

N. Q. OLIMOV

FIZIK VA KOLLOID KIMYO

*O'zbekiston Respublikasi Xalq ta'limi vazirligi
Respublika Ta'lim markazi pedagogika oliy o'quv yurtlarining
talabalari uchun darslik sifatida tavsiya etgan*

Tuzatilgan va to'ldirilgan ikkinchi nashri

Toshkent
O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi
«Fan» nashriyoti
2006

Taqrizchi: kimyo fanlari doktori, professor R. S. Tillayev.

Darslikda fizik va kolloid kimyoning asosiy masalalari — termodinamika asoslari, kimyoviy muvozanat, eritmalar, elektrkimyo, kinetika va kataliz, disper sistemalar, ularning xossalari bayon qilingan. Shuningdek, har bir mavzuga oid masalalar va ularni yechish usullari keltirilgan.

Darslik pedagogika va farmatsevtika oliy o'quv yurtlarining talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib, undan universitetlarning biologiya-tuproqshunosligi bo'yicha ta'lim olayotgan talabalar ham foydalanishlari mumkin.

ISBN 5-648-03414-8

© «O'qtuvchi» nashriyoti, 2001 y.
© O'zbekiston Respublikasi
FA «Fan» nashriyoti 2006 y.

SO'ZBOSHI

Kimyo fanining nazariy va amaliy tomonlarini yaxshi o'rganishda, uni chuqur tushunishda fizik hamda kolloid kimyo, shubhasiz, katta ahamiyatga ega.

Qo'lingizdagi mazkur darslik ana shu predmetga bag'ishlangan. U muallifning bir necha yillik o'qituvchilik tajribalariga asoslanib yozilgan. Bunda albatta pedagogika va farmatsevtika oliy o'quv yurtlariga mo'ljallangan dasturga amal qilingan. Darslik ana shu soha mutaxassislariga mo'ljallanganligi sababli muallif har bir bobdan so'ng mustaqil ishlash uchun masalalar va ularning ayrimlarini ishlash usullarini keltirishni maqsadga muvofiq deb topdi. Bundan tashqari, fizik va kolloid kimyoda o'rganiladigan molekullarning tuzilishi va kimyoviy bog'lanish, moddaning agregat holati kabi mavzular juda ko'p adabiyotlarda batafsil keltirilganligi sababli darslikni termodinamika qonunlaridan boshlashni lozim deb topildi. Darslikda mazkur fanning eng muhim mavzulari: kimyoviy termodinamika asoslari, termodinamikaning asosiy qonunlari, eritmalar, sirt hodisalar va adsorbsiya, kolloid eritmalarining agregat barqarorligi va koagulyatsiya, dispers sistemalarining reologik hossalari va boshqalar berildi.

Ushbu darslik qo'lyozmasini ko'rib chiqib, o'zining fikr va mulohazalarini bildirgan kimyogar olimlardan O. Yo'ldoshev, H. R. Rahimov, D. Qo'nishev, X. R. To'xtayevlarga muallif o'z minnatdorchiligini bildiradi va kitobxonlarning kitob mazmuni, uning metodik tuzilishini yaxshilashga qaratilgan maktublarini samimiyat bilan qabul qiladi.

Muallif

KIRISH

Mustaqil O'zbekiston rivojlanib borayotgan hozirgi paytda kimyo fanining xalq xo'jaligidagi va texnikadagi ahamiyati yanada ortib bormoqda. Jumladan, sintetik tolalar, sun'iy o'g'itlar va zaharsiz dori-darmonlar ishlab chiqarish kimyo fanining dolzarb masalalaridan bo'lib qolmoqda.

Kimyo fani tarmoqlarining har biri o'ziga xos xususiyatga ega, lekin ular tekshiradigan kimyoviy jarayonlar, asosan, fizik va kolloid kimyo usullari bilan o'rganiladi. Masalan, biror kompleks birikmaning barqaror yoki mustahkam emaslik sabablarini aniqlash, analitik kimyoning asosi bo'lgan masalalardan biri — cho'kma hosil bo'lish sharoitlari, organik kimyo jarayonlarining borish-bormasligi, kimyoviy texnologiyaning asosiy masalasi — ishlab chiqarish unumdorligini oshirish usullari va shu kabi muhim masalalarni hal qilish fizik kimyoning vazifasidir.

Fizik-kimyo hodisalarni fizika fani yordamida o'rganuvchi va bu ikki fan chegarasidagi hodisalarning sodir bo'lish qonuniyatlarini nazariy jihatdan talqin qiluvchi fandır.

Jarayonlar qanday borishini bilish uchun undagi mayda hodisalar va mexanizmlarni mukammal bilish kerak bo'ladi. Chunki bu xildagi jarayonlar faqat kimyo sanoatidagina emas, balki metallurgiyada, mashinasozlik, to'qimachilik, dori ishlab chiqarish korxonalarida va xalq xo'jaligining turli tarmoqlarida muhim rol o'ynaydi. Fizik-kimyo bu sanoat sohasidagi fanlar bilan ham bog'liqdir. Chunki ularda fizik-kimyo usullaridan to'la foydalaniladi. Xromatografiya va radioxromatografiya, optik usullar, sirt taranglik, qovushoqlik, zichlik, fizik-kimyoviy analiz va boshqalar bunga misol bo'la oladi. Shunga ko'ra, bu fanni kimyogarlargina emas, balki shifokorlar, farmatsevtlar, injenerlar, biologlar, neftchilar, fiziklar, geologlar va boshqa mutaxassislar ham o'rganadi.

Fizik-kimyo quyidagi bo'limlardan iborat:

1. Moddalarning agregat (gaz, suyuq, qattiq) holati va ularning tuzilishi.
2. Termodinamika asoslari.
3. Eritmalar va fizik-kimyoviy analiz.
4. Kimyoviy muvozanat.
5. Elektrkimyo.
6. Kimyoviy kinetika va kataliz.
7. Fotokimyo.

Moddalarning gaz holati eng oddiy holat bo‘lib, u yaxshi o‘rganilgan. Gaz va bug‘ ishtirokida sodir bo‘ladigan jarayonlar amalda, masalan, ammiak sintezida, neftni qayta ishlash va hokazolarda ko‘p uchraydi. Shuning uchun gaz holatini turli sharoitda o‘rganish nihoyatda katta ahamiyatga ega.

Suyuq va qattiq holatdagi moddalarning xossalarini o‘rganish gazlarni o‘rganishdan ham murakkabroqdir, chunki bunday holatdagi moddalarda molekular orasidagi o‘zaro ta‘sir kuchining tabiati nihoyatda murakkab bo‘ladi. Buning sababi, bu kuchlar molekular orasidagi masofaga, temperaturaga, bosim va boshqa omillarga bog‘liq bo‘ladi.

Suyuq va qattiq holatdagi moddalarni o‘rganish sohasida qilingan ishlar bir talay qonuniyatlarni ochib bergan bo‘lsa-da, lekin shu vaqtgacha ularning umumiy holat tenglamasi yaratilgan emas. Shuning uchun bu sohada hali ko‘p ishlar qilinishi kerak.

Fizik kimyoda o‘rganiladigan asosiy sohalardan biri eritmalaridir, chunki atrofimizni o‘rab turgan butun borliq, hayvonot va o‘simliklar olami, dengiz suvlari, tog‘ jinslari, tuproqlar, hatto odamning o‘zi ham eritmadan iborat. Shunga ko‘ra, fizik-kimy o eritmalarining hossalarini o‘rganishdan vujudga kelgan fandir, desak mubolag‘a bo‘lmaydi.

Qishloq xo‘jaligida tuproqning tuzilishini o‘rganishda, dorishunoslikda turli dorilar, emulsiyalar, suspenziyalar tayyorlashda eng muhimi teri orqali dorilarni organizmga so‘rilib tez ta‘sir etishida sirt-faol moddalarning xizmati nihoyatda kattadir.

Fizik-kimyoda bayon etilgan muvozanat haqidagi ta‘limot bu fanning muhim qismidir. Chunki kimyo va kimyoviy texnologiyada qilinadigan asosiy hisoblar, reaksiyaning maksimal ishi, hosil bo‘layotgan moddalarning miqdori, muvozanatning barqarorligi va boshqalar ana shu qonuniyatlarga asoslanadi.

Kinetika va kataliz haqidagi ta‘limot kimyo sanoati uchun yetakchi bo‘lib, hozirgi zamon texnikasi bilan uskunlangan birorta zavod bu ta‘limotning ko‘rsatmalarisiz ishlay olmaydi. Kimyo sanoatida ishlab chiqarishni ratsional yuritish, ya‘ni eng ko‘p foyda olish uchun undagi jarayonlar mumkin qadar jadal olib borilishi va kimyoviy reaksiyalarning tezligi yuqori bo‘lishi lozim.

Kolloid kimyoning vazifasi yuqori disperslikka ega bo‘lgan geterogen sistemalarni, bu sistemalardagi sirt hodisalarni va yuqori molekular birikmalarni o‘rganishdan iborat.

Kolloid kimyo asosan quyidagi bo‘limlardan tuzilgan:

1. Kolloid sistemalarning umumiy xarakteristikasi va olinish usullari.

2. Kolloid eritmalarining molekular-kinetik xossalari.
3. Kolloid eritmalarining elektr xossalari.
4. Dispers sistemalarining reologik xossalari.
5. YUMB larning xossalari.
6. Qattiq dispersion muhitga ega bo'lgan kolloid sistemalar.
7. Emulsiya, sispenziyalar, ko'pik va aerozollar.

Dag'al dispers sistemalar ham kolloid kimyoda o'rganiladigan obyektlar jumlasiga kiradi. Hozirgi vaqtda kolloid eritmalar ham keng qo'llanilmoqda.

I BOB. KIMYOVIY TERMODINAMIKA ASOSL

1- §. TERMODINAMIKANING ASOSIY QONUNLARI

Termodinamika grekcha «*termo*» — issiqlik va «*dinamik*» — soʻzlaridan olingan boʻlib, issiqlik bilan bogʻliq boʻlgan quvvat (ener haqidagi taʼlimot, degan maʼnoni bildiradi. Termodinamika fizik energiyaning bir turdan boshqa turga oʻtish, jarayonlarning oʻzborish yoki bormaslik qonuniyatlarini yorituvchi tarmogʻidir.

Kimyoviy termodinamika umumiy termodinamikaning qoidalarini kimyoviy jarayonlarga qoʻllanishini tekshiradi.

Umumiy termodinamika oʻzining uch qonuniga asoslanadi. birinchi qonuni energiyaning turli shakllari orasida ekvivalentlik mavj eʼtirof etuvchi energiyaning saqlanish qonunidan iborat. Bu quyidagicha taʼriflanishi mumkin: *agar biror jarayonda energiyani turi yoʻqolib ketsa, albatta ekvivalent miqdorda boshqa turi hosil*

Termodinamikaning ikkinchi qonuni entropiyaning ortib qonuni nomi bilan mashhur, bu qonun taʼbiriga koʻra, *energiyan. koʻrinishlari issiqlikka toʻliq ravishda oʻta oladi, lekin issiqlik toʻliq r batamom ishga oʻtolmaydi.*

Termodinamikaning uchinchi qonuni absolut nolga temperaturada moddalar boʻysunadigan qonundir.

Temperatura absolut nolga intilganida moddaning koʻpchilik x temperaturaga bogʻliq boʻlmaydi. III qonunni quyidagicha taʼriflash r *Moddada boʻlgan barcha issiqlikni batamom tortib olib, n absolut nolga qadar sovitadigan aylanma jarayonga asoslangan n yaratish mumkin emas.*

1-jadvalda termodinamika sohasida yaratilgan kashfiyotlar yil keltirilgan. Bundan koʻrinadiki, eng avval 1824- yilda termodinam ikkinchi qonunini S. Karno, birinchi qonunini 1842- yilda Robert va uchinchi qonunini 1906- yilda V. Nernstlar taʼriflashgan.

Termodinamika va termokimyoga oid kashfiyotlar yilnomasi

- 1824- yil.** S. Karnoning «Olovning harakatlantiruvchi kuchi haqida mulohazalar» nomli maqolasi chiqdi. Bu maqolada issiqlik mashinasining unumdorligi mashinada ishlatilgan moddaga bog'liqq bo'lmisligi ta'riflangan.
- 1834- yil.** S. Karnoning keyingi maqolalarida energiya prinsipi, issiqlikning mexanik energiyasida ekvivalentligi ta'riflanadi.
- 1840—1845- yillar.** Joul issiqlik bilan mexanik ish orasida ekvivalentlik borligini tajribada isbot qildi. Natijalari 1845- yilda e'lon qilingan.
- 1842- yil.** Robert Meyyer energiyaning saqlanish prinsipini (ya'ni, termodinamikaning I qonunini) ta'rifladi.
- 1848- yil.** Tomson (Lord Kelvin) S. Karnoning ilmiy maqolalari asosida absolut temperatura shkalasini taklif qildi.
- 1850- yil.** Klauziusning «Issiqlikning harakatlantiruvchi kuchi va bundan kelib chiqadigan issiqlik qonunlari haqida» nomli maqolasi nashr etildi. Amerikalik mashhur olim V. Gibbs ta'biricha, Klauziusning bu maqolasi termodinamikaning fanlar qatoriga kirishida muhim bosqich bo'lgan.
- 1851- yil.** Karno, Joul va Klauziusning ilmiy ishlari asosida Tomson termodinamikaning ikkala (birinchi va ikkinchi) qonunini ta'riflay oldi.
- 1854- yil.** Klauzius entropiya tushunchasini kiritdi va termodinamikaning ikkinchi qonuni ta'rifini taklif qildi.
- 1865- yil.** Klauzius «Jahon energiyasi o'zgarmaydi. Jahonning entropiyasi maksimumga intiladi», degan iborani oldinga surdi.
- 1869- yil.** Mass'ye xarakteristik funksiyalarni kiritdi; ularni differensiallash natijasida barcha termodinamik xossalarni topish mumkinligini ko'rsatdi.
- 1873- yil.** Xorsman kimyoviy muvozanatning (CaCO_3 va PCl_5 dissotsilanishiga oid) kattaliklarni hisoblay oldi.

- 1875- yil.** V. Gibbs «Geterogen moddalarning muvozanati haqida» degan maqola e'lon qildi.
- 1882- yil.** Gelmgols Gibbs kashfiyotidan bexabar holda erkin energiya haqida tushuncha kiritdi va Gibbs—Gelmgols tenglamasi nomli formulani yaratdi.
- 1886- yil.** Dyugem keyinchalik «Gibbs—Dyugem tenglamasi» deb atalgan tenglamani fanga kiritdi.
- 1887- yil.** Plank «Holat o'zgarishi» degan mavzuni «Qaytar va qaytmas jarayonlar» nomli ikki sinfga bo'lish kerakligini ko'rsatdi.
- 1906- yil.** V. Nernst o'zining issiqlik nazariyasini e'lon qildi.
- 1909- yil.** Karateodori termodinamikaga yangi aksiomatik asos yaratdi.

Undan keyingi yillarda juda ko'p olimlar termodinamikaning aksiomatikasi va uning turli sohalarida qo'llanilishi haqida muhim qonuniyatlar yaratishga muvaffaq bo'ldilar.

2- §. TERMODINAMIKANING ASOSIY TUSHUNCHALARI

Termodinamika zarralari juda katta sonlar bilan ifodalanadigan sistemalarga qo'llaniladi, bu sistemalarda ma'lum jarayonlarning sodir bo'lish yoki bo'lmaslik imkoniyatlarini aniqlaydi.

Kimyoviy termodinamika — umumiy termodinamika qonun-qoidalarini kimyoga tatbiq etilishini tekshiruvchi soha bo'lib, kimyoviy jarayonda sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlari, bu jarayonlarning amalga oshish shartlari, kimyoviy muvozanat kabi masalalarini tekshiradi.

Endi termodinamikaning quyidagi asosiy tushunchalari bilan tanishamiz:

- 1) termodinamikamik sistema; 2) izolyatsiyalangan sistema; 3) berk sistema;
- 4) ochiq sistema; 5) sistemaning ichki energiyasi; 6) izotermik jarayon;
- 7) izobarik jarayon; 8) izoxorik jarayon; 9) adiabatik jarayon; 10) entalpiya,
- 11) ekzotermik va endotermik jarayonlar; 12) termodinamik parametrlar;
- 13) termodinamikadagi holat funksiyalari; 14) termokimyoviy tenglama;
- 15) standart holatlardagi termodinamik kattaliklar (ΔH_{98}° , ΔG_{98}° , S_{28}°);
- 16) reaksiyalarning issiqlik effektlari; 17) entropiya, 18) izobar potentsial;
- 19) izoxor potentsial; 20) xarakteristik funksiyalar; 21) kimyoviy potentsiallar.

Kimyoviy reaksiyalar ma'lum sistemalarda sodir bo'ladi.

Termodinamikada shartli ravishda tashqi muhitdan ajralgan, deb faraz qilingan haqiqiy yoki xayoliy jism, yoki jismlar majmui *sistema* deb ataladi.

Barcha sistemalar *gomogen* (bir jinsli) va *geterogen* (ko'p jinsli) sistemalar deb ataladigan ikki turga bo'linadi. Gomogen sistemaning tarkibiy qismlari bir-biridan chegara sirtlar bilan ajralmaydi; geterogen sistemada bunday sirtlar bo'ladi. Gomogen sistema faqat bir fazadan iborat. Geterogen sistemada fazalar ikkitadan kam bo'lmaydi.

Izolirlangan sistema shunday sistemaki, unda tashqi muhit bilan modda almashish yoki energiya almashish imkoniyati yo'q.

Berk sistemada tashqi muhit bilan modda almashinmaydi, lekin energiya almashina oladi.

Ochiq sistema yuqorida aytilgan taqiq holatlardan ozod sistema bo'lib, unda tashqi muhit bilan modda va energiya almashinishi mumkin.

Sistemaning holati uning barcha fizik va kimyoviy xossalari xarakterlaydi. Termodinamik sistemani xarakterlovchi har qanday kattalik (bosim, hajm, konsentratsiya va hokazo)lar *sistemaning termodinamik holat parametrlari* degan atama bilan ataladi.

Sistemada sodir bo'ladigan, faqat uning birgina termodinamik holat parametri bilan munosabatda bo'lgan har qanday o'zgarish *termodinamik jarayon* deb ataladi.

Jarayonni xarakterlay oladigan har qanday termodinamik kattalik *jarayonning termodinamik parametri* deb yuritiladi.

Jismning holat parametri x ning jarayonda o'zgargan qiymati y bilan, cheksiz kichik o'zgarishi esa dx (yoki δx) bilan belgilanadi.

Termodinamik holat parametrlari holat funksiyalari jumlasiga kiradi, ularning o'zgarishi faqat sistemaning dastlabki va oxirgi holatlariga bog'liq, lekin qanday usulda dastlabki holatdan oxirgi holatga o'tilganiga bog'liq emas (sistemaning ichki energiyasi U — sistemadagi molekullarning aylanma va ilgarilanma harakat energiyasi, elektron va atomlarning tebranma harakati, sistemaning xususiy energiyasining yig'indisi bo'lib, unga faqat butun jismning harakatiga va holatiga bog'liq bo'lgan kinetik va potensial energiyalari kirmaydi). Biror sistemaning ichki energiyasi absolut miqdorini aniqlash mumkin emas, faqat o'zgarishini aniqlash mumkin. Masalan, sistema ichki energiyasining o'zgarishi I holatdan II holatga o'tganida quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\Delta U = U_2 - U_1 .$$

Agar jarayon vaqtida ichki energiya qiymati orsa, bunda ΔU musbat ishora bilan olinadi.

O'zgarmas temperaturada sodir bo'ladigan jarayon *izotermik jarayon*, o'zgarmas bosimda sodir bo'ladigan jarayon esa *izobarik jarayon* deb ataladi. Reaksiyaning $V = \text{const}$ dagi issiqlik effekti ΔU ga teng. O'zgarmas hajmda sodir bo'ladigan jarayon *izoxorik jarayon* deyiladi. Jarayon vaqtida sistema izolirlangan bo'lib, tashqi muhitga issiqlik bermasa va issiqlik olmasa, bu sharoitda sistemaning ichki energiyasi hisobiga sodir bo'ladigan jarayon *adiabatik jarayon* deb ataladi.

Termodinamik jarayon *qaytar* va *qaytmas* bo'lishi mumkin. Qaytar jarayonda ishtirok etgan sistema o'zining dastlabki holatiga qaytganida atrof-muhit o'zgarishsiz o'zining «eski» holatida qoladi. Aks holda jarayon qaytmas hisoblanadi.

Termodinamik jarayon mobaynida sistema qator muvozanat holatlarni bosib o'tsa, bunday jarayon *muvozanat jarayon* deb ataladi.

Energiya sistemaning bir qismidan boshqa qismiga *issiqlik* yoki *ish* holatida o'tishi mumkin. Ish bilan issiqlik orasidagi ekvivalent nisbatning doimiy qiymati Joulning 1840—1845- yillarda bajargan klassik tajribalari asosida aniqlangan. Issiqlik va ish — energiyaning uzatilish usullaridan iborat.

Jarayon mobaynida issiqlik ajralib chiqsa, bunday jarayon *ekzotermik jarayon* deb ataladi ($Q > 0$), agar jarayon vaqtida issiqlik yutilsa, u *endotermik jarayon* deyiladi ($Q < 0$).

Sistema tomonidan yutilgan issiqlik Q musbat ishoraga, sistemadan ajralib chiqqan issiqlik manfiy ishoraga ega. Agar sistema tashqi muhitga energiya bersa (va shunda o'zining parametrlarini o'zgartirsa), u holda sistema ish bajargan bo'ladi. Agar bu jarayon teskari tarzda borsa, sistema uchun ish bajariladi. Sistema tomonidan yutilgan issiqlik — musbat ishora bilan ifodalanadi. Agar sistema tashqi muhit uchun ish bajarsa — bu ish musbat ish hisoblanadi. Agar tashqi kuchlar sistema uchun ish bajarsa, bu ish manfiy ish hisoblanadi. Sistemaning holati fizikaviy parametrlar bilan ifodalanadi. Masalan, ideal gazning holati uning bosimi, hajmi va temperaturasi bilan xarakterlanadi. Bu kattaliklar sistemaning termodinamik parametrlari jumlasiga kiradi.

Sistemaning parametrlari o'zgariganida jarayonlar yuzaga chiqadi.

Termodinamik sistemada to'rt xil jarayon sodir bo'lishi mumkin.

1) *Adiabatik jarayon* — u izolirlangan sistemada sistemaning xususiy energiyasi hisobiga sodir bo'ladi. ($\Delta Q = 0$, $\Delta A = -\Delta U$) unda bajariladigan ishning miqdori quyidagi shaklda ifodalanadi:

$$\Delta A = C_V(T_1 - T_2) \text{ yoki } dA = -C_V dT,$$

bunda: C_V — sistemaning o'zgarish hajmdagi issiqlik sig'imi.

2) *Izotermik jarayon* — o'zgarish temperaturada sodir bo'ladi ($T = \text{const}$). Bu jarayonda sistemaga berilgan issiqlik to'raligicha ish bajarish uchun sarflanadi; bu jarayon $\Delta Q = \Delta A$ tenglama bilan ifodalanadi.

3) *Izotermik jarayon* o'zgarish hajmda sodir bo'ladi:

$$V = \text{const}; \Delta V = 0; \Delta A = 0; \Delta Q = \Delta U$$

yoki

$$Q_V = U_2 - U_1.$$

Demak, bu jarayonda jismga berilgan issiqlik miqdori sistemaning ichki energiyasini ortishiga ketadi.

4) *Izobarik jarayon*. Bunda issiqlik

$$(Q)_p = U_2 - U_1 + p \int_{V_1}^{V_2} dV = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

tenglama bilan ifodalanadi.

Bu tenglama quyidagi ko'rinishda ham yozilishi mumkin:

$$(Q)_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Demak, izobarik jarayonlarda issiqlik entalpiya nomli funksiya $U + pV$ ning o'zgarishi bilan o'lchanadi: $Q_p = H_2 - H_1$. Demak, $p = \text{const}$ bo'lganida sistemada entalpiyaning o'zgarishi sistemaga berilgan issiqlikka teng:

$$\Delta H = Q_p.$$

5) *Aylanma jarayon yoki sikl*. Faraz qilaylik, jism U_1 holatdan yo'l U_1 b U_2 orqali U_2 holatga o'tgan bo'lsin (1-rasm), so'ngra U_2 a U_1 yo'l bo'ylab U_1 holatga o'tsin. Shu tariqa jism aylanma jarayon yoxud sikl yaratgan bo'lsin. Bu jarayonda jism ichki energiyasining o'zgarishi nolga teng bo'ladi. U holda:

$$Q = dU + pdV \text{ ba } -Q = U_2 - U_1 + \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

tenglamalar:

$$U_2 - U_1 = 0 \text{ ba } Q = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

ga aylanadi. Binobarin, aylanma jarayonda jismga berilgan barcha issiqlik miqdori sistema ish bajarishi uchun sarflanishi kerak, lekin bunga termodinamikaning II qonuni chek qo'yadi.



1-rasm. Aylanma jarayon.

Sistema bir holatdan boshqa holatga o'tganida sistemadagi ichki energiyaning ortishi jarayon yo'liga bog'liq bo'lmay, faqat sistemaning dastlabki va oxirgi holatlariga bog'liq bo'ladi. Siklik jarayonda bajarilgan ish va yutilgan issiqlik musbat ishoraga ega bo'lib, sistema bajargan ish ham musbat ishorali deb hisoblanadi. U holda siklik jarayonda bajarilgan ish va yutilgan issiqlik orasidagi ekvivalentlik quyidagi ifodaga ega bo'ladi:

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

bunda: j — issiqlikning mexanik ekvivalenti; δA — ish; δQ — issiqlik; \oint — aylanma harakat belgisi integral.

Siklik bo'lmagan jarayon uchun (1.1) tenglama qo'llanilmaydi, chunki sistema dastlabki holatiga qaytmaydi; u holda (1.1) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\int_1^2 \delta A \neq \int_1^2 \delta Q \quad \text{yoki} \quad \delta Q - \delta A \neq 0.$$

Agar $\delta Q - \delta A$ ni dU bilan belgilasak:

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

tenglama kelib chiqadi; uni ma'lum chegaradagi jarayon uchun quyidagicha yozish mumkin:

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

aylanma (siklik) jarayon uchun (1.1) tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

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

(1.3) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A \quad (1.5)$$

dU — sistema holat funksiyasining to‘liq differensialligiga teng bo‘lib, sistema dastlabki holatga qaytganda bu funksiya ham o‘zining dastlabki qiymatiga ega bo‘ladi.

Yuqoridagi natijaga yana bir marta ta’rif beraylik: siklik jarayon natijasida sistemadagi energiyaning barchasi (1-rasmga qarang) o‘zining dastlabki qiymatiga ega bo‘ladi; ya’ni ayni holatda turgan sistemaning ichki energiyasi faqat birgina aniq qiymatga ega, sistema ayni holatga kelguncha qanday jarayonlarni bosib o‘tganiga bog‘liq emas yoki sistemaning ichki energiyasi sistema holatining birgina qiymatiga ega bo‘lgan uzluksiz va ma’lum kattalikdagi holat funksiyadir. Sistemada ichki energiyaning o‘zgarishi (1.2) siklik jarayonlar uchun yozilgan (1.3) tenglamalar asosida aniqlanadi:

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A ,$$

aylanma jarayon uchun:

$$\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta A = 0.$$

Sistemaning ichki energiyasi sistema holatining funksiyasi bo‘lganligi uchun parametrlar cheksiz kichik o‘zgarganida sistemadagi ichki energiya qiymatining ortishi — holat funksiyaning to‘liq differensialiga tengdir.

(1.2) tenglamadagi integralni borish-kelish yo‘llarni ifodalovchi ikki integralga ajratish mumkin:

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

yoki

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

bunda: a — birinchi yo‘l; b — ikkinchi yo‘l.

(1.2) tenglamadan termodinamikaning birinchi qonuni uchun yana bitta ta’rif keltirib chiqarish mumkin: izolirlangan sistemada δQ va $\delta A = 0$, binobarin, izolirlangan sistemada sodir bo‘ladigan har qanday jarayonlarda:

$$dU = 0 \text{ va } U = \text{const}, \quad (1.8)$$

demak, izolirlangan sistemaning ichki energiyasi o‘zgarmas qiymatga ega.

$$Q = A + \Delta U \text{ yoki } \delta Q = \delta A + dU$$

ifodalar termodinamikaning birinchi qonunining matematik ifodasidir.

Birinchi qonunni ifodalovchi tenglamalar turli jarayonlarda faqat sistema energiyasining o'zgarishini hisoblash uchun imkon beradi; shu sababdan termodinamikaning birinchi qonunidan foydalanib, sistemaning to'liq ichki energiyasini aniqlash mumkin emas.

Jarayonning issiqligi va ishi ichki energiya uchun (1.3) va (1.7) tenglamalarda ifodalangan holat funktsiya xossalriga ega emas. Sistemani 1-holatdan 2-holatga o'tkazadigan jarayonning issiqligi va uning ishi jarayon yo'liga bog'liq; shunga ko'ra, δQ va δA kattaliklarni «elementar issiqlik» va «elementar ish» deb yuritiladi (binobarin, δQ — issiqlikning eng kichik qiymati, δA — ishning eng kichik qiymatidir). Ular to'liq differensial emas.

Ish — energiyaning ish bajarayotgan sistemadan ishi bajariladigan sistemaga o'tish shakli; bu vaqtda ish bajarayotgan sistemaning ichki energiyasi kamayadi, lekin ish bajarilayotgan sistemaning ichki energiyasi ortadi va uning ortishi bajarilgan ish qiymatiga tengdir. Ish Joul yoxud kJ yoki kaloriya elektron — volt (eV), sm^{-1} bilan ifodalanadi: ($1 \text{ kkal}=4,184 \text{ kJ}$, $1 \text{ eV}=96,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{kJ} (\text{mol})=83,54 \text{ sm}^{-1}$).

Universal gaz konstantasi quyidagicha teng:

$$R=8,3143 \text{ J} / (\text{mol}\cdot\text{K}).$$

3-§. IDEAL GAZNING KENGAYISH ISHI. QAYTAR VA QAYTMAS JARAYONLAR

Ish tushunchasi kimyoviy termodinamikada katta ahamiyatga ega, chunki kimyoviy jarayonlar ko'pincha sistemaning hajmi o'zgarishi bilan sodir bo'ladi.

Faraz qilaylik, silindrsimon idishda turgan gazning bosimi idishni bekitgan porshen ustidagi «toshlar» qiymatiga teng bo'lsin. Mashinalarda porshen harakat qilganda silindr devori bilan porshen orasida ishqalanish sodir bo'lganligi sababli albatta issiqlik hosil bo'ladi. Lekin porshenning harakatini ishqalanish hosil qilmaydigan sistema, deb faraz qilamiz. Bunday sharoitdagi porshen ustida turgan bitta tosh olinsa, gaz kengayib, gaz bosimi ta'sirida porshen l ga teng masofa qadar harakat qiladi, bu vaqtda δ sistema porshen uchun δA ga teng ish bajaradi.

Mexanikada ish kattaligi quyidagicha aniqlanadi. Agar jism F kuch ta'sirida l masofani bosib o'tsa, bajarilgan eng kichik (elementlar) ish

$$\delta A = F \cdot dl \quad (1.9)$$

ga, ayni holda kuch esa:

$$F=p \cdot D \quad (1.10)$$

ga teng bo'ladi.

Bunda: p — gaz bosimi, ya'ni porshenning 1 sm² ga ta'sir ko'rsatayotgan kuch; D — porshenning sirti.

Demak, $\delta A = p D dl$, lekin, $D \cdot dl = dV$,
bunda: dV — gaz hajmining o'zgarishi, shuning uchun:

$$\delta A = p \cdot dV. \quad (1.11)$$

Albatta, bu mulohaza tashqi bosim gaz bosimidan juda ham oz farq qilganida (chunki bu sharoitda gaz bosimini doimiy qiymat deb qabul qilish mumkin) va dV — cheksiz kichik bo'lganida o'z kuchini saqlab qoladi, unda:

$$dA = p \cdot dV. \quad (1.12)$$

Bu bog'lanish umumiy xarakterga ega. Ishning qiymati A ni topish uchun (1.12) tenglamani quyidagicha integrallash kerak:

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

lekin integrallash uchun p va V orasidagi bog'lanish $p = f(V)$ ni bilish zarur.

Bunda ideal gazning holat tenglamasidan foydalanamiz. (Ideal gaz deganda, molekulari geometrik nuqtalardan iborat va ular orasida mexanik to'qnashuvdan boshqa hech qanday o'zaro ta'sir bo'lmagan gazni tushunish kerak).

Ideal gazning holat tenglamasi:

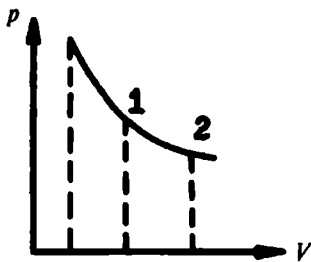
$$pV = nRT \quad (1.14)$$

ko'rinishiga ega. Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, temperatura doimiy bo'lganda $pV = \text{const}$. Bu holda p hamda V orasidagi bog'lanish giperbola ko'rinishiga ega bo'ladi (2-rasm).

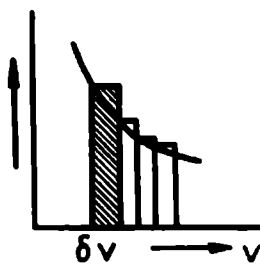
Agar silindr porshenidan toshlarni asta-sekin olib borilsa, u holda gaz 1-holatdan 2-holatga o'tadi, 1- holat p_1 , V_1 va T_1 bilan, 2-holat p_2 , V_2 va T_2 lar bilan belgilanadi.

Grafikda $\delta A = p \cdot \delta V$ kattaligi (3-rasmdagi) katakchalar chizilgan sirtga tengdir. U holda A ni topish uchun katakchalar yig'indisi hisoblanadi:

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



2- rasm. Temperatura doimiy bo'lganda p va V orasidagi bog'lanish.



3- rasm. Gazlarning izotermik kengayishi.

DV ga o'tilganida yig'indini hisoblash o'rniga integrallashdan foydalaniladi. A ning kattaligi 1—2 egri chiziq tagidagi sirt qiymatiga teng deb qabul qilinadi. Agar jarayon o'zgarmas temperaturada sodir bo'lsa, A uchun quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.15)$$

Sistemani 2-holatdan 1-holatga qaytarish uchun gazni siqish kerak bo'ladi. Porshenga ma'lum kattalikdagi toshlar qo'yib, bu jarayon amalga oshiriladi U holda bajarilgan ish — siniq chiziq ustidagi sirtga teng bo'ladi.

Grafikdan ko'rinib turibdiki, porshen ustidagi kichik toshlarni olish bilan amalga oshirilgan gazning kengayish ishi va porshenga ma'lum kattalikdagi mayda toshlar qo'yish natijasida hosil qilingan gazning siqilish ishi bir-biriga teng emas. Undan tashqari, 3- rasmdagi punktir chiziqlar ko'rsatadiki, porshen ustiga turli og'irlikdagi toshlar qo'yilganida, boshqaboshqa kattalikdagi siqilish ishi bajariladi.

Jarayon 1—2 egri chiziq (2- rasmga qarang) bo'ylab amalga oshirilganida sistema kengayish ishi bajarilgan yo'lning xuddi o'zidan o'tadi (ya'ni, kengayish ishi bajarilgan yo'lni bosib o'tadi). Agar shu ishni sekin olib borilsa, tashqi muhitda hech qanday o'zgarish sodir bo'lmaydi. Shu kabi jarayon *qaytar jarayon* deb ataladi.

«Qaytar jarayon» tushunchasi termodinamikadagi asosiy tushunchalardan biri hisoblanadi, chunki yuqorida ko'rib o'tilgan yo'l bilan faqat qaytar jarayonda bajarilgan ishni hisoblash mumkin.

Yuqorida izotermik sharoitda qaytar tarzda o'tkazilgan jarayon vaqtida gazning kengayish ishi kattaligi aniqlandi. Lekin gaz boshqa sharoitlarda

ham kengayishi mumkin. Gazning bo'shliqqa kengayishi qaytmas kengayishning eng oxirgi chegarasi deb qaraladi. Porshen ostidagi gaz kengayganida bajarilgan ish porshenning siljishidan (porshen gazni bosib turgan kuchni yengishdan) iborat. Gaz bo'shliq tomon kengayganida uni hech qanday kuch ushlab turmaydi va hech qanday narsa kengayishga qarshilik ko'rsatmaydi; bu vaqtda hech qanday ish bajarilmaydi. Binobarin, gaz bo'shliq tomon kengayganida termodinamikaning birinchi qonuniga muvofiq $\Delta U = Q - A = Q$, ya'ni bu jarayonda issiqlik chiqishi yoki uning yutilishi (shunga bog'liq ravishda temperaturaning o'zgarishi) gazning ichki energiyasi qanday o'zgarishini ifodalashga imkon beradi.

Joul gazni bir idishdan havosi avval tortib olingan ikkinchi idishga o'tkazdi. Bu jarayonda gaz ish bajarmasligi kerak. Tajriba vaqtida ikkala idishni vannadagi suvga botirib qo'ydi. Tajribalar natijasida vannadagi suvning temperaturasi o'zgarmaydi. Shunga asoslanib u quyidagi xulosaga keldi:

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = 0. \quad (1.16)$$

Bu ifodaning mazmuni quyidagicha: o'zgarimas temperaturada ideal gazning ichki energiyasi uning hajmiga bog'liq emas. Joul (Gey-Lyussak tomonidan boshqacharoq sharoitda) xulosasi faqat ideal gaz uchun o'z kuchini saqlaydi. Real gazlar bo'shliq tomon kengayganida gaz zarralarining o'zaro ta'sir etish kuchlarini yengishiga to'g'ri keladi: bu vaqtda gaