ҳолида ажралиб чиқади. Шундай қилиб, химиявий адсорбиланиш қайтмас процесс бўлиши мумкин.

Физикавий адсорбиланишда жуда кам иссиқлик ажралиб чиқади ва бу иссиқлик яширин буғланиш иссиқлиги чамасида — бир неча катта калорияга тенг бўлади. Масалан, кислороднинг кўмирга физикавий адсорбиланишида ажралиб чиқадиган иссиқлик  $3,7 \text{ ккал/моль}$  га тенгдир. Химиявий адсорбиланишда эса ажралиб чиқадиган иссиқлик одатдаги химиявий реакцияларнинг иссиқлик эффекти чамасида бўлади — бир неча ўн минг катта калорияга етади. Кислороднинг кўмирга химиявий адсорбиланишида ажралиб чиқадиган иссиқлик  $72 \text{ ккал/моль}$  га тенг бўлади.

Химиявий адсорбиланишнинг физикавий адсорбиланишдан яна бир катта фарқи унинг температурага боғлиқлигидир. Маълумки, температура кўтарилиши билан физикавий адсорбиланишнинг тезлиги камаяди ва мувозанат ҳолатида адсорбиланган газнинг миқдори кам бўлади. Химиявий адсорбиланишда бунинг акси бўлади. Температура кўтарилиши билан химиявий адсорбиланишнинг тезлиги ва мувозанат ҳолатда адсорбиланган газнинг миқдори ошади. Бу ҳол химиявий адсорбиланишнинг бориши учун, одатдаги химиявий реакциялардаги сингари, активланиш энергияси мавжуд бўлиши кераклигини кўрсатади, яъни химиявий адсорбиланиш активланиш энергияси билан боради. 41-жадвалда водороднинг турли адсорбентларга адсорбиланишида олинган натижалар берилган. Бу жадвалда  $q$  — адсорбиланиш иссиқлиги;  $E$  — активланиш энергияси.

Химиявий адсорбиланишнинг активланиш энергияси билан бориши, бу хил адсорбиланишда кўриладиган бир қанча ҳол-

## Водороднинг турли адсорбентларга адсорбиланиши

Адсорбент	ккал $q$ /моль	ккал $E$ /моль
кўмир	—	30,000
$Al_2O_3$	—	27,500
Cu	33,000	14,100
MnO	—	12,000—20,000
$MnO + Cr_2O_3$	20,000	6,000—10,000
Pd	15,000	9,000

ларнинг сабабини тушунтириб беради. Активланиш энергияси назариясига кўра, процесс тезлиги  $e^{-E/RT}$  билан, яъни экспоненциал равишда ўзгаргани сабабли, химиявий адсорбиланиш тезлиги температуранинг ўзгариши билан кескин ўзгаради. Шунинг учун паст температураларда химиявий адсорбиланишнинг тезлиги ўлчаб бўлмайдиган даражада кичик бўлади ва паст температурада мувозанат ҳолатига етишиш учун узоқ вақт керак бўлади. Аксинча, юқори температурада процесс, баъзан, ўлчаб бўлмайдиган даражада катта тезликда боради ва мувозанат ҳолатига тез етади. Активланиш энергияси қанчалик катта бўлса, температурага қараб ўзгариш ҳам шунчалик кескин бўлади.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, адсорбиланиш процесси билан бир вақтда эриш, химиявий ўзгариш, адсорбиланган газ молекулаларининг адсорбент юзасида силжиш процесслари ҳам бориши мумкин. Бу процессларнинг активланиш энергияси бор. Уларнинг активланиш энергиясини адсорбиланишнинг активланиш энергияси билан алмаштириб юбормаслик керак.

Химиявий адсорбиланишнинг физикавий адсорбиланишдан яна бир фарқи унда сайлаш хусусиятининг мавжудлигидир. Етарли даражада паст температурада исталган газнинг исталган адсорбент юзасида адсорбиланиши мумкин. Лекин химиявий адсорбиланиш адсорбент билан адсорбиланувчи газ орасида мойиллик бўлишига боғлиқдир.

$194^\circ$  да адсорбиланган CO миқдорининг  $273^\circ$  да адсорбиланган  $O_2$  ва  $CO_2$  миқдорига нисбати амалда ўзгармай қолиши адсорбиланишда танланишнинг йўқлигини кўрсатади. Аксинча, юқори температурада ( $273^\circ$  да) адсорбиланган CO миқдорининг бу миқдорларга нисбатининг ўзгариши  $273^\circ$  да CO нинг адсорбиланиши унинг сайлаш хусусиятига боғлиқлигини кўрсатади.

Маълум адсорбентга бирор газнинг физикавий ва химиявий адсорбиланиши мумкин. Одатда, паст температурада физикавий, юқори температурада эса химиявий адсорбиланиш юз беради. Кислороднинг кўмирга, водороднинг никель ва

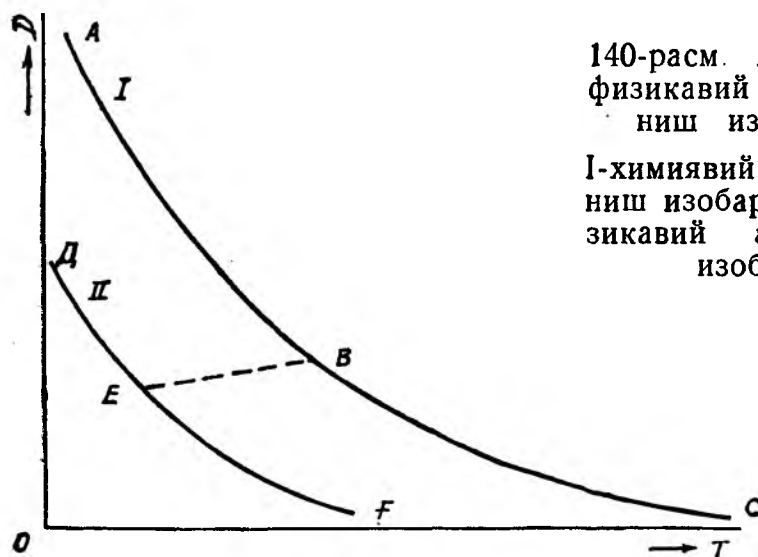
## Баъзи газларнинг турли адсорбентларда турли температурада адсорбиланиши

(ҳамма адсорбиланишда мувозанат ҳолатида босим бир хил)

Адсорбиланиш миқдорининг нисбати	Адсорбентлар					
	$\text{Co}_2\text{O}_3$	$\text{CuO} + \text{MnO}_2$	$\text{CuO}$	$\text{MnO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
$\frac{\text{CO}}{\text{O}_2}$ , $T = 194^\circ$ $T = 273^\circ$ да	23	19	23	20	20	14
$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ , $T = 194^\circ$ $T = 273^\circ$ да	0,59	0,76	0,65	0,80	0,55	0,63
$\frac{\text{CO}}{\text{O}_2}$ , $T = 273^\circ$ $T = 273^\circ$ да	—	18	13	5,6	3,3	1,8
$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ , $T = 273^\circ$ $T = 273^\circ$ да	—	0,06	1,77	3,64	6,00	7,92

$\text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$  га адсорбиланиши бунга мисол бўла олади. Адсорбиланишнинг икки хил бориши изобара эгрисидан очиқ кўринади.

Химиявий адсорбиланишнинг иссиқлик эффекти Ван-дер-Ваальс адсорбиланишининг иссиқлик эффектидан анча ортиқ



140-расм. Химиявий ва физикавий адсорбиланиш изобаралари:

I-химиявий адсорбиланиш изобараси; II — физикавий адсорбиланиш изобараси.

бўлганлигидан, унинг изобараси Ван-дер-Ваальс адсорбиланишининг изобарасидан доимо юқори туради.

Паст температурада фақат физикавий адсорбиланиш борганлигидан, адсорбиланиш изобарасини II эгри чизиқнинг DE қисми акс эттиради. Лекин температура кўтарилиши билан химиявий адсорбиланиш қучайиб, температуранинг пасайиши

натижасида юз берган физик адсорбиланишнинг камайишини ортиғи билан қоплайди. Натихада, изобара эгри чизиғи кўтарилиб,  $I$  эгри чизиққа ўтади. Шундан сўнг, процесснинг йиғинди изобарасини  $I$  эгри чизиқнинг  $BC$  қисми акс эттиради. Бу ўзгаришлар натихасида адсорбиланиш изобараси температуранинг ўзгариши билан 141-расмда келтирилган кўринишга киради. Бу расмда водороднинг  $MnO + Cr_2O_3$  га адсорбиланиш изобараси кўрсатилган.

Химиявий адсорбиланишда валент кучининг таъсир қилиши, процесснинг бориш характери ва бу вақтда кузатилган аломатлар химиявий адсорбиланишда адсорбент билан адсорбиланган газ молекулалари химиявий реакцияга киришса керак ва адсорбиланиш маҳсулоти химиявий бирикма бўлса керак деган мулоҳазага олиб келади.

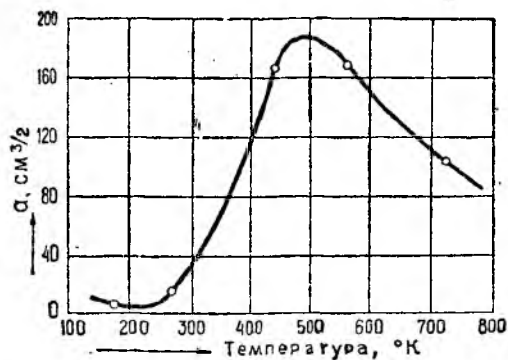
Демак, адсорбиланиш маҳсулотига химиявий бирикма деб қараш мумкин. Лекин химиявий адсорбиланиш процесси ва адсорбиланиш маҳсулоти одатдаги химиявий реакциялардан ва химиявий бирикмалардан фарқ қилади. Одатдаги химиявий реакцияларда боғлар узилади ва ҳосил бўлган бирикма дастлабки моддалар билан боғланган бўлмайди. Газни адсорбиланган ва у билан бирикма ҳосил қилган адсорбентнинг атомлари (молекулалари) адсорбентнинг кристалл панжарасидаги қўшни атомлар (молекулалар) билан боғланган ҳолда қолади. Химиявий адсорбиланишнинг одатдаги химиявий реакциялардан фарқи яна шундаки, адсорбиланиш маҳсулотининг миқдори босим ва температурага қараб ўзига хос равишда ўзгаради.

Катализ ҳодисасида химиявий адсорбиланиш асосий ролни ўйнайди. Катализ биринчи босқич актив адсорбиланиш бўлса керак деб фараз қилинади. Бу тўғрида катализ бобида тўлароқ баён этилган.

### 190- §. Лангмюр назарияси

Адсорбиланиш механизмини тушунтиришда, асосан, Лангмюр назарияси ва Полянининг потенциал назарияси алоҳида аҳамиятга эга. Бу назариялар бир-бирига зид бўлмасдан, балки бири иккинчисининг камчилигини тўлдиради. Ҳозирги вақтда иккала назариядан ҳам деярли бир хил муваффақият билан фойдаланилади.

Лангмюр назарияси 1915 йилда таклиф қилинган ва бу назария асосида адсорбиланиш изотермаси чиқарилган. Лангмюрнинг изотерма тенгламасини бир қанча усуллар билан — кинетик, термодинамик ва статистик усуллар билан чиқариш



141-расм. Водороднинг  $MnO + Cr_2O_3$  га адсорбиланиш изобараси.

мумкин. Қуйида Лангмюрнинг ўзи татбиқ этган кинетик усул билан танишиб ўтамиз.

Лангмюр назарияси, асосан, қуйидаги фаразларга асосланган. Қаттиқ модда юзаси бир хил бўлмасдан, унда *махсус участкалар* бор, бу участкалар ўзининг ортиқча энергияси бўлиши жиҳатидан бошқа участкалардан фарқ қилади. Махсус участкалар *актив марказлар* ҳам дейилади. Бир адсорбентдаги актив марказларнинг ҳаммаси бир хил бўлади. Фақат шу актив марказларгина адсорбиланш хоссасига эга. Ҳар қайси актив марказ фақат битта молекуланигина ушлаб туриши мумкин. Бошқача қилиб айтганда, адсорбиланиш кучи маълум участка (атом) атрофида локалланган. Ҳар қайси актив марказ мустақил бўлиб, қўшни марказ билан ўзаро таъсир қилмайди. Шу билан бирга, бу актив марказларда адсорбиланган газ молекулалари ҳам бир-бири билан таъсирлашмайди.

Адсорбиланган газлар адсорбент юзаси бўйлаб ҳаракат (силжимасдан) қилмасдан бир жойда туриши мумкин. Бунга *локалланган (маҳаллий)* адсорбиланиш дейилади, акс ҳолда *локалланмаган (ғайри маҳаллий)* адсорбиланиш дейилади.

Адсорбиланган газлар адсорбентнинг марказлари билан мустаҳкам боғланганлигидан, уларни юза бўйлаб ҳаракати (силжиши) қийин, бунинг учун активланиш энергияси талаб қилади. Шунга кўра химиявий адсорбиланишда локалланиш, физикавий адсорбиланишда эса паст температурада деярли локалланиш, юқори температурада локалланмаган бўлади. Лангмюр газларни локал адсорбиланган деб фараз қилади.

Газ ёки буғ молекулалари қаттиқ модданинг юзаси билан тўқнашганда тўқнашиш эластик ёки ноэластик бўлиши мумкин. Баъзи ҳоллардагина молекула қаттиқ модда юзасидан эластик равишда орқага чекиниши мумкин. Лекин, кўпинча, урилиш эластик бўлмайди ва газ молекуласи қаттиқ модда юзасида ушланиб қолади. Бир қадар вақт ўтгандан сўнггина газ молекуласи қаттиқ модда юзасини қолдириб, газ фазасига қайтади. Газ молекуласининг қаттиқ модда юзасида бир қадар вақт ушланиб қолиши, унинг газ фазасига қайтишининг кечикиши адсорбиланиш ҳодисасининг юз беришига сабабчи бўлади.

Газ молекуласининг қаттиқ модда юзасида ушланиб қолиш вақти физик адсорбиланишда жуда кичик бўлади. Химиявий адсорбиланишда газ молекуласи билан қаттиқ модда юзаси мустаҳкам боғланганлигидан, ушланиб қолиш вақти катта бўлади.

Шундай қилиб, газ молекулалари қаттиқ модда юзасига урилганида бир вақтда икки қарама-қарши процесс— адсорбиланиш процесси билан десорбиланиш процесси (адсорбиланган газ молекуласининг қайтадан газ фазага ўтиши) боради. Агар бир секундда  $1 \text{ см}^2$  юзага урилувчи молекулаларнинг сони  $\mu$  ҳарфи билан, бир секундда  $1 \text{ см}^2$  юзадан газ фазага

ўтган молекулаларнинг сони  $\nu$  ҳарфи билан белгиланса, адсорбиланиш тезлиги қуйидагича ифодаланиши мумкин:

$$\frac{ds}{dt} = a\mu - \nu$$

бу ерда  $s$  —  $1 \text{ см}^2$  юзага адсорбиланган молекулалар сони;  $a$  — суюқланиш коэффициенти (юзада ушланиб қолган молекулалар сонининг урилган молекулаларнинг умумий сонига нисбати). Эластик урилишлар жуда кам бўлганлигидан  $a$  нинг қиймати бирга яқин бўлади.

Мувозанат ҳолатида, адсорбиланиш ва десорбиланиш процессларининг тезлиги бир-бирига тенг бўлади:

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dt} &= 0 \\ \text{ва} \quad a\mu &= \nu \end{aligned} \quad (\text{XVI, 6})$$

Бу тенглама изотерманинг умумий ифодасидир. Бир секундда  $1 \text{ см}^2$  юзадан буғланган молекулалар сони  $1 \text{ см}^2$  юзага адсорбиланган молекулаларнинг умумий сонига бўлинса, молекулаларнинг бир секунддаги буғланишининг ўртача эҳтимоллиги чиқади. Бу миқдорнинг акси адсорбиланган молекулаларнинг юзадаги ўртача мавжуд бўлиш вақтини (қанча вақт ушланиб қолишини) беради:

$$\tau = \frac{S}{\nu} \quad (\text{XVI, 7})$$

Газ молекулаларининг юзадаги концентрацияси ифодасини адсорбиланган молекулалар ила қопланган юзанинг қисми билан алмаштириш мумкин:

$$\theta = \frac{S}{S_1}$$

бу ерда  $S_1$  — газ молекулаларининг  $1 \text{ см}^2$  юзага мономолекуляр қават билан тўла қоплангандаги сони.

Лангмюр ўз назариясида иккита фаразга йўл қўйган. Улардан бири, Лангмюр фикрича, молекулаларнинг юзадан буғланиш эҳтимоллиги қўшни юзаларнинг газ молекулалари билан қопланган-қопланмаганлигига боғлиқ эмас. Бошқача қилиб айтганда, бу — адсорбиланган молекулалар орасидаги таъсирни ҳисобга олмаса ҳам бўлади демакдир. Бундай ҳолда:

$$\nu = \nu_1 \theta \quad (\text{XVI, 8})$$

бу ерда  $\nu_1$  — молекула билан тўла қопланган юзадан буғланиш тезлиги.

Лангмюрнинг иккинчи фаразига кўра, газ молекуласи фақат адсорбиланган газ молекуласи билан қопланмаган, яъни бўш юзаларга урилгандагина адсорбиланади. Агар молекула қоп-



ланган юзага урилса, у эластик равишда орқага чекинади. Бу фаразни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$a_{\mu} = a_0 (1 - \theta) \cdot \mu \quad (\text{XVI, 9})$$

бу ерда  $a_0$  — бўш юзада суюқланиш коэффиценти бўлиб, бирга яқин миқдор;  $1 - \theta$  — юзанинг бўш қисми. Лангмюрнинг бу фарази адсорбиланиш мономолекуляр қаватдан иборат бўлади демакдир.

(XVI, 8) ва (XVI, 9) тенгламалар (XVI, 6) тенгламага қўйилса:

$$\Theta = \frac{\frac{a_0}{v_1} \mu}{1 + \frac{a_0}{v} \mu}$$

келиб чиқади. Бу тенгламани босим орқали қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\Theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (\text{XVI, 10})$$

$b$  — фақат температурага боғлиқ.

Агар  $P$  босимда адсорбиланган газ ҳажмини  $v$  билан, мономолекуляр қават тўлгандаги ҳажмини  $v_m$  билан белгиласак:

$$\Theta = \frac{v}{v_m}$$

ҳосил бўлади. Бу қийматни (XVI, 10) тенгламага қўйсак:

$$v = \frac{v_m b p}{1 + b p} \quad (\text{XVI, 11})$$

ёки

$$v = v_m \frac{P}{1 + P}$$

келиб чиқади.

### 191-§. Аралашмаларнинг адсорбиланиши

Ўтган параграфдаги мулоҳазаларни газлар аралашмасига татбиқ этиб, икки газ аралашмасининг адсорбиланиши учун қуйидаги изотерма тенгламасини чиқариш мумкин:

$$a_1 = a_0 \frac{P_1}{B_1 + P_1 + \frac{B_1}{B_2} P_2} \quad \text{ва} \quad a_2 = a_0 \frac{P_2}{B_2 + P_2 + \frac{B_2}{B_1} P_1} \quad (\text{XVI, 12})$$

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, маълум  $P$  босимда аралашмадаги ҳар қайси газ соф ҳолдаги газга қараганда кам адсорбиланади, чунки:

$$B_1 + P_1 + \frac{B_1}{B_2} P_2 > B_1 + P_1 \quad \text{ва} \quad B_2 + P_2 + \frac{B_2}{B_1} P_1 > B_2 + P_2.$$

Агар босим кичик бўлса, махраждаги босим билан кўпайт-  
ма ҳолидаги миқдорларни ҳисобга олмаслик мумкин. Демак:  
 $a_1 : a_2 = P_1 V_2 : P_2 V_1$ . Бундай ҳолда (агар газлар идеал деб  
фараз қилинса) адсорбиланиш Дальтон тенгламасига бўйсун-  
нади.

Соф ҳолда яхши адсорбиланадиган газ аралашмада ҳам  
яхши адсорбиланиши юқоридаги тенгламадан кўриниб туриб-  
ди. Масалан, ҳавога буғ аралашган бўлса, активланган кўмир  
асосан буғни адсорбилайди. Противогазларда ҳавога аралаш-  
ган заҳарли модда буғини, ҳаводан бензол ва бошқа органик  
моддаларнинг буғларини тутиб қолиш ана шунга асосланган.

Соф ҳолда  $\text{CO}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  ларнинг адсорбиланиши ҳаво-  
нинг адсорбиланишига яқин. Шунинг учун улар ҳаво билан  
аралашган ҳолда ҳам кам адсорбиланади. Бинобарин, одатдаги  
противогаз бу заҳарли газларни тутиб қололмайди.

Агар адсорбент ёмон адсорбиланувчи газ билан тўйинган  
бўлса, бу газни яхши адсорбиланувчи газ (модда буғи) адсор-  
бентдан сиқиб чиқаради.

## 192- §. Капилляр суюқланиш

Буғ босими  $P$  тўйинган буғ босими  $P_s$  га яқинлашган сари  
бир молекулали адсорбцион қават билан ишғол бўлган жойлар  
сони камайиб икки, уч ва умуман кўп молекулалардан иборат  
қатламлар сони ортади.  $P = P_s$  да ҳажм бўйича суюқланиш  
содир бўлади. Полимолекуляр адсорбиланиш изотермасини кел-  
тириб чиқаришда адсорбент юзаси бўйлаб адсорбент молеку-  
лалари ўртасидаги таъсир эътиборга олинмасдан, асосан Ланг-  
мюр тенгламасини келтириб чиқаришдаги принцип қўлланилган.  
Полимолекуляр адсорбент изотермаси Брунаэр, Эммет ва Тел-  
лер (қисқача БЭТ тенгламаси) билан ифодаланган:

$$a = \frac{V_m C \cdot P/P_s}{(1 - P/P_s)[1 + (C - 1) P/P_s]} \quad (\text{XVI}, 13)$$

Бу тенгламада  $C = K_1/K_e$  бўлиб,  $K_1$  — биринчи қатлам ва  $K_e$  —  
энг сўнгги мувозанат константаси. Тенглама (XVI,13) га муво-  
фиқ:

$$K_1 = g_1 e^{Q/RT}$$

$Q$  — биринчи қатлам адсорбиланганда ажралган иссиқлик  
Клапейрон-Клаузинус тенгламасига мувофиқ:

$$K_e = g_s e^{Z/RT}$$

$z$  — суюқланиш иссиқлиги, демак

$$C = \frac{K_1}{K_e} = g_s \frac{Q - Z}{KT}.$$

Бу тенгламада  $g = g_1/g_2$ ;  $Q - Z$  — соф адсорбиланиш иссиқ-  
лиги.

БЭТ — тенгламасини келтириб чиқаришда, адсорбент — адсорбат таъсири энергиясига нисбатан, адсорбат — адсорбат ўртасидаги таъсир энергия ҳисобга олинган эмас. Шунга кўра  $C \gg 1$  бўлгандагина (XV, 11) тенглама яхши натижа беради.  $P/P_0 > 0,3 - 0,5$  бўлганда БЭТ тенгламаси яхши натижа бермайди.  $P/P_0$  ва  $C$  — қийматлари кичик бўлганда тенглама Лангмюр тенгламасига айланади.

Говакли адсорбентларга адсорбат буғи адсорбиланганда ва буғ босими катта қийматга эришганда адсорбентнинг говакларида буғнинг суюқланиши ва говакларнинг суюқ адсорбтивга тўлиши билан чегараланиши аниқланади. Бу процесс капилляр суюқланиш дейилади ва асосан, қуйидаги сабаблар натижасида вужудга келади.

Маълумки, суюқликнинг буғ босими модданинг табиатига, бу модда юзасининг нотекислигига (эгрилигига) ва температурага боғлиқ. Катта юзаларда юза нотекислигининг таъсирини ҳисобга олмаса ҳам бўлади, лекин капиллярда бу таъсир сезиларли бўлади. Нотекисликнинг буғ босимига таъсири Ж. Томсон тенгламаси билан ифодаланади:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{2\delta V}{rRT} \quad (\text{XVI, 14})$$

бу ерда  $P_0$  — текис юзадаги буғ босими;  $P$  — дўнг юзадаги буғ босими;  $r$  — нотекислик (эгрилик) радиуси;  $\delta$  — сирт таранглиги;  $v$  — конденсатнинг ҳажми;  $R$  — газларнинг универсал константаси;  $T$  — абсолют температура.

Демак, нотекислик таъсирида буғ босими камаяди ва натижада буғ паст температурада суюқланади.

Юза нотекислиги радиусининг капилляр радиус ( $r$ ) билан боғланиши қуйидагича ифодаланади;

$$r = r_0 \cdot \cos \theta$$

бу ерда  $r_0$  — капилляр радиуси;  $\theta$  — чекка бурчак.

Капилляр суюқланиш сатҳи дўнг бўлганда, яъни суюқлик идиш деворларини ҳўллагандагина  $\theta$  бурчак ҳосил бўлади; бу бурчакнинг косинуси нулдан катта ( $\cos \theta > 0$ ) бўлиши керак, акс ҳолда  $P_0 > P$  бўлади, яъни текис юзада маълум температурада буғ капиллярдагига қараганда олдин суюқланади.

Говакларнинг диаметри молекула диаметри чамасида бўлса, нотекислик ўз маъносини йўқотади. 2 — 3 молекула диаметри чамасида бўлган говакларда икки қарама-қарши деворнинг потенциали бир-бирини қоплаши натижасида кучли потенциал майдон вужудга келади. Бу майдон потенциали таъсирида дастлаб буғ говак деворларига оддий адсорбиланади ва сиқилган ҳолда бўлади. Адсорбиланган қатламнинг қалинлиги майдон потенциалининг қийматига боғлиқ. Шунинг учун, суюқланиш содир бўладиган говак диаметри шу говакнинг диаметри билан адсорбиланган қатламнинг (иккала девордаги) қалинлиги

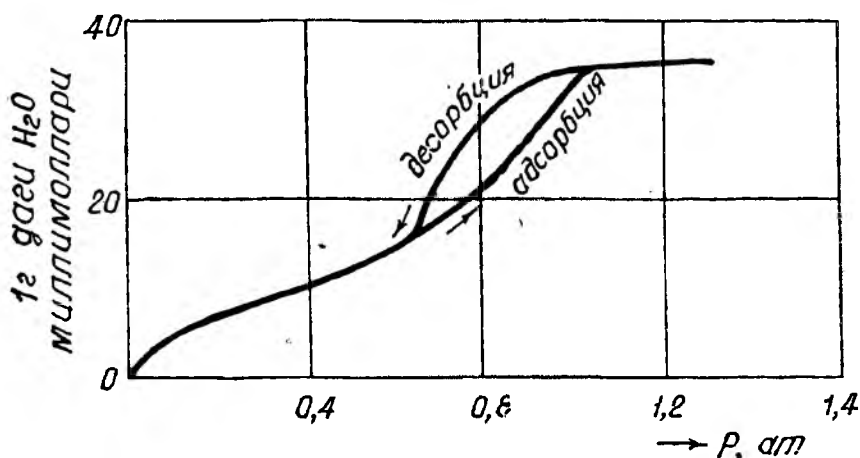
айирмасига тенг. Шу сабабли, йирикроқ ғоваклардагина суюқлик сатҳи нотекис бўлиши, натижада, буғ босими камайиб, капилляр суюқланиш юз бериши мумкин.

Капилляр суюқланиш юз бериши учун биринчи шарт сорбент ғовакларида суюқлик менисклари ҳосил бўлишидир. Ғоваклардаги суюқлик эса, ғовакнинг тор жойларидаги адсорбланган қатламларнинг бир-бири билан бирлашиши натижасида ҳосил бўлиши мумкин. Босим ошиши билан кенг ғоваклар ҳам суюқлик билан бирин-кетин тўла бошлайди. Буғ тўйинганда ҳамма ғоваклар суюқлик билан тўлган бўлади.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, капилляр суюқланиш адсорбиланиш кучи таъсирида, яъни буғ молекуласи билан адсорбент юзасининг ўзаро таъсири натижасида эмас, балки буғ молекулаларининг суюқликнинг эгри сатҳига тортилиш кучи таъсири натижасида юз беради.

### 193- §. Адсорбиланиш гистерезиси

Баъзан, адсорбиланиш қайтар бўлмайди. 142- расмда адсорбиланиш ва десорбиланиш изотермалари тасвирланган. Маълум участкада десорбиланиш изотермаси адсорбиланиш изотермасидан юқорида боради ва натижада, расмда кўрсатилганидек,



142- расм. Сув буғининг силикагелга адсорбиланиши.

сиртмоқ ҳосил бўлади. Бу ҳодиса *адсорбиланиш гистерезиси* деб аталади. Гистерезис ҳодисаси, кўпинча, капилляр суюқланиш процессидан келиб чиқади. Капилляр деворларида адсорбланган ҳаво қатлами бўлгани учун ҳўлланиш қийинлашади, капиллярнинг суюқлик билан тўлиши ва дўнг менискнинг ҳосил бўлиши кечикади. Десорбиланишда эса ҳеч қандай кечикиш бўлмайди, чунки капилляр суюқлик билан ҳўлланган бўлади. Лекин кўрсатилган бу сабаб гистерезис ҳодисасида кузатиладиган ҳолларнинг ҳаммасини тушунтириб бера олмайди. Шунинг учун, гистерезис ҳодисасини бошқа йўллар билан тушунтиришга уринишлар бор. Улар устида биз тўхталиб ўтирмаймиз.

Эритмадан бир вақтда икки модда — эриган ва эритувчи модда адсорбиланади. Бу ҳол учун газлар аралашмасининг адсорбиланишига тааллуқли бўлган „сиқиб чиқариш“ принципини тахминан татбиқ этиш мумкин. Юқорида кўриб ўтилганидек, бу принципга кўра, моддалар аралашмада айрим ҳолдагига қараганда кам адсорбиланади ва якка ҳолда кўп адсорбиланадиган модда аралашган ҳолда ҳам кўп адсорбиланади. Эритмада, айниқса, суюлтирилган эритмада эритувчининг миқдори кўп бўлганлигидан, у кўп адсорбиланади. Эритувчи модданинг миқдорини ўзгармас деб ҳисоблаб, унинг адсорбиланиши эриган модда миқдорига боғлиқ бўлмаган ўзгармас катталик деб қараш мумкин. Бундан буён фақат эриган модданинггина адсорбиланишини текшираамиз.

Эритмадан адсорбиланишга температуранинг таъсири газларнинг адсорбиланишидагига ўхшаган бўлиб, физикавий адсорбиланиш температуранинг кўтарилиши билан камаяди, химиявий адсорбиланиш эса температуранинг кўтарилиши билан ошади.

Суюқликда диффузия тезлиги газдагига қараганда кам бўлиши адсорбиланишни анча кечиктиради. Ҳовак бўлмаган адсорбентларда аралаштириш йўли билан адсорбиланиш тезлигини ошириш мумкин, лекин ғовак адсорбентларда аралаштириш адсорбиланиш тезлигига таъсир қилмайди, чунки аралаштириш вақтида ғовак ичидаги суюқлик аралашмайди. Шунинг учун адсорбиланиш бир неча соат ва бир неча кун давом этиши мумкин.

Эритмадан адсорбиланиш ҳодисаси суюқликнинг ичида ҳам юз беради. Эриган модданинг миқдори эритманинг ҳажми билан унинг юза чегара қаватида турлича бўлади. Бу миқдорларнинг фарқи адсорбиланган модда миқдорига тенг бўлади. Бундай ҳолларда адсорбиланиш изотермаси Гиббс тенгламасидан олинади. Биз бу тенгламани тайёр ҳолда келтираамиз.

$$a = - \frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \delta}{\partial c} \right) ST \quad (\text{XVI, 15})$$

бу ерда  $a$  — адсорбиланган модда миқдори;  $c$  — эритманинг концентрацияси;  $\delta$  — сирт таранглиги;  $S$  — юза катталиги;  $T$  — абсолют температура;  $R$  — газларнинг универсал константаси. Бу тенгламадан кўриниб турибдики, эриган модда эритувчининг сирт таранглигини камайтирса ( $\frac{\partial \delta}{\partial c} < 0$  бўлса), яъни эриган модда эритувчига қараганда сирт активроқ модда бўлса,  $a > 0$  бўлади. Демак, бу вақтда эриган модданинг концентрацияси эритманинг юза чегара қаватида ичидагига қараганда кўп бўлади. Бу ҳол *мусбат адсорбиланиш* дейилади. Аксинча, эриган модда эритувчига қараганда сирт актив бўлмаса, яъни

$\frac{\partial \delta}{\partial c} > 0$  бўлса,  $a < 0$  бўлади. Бу вақтда эриган модданинг концентрацияси эритманинг юза чегара қаватида ичидагидан кўра кам бўлади. Бундай адсорбиланиш *манфий адсорбиланиш* дейилади. В. К. Семенченко ва Х. Р. Рустамов бу тушунчаларнинг нисбий эканини, шароитга қараб, бир модданинг ҳам мусбат, ҳам манфий адсорбиланишини, маълум шароитда эса ҳатто адсорбиланмаслиги ҳам мумкинлигини кўрсатдилар.

### 195- §. Алмашилиш адсорбиланиши

Электролитлар ўзига хос равишда адсорбиланади. Қарама-қарши зарядланган ионлар, адсорбентга қараб, бир-бирига зид равишда адсорбиланадилар. Масалан, табиий циолитлар ўзларидаги  $\text{Na}^+$  ионини  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  ионларга эквивалент миқдорда алмаштиради. Ионларни алмаштириб адсорбилаш қобилияти бўлган бундай адсорбентлар (масалан, циолитлар) *ионитлар* дейилади. Ионитлар юқори полимер моддаларга киради. Сўнгги вақтларда сунъий ионитлар тайёрлана бошланди. Ионитлар икки хил бўлади. Уларнинг бир хили катионларнигина алмаштиради ва *катионитлар* деб аталади. Иккинчи хили фақат анионларни алмаштиради ва *анионитлар* дейилади.

Шароитга қараб, катионни ёки анионни алмаштирадиган амфотер ионитлар ҳам бор. Сўнгги вақтларда бу ионитларнинг алмаштириб адсорбилаш хусусиятидан турли мақсадларда, масалан, сувни юмшатиш, қанд шарбатини ионлардан тозалаш, саноатнинг чиқинди сувларидан қимматбаҳо моддаларни тутиб қолиш ва бошқа мақсадларда кенг фойдаланилмоқда.

М. С. Цвет кашф қилган хроматографик усулдан ҳозирги вақтда аналитик мақсадларда кенг фойдаланилмоқда; бу усул бир модданинг иккинчи моддадан кўра осон адсорбиланишига ва адсорбтивларнинг бир-бирини сиқиб чиқаришига асосланган.

### 196- §. Адсорбиланишда озод энергиянинг ўзгариши

Юза қатламнинг озод юза энергияси  $F_s$  (юза бирга тенг бўлганда) қуйидаги ифодага тенг:

$$F_s = \delta + \sum_i \mu_i \Gamma_i$$

Бу Гиббснинг адсорбцион тенгламасидир. Бу тенгламада  $\delta$  — юза таранглиги,  $\mu_i$  — адсорбиланган,  $i$  — молекуланинг химиявий потенциали,  $\Gamma_i$  — унинг адсорбцияси бўлиб, унинг адсорбент юзадаги концентрацияси билан фазодаги концентрациясининг тафовути.

Адсорбиланиш содир бўлишидан олдин, система  $\delta_1$  — юза тарангга эга бўлган адсорбент ва  $n_2$  — моль адсорбтивдан иборат.

Системанинг озод энергияси  $F$  юқоридаги тенгламага мувофиқ:

$$F^{\circ} = \delta_1 + \Gamma_1^0 \mu_1^{\circ} + n_2 \mu_2^0$$

$0$  — бошланғич ҳолатни кўрсатади.

$F_1^0$  — адсорбентнинг юза чегарасидаги адсорбцияси.

$\mu_1^0, \mu_2^0$  — бошланғич ҳолатда адсорбент ва адсорбтивнинг химиявий потенциали.

Энди  $n_2$  моль адсорбтивга адсорбентни киргизайлик, уни  $F_2$  миқдори адсорбент юзасига адсорбилансин, демак газ фазасида адсорбент устида (тўлиқ ҳажм)  $n_2^1 = n_2 - \Gamma_2$  қолади. Мувозанат қарор топганда, юза озод энергияси  $F$ :

$$F = \delta + \Gamma_1 \mu_1 + \Gamma_2 \mu_2 + n_2^1 (\mu_2 - RT) \dots$$

$\delta$  — адсорбиланишдан сўнги юза таранглиги.

Демак, озод юза энергиясининг ўзгариши  $\Delta F$ :

$$\Delta F = F - F^{\circ} = \delta - \delta_1 + F_2 (\mu_2 - \mu_1)$$

ёки

$$\Delta F = \Delta \delta + \Gamma_2 \Delta \mu. \quad (\text{XVI, 16})$$

Бу тенгламани чиқаришда, умум ҳажм кичик бўлганлигидан  $n_2 < F_2 \approx n_2$ , адсорбент адсорбат ҳажмида эримаса  $\mu_1 = \mu_1^0$ ,  $F_1 = F_1^0$  деб қабул қилинди.

Маълумки

$$\mu_2 = \mu_0 + RT \ln P$$

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln P_s$$

Демак,

$$\Delta \mu = RT \ln P/P_s$$

$P_s$  — тоза адсорбатнинг тўйинган буғ босими;

$P - \Gamma_2$  адсорбциясида адсорбцион қатлам устидаги буғ босими.

Шундай қилиб:

$$\Delta F = \Delta \delta + F_2 RT \ln P/P_s \dots \quad (\text{XVI, 17})$$

Адсорбциланишнинг дифференциал энтропияси:

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial \Gamma_2} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial \Gamma_2} \right) = -R \ln \frac{P}{P_s} + RT \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\Gamma_2} - RT \frac{\partial \ln P_s}{\partial T} \dots (\delta_3)$$

Демак, адсорбиланиш энергиясини ҳисоблаш учун  $\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\Gamma_2}$  изостерик температуранинг коэффицентини билиш керак.

Дифференциал ички энергия:

$$-\frac{\partial \Delta U}{\partial \Gamma_2} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\Gamma_2} - RT^2 \frac{d \ln P_s}{dT} \quad (\text{XVI, 18})$$

ва

$$Q = RT^2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\Gamma_2}$$

дифференциал адсорбиланиш иссиқлиги дейилади.

## XVII б о б

### ЭЛЕКТРОХИМИЯ

#### 197-§. Сольватланиш (гидратланиш) энергияси

Газ ҳолатидаги ионни эритмага ўтказиш процессида ажралиб чиққан энергия сольватланиш (*гидратланиш*) энергияси (*иссиқлиги*) деб аталади. Электролитлар сувда эриганда икки процесс боради: эриётган модданинг кристалл панжараси бузилади ва айна вақтда эритмага ўтаётган ионлар гидратланади.

Шундай қилиб, қаттиқ моддалар эриган вақтда ажраладиган (ёки ютиладиган) иссиқлик қуйидагича бўлади:

$$Q = -U + q, \quad (\text{XVII, 1})$$

$U$  — кристалл панжарани бузишга кетган энергия ва  $q$  — сольватланиш энергиясининг қийматларига қараб,  $Q$  нинг қиймати мусбат ёки манфий бўлиши, яъни модда эриган вақтда иссиқлик чиқиши ёки ютилиши мумкин.

Ионларнинг гидратланишида чиқадиган кўп миқдордаги энергия эндотермик тарзда борадиган диссоциланиш процессини осонлаштиради ва бу энергия сабабли ион мустаҳкам ёпишган сольват қатламига эга бўлади, бу эса диссоциланиш натижасида ҳосил бўлган ионларни қайта бирлашувига тўсқинлик қилиб, уларнинг барқарор ҳолатда сақланиб туришига сабабчи бўлади.

Гидратланиш энергиясини бир неча хил усул билан ҳисоблаш ва ўлчаш мумкин. Бу усуллар, асосан, юқоридаги (XVII, 1) тенгламага асосланган. Бир электролит кристалл панжарасининг энергияси ( $U$ ) ни ва эриш иссиқлиги ( $Q$ ) ни ўлчаб, шу тенглама асосида ионларнинг (масалан, натрий хлорид учун  $\text{Na}^+$  ва  $\text{Cl}^-$  ионларнинг гидратланиш энергияси йиғиндиси ( $q \text{Na} + q \text{Cl}$ ) ни аниқлаш мумкин.

$Q$  нинг қиймати калориметрик усул билан,  $U$  нинг қиймати эса термохимиявий ёки бошқа усуллар билан топилиши мумкин.



Электролитнинг гидратланиш энергияси ( $q$ ) электролитни ташкил қилган катион билан анионнинг гидратланиш энергиялари йиғиндисига тенг:

$$q = q_k + q_a = Q + u, \quad (\text{XVII}, 2)$$

бу ерда  $q_k$ ,  $q_a$  — катион ва анионнинг гидратланиш энергияси.

Бирор усул билан бир катионнинг гидратланиш энергияси ( $q_k$ ) топилса,  $q = q_k + q_a$  тенгламадан бу катионга жуфт бўлган анионнинг гидратланиш энергияси ( $q_a$ ) ҳам топилади. Шундай қилиб, ҳар қайси ионнинг гидратланиш энергияси ( $q$ ) ни топиш учун, ионлар жуфтидан бирининг ёки катионнинг, ёхуд анионнинг гидратланиш энергиясини билиш керак. Бу мақсад учун эса қуйидаги ҳолдан фойдаланиш мумкин.  $K^+$  билан  $F^-$  ионларнинг радиуси тахминан баравар ( $1,33 \text{ \AA}$ ) ва зарядининг миқдори ўзаро тенг. Заряди миқдори ва радиуси бир хил бўлган ионларнинг гидратланиш энергияси ўзаро тенг бўлади. Демак,  $K^+$  ва  $F^-$  ионларнинг гидратланиш энергияси баравардир.  $KF$  электролит учун  $U$  ва  $Q$  ни аниқлаб, улар орқали  $q$  ни топиш мумкин. Топилган натижа иккига тақсим қилинса,  $K^+$  ва  $F^-$  ионларнинг гидратланиш энергияси келиб чиқади. Бу қийматлардан фойдаланиб, ионларидан бири  $K^+$  ёки  $F^-$  бўлган ҳар қандай электролит ионларининг гидратланиш энергиясини топиш осон.

Ионларнинг гидратланиш энергиясини назарий усуллар билан ҳисоблаб чиқиш ҳам мумкин. Бу усуллар ион диэлектрик муҳитга киритилганда унинг электр майдони кучланишининг ўзгариши (Барн усули), электрострикция, яъни ион эритмага киритилганда умумий ҳажмининг сиқилиши (Уэбб усули) каби электростатик қонунларга асосланган.

Ионларнинг гидратланишини ўрганиш натижасида олинган маълумотлар ион радиуси билан гидратланиш энергияси орасида тескари пропорционаллик борлигини кўрсатди.

Сўнгги вақтларда олиб борилган текширишлар сольватланиш ҳодисасининг эритмаларда кенг тарқалган ҳодиса эканлигини, эритмаларда юз берадиган турли процессларда бу ҳодисанинг катта аҳамияти борлигини ва бу ҳодиса доимо назарда тутилиши кераклигини кўрсатди. Сольватланиш назариясини татбиқ этиш кўпгина электрохимиявий процессларни чуқур ва тўғри тушунишга ёрдам берди. Бу масалага ўз ўрнида тўхталиб ўтамиз.

## 198- §. Аррениус назариясининг камчилиги

Вант-Гофф осмотик босим назариясида газлар билан эритма бир-бирига ўхшаш аналог деб фараз қилган эди. Аррениус эса Вант-Гоффнинг бу назариясини электролит эритмаларга ҳам тааллуқли деб, диссоциланиш натижасида эритмада ҳосил бўлган ионлар бир-бирига таъсир қилмайди, улар газ

молекулалари сингари хаотик (тартибсиз) ҳаракатда бўлади деб фараз қилди.

Биз юқорида ионлар билан эритувчи ўртасида таъсир борлигини, бунинг натижасида ион сольватлари ҳосил бўлишини кўриб ўтдик.

Ҳақиқатан эса ионлар ўртасида электростатик тортишув мавжуд. Бу куч таъсирида ионлар эритма ҳажмида маълум тартиб билан, кристалл панжарасидек, ҳар қайси ион қарама-қарши аломатли ион билан қуршалган ҳолда тақсимланишга интилади. Лекин бундай тартибли тақсимланишга хаотик ҳаракат тўсқинлик қилади.

Ионлар орасидаги тортишув кучи молекулалар орасидаги тортишув кучидан анча катта бўлиб, кўпроқ масофагача таъсир қилади. Молекулалар орасидаги тортишув кучи ораликнинг олтинчи даражасига, ионлар орасидаги тортишув кучи эса ораликнинг ўзига пропорционал равишда ўзгаради. Шундай қилиб, электролитларда, айниқса, кучли электролитларда ионлар орасидаги тортишув кучи анчагина сезиларли бўлади.

Ионлар ўртасидаги кучни ҳисобга олмаслик кўп хатоликка олиб келади. Тажрибада олинган кўпгина маълумотлар буни тасдиқлади. Шунга мувофиқ, ҳар қайси анион катионлар билан, ҳар қайси катион эса анионлар билан қуршаб олинган бўлади. Ионларнинг ана шундай тўплами *ионлар атмосфераси* деб аталади, ўртадаги ион *марказий ион* дейилади. Шунини ҳам айтиб ўтиш керакки, ионлар атмосфераси схема тарзида баён этилди, ҳақиқатан эса ионлар атмосфераси бу қадар оддий бўлмайди. Ионлар атмосферасидаги ҳар қайси ион бошқа бир атмосферанинг марказий иони бўлиши мумкин.

Демак, бир ион атмосфераси ишғол қилган ҳажмда ионлар бир текис тарқалган эмас. Масалан, марказий ион катион бўлиб, унинг атрофида анионлар тўпланган бўлса, манфий заряднинг зичлиги мусбат заряднинг зичлигидан ортиқ бўлади. Заряднинг бундай тақсимланиши бир қадар масофагача ионлар тақсимотига таъсир қилади. Шундай қилиб, бутун ҳажмда қарама-қарши зарядли ионлар маълум тартиб билан ўрнашади. Бу ўрнашиш ионларнинг кристаллардаги ўрнашувига ўхшайди, фақат фарқи шундаки, эритмадаги ионлар орасида эритувчи молекулалари бўлади. Ҳозирги замон нуқтаи назардан қараганда бу молекулалар ионлар билан ўзаро таъсир этиб сольватлар ҳосил қилади. Бу аҳвол ионларнинг ва эритувчи молекулаларининг хоссаларига, демак, эритманинг хоссаларига таъсир қилади. Лекин иссиқликдан бўладиган ҳаракат ионларнинг тартибли ўрнашишини бузишга интилади.

### 199- §. Ионларнинг термодинамик активлиги

Маълумки, реал эритмаларда концентрация ўрнига активлик ( $a$ ) ни ишлатиш керак:

$$a = C\gamma$$

(XVII, 3)

Электродитмас эритмаларида заррачалар орасидаги тортишув кучи кичик бўлганлигидан концентрациядан фойдаланиш унча хатоликка олиб бормади. Ионларда электр заряди бўлганлигидан ва натижада ўз атрофида электр майдони ҳосил қилганлигидан улар орасидаги тортишув кучи катта бўлади. Бу куч ҳисобга олинмаса, сезиларли хато қилинган бўлади. Шунинг учун, электродит эритмаларида, айниқса, кучли электродитларда, активлик ўрнига концентрациядан фойдаланиш сезиларли хатоликларга олиб келади, фақат уларнинг чексиз суюлтирилган эритмалари учунгина концентрация ифодасини ишлатиш мумкин.

Ҳозирги вақтда айрим ионларнинг активлигини (активлик коэффициентини) аниқ ўлчайдиган усул йўқ, одатда, электродитнинг ўртача активлиги ўлчанади.  $A_2B_3$  электродит учун ўртача активлик қуйидагича бўлади:

$$a = a_{A^{2+}}^2 a_{B^{3-}}^3 \quad (\text{XVII, 4})$$

ўртача активлик коэффициенти эса:

$$\gamma = \gamma_{A^{2+}}^2 \gamma_{B^{3-}}^3 \quad (\text{XVII, 5})$$

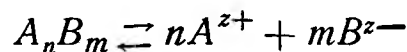
бўлади.

Икки хил ўртача активлик ифодаси бор:

$a$  — молаль активлик,  $a_{\pm}$  — ионларнинг ўртача активлиги.

$a$  — ифодасида, эриган электродит эритманинг бир таркибий қисми деб қаралиб, унинг диссоциланиши эътиборга олинмайди.

$a$  — нинг қиймати электродитмас моддаларнинг активлиги ўлчанган усуллар билан ўлчанилади. Агар электродит қуйидагича диссоциаланса:



$z_1 z_2$  — катион ва анионнинг заряди  
молаль активлик  $a$ :

$$a = a_+^{n+} a_-^{m-} \quad (\text{XVII, 6})$$

Ионларнинг ўртача активлиги  $a_{\pm}$

$$a_{\pm} = (a_+^n a_-^m)^{\frac{1}{N}}; \quad N = n + m \quad (\text{XVII, 7})$$

Бу икки ўртача миқдор бир-бири билан қуйидагича боғланган:

$$a_{\pm}^N = a \quad (\text{XVII, 8})$$

Шундай қилиб,  $a$  ни ўлчаш орқали  $a_{\pm}$  — ни аниқлаш мумкин ва аксинча.

Худди шундай, активлик коэффициентлари учун ҳам иккита ўртача миқдор бор:  $\gamma$ ,  $\gamma_{\pm}$ .

$C_{\pm}$  — ўртача ион моляллиги (концентрациянинг бошқа ифодалари ҳам бўлиши мумкин).

$$C_{\pm} = (n^n m^m)^{\frac{1}{N}} \quad (\text{XVII, 9})$$

$\gamma_{\pm}$  — ионларнинг ўртача активлик коэффициенти:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^n \gamma_-^m)^{\frac{1}{N}} \quad (\text{XVII, 10})$$

$\gamma_{\pm}$  — электролит эритмаларнинг идеал ҳолатдан чиқишини характерловчи миқдордир. Демак,

$$a_{\pm} = c_{\pm} \gamma_{\pm} = C (n^n m^m)^{\frac{1}{N}} \cdot \gamma_{\pm} = L \cdot \gamma \cdot C$$

бунда

$$L = (n^n \cdot m^m)^{\frac{1}{N}}.$$

$L$  — қиймати маълум валент типдаги тузлар учун турғун сондир.

Шундай қилиб,  $\gamma_{\pm}$  орқали  $a_{\pm}$  ва  $a$  ни аниқлаш мумкин. 43-жадвалда турли типдаги тузлар учун  $L$  нинг қиймати берилган.

43-жадвал

Турли типдаги тузлар учун  $L$  нинг қиймати

Валентлик типи (катион ва анион валенти)	туз	$L$
1-1, 2-2	KCl, ZnSO <sub>4</sub>	$(1^1 \cdot 1^1)^{\frac{1}{2}} = 1$
2-1	CaCl <sub>2</sub>	$(1, 2^2)^{\frac{1}{3}} = 1,588$
1-2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$(2^2 \cdot 1^1)^{\frac{1}{3}} = 1,588$
3-1	LaCl <sub>3</sub>	$(1^1 \cdot 3^3)^{\frac{1}{4}} = 2,279$
1-3	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	$(3^3 \cdot 1^1)^{\frac{1}{4}} = 2,279$
4-1	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	$(1^1 \cdot 4^4)^{\frac{1}{5}} = 3,031$
1-4	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	$(4^4 \cdot 1^1)^{\frac{1}{5}} = 3,031$
3-2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$(2^2 \cdot 3^3)^{\frac{1}{5}} = 1,561$

Айрим ионларнинг активлигини эритмаларнинг хоссалари орқали тахминан ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Термодинамик активлик ва активлик коэффициентининг қийматлари, эритманинг қандай хоссаси орқали ўлчанган бўлишидан қатъи назар, бир хил бўлади.

Ионларнинг активлик коэффициенти одатда электр юритувчи кучни ўлчаш ёрдами билан аниқланади. Бу усул XII бобда баён этилган. Термодинамик активликнинг концентрацияга қараб ўзгариши 44- жадвалда берилган.

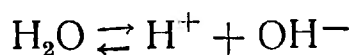
44- жадвал

Сувдаги эритмада электролитларнинг ўртача термодинамик активлиги (25°C да)

Эритманинг моляллиги ( <i>m</i> )	Электролитлар					
	HCl	NaCl	KCl	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0,000	1,000	1,001	1,000	1,000	1,000	1,000
0,001	0,965	0,966	0,965	—	—	—
0,005	0,930					
0,01	0,906					
0,02	0,873					
0,05	0,833					
0,10	0,793					

## 200- §. Сувнинг диссоциланиши

Сув кам бўлса-да, водород ва гидроксил ионларига диссоциланади:



Сувнинг диссоциланиш константаси (18°C да)

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,33 \cdot 10^{-16} \quad (\text{XVII}, 11)$$

бўлади.

Сув кам диссоциланганлигидан (сувнинг диссоциланиш даражаси 25°C да  $1,8 \cdot 10^{-9}$  га тенг), диссоциланиш натижасида сув молекулаларининг концентрацияси унча ўзгармайди. Шунинг учун  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  ни амалда барқарор деб қабул қилиш ва (XI, 11) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_{\text{W}}$$

ёки

$$K_{\text{W}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad (\text{XVII}, 12)$$

Суюлтирилган эритмалар учун активлик концентрация билан алмаштирилса:

$$K'_w = [H^+][OH^-] \quad (\text{XVII, 13})$$

бўлади; бу ерда  $K_w$  ва  $K'_w$  — сувнинг ион кўпайтмаси.

Тоза сув (1 литр) учун  $a_{H_2O} = [H_2O] = \frac{1000}{18} 55,5$  моль.

Демак:

$$K_w = K_{H_2O} \cdot a_{H_2O} = 1,33 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 0,74 \cdot 10^{-14} 10^{-14}.$$

бўлади.

Сувнинг ион кўпайтмаси қиймати соф сувда ҳам, эритмадаги сувда ҳам бир хил бўлади. Сувда  $H^+$  ва  $OH^-$  ионларнинг активлиги баравар бўлганлигидан:

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{K_w} \quad (\text{XVII, 14})$$

бўлади.

Муҳитнинг кислота ёки асослигини ифодаловчи  $H^+$  ва  $OH^-$  ионлар (XI, 12) тенглама орқали бир-бири билан боғланган. Масалан, сувга кислота қўша борсак,  $H^+$  нинг концентрацияси кўпая боради, лекин шу билан бир қаторда,  $H^+$  ион сувдаги  $OH^-$  билан бирикиб,  $H_2O$  молекуласини ҳосил қилади, натижада  $OH^-$  нинг концентрацияси камай боради. Шундай қилиб,  $H^+$  ионнинг кўпайиши  $OH^-$  ионнинг камайишига ва, аксинча,  $OH^-$  ионнинг кўпайиши  $H^+$  ионнинг камайишига сабаб бўлади. Шунинг учун уларнинг концентрациясини битта ион ( $H^+$  ёки  $OH^-$ ) орқали ифодалаш мумкин. Одатда,  $H^+$  ва  $OH^-$  ионларнинг концентрациясини  $H^+$  ионнинг концентрацияси билан ифодалаш қабул қилинган.

Агар муҳит нейтрал бўлса:

$$[H^+] = [OH^-] \quad \text{ва} \quad [H^+] = 10^{-7},$$

агар муҳит кислотали бўлса:

$$[H^+] > [OH^-]; \quad [H^+] > 10^{-7},$$

агар муҳит ишқорий бўлса:

$$[H^+] < [OH^-]; \quad [H^+] < 10^{-7}$$

бўлади. Лекин муҳитнинг кислотали ёки ишқорий эканини бундай ифодалаш ноқулай. Шунинг учун муҳитнинг реакцияси водород иони концентрациясининг минус ишораси билан олинган логарифми орқали ифодаланади. Бу миқдор эритманинг водород кўрсаткичи дейилади ва рН билан белгиланади:

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (\text{XVII, 15})$$

Суюлтирилган, яъни кучсиз кислотали, нейтрал ва кучсиз асосли эритмалар учун:

$$pH = - \lg [H^+] \quad (\text{XVII, 16})$$

бўлади.

pH нинг қиймати муҳитнинг реакциясини миқдорий ифода-  
далайди.

Температуранинг ўзгариши билан сувнинг диссоциланиш даражаси ва константаси ўзгаради. Температура 0° — 100°C ўзгарганда сувнинг pH қиймати 7,972 дан 6,12 гача камаяди.

Водород ионининг коцентрацияси (pH) жуда аҳамиятли физик-химиявий катталиқдир. Кўпгина процесслар муҳитнинг кислотали ёки асослиги маълум даражада бўлганда, яъни pH маълум қийматга эга бўлган шароитдагина боради. Одам ва ҳайвон организмида, ўсимликларда борадиган кўпгина процесслар, озик-овқат, кўнчилик, тўқимачилик ва саноатнинг бошқа тармоқларида содир бўладиган кўпгина процесслар pH нинг маълум қийматида боради. Одам ёки ҳайвон организмидаги pH нинг қиймати бирор сабаб билан нормадан камайиб ёки кўпайиб кетиши турли касалликларга олиб келади. Масалан, организмдаги ферментларнинг таъсири pH қийматига боғлиқдир. Ҳар қайси фермент маълум pH чегарасида ишлайди, бу чегарадан озгина четга чиқиш ферментларнинг таъсирини анчагина камайтиради.

pH нинг қиймати, асосан, икки усул билан: калориметрия ва потенциометрия усуллари билан ўлчанади. Калориметрия усули аналитик химия курсида ўрганилади, потенциометрия усули билан шундан кейинги бобда танишиб чиқамиз.

## 201- §. Буфер эритмалар

Кўпинча, водород ионлари коцентрацияси барқарор ҳар хил эритмалар тайёрлаш ва улардан фойдаланишга тўғри келади.

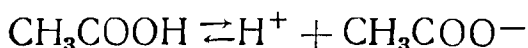
Водород ионларининг коцентрацияси (pH қиймати) барқарор бўлган эритмалар *буфер эритмалар* деб аталади. Бу эритмалар суюлтириш натижасида ўзининг pH ини қарийб ўзгартирмайди. Кучли кислота ёки кучли асосдан озроқ қўшилганда ҳам буфер эритманинг pH қиймати ниҳоятда кам ўзгаради.

Буфер эритмага кислота ёки асос қўшилганда, унинг ўз pH қийматини сақлаб қолиш учун кўрсатган қаршилиги шу эритманинг *буфер таъсири* деб аталади. Эритманинг буфер таъсири унинг буфер сиғими билан ўлчанади. 1 грамм-эквивалент буфер эритманинг pH қийматини битта бирликка ўзгартириш учун керак бўлган кучли асос ёки кучли кислотанинг грамм-эквивалент миқдори *буфер сиғими* деб аталади. Кислота ва асосларнинг буфер сиғимини нейтраллаш диаграмма-

сидан ҳисоблаб чиқиш мумкин. Кучсиз кислота ва кучсиз асосларнинг буфер сифими кучли кислота ва кучли асосларникига қараганда кам бўлади. Лекин, шунга қарамасдан, кучли кислота ва кучли асослар буфер эритма бўла олмайди. Улар суюлтирилганда, кислота ёки асос қўшилганда ўз рН қийматини сезиларли даражада ўзгартиради.

Буфер эритмалар кучсиз кислота ва шу кислотанинг кучли асос билан ҳосил қилган тузи (масалан,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ва  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) ёки кучсиз асос ва шу асоснинг кучли кислота билан ҳосил қилган тузи (масалан,  $\text{NH}_4\text{OH}$  ва  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) аראлашмасидан иборат бўлади.

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  буфер эритмаси мисолида буфер эритмаларнинг буфер таъсирини текшириб кўрайлик. Сирка кислота  $\text{H}^+$  ва  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ионларга диссоциланади:



Бу реакциянинг диссоциланиш константаси қуйидагича бўлади:

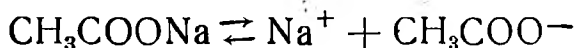
$$K_k = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Бундан:

$$[\text{H}^+] = K_k \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$-\lg [\text{H}^+] = \text{pH} = -\lg K_k + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

келиб чиқади.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ион сирка кислота ва натрий ацетат тузидан чиқиши мумкин. Сирка кислота кучсиз кислота бўлгани учун кам диссоциланади, лекин  $\text{CH}_3\text{COONa}$  тузи тўла диссоциланади:



Шунинг учун эритмадаги  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ионларнинг концентрацияси тузнинг концентрациясига барабар, яъни  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COONa}]$  бўлади.  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  нинг бу қийматини юқоридаги тенгламага қўйсақ ва тузнинг тўла диссоциланмаганини ҳисобга олсак:

$$\text{pH} = -\lg K_k + \lg \frac{\alpha[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

бўлади, бу ерда  $\alpha$  — тузнинг диссоциланиш даражаси.

Умуман буфер эритмалар учун рН қуйидагича бўлади:

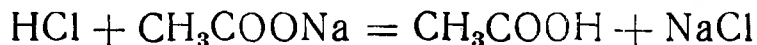
$$\text{pH} = -\lg K_k + \lg \frac{\alpha[\text{туз}]}{[\text{кислота}]} \quad (\text{XVII, 17})$$

Демак, эритма рН ининг ўзгариши (маълум температурада) туз концентрациясининг кислота концентрациясига бўлган



нисбатининг ўзгаришига тенг. Бу нисбатнинг мавжудлиги эритманинг буфер таъсирини кучайтиради.

Эритма суюлтирилганда туз ва кислота концентрацияси баробар камаяди, фақат  $\alpha$  ўзгаради, лекин унинг ўзгариши кислота концентрациясига бўлинганлиги ва логарифм остида бўлгани учун рН кам ўзгаради. Агар эритмага кучли кислота, масалан, HCl қўшилса, қуйидаги реакция бўлади:



Демак, HCl нинг ўрнига кучсиз кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ҳосил бўлади. Бунинг натижасида кучли кислотанинг кучи кесилади. Лекин  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нинг концентрацияси ортади. Эритманинг рН қиймати кислота концентрациясининг ўзигагина эмас, балки унинг туз концентрацияси билан ўзаро нисбатига боғлиқ, бу нисбат логарифм остида туради, шунинг учун, рН нинг қиймати жуда кам ўзгаради. Агар буфер эритмага кучли асос, масалан, NaOH қўшилса, у сирка кислота билан бирикиб,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  тузини ҳосил қилади. Демак, асос қўшиш натижасида кислота миқдори камайиб, тузнинг миқдори ортади. Юқорида баён этилган сабабларга кўра, бу ҳолда ҳам рН жуда кам ўзгаради. Масалан, бирор буфер эритмада туз ва кислотанинг концентрацияси 0,1 дан 0,001 га ўзгартирилса (яъни эритма 100 марта суюлтирилса), рН қиймати 4,63 дан 4,73 га ортади, агар ўша буфер эритмага 0,05 моль HCl қўшилса, рН 4,63 дан 4,28 га камаяди, холос.

Баъзан, буфер эритмалар босқичли нейтралланадиган кўп асосли кислоталарнинг тузлари аралашмасидан тайёрланиши мумкин. Масалан,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  билан  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  аралашмасининг эритмаси буфер эритмадир, чунки эритма  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  тузидан ҳосил бўлган  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  — кислота ва унинг тузи  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  дан иборат бўлади.

45- жадвалда баъзи буфер эритмалар ва уларнинг рН қийматлари кўрсатилган.

45- ж а д в а л

### Буфер эритмалар

Таркиби	рН қиймати	Таркиби	рН қиймати
HCl + CaCl <sub>2</sub>	1,0 — 2,2	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	6,8 — 9,2
HCl + калий бифталат	2,2 — 3,8	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + NaOH	7,8 — 10,0
CH <sub>3</sub> COOH + + CH <sub>3</sub> COONa	3,7 — 5,6	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + NaOH	9,2 — 11,0
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5,3 — 8,0	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + NaOH	11,0 — 12,0

Жадвалда келтирилган мисоллардан ҳар қайси буфер эритманинг рН қиймати маълум чегарада бўлиши жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибди. Одатда, буфер эритмада рН нинг ўзгариши 2 бирликдан ошмайди, лекин рН қиймати 2 билан 12 орасида ўзгара оладиган универсал буфер эритма ҳам тайёрлаш мумкин. Бунинг учун  $Ig K$  си бир-биридан 2 бирлик ёки бундан кам фарқ қиладиган кислота ва нордон тузлар аралашмасига маълум миқдорда ишқор қўшилади. Масалан, бунга калий гидрофосфат, лимон кислота, диэтилбарбитур (веронал) ва борат кислоталарнинг аралашмалари мисол бўла олади.

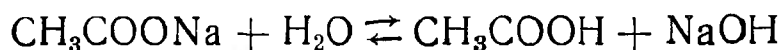
## 202- §. Тузларнинг гидролизи

Сув жуда кам диссоциланишига қарамасдан, электролит эритмаларининг хоссасига катта таъсир қилади. Бу ҳол гидролиз процессида очиқ кўринади. Туз ионларининг сув ионлари билан реакцияга киришуви *гидролиз* деб аталади. Мураккаб моддаларнинг сув билан реакцияга киришиб, бошқа моддаларга айланиши ҳам *гидролиз* дейилади.

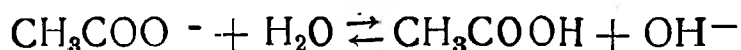
Сув кам диссоциланганлиги учун эритмада  $H^+$  ва  $OH^-$  ионларнинг концентрацияси жуда кам бўлади. Туз эритмасида тузнинг ионлари  $H^+$  ёки  $OH^-$  ионлар билан бирикиши натижасида, бу ионлардан бирининг концентрацияси камая боради. Бунинг натижасида сув диссоциланиб, янгидан  $H^+$  ва  $OH^-$  ионлар ҳосил қила бошлайди. Шундай қилиб, гидролиз натижасида эритмада ортиқча миқдорда  $H^+$  ёки  $OH^-$  ионлар ҳосил бўлади. Бу процесс натижасида эритма ё кислотали, ёки асосли реакцияга эга бўлиб қолади.

Гидролизнинг асосий сабаби кам диссоциланидиган моддалар ҳосил бўлишидир. Гидролизнинг қандай реакция бериши тузнинг табиатига боғлиқ.

Кучсиз кислота ва кучли асослардан ҳосил бўлган тузларнинг гидролизини кўриб чиқайлик. Бунинг учун мисол тариқасида  $CH_3COONa$  тузи гидролизини текшираамиз. Сув билан натрий ацетат орасида қуйидаги реакция боради:



ёки



Шундай қилиб, гидролиз натижасида  $OH^-$  ионлар йиғила бошлайди. Демак, кучсиз кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузларнинг сувдаги эритмаси ишқорий реакцияга эга бўлади.

Гидролиз реакциясининг мувозанат константаси қўйидагича:

$$K_r = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} \quad (\text{XVII, 18})$$

бу ерда  $K_r$  — гидролиз константаси.

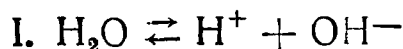
Агар бунга активлик коэффициентини қўйиш мумкин:

$$K_r = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} \cdot \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

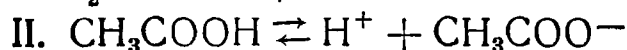
бўлади. Кам ионли эритмаларда диссоциланмаган кислотанинг активлик коэффициенти бирга тенг ( $\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1$ ), бир хил валентли ионлар активлик коэффициентининг нисбати ҳам бирга яқин ( $\frac{\gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \approx 1$ ). Шундай қилиб, (XVII, 18) тенгламани қўйидагича ёзиш мумкин:

$$K_r = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

Иккинчи томондан бундай тузларнинг гидролизланиши икки диссоциланишнинг мувозанати билан — сув ва кислота-нинг диссоциланиш мувозанати билан ифодаланади:



$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$



$$K_k = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Булардан (XVII, 18) тенгламага мувофиқ:

$$K_r = \frac{K_w}{K_k} \quad (\text{XVII, 19})$$

бўлади. Демак, гидролиз константаси, кислотанинг диссоциланиш константасига тескари пропорционалдир, яъни кислота қанчалик кучсиз бўлса, унинг тузи шунчалик кўп гидролизланади.

Мувозанат вақтида  $\text{OH}^-$  ионнинг концентрациясини аниқлайлик: 1 л да  $C_0$  моль туз, масалан, бирор ацетат эриган бўлса, у  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ионларни беради. Агар  $\beta$  гидролиз даражаси (тузнинг гидролизланган қисми) бўлса, гидролизланмаган тузнинг концентрацияси  $C_0(1 - \beta)$  га тенг бўлади. Гидролиз натижасида кислота билан  $\text{OH}^-$  ионлар ҳосил бўлади:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{OH}^-} = C_0\beta$$

Бу қийматларни гидролиз константаси тенгламасига қўйиш мумкин:

$$K_r = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{(C_0\beta)^2}{C_0(1 - \beta)} = C_0 \frac{\beta^2}{1 - \beta} \quad (\text{XVII, 20})$$

келиб чиқади. Одатда, гидролиз даражаси ( $\beta$ ) жуда кам бўлгани учун унинг қийматини бирга нисбатан ҳисобга олмаса

ҳам бўлади ( $1 - \beta \approx 1$ ). Демак (XII, 20) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_r = C_0 \beta^2 = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C_0}$$

Бундан:

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_r C_0} \text{ ва } \beta = \sqrt{\frac{K_r}{C_0}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_k C_0}} \quad (\text{XVII, 21})$$

келиб чиқади.

Гидролиз даражаси туз концентрациясига тескари пропорционал бўлгани учун, эритма суюлтирилган сари гидролизланиш оша боради.

Эритманинг рН қийматини қуйидагича ҳисоблаб чиқиш мумкин: (XVII, 13) ва (XVII, 21) тенгламалардан:

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_w}{C_{\text{OH}^-}} = \sqrt{\frac{K_w K_k}{C_0}}$$

ёки

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\frac{1}{2} \lg K_w - \frac{1}{2} \lg K_k + \frac{1}{2} \lg C_0 \quad (\text{XVII, 22})$$

Шундай қилиб, кучсиз кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузлар сувдаги эритмасининг асослиги ёки рН ининг қиймати кислотанинг кучи камайиши ва концентрациянинг ортиши билан кўпаяди, лекин эритманинг концентрацияси ортиши билан гидролиз камаяди.

46- жадвал

Кучсиз кислота ва кучли асослардан ҳосил бўлган тузлар сувдаги эритмасининг 25° С даги рН қийматлари

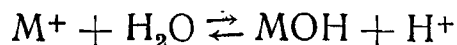
$K_k$	$K_r$	Эритманинг нормал концентрацияси			
		0,001	0,01	0,1	1
рН қийматлари					
$10^{-4}$	$10^{-10}$	7,5	8,0	8,5	9,0
$10^{-6}$	$10^{-8}$	8,5	9,0	9,5	10,0
$10^{-8}$	$10^{-6}$	9,5	10,0	10,5	11,0
$10^{-10}$	$10^{-4}$	10,4	11,5	11,5	12,0

25°С да нейтрал эритмада рН = 7 эканлиги эсга олинса, бундай тузлар сувдаги эритмасининг сезиларли даражада ишқорий реакцияга эга бўлиши яққол кўринади.

Гидролиз даражасига температура ҳам таъсир қилади. Юқорида 0° — 100°С чегарасида кислоталарнинг диссоциланиш константасининг температурага қараб жуда кам ўзгаришини

кўрган эдик, лекин температура 100° дан ошганда сувнинг ион кўпайтмаси 500 марта кўпаяди. Шундай қилиб, температура кўтарилиши билан гидролизланиш даражаси ва шу билан бирга, рН қиймати ҳам анчагина ошади.

Кучли кислота ва кучсиз асослардан ҳосил бўлган тузларнинг гидролизи. Бундай тузларнинг гидролизи қуйидагича боради:



бу ерда М — металл.

Юқоридаги каби мулоҳазалар асосида қуйидаги натижаларга келиш мумкин:

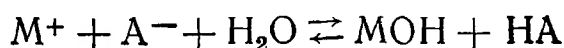
$$K_r = \frac{K_w}{K_a} \quad (\text{XVII, 23})$$

$$C_{H^+} = \sqrt{\frac{K_w C_0}{K_a}}; \quad \beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C_0}} \quad (\text{XVII, 24})$$

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_w + \frac{1}{2} \lg K_a - \frac{1}{2} \lg C_0 \quad (\text{XVII, 25})$$

бу ерда  $K_a$  — асоснинг диссоциланиш константаси. (XVII, 25) тенгламадан рН нинг  $\frac{1}{2} \lg K_w$  дан, яъни 7 дан кам бўлиши кўриниб турибди. Демак, бундай тузларнинг сувдаги эритмаси кислотали реакцияга эга бўлади.

Кучсиз кислота ва кучсиз асосдан ҳосил бўлган тузларнинг гидролизи. Бундай тузларнинг гидролизи қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



бу ерда М — металл; А — кислота қолдиғи.

Демак, гидролизнинг мувозанат константаси:

$$K_r = \frac{[MOH] \cdot [HA]}{[M^+] [A^-]} \quad (\text{XVII, 26})$$

бўлади. Бу қасрнинг сурат ва махражини  $[H^+]$  ва  $[OH^-]$  га кўпайтирамиз:

$$K_r = \frac{[MOH] [HA] \cdot [H^+] [OH^-]}{[M^+] [OH^-] [H^+] [A^-]}$$

ёки

$$K_r = \frac{K_w}{K_k K_a} \quad (\text{XVII, 27})$$

Демак, гидролиз мувозанат константаси кислотанинг диссоциланиш константаси билан асоснинг диссоциланиш константаси кўпайтмасига тескари пропорционалдир.

Агар 1 л эритмада  $C_0$  моль туз эриган ва гидролиз даражаси  $\beta$  бўлса, асос ва кислотанинг концентрацияси  $C_0 \beta$  га тенг,

яъни  $[MOH] = [HA] = C_0\beta$  бўлади. Гидролизланмаган тузнинг концентрацияси, яъни  $[M^+]$  ва  $[A^-]$  (агар туз тўла диссоциланган деб фараз қилинса),  $C_0(1 - \beta)$  га тенг бўлади. Бу қийматларни (XVII, 26a) тенгламага қўйсак:

$$K_r = \frac{\beta^2}{(1 - \beta)^2}$$

келиб чиқади. Бундан:

$$\beta = \frac{\sqrt{K_r}}{1 + \sqrt{K_r}} \quad (\text{XVII, 28})$$

бўлади. Агар  $K_r$  бирдан анча кам бўлса,  $1 + K_r \approx 1$  деб қабул қилиш мумкин. Бу ҳолда:

$$\beta = \sqrt{K_r} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_k}} \quad (\text{XVII, 29})$$

бўлади. Бу тенгламадан кўринадики, бундай тузларнинг гидролизланиш даражаси концентрацияга боғлиқ эмас.

Кислотанинг диссоциланиш тенгламаси воситасида бу хилдаги тузлар гидролизланганда эритмадаги водород ионлари концентрациясини, яъни муҳитнинг рН қийматини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$K_k = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Бу тенгламадан:

$$[H^+] = K_k \frac{[HA]}{[A^-]} = K_k \frac{C_0\beta}{C_0(1 - \beta)} = K_k \frac{\beta}{1 - \beta}$$

бўлади. (XVII, 28) тенгламага мувофиқ:

$$\frac{\beta}{1 - \beta} = \sqrt{K_r}$$

бўлгани учун

$$[H^+] = K_k \sqrt{K_r} = \sqrt{\frac{K_w K_k}{K_a}}$$

ёки

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_w - \frac{1}{2} \lg K_k + \frac{1}{2} \lg K_a \quad (\text{XVII, 30})$$

келиб чиқади. Демак, кучсиз кислота ва кучсиз асоснинг диссоциланиш константалари бир-бирига тенг бўлса,  $pH = -\frac{1}{2} \lg K_w = 7$ , яъни эритма нейтрал реакцияга эга бўлади. Агар  $K_k > K_a$  бўлса, эритма кислотали реакцияга, агар  $K_k < K_a$  бўлса, ишқорий реакцияга эга бўлади.

Гидролиз константасини ўлчаш учун бир неча усул бор. Бу усуллар ионлар концентрациясини ўлчашга, эритманинг электр ўтказувчанлигини ўлчашга, компонентларнинг турлича

эришига — турли суюқликларда турлича тақсимланишига, буғ босимини ўлчашга, кислота ва асосларнинг диссоциланиш константасини ўлчашга асосланган.

### 203- §. Электрохимиявий кучланиш қатори

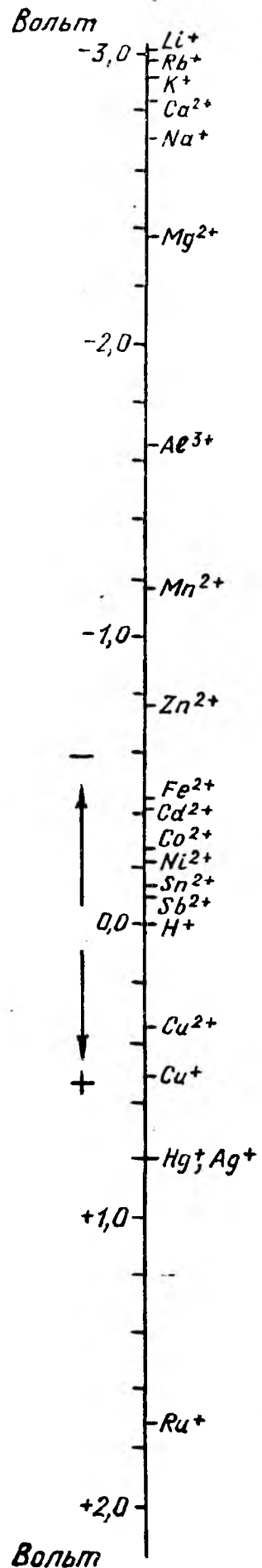
Барча электродларнинг потенциаллари нормал потенциал қиймати билан солиштирилади. Кўпчилик металлларнинг нормал потенциаллари тажриба йўли билан топилган. Ишқорий ва ишқорий-ер металлларнинг потенциаллари эса билвосита ҳисоблаб чиқарилади. Агар металлларнинг нормал потенциаллари алгебраик қийматларининг ошиб бориши тартибда қўйиб чиқилса, *электрохимиявий кучланиш қатори* ёки оддийгина қилиб айтганда, *кучланиш қатори* ҳосил бўлади (47- жадвал). Бу қатор 143- расмда график тарзида кўрсатилган.

Бу қаторда водород ўртада туради, ундан юқорида потенциаллари манфий қийматли металллар туради, улар потенциалларининг манфийлиги юқорига томон ошиб боради. Демак, энг кучли манфий потенциалли электрод Li металидан ясалган электроддир.

Водороддан пастда мусбат потенциалли металллар туради. Металллар потенциалининг мусбатлиги пастга томон орта боради.

Электроманфий электродларни нормал водород электрод билан туташтириб, гальваник элемент ҳосил қилинса, электроманфий электрод иони эритмага ўтади ва бу электрод нормал водород электродга нисбатан манфий зарядланади. Аксинча, гальваник элемент нормал водород электрод билан электромусбат электроддан тузилган бўлса, металл иони эритмадан электродга ўтади ва у нормал водород электродга нисбатан мусбат зарядланади.

Кучланиш қатори металлларнинг электрохимиявий ва химиявий хоссаларини бирибирига боғлайди. Кучланиш қаторида, водороддан пастда химиявий жиҳатдан пассив бўлган асл металллар туради. Водороддан юқорида жойлашган металллар эса



143- расм. Кучланиш қатори.

**Металларнинг (катионга нисбатан қайтар электродларнинг)  
кучланиш қатори ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ )**

Электродлар	Нормал потенциал $-\pi_0$ (вольт/град)	Электродлар	Нормал потенциал $-\pi_0$ (вольт/град)
Li/Li <sup>+</sup>	-3,050	Co/Co <sup>2+</sup>	-0,277
Rb/Rb <sup>+</sup>	-2,98	Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,245
K/K <sup>+</sup>	-2,92	Sn/Sn <sup>2+</sup>	-0,136
Ba/Ba <sup>2+</sup>	-2,90	Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0,126
Sr/Sr <sup>2+</sup>	-2,89	H/H <sup>+</sup>	-0,0000
Ca/Ca <sup>2+</sup>	-2,87	Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0,37
Na/Na <sup>+</sup>	-2,713	Cu/Cu <sup>+</sup>	+0,521
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2,37	Hg/Hg <sup>2+</sup>	+0,789
Al/Al <sup>3+</sup>	-1,66	Hg/Hg <sup>+</sup>	+0,798
Mn/Mn <sup>2+</sup>	-1,05	Ag/Ag <sup>+</sup>	+0,799
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,763	Au/Au <sup>+</sup>	+1,7
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0,440		
Cd/Cd <sup>2+</sup>	-0,403		
Ti/Ti <sup>2+</sup>	-0,335		

актив ва осон оксидланадиган металлардир. Уларнинг ҳар қайсиси ўзидан пастдаги металлни шу металл тузидан сиқиб чиқаради. Водороддан пастдаги металлар водородни кислотадан сиқиб чиқара олмайди, юқоридаги металлар эса сиқиб чиқара олади. Бу сиқиб чиқариш хусусияти кучланиш қаторида юқорига томон кучайиб боради. Ишқорий металлар, масалан Na ва K сувни одатдаги температурада шиддатли равишда парчалайди, темир эса фақат юқори температурадагина парчалай олади.

Металлоидларнинг ҳам кучланиш қаторини тузиш мумкин (48- жадвал). Металларнинг кучланиш қатори хусусидаги ҳамма мулоҳазаларни металлоидларнинг кучланиш қатори ҳақида ҳам айтиш мумкин.

**Металлоидларнинг (анионга нисбатан қайтар  
электродларнинг) кучланиш қатори ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ )**

Электродлар	Нормал потенциал $\pi_0$ (вольт)	Электродлар	Нормал потенциал $\pi_0$ (вольт)
Te/Te <sup>2-</sup>	-1,14	Je/J <sup>-</sup>	+0,535
Se/Se <sup>2-</sup>	-0,78	Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	+1,066
S/S <sup>2-</sup>	-0,508	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	+1,358
O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	+0,401	F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	+3,03



**Оксидланиш-қайтарилиш потенциалларининг кучланиш қатори**  
( $t = 25^\circ\text{C}$ )

Электродлар	Нормал потенциал $\pi_0$ (вольт)	Электрод процесси	Электродлар	Нормал потенциал $\pi_0$ (вольт)	Электрод процесси
$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	-0,41	$\text{Cr}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	$\text{Ti}^+, \text{Ti}^{3+}$	+1,25	$\text{Ti}^{3+} + 2e \rightleftharpoons$
$\text{H}_2, \text{H}^+$	0,000	$2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}^{4+}$	+1,685	$\rightleftharpoons \text{Ti}^+$
$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$	+0,153	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	+1,82	$\text{Pb}^{4+} + 2e \rightleftharpoons$
$\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$	+0,167	$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$			$\rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	+0,771	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$			$\text{Co}^{+3} + e \rightleftharpoons$
					$\rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$

Оксидланиш-қайтарилиш потенциалларининг ҳам кучланиш қатори бор (49- жадвал).

Бу потенциаллар оксидловчи ва қайтарувчи моддаларнинг фақат электрохимиявий (гальваник элементлардаги) хоссасинигина эмас, ҳар қандай химиявий реакциядаги оксидлаш ва қайтариш хоссасини ҳам кўрсатади.

### 304- §. Аккумуляторлар

Агар электрохимиявий элементга электр токи юборилса, унинг ичида химиявий ўзгариш юз бериб, электр энергияси химиявий энергияга айланади. Сўнгра бу элемент электродлари сим билан туташтирилса, йиғилган химиявий энергия ҳисобига электр энергияси ҳосил бўлади, яъни химиявий энергия электр энергиясига айланади — элемент электр токи беради. Бундай электрохимиявий элемент *аккумулятор* дейлади. Шундай қилиб, аккумуляторлар иккиламчи электр манбаларидир. Аккумуляторлар зарядланганда борадиган реакция билан зарядсизланганда борадиган реакция бир-бирига қарама-қарши химиявий реакциялардир.

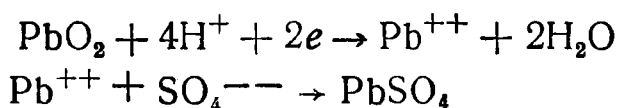
Умуман, принцип жиҳатидан олганда, ҳамма қайтар гальваник элементлар аккумулятор бўла олиши мумкин. Лекин баъзи сабабларга биноан, масалан, электр сифими кичик бўлиши, моддалар физик ҳолатининг тўла қайтар бўлмаслиги, сақлаб қўйганда номақбул баъзи химиявий ва бошқа ўзгаришлар бўлиши туфайли, қайтар гальваник элементларнинг баъзилари аккумулятор бўла олмайди.

Ҳозир амалда икки хил аккумулятор — **кислотали** (қўрғошинли) ва **ишқорли аккумулятор** кўп тарқалган.

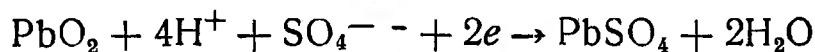
**Кислотали** (қўрғошинли) аккумулятор икки қўрғошин электроддан иборат. Электролит сифатида сульфат кислотанинг 20 % ли эритмаси (солиштирма оғирлиги тахминан 1,15) ишлатилади. Сульфат кислотага туширилган қўрғошин плас-

тинкалар  $PbSO_4$  билан қопланади. Натижада, қуйидаги электрохимиявий занжир вужудга келади:  $PbSO_4$  (32 — 34% ли  $H_2SO_4$ )  $PbSO_4$ . Системадан электр оқими ўтказилганда манфий қутбда  $Pb^{2+}$  иони  $Pb$  гача қайтарилади. Мусбат қутбда эса  $Pb^{2+}$  иони  $Pb^{4+}$  гача оксидланади. Шундай қилиб қўрғошин иккала электродда икки хил ҳолатга келади. Натижада қуйидагича электрохимиявий занжир вужудга келади: —  $Pb$ ,  $PbSO_4$  (32 — 34%  $H_2SO_4$ )  $PbSO_4$ ,  $PbO_2$ . Аккумулятор ишлаганда (зарядсизланганда) бу процессни тескариси боради ва қўрғошин иккала электродда бир хил ҳолатга келади. Шундай қилиб, аккумулятор ишлаганда, яъни электр токи берганда қуйидаги процесслар боради:

мусбат қутбда:



ёки умумий кўринишда:

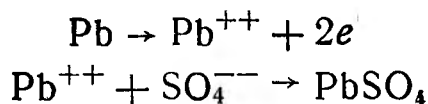


Демак, мусбат электродда ҳосил бўлган потенциал:

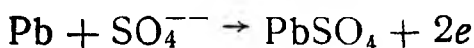
$$\pi_1 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{2+}}}{a_{Pb^{4+}}}$$

бўлади.

манфий қутбда:



ёки умумий кўринишда:



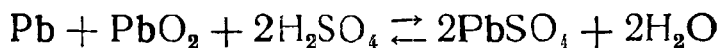
Демак, манфий электродда ҳосил бўлган потенциал:

$$\pi_2 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{+2}}$$

бўлади.

Электродларда борган реакциялар бир-бирига қўшилса, аккумуляторда борган умумий реакция чиқади. Аккумулятор зарядланганда (ундан электр токи ўтказилганда) бу реакциянинг акси боради. Шундай қилиб:

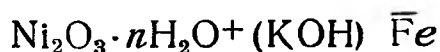
зарядсизланганда →



← зарядланганда

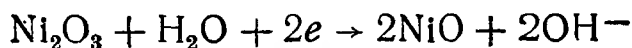
Кислотали аккумуляторнинг электр юритувчи кучи  $E = \pi_1 + \pi_2 = 2,02$  в бўлади. Бу қийматни исқоридаги  $\pi_1$  ва  $\pi_2$  нинг тенгламаларидан ҳисоблаб топиш мумкин.

Ишқорли аккумулятор никель оксид (мусбат) ва темир (манфий) электродлардан иборат. Электродит сифатида ўювчи калийнинг тўйинган эритмаси ишлатилади. Бу элементнинг занжири қуйидагича ифодаланади:

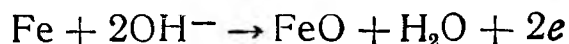


Аккумулятор зарядсизланганда (ишлаганда) қуйидаги процесслар боради:

мусбат электродда:

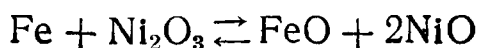


манфий электродда:



Демак, умумий реакция:

зарядсизланганда

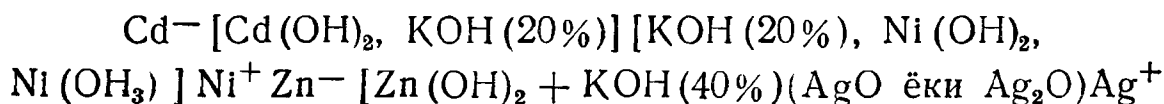


зарядланганда

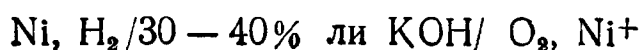
бўлади.

Ишқорли аккумуляторнинг электр юритувчи кучи 1,35 — 1,33 в га тенгдир.

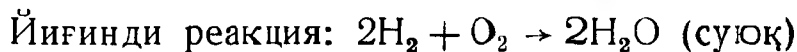
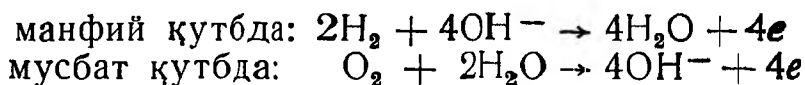
Бундан ташқари, кадмий-никель ва кумуш-рух ишқорий аккумулятор ҳам бор:



**Ёқилғи элемент** — гальваник элементларда электр токи оксидловчи-қайтарувчи химиявий реакциялар ҳисобига вужудга келишини кўрдик. Саноатда ҳам электр энергия оксидловчи кислород билан қайтарувчи ёқилғи (масалан кўмир) ўртасида борадиган оксидланиш — қайтариллиш реакциясидан ҳосил бўладиган энергия ҳисобига вужудга келади. Бу процесс бир оз мураккаброқ боради. Олдин химиявий энергия иссиқлик энергияга, иссиқлик энергия механик энергияга ва ниҳоят механик энергия электр энергияга айланади. Лекин бу хил процессларда фойдали иш коэффициенти 40% дан ошмайди. Ёқилғи энергиясини тўғридан-тўғри электр энергиясига айлантириш мумкин эмасми? Ёқилғи асосида гальваник элемент тузиш мумкин эмасми? XIX аср охирларида бу ишнинг принципиал мумкинлиги исбот қилинган. Ҳозир бу соҳада биринчи қадамлар қўйилган. Бундай элементлардан биттаси, водород (ёқилғи) ва кислород (оксидловчи) дир:



Бу элемент ишлаганда қуйидаги процесс боради:



Бу элементни э. ю. к. 0,7 — 0,9 вольтга, ток зичлиги 200—300  $\text{ма/см}^2$  га етади.

Ҳозир бошқа хил ёқилғи элементлар бор. Уларнинг фойдали иш коэффициентлари 75 — 90% га етади.

## 205- §. Активлик коэффициентини ўлчаш

Кўриб ўтганимизча, химиявий гальваник элементларнинг э. ю. к.

$$E = E_0 + \frac{RT}{eF} \text{ ва } \frac{a_1}{a_2}$$

концентрацион гальваник элементларнинг э. ю. к:

$$E = \frac{RT}{eF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

бунда:

$$a_1, a_2 \text{ лар } a \pm \text{ дир.}$$

Демак  $E$  — ни ўлчаш билан  $a \pm$  аниқлаш мумкин. Химиявий гальваник элементларнинг э. ю. к. ифодасида  $E_0$  — стандарт э. ю. к. ифодаси бор. Демак  $E$  ни билиш учун ўз навбатида  $E_0$  ни билиш керак, лекин  $E_0$  —  $a \pm$  билан боғлиқ, яъни  $E$  ни билиш учун  $a \pm$  ни билиш керак. Шунга кўра эритмаларнинг ўртача термодинамик активлиги  $a \pm$  концентрацион гальваник элементларнинг э. ю. к. ни ўлчаш орқали аниқланди. Маълумки, концентрацион элементлар э. ю. к. ифодасида  $E_0$  — юк. Бу мақсад учун диффузион потенциал йўқотилди ва демак  $E$  ни аниқ ўлчаш мумкин бўлган ион ташиб ишламовчи концентрацион элементдан фойдаланилади.

Термодинамик активлиги аниқланиши керак бўлган электролит эритмалардан концентрацион гальваник элемент тузилади. Бундай концентрацион гальваник элементнинг э. ю. к.

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Агар,  $z = 1$  деб фараз қилинса,  $25^\circ \text{C}$  да  $\frac{2,3RT}{E} = 0,1183$  ва  $a_{\pm} = m f_{\pm}$  бўлгани учун, бу тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$E + 0,1183 \lg m_2 = 0,1183 m_1 \gamma_1 - 0,1183 \gamma_2$$

Бу ифодаларда  $a_1$   $\gamma$  лар ўртача  $a_{\pm}$ ,  $\gamma_{\pm}$  лардир.

Маълум бир  $m_1$  концентрация ва турли  $m_2$  — концентрация-

да  $E$  — ўлчанилади. Юқоридаги тенгламани ўнг томонидаги қиймати бизга маълум:  $E$  — тажрибада топилади.  $m_2$  — эса тайёрланган эритма.  $m_2$  нинг жуда кичик қийматида  $\gamma_2 = 1$  ва  $\gamma_2 = 0$  бўлади. Ордината ўқига  $E + 0,1183 \lg m_2$  ва абсцисса ўқига  $\sqrt{m_2}$  қиймати қўйилади. Ординатада  $m_2 = 0$  га тўғри келган қиймат  $0,1183 \lg m_2 \gamma_2 = \gamma_1$  бўлади. Бу қийматни юқоридаги тенгламага қўйиб  $m_2$  нинг ҳоҳланган қийматида  $\gamma_2$  ни ҳисоблаш мумкин.

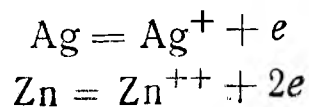
## 206- §. Электролиз

Биз ўтган параграфларда, ионларнинг иштирокида электролит эритма ичида борадиган мувозанат ҳолатларни — электролитик диссоциланиш, гидролиз, сольватланиш ва бошқаларни, электродларда борадиган мувозанат ҳолатларни кўриб чиқдик. Бу ҳолатлар вақтга боғлиқ эмас. Шунга кўра бу ҳодисаларга термодинамика қонунларини қўллаш мумкин ва электрохимиянинг бу соҳасига *электрохимиявий процесслар термодинамикаси* дейилади.

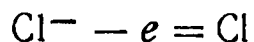
Электролитдан электр токи ўтганда, процесс мувозанатда бўлмайди. Бундан ташқари, процесс характерловчи миқдорлар (параметрлар) ўтаётган ток кучига боғлиқ бўлади. Электрохимиянинг бу соҳаси *электрохимиявий процесслар кинетикаси* дейилади.

Гальваник элемент электродлари бир-бири билан сим орқали бирлаштирилганда ёки системага ташқи манбадан электр токи берилганда электролит орқали ток ўтади. Системага ташқи манбадан ток берилганда *электролиз* ҳодисаси содир бўлади, бу моддалар электролит эритмадан электродга ўтиб ажралади, электрод эриб эритмага ўтади ва натижада электрод яқинида эритманинг концентрацияси ўзгаради. Шундай қилиб, электр энергия химиявий энергияга айланади. Фарадей қонунига кўра, электролит ичидан бир фарадей, яъни 96500 кулон электр миқдори ўтганда электродларда 1 грамм-эквивалентдан модда ажралиб чиқади. Лекин амалда электродларда 1 грамм-эквивалент модда ажралиб чиқиши учун бир фарадейдан кўп электр миқдори керак бўлади. Бу ҳол Фарадей қонунининг нотўғри эканлигини кўрсатмайди, албатта, бунинг сабаби шуки, электролитнинг парчаланишидан ташқари электродларда бошқа процесслар ҳам боради.

Электродларда борадиган асосий процесс зарядланиш ёки зарядсизланиш процессларидир. Агар анод мавжуд электролитда эрувчан бўлса, электр токи ўтганда анод электрохимиявий эрийди, яъни металл атоми ташқи занжирга ўзининг сиртқи электронини беради ва мусбат зарядланиб, катионга айланади:



Эримайдиган анодларда, кўпинча, зарядсизланиш процесси боради:



Катодда бу процессларнинг акси боради.

Айтиб ўтилган бу асосий процесслар билан бир қаторда қуйидаги ёнаки процесслар ҳам боради:

1) электродда ажралиб чиққан газ атомларининг бирикиб, молекулалар ҳосил қилиш процесси.

2) металл кристаллари ва металл чўкмаси ҳосил бўлиш процесси;

3) электролиз натижасида ҳосил бўлган маҳсулотларнинг эритма билан ўзаро таъсир этиш процесси;

4) қутбланиш ҳодисаси.

### 207- §. Ажралиш потенциали ва кучланиш

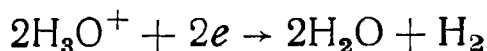
Бирор катион эритмадан катодда металл ҳолида ажралиб чиқиши учун, у ўз зарядини бериши керак. Лекин электрод потенциаллар ҳосил бўлишида кўриб ўтилганидек, металллар эритмага ион ҳолида ўтишга интилади. Металлларнинг бу табиати катионнинг зарядсизланишига қаршилик қилади. Бу қаршиликни енгиш учун, катодга маълум потенциал бериш керак. Шундай қилиб, катион зарядсизланиб катодда ажралиши, яъни электролиз процесси бориши учун, электродга бериладиган потенциал ажралиб чиқиши керак бўлгани шу металлнинг маълум шароитда ҳосил қиладиган мувозанат потенциалидан бир оз бўлса ҳам кўп бўлиши керак. Катионнинг зарядсизланиши учун керак бўлган минимум потенциал *ажралиш потенциали* ёки (агар электролиз натижасида электрод эриса) *эриш потенциали* дейилади.

Металлларнинг ҳосил қиладиган потенциали (нормал эритмада) уларнинг нормал потенциали билан ифодаланadi. Шунинг учун ажралиш потенциалининг минимум миқдорини кучланишлар қатори ифодалайди.

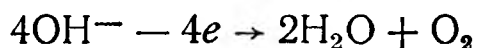
Эритмадан электр токи ўтиши ва электролиз бориши учун электр юритувчи куч маълум минимум қийматдан кам бўлмаслиги керак. Бундай электр юритувчи куч *ажралиш кучланиши* деб аталади.

**Моддаларнинг электродда ажралиб чиқиш тартиби.** Кўпинча эритмада бир қанча хил ионлар бўлади. Масалан, сувли эритмаларда, электролит (масалан, туз) ионлари билан бир қаторда сув ионлари —  $\text{H}_3\text{O}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионлар бўлади. Ионлар электродда бирин-кетин зарядсизланади. Шунга кўра, ионлар аралашмасида кучланиш қаторида пастда турган ион олдин зарядсизланади. Масалан,  $\text{CuCl}_2$  эритмасида, катионда  $\text{H}_3\text{O}^+$  ва  $\text{Cu}^{2+}$  ион бор.  $\text{Cu}^{2+}$  зарядсизланиб, мис метали ҳолида ажралиб чиқади. Кучланиш қаторида водороддан юқори

турган металл тузлар эритмасида эса катодда водород ажралади. Масалан, KCl эритмасида катодда калий эмас, водород ажралиб чиқади.



Анионларда ҳам худди шундай.  $\text{OH}^- / \text{O}_2$  — нормал потенциали — 0,401 вольт,  $\text{Cl}^- / \text{Cl}_2$  — 1,360 вольт KCl эритмасида анодда олдин кислород ажралади.

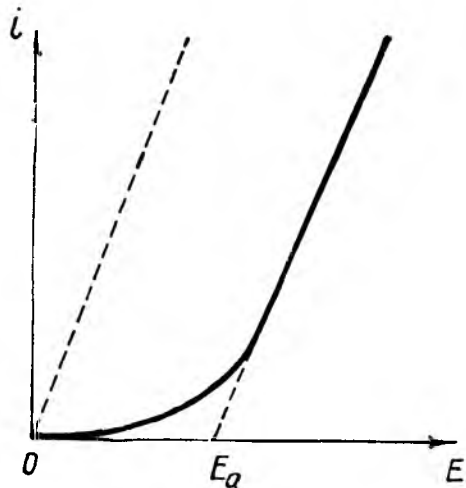


Шундай қилиб кислота, ишқор ва ишқорий-ер металллар ишқор ва тузлар эритмасида фақатгина сув ажралади, катодда водород, анодда эса кислород ажралади. Қолган ионлар эса фақат эритмада юқори электр ўтказувчанликни таъминлайди, холос.

## 208- §. Ўтакучланиш

Амалда, бирор модданинг ажралиб чиқиши учун керак бўладиган ажралиш потенциали баъзи сабабларга кўра шу модданинг мувозанат потенциалидан анчагина кўп бўлади. Бу ҳодиса электродда *ўтакучланиш* ёки *ўтакучланиш потенциали* дейилади.

Моддаларнинг электролиз вақтида ажралиб чиқиши учун керак бўлган минимум электр юритувчи куч қутбланиш электр юритувчи кучидан анчагина кўп бўлиши керак. Бу ҳол *электролиз ўтакучланиш* дейилади.



144- расм. Қутбланиш эгри чизиги.

Ўтакучланиш потенциали ва электролиз ўтакучланиши қутбланиш эгри чизиги усули билан аниқланади.

Қутбланиш эгри чизиги усулини кислород ҳамда водород ажралиб чиқиши мисолида кўриб чиқайлик. Сульфат кислота эритмасига платина электрод туширилиб, ташқи электр манбаидан келаётган кучланиш аста-секин ошириб борилса ва, шу билан бирга эритмадан ўтаётган электр токининг кучи миллиамперметр ёрдамида ва электроддаги потенциал милливольтметр ёрдами билан ўлчаб борилса,

144- расмда кўрсатилган график ҳосил қилинади. Графикда абсциссалар ўқига электроддаги потенциал ( $\pi$ ), ординаталар ўқига эса электр токининг кучи ( $I$ ) қўйилган.

Агар электроддаги потенциал қиймати ўрнига ташқаридан берилган кучланиш (электр юритувчи куч) ўлчанганда ҳам худди 144- расмдагидек график ҳосил бўлади.

Графикдан кўришиб турибдики, ташқи кучланиш (потенциал) ошиши билан ток кучи дастлаб жуда секин ошади ташқи кучланиш (потенциал) маълум миқдорга етгандан сўнг эса тез ошиб кетади. Бу ҳол ташқи кучланиш қутбланиш электр юритувчи кучидан (юқоридаги мисолда ташқи манбадан бериладиган электр юритувчи куч кислород ҳамда водород электродларидан тузилган гальваник элементнинг электр юритувчи кучидан) ортиқ бўлгандагина юз беради.

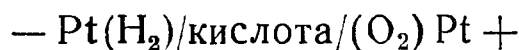
Эгри чизиққа ўтказилган уринманинг абсциссалар ўқи билан кесишган нуқтаси ажралиш кучланиши ( $E_a$ ) ни кўрсатади. 50- жадвалда баъзи электролитлардаги ажралиш кучланиши берилган.

50- ж а д в а л

Баъзи электролитларнинг 0,1 н эритмаларидаги ажралиш кучланиши ( $E_a$ )

Электролит	$E_a$	Электролит	$E_a$	Электролит	$E_a$
ZnSO <sub>4</sub>	2,30	HNO <sub>3</sub>	1,69	HCl	1,31
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,21	NaOH	1,69	HBr	0,94
NaNO <sub>2</sub>	2,15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,67	AgNO	0,70
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,70	KOH	1,67	HJ	0,52

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH, KOH ларнинг ажралиш потенциали қарийб бир хил бўлиб, тахминан 1,70 в га тенглиги юқоридаги жадвалдан кўришиб турибди. Бунинг сабаби шуки, бу электролитларнинг электролизи натижасида сув парчланиб, катодда водород, анодда эса кислород ажралиб чиқади. Аслида бу электролитларнинг ажралиш кучланиши қўйидаги гальваник элементнинг электр юритувчи кучига — 1,07 в га тенг бўлиши керак эди:



Демак, кислород ҳамда водород электродларда ўтакучланиш 0,63 в га тенг, яъни

$$\eta = E_a - E_k \quad (\text{XVII, 31})$$

бу ерда  $E_a$  — ажралиш кучланиши;  $E_k$  — қутбланиш электр юритувчи кучи;  $\eta$  — ўтакучланиш. Бу ўтакучланиш, электроддаги ўтакучланиш йиғиндиси га тенг.



Шундай қилиб, ўтакучланиш ажралиш кучланиши билан тескари реакция асосида вужудга келган гальваник элемент электр юритувчи кучининг айирмасига тенг.

Худди шунингдек, электрод ўтакучланиши қуйидагича бўлади:

$$\eta_p = \pi_a - \pi_m \quad (\text{XVII, 32})$$

бу ерда  $\pi_a$  — электроддаги ажралиш ёки электроднинг эриш потенциали;  $\pi_m$  — шу электроднинг мувозанат потенциали.

Электродда газлар ажралиб чиқиши билан борадиган электролизлар бошқа электролизлардан ўзига хос бир қанча хусусиятлари жиҳатидан фарқ қилади. Бу хусусиятлар ичида энг аҳамиятлиси электродда газ ажралиб чиқиши учун жуда кўп электр энергияси керак бўлиши, яъни ўтакучланишнинг катта бўлишидир. Электролиз йўли билан газлар олишга сарф бўладиган электр энергияси бу реакция учун термодинамика усулида ҳисобланган назарий энергиядан бир қанча марта кўп бўлади. Саноатда электрохимиявий усул билан кислород, водород, хлор сингари газлар кўп миқдорда олинади. Шунинг учун электролизда ортиқча сарф бўладиган электр энергияси ни камайтириш катта амалий аҳамиятга эга.

Ўтакучланишнинг аҳамияти шундаки, эритмалар аралашмасидан қайси модда осон ва бошқаларидан олдин ажралиб чиқиши тартибини белгилаб беради. Масалан, кучланишлар қаторида Fe, Pb ва Zn водороддан юқорида туради. Шунинг учун олдин водород, сўнгра бу металллар ажралиб чиқиши керак эди, лекин водороднинг ўтакучланиши катта бўлганлигидан бу металлларнинг ажралиб чиқиш потенциали водороднинг ажралиб чиқиш потенциалидан кам бўлади ва электролиз вақтида водород бу металллардан кейин ажралиб чиқади.

Аккумуляторларнинг ишлаши ҳам водороднинг ўтакучланиши катталигига асосланган, акс ҳолда, аккумуляторларда водород ажралиб чиқар эди.

Ўтакучланиш миқдори бир қанча факторга, масалан, электролитнинг табиати ва концентрациясига, электрод сифатида ишлатилган металлнинг табиатига ва унинг сирти қандай ишланганлигига, асосан электр токининг зичлигига<sup>1</sup> ва температурага боғлиқдир.

Ўтакучланиш ҳодисаси катта амалий аҳамиятга эга бўлгани учун, унинг сабабларини кўпгина олимлар текширган. Водороднинг ўтакучланиши айниқса мукамалроқ текширилган. Ҳозир ўтакучланишнинг сабаби кинетик факторлар бўлса керак, деган фикрлар бор.

---

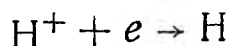
<sup>1</sup> Электроднинг бир юзаси бирлигига, масалан, 1 см<sup>2</sup> юзага тўғри келган ток кучи электр токининг зичлиги дейилади.

Водороднинг катоддан ажралиб чиқиши бирин-кетин борадиган қўйидаги процесслардан иборат:

1. Катод қисмида камайган водород ионларининг ўрнини қоплаш учун эритма ичидан  $\text{H}_3\text{O}^+$  катод қисмига диффузиланади.

2. Гидроксил  $\text{H}_3\text{O}^+$  ионида протон ( $\text{H}^+$ ) сув билан мустаҳкам боғланган. Дегидратация  $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$  бўлмасдан туриб гидроксоний зарядсизлана олмайди.

3. Водород иони катодда зарядсизланиб, нейтрал атомга айланади ва электродга адсорбиланади.



4. Катод юзаси адсорбиланган водород атомлари билан тўйингандан сўнг, водород атомлари молекула ҳосил қилади ва электроддан эритмага ўтади:



5. Эритма водород молекулалари билан тўйингандан сўнг, водород пуфакчалари эритмадан ҳавога ўтади.

Водороднинг ажралиб чиқишидаги умумий тезлик энг секин борадиган процесс тезлиги билан ўлчанади, секин боровчи ана шу процесс ўтақучланишнинг сабаби бўлади. Тафель, Н. И. Кобизев фикрича бу секин процесс атомларнинг молекулага айланиш  $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$  процессидир. Смите, Фольмер, А. И. Фрумкин фикрича зарядсизланиш  $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$  процессидир. Шундай қилиб, ҳалигача ўтақучланиш назариясида ўтақучланишнинг сабаблари тўғрисида маълум бир фикрга келинган эмас.

## М У Н Д А Р И Ж А

Суз боши . . . . .	3
Кириш . . . . .	5

### I б о б. Газлар.

1- §. Газ ҳолати . . . . .	13
2- §. Идеал газнинг ҳолат тенгламаси . . . . .	13
3- §. Газларнинг кинетик назарияси . . . . .	21
4- §. Газларнинг иссиқлик сифими . . . . .	28
5- §. Молекулаларнинг эркинлик даражаси ва у билан иссиқлик сифими орасидаги боғланиш . . . . .	30
6- §. Ўртача ва чин иссиқлик сифими . . . . .	32
7- §. Реал газлар . . . . .	34
8- §. Реал газларнинг ҳолат тенгламаси . . . . .	35
9- §. Газларнинг конденсатланиши . . . . .	37
10- §. Ван-дер-Ваалс тенгламасининг анализи . . . . .	39

### II б о б. Суюқликлар

11- §. Суюқликларнинг сирт таранглиги . . . . .	42
12- §. Суюқликларнинг ички ишқаланиши — қовушқоқлиги . . . . .	49

### III б о б. Қаттиқ моддалар

13- §. Қаттиқ моддаларнинг умумий характеристикаси . . . . .	53
14- §. Кристалл моддалар тўғрисида баъзи маълумотлар . . . . .	53
15- §. Металлар . . . . .	54
16- §. Металлар ва қотишмалар . . . . .	59
17- §. Шишасимон ҳолат . . . . .	59

### IV б о б. Полимер моддалар

18- §. Полимер моддаларнинг физикавий ҳолати ва баъзи муҳим хоссалари . . . . .	60
19- §. Аморф полимерларнинг уч физикавий ҳолати . . . . .	61
20- §. Полимер моддаларнинг эгилувчанлиги . . . . .	63
21- §. Полимер моддалар ҳақидаги янги тушунчалар . . . . .	64
22- §. Полимерларни ўрганишда физикавий усулларнинг қўлланилиши . . . . .	65

### V б о б. Молекулаларнинг тузилиши

23- §. Ионланиш потенциали . . . . .	69
24- §. Электронга мойиллик . . . . .	71
25- §. Электроманфийлик . . . . .	72
26- §. Ион боғланиш . . . . .	74
27- §. Ион боғланиш энергияси . . . . .	76
28- §. Ковалент боғланиш . . . . .	77
29- §. Қутбли боғланиш . . . . .	81

30-§.	Қутбли боғланиш ва молекулаларнинг қутблилиги . . . . .	82
31-§.	Координацион боғланиш . . . . .	85
32-§.	Водород боғланиш . . . . .	86
33-§.	Валентлик йўналиши . . . . .	88
34-§.	Гибридланиш . . . . .	90
35-§.	$\delta$ ва $\pi$ боғланишлар . . . . .	91
36-§.	Қутбланиш . . . . .	93
37-§.	Ионларнинг қутбланиши . . . . .	98
38-§.	Молекулаларо куч . . . . .	100
39-§.	Валентлик . . . . .	103
40-§.	Молекуляр орбиталлар методи . . . . .	104
41-§.	Молекулаларнинг спектри . . . . .	107
42-§.	Инфрақизил спектр (ИКС) . . . . .	109
43-§.	Атом ва молекулаларнинг магнит хоссаи. Радиоспектроскопия . . . . .	111

### VI б о б. Термодинамика асослари

44-§.	Система ва термодинамик хоссалар . . . . .	113
45-§.	Термодинамиканинг биринчи қонуни . . . . .	114
46-§.	Термодинамика биринчи қонунининг аналитик ифодаси . . . . .	118
47-§.	Термодинамика биринчи қонунининг идеал газларга татбиқи . . . . .	121
48-§.	Термодинамиканинг биринчи қонуни ва адиабатик процесслар . . . . .	123
49-§.	Турли процесслар вақтида бажарилган иш . . . . .	125
50-§.	Термохимия. Гесс қонуни . . . . .	127
51-§.	Химиявий бирикмаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги . . . . .	131
52-§.	Химиявий реакциянинг иссиқлик эффектига температуранинг таъсири. Кирхгофф тенгламаси . . . . .	133
53-§.	Термодинамиканинг иккинчи қонуни . . . . .	135
54-§.	Процессларнинг ўз-ўзича бориш имконияти ва йўналиши . . . . .	136
55-§.	Қайтар ва қайтмас процесслар . . . . .	139
56-§.	Карно цикли. Термодинамика иккинчи қонунининг таърифи . . . . .	140
57-§.	Энтропия . . . . .	143
58-§.	Қайтмас процесслар учун энтропия . . . . .	146
59-§.	Термодинамика иккинчи қонунининг статистик табиати . . . . .	147
60-§.	Термодинамика иккинчи қонунининг татбиқи . . . . .	149
61-§.	Газнинг ички энергияси . . . . .	150
62-§.	Идеал газнинг энтропияси . . . . .	151
63-§.	Характеристик функциялар . . . . .	156
64-§.	Изобарик-изотермик ёки термодинамик потенциаллари . . . . .	158
65-§.	Мувозанат ва унинг умумий шартлари . . . . .	161
66-§.	Химиявий системалар ва химиявий потенциал . . . . .	163
67-§.	Жисмларнинг буғ босимлари. Клаузиус-Клапейрон қонуни . . . . .	165
68-§.	Буғланиш иссиқлиги. Трутон қонуни . . . . .	169

### VII б о б. Гомоген мувозанатлар

— 69-§.	Химиявий мувозанатлар . . . . .	171
70-§.	Массалар таъсири қонуни ва мувозанат константалари . . . . .	173
71-§.	Химиявий мойиллик . . . . .	179
72-§.	Химиявий реакциянинг изотермик тенгламаси . . . . .	181
→ 73-§.	Мувозанат константасига температуранинг таъсири . . . . .	185
74-§.	Учувчанлик (фугитивлик) . . . . .	190
— 75-§.	Активлик ва активлик коэффициенти . . . . .	193
76-§.	Суюқ системалардаги мувозанат . . . . .	198

### VIII б о б. Мувозанатларни ҳисоблаб чиқариш

77-§.	Кириш . . . . .	200
— 78-§.	Нернстнинг иссиқлик теоремаси . . . . .	201
79-§.	Планк постулати . . . . .	204
80-§.	Характеристик функцияларнинг абсолют қийматлари . . . . .	206
— 81-§.	Мувозанат константасини ҳисоблаш усуллари . . . . .	208

## IX б о б. Фазалар қондаси ва физик-химиявий анализ

82-§.	Кириш . . . . .	214
83-§.	Фаза. Компонентлар сони. Системанинг эркинлик даражаси . . . . .	215
84-§.	Фазалар қондаси . . . . .	218
85-§.	Бир компонентли системалар . . . . .	221
86-§.	Фазалар ўзгаришининг иккинчи хили . . . . .	222
87-§.	Икки компонентли системалар . . . . .	223
88-§.	Физик-химиявий анализ . . . . .	225
89-§.	Термик анализ . . . . .	226
90-§.	Ричаг қондаси ва бирлаштирувчи тўғри чизиқлар қондаси . . . . .	230
91-§.	Икки компоненти бир-бири билан барқарор, суюқланганда таркибий қисмларга ажралмайдиган химиявий бирикма ҳосил қилувчи системалар . . . . .	234
92-§.	Икки компоненти бир-бири билан аралаштирилганда суюқланиш температурасига етмасданоқ парчаланадиган беқарор химиявий бирикма ҳосил қилувчи системалар . . . . .	237
93-§.	Икки компоненти бир-бири билан қаттиқ эритмалар ҳосил қиладиган системалар . . . . .	239
94-§.	Икки компоненти бир-бирида суюқ ҳолатда чексиз эрийдиган, қаттиқ ҳолатда эса маълум чегарагача эрийдиган системалар . . . . .	241
95-§.	Суюқ фазанинг қаватланиши . . . . .	243
96-§.	Уч компонентли системалар . . . . .	244

## X б о б. Эритмалар

97-§.	Эритмаларнинг умумий характеристикаси ва уларнинг аҳамияти . . . . .	247
98-§.	Менделеевнинг эритмаларга оид гидратлар назарияси . . . . .	248
99-§.	Газларнинг суюқликларда эриши . . . . .	250
100-§.	Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги, И. Ф. Шредер тенгламаси . . . . .	253
101-§.	Рауль қонуни . . . . .	257
102-§.	Идеал ва идеалмас эритмалар . . . . .	259
103-§.	Эритма буғининг таркиби. Д. П. Коновалов қонунлари . . . . .	264
104-§.	Суюқ аралашмаларнинг ҳайдалиши . . . . .	269
105-§.	Суюлтирилган эритмаларнинг қайнаш температураси . . . . .	276
106-§.	Суюлтирилган эритмаларнинг музлаш температураси . . . . .	280
107-§.	Эритмаларда бўладиган диффузия ва осмос ҳодисалари . . . . .	283
108-§.	Осмотик босим қонунлари . . . . .	286
109-§.	Осмотик босимнинг термодинамикаси . . . . .	289
110-§.	Эриган модданинг молекуляр оғирлигини аниқлаш усуллари . . . . .	290
111-§.	Тўйинган эритмаларнинг буғ босими . . . . .	291

## XI б о б. Электролитларнинг эритмалари

112-§.	Электролитик диссоциланиш назарияси . . . . .	293
113-§.	Эритмаларда ионларнинг сольватланиши ва гидратланиши . . . . .	294
114-§.	Диссоциланиш даражаси. Кучсиз ва кучли электролитлар . . . . .	299
115-§.	Кучли электролитлар . . . . .	300
116-§.	Ион кучи . . . . .	300
117-§.	Электролитларнинг электростатик назарияси (Дебай-Гюккель назарияси). Активлик коэффициентини ҳисоблаш . . . . .	301
118-§.	Осмотик коэффициент. Электр ўтказувчанлик коэффициенти . . . . .	303
119-§.	Диссоциланиш константаси . . . . .	304
120-§.	Температуранинг диссоциланиш константасига таъсири . . . . .	304
121-§.	Солиштирма электр ўтказувчанлик . . . . .	305
122-§.	Эквивалент электр ўтказувчанлик . . . . .	306
123-§.	Ташиш сони . . . . .	308
124-§.	Ионларнинг ҳаракатчанлиги . . . . .	311
125-§.	Суюлтириш қонуни . . . . .	314

126- §.	Кучли электролитларнинг электр ўтказувчанлиги . . . . .	314
127- §.	Ион жуфтлари, учламалари . . . . .	317
128- §.	Кондуктометрик титрлаш . . . . .	319
129- §.	Кислота-асослар назарияси. Кириш . . . . .	320
130- §.	Бренстеднинг протолитик кислота-асос назарияси . . . . .	320
131- §.	Умумлашган кислота-асос назарияси . . . . .	324
132- §.	М. И. Усанович назарияси . . . . .	325

## XII б о б. Электродлардаги процесслар ва электр юритувчи куч

133- §.	Электрохимиявий процесслар . . . . .	325
134- §.	Электрод потенциалларининг ҳосил бўлиши . . . . .	327
135- §.	Электр юритувчи куч ва мувозанат константаси . . . . .	328
136- §.	Диффузион потенциал . . . . .	329
137- §.	Оксидланиш-қайтарилиш потенциалли . . . . .	330
138- §.	Водород электрод . . . . .	332
139- §.	Стандарт электродлар . . . . .	333
140- §.	Химиявий гальваник элементлар . . . . .	334
141- §.	Нормал элементлар . . . . .	338
142- §.	Концентрацион элементлар . . . . .	339
143- §.	Водород ионларининг концентрациясини (рН ни) ўлчаш . . . . .	343
144- §.	Потенциометрик титрлаш . . . . .	346
145- §.	Қутбланиш . . . . .	347
146- §.	Химиявий ва концентрацион қутбланишлар . . . . .	
147- §.	Қутбсизлантириш . . . . .	
148- §.	Металларнинг электрохимиявий коррозияси . . . . .	
149- §.	Металларни коррозиядан сақлаш усуллари . . . . .	354

## XIII б о б. Химиявий реакциялар кинетикаси

150- §.	Формал кинетика . . . . .	359
151- §.	Химиявий реакцияларнинг тезлиги . . . . .	360
152- §.	Химиявий реакцияларнинг кинетика жиҳатидан классификацияси . . . . .	362
153- §.	Мураккаб реакциялар . . . . .	365
154- §.	Оқимда (динамик шароитда) борадиган реакциялар кинетикаси . . . . .	372
155- §.	Реакция тартиби . . . . .	373
156- §.	Реакция тезлигига температуранинг таъсири . . . . .	377
157- §.	Актив тўқнашишлар назарияси . . . . .	378
158- §.	Энергия ҳови . . . . .	382
159- §.	Активланиш механизми . . . . .	384
160- §.	Мономолекуляр реакциялар . . . . .	385
161- §.	Ўтар ҳолат усули . . . . .	388
162- §.	Занжир реакциялар . . . . .	391
163- §.	Занжир реакциялар назарияси . . . . .	393
164- §.	Тармоқланмаган занжир реакциялар . . . . .	394
165- §.	Тармоқланган занжир реакциялар . . . . .	396
166- §.	Химиявий реакциялар тезлигига эритувчиларнинг таъсири . . . . .	399

## XIV б о б. Фотохимия

167- §.	Фотохимиявий реакциялар . . . . .	402
168- §.	Фотохимиявий реакцияларнинг миқдорий қонуни . . . . .	402
169- §.	Ютилган нур энергиясининг ўзгариши . . . . .	404
170- §.	Фотохимиявий реакцияларнинг кинетикаси . . . . .	405
171- §.	Рентген ва радиоактив нурларнинг химиявий таъсири . . . . .	407
172- §.	Ультратовушнинг химиявий таъсири . . . . .	412

## XV б о б. Катализ

- 173- §. Каталитик реакциялар ва уларнинг аҳамияти . . . . .
- 174- §. Гомоген катализнинг бориш механизми . . . . .
- 175- §. Кислота-асос катализ. Гетероген катализ . . . . .
- 176- §. Катализатор активлигига турли факторларнинг таъсири . . . . .
- 177- §. Катализатор заҳарлари . . . . .
- 178- §. Промоторлар . . . . .
- 179- §. Манфий катализ . . . . .
- 180- §. Катализ назарияси . . . . .
- 181- §. Актив марказ ва юзанинг кўп жинслилиги . . . . .
- 182- §. Катализнинг электрон назарияси . . . . .
- 183- §. Катализнинг радикал назарияси . . . . .
- 184- §. Н. И. Кобозевнинг актив ансамбль назарияси . . . . .

## XVI б о б. Адсорбция

- 185- §. Сорбция ҳодисалари . . . . .
- 186- §. Адсорбиланиш тезлиги . . . . .
- 187- §. Адсорбиланиш мувозанати . . . . .
- 188- §. Адсорбиланиш изотермаси . . . . .
- 189- §. Активланган адсорбиланиш . . . . .
- 190- §. Лангмюр назарияси . . . . .
- 191- §. Аралашмаларнинг адсорбиланиши . . . . .
- 192- §. Капилляр суюқланиш . . . . .
- 193- §. Адсорбиланиш гистеризиси . . . . .
- 194- §. Эритмадан адсорбиланиш . . . . .
- 195- §. Алмашилиш адсорбиланиши . . . . .
- 196- §. Адсорбиланишда озод энергиянинг ўзгариши . . . . .

## XVII б о б. Электрохимия

- 197- §. Сольватланиш (гидратланиш) энергияси . . . . .
- 198- §. Аррениус назариясининг камчилиги . . . . .
- 199- §. Ионларнинг термодинамик активлиги . . . . .
- 200- §. Сувнинг диссоциланиши . . . . .
- 201- §. Буфер эритмалар . . . . .
- 202- §. Тузларнинг гидролизи . . . . .
- 203- §. Электрохимиявий кучланиш қатори . . . . .
- 204- §. Аккумуляторлар . . . . .
- 205- §. Активлик коэффициентини ўлчаш . . . . .
- 206- §. Электролиз . . . . .
- 207- §. Ажралиш потенциали ва кучланиш . . . . .
- 208- §. Ўтакучланиш . . . . .

1  
1  
1  
1  
1  
1  
11

11  
11  
12  
12  
12  
12  
12  
12  
12

412  
414  
415  
416  
418  
420  
422  
423  
426  
433  
434  
435

. 437  
. 439  
. 440  
. 440  
. 443  
. 447  
. 450  
. 451  
. 453  
. 454  
. 455  
. 455

. 457  
. 458  
. 460  
. 462  
. 464  
. 467  
. 472  
. 474  
. 477  
. 478  
. 479  
. 480





Ҳ. У. УСМОНОВ, Ҳ. Р. РУСТАМОВ,  
Ҳ. Р. РАҲИМОВ

# ФИЗИКАВИЙ ХИМИЯ

УНИВЕРСИТЕТЛАР ВА БОШҚА  
ОЛИЙ ЎҚУВ ЮРТЛАРИНИНГ  
ХИМИЯ ФАКУЛЬТЕТЛАРИ УЧУН  
ДАРСЛИК

*Қайта ишланган иккинчи нaшри*

ЎҚИТУВЧИ НАШРИЁТИ  
Тошкент — 1974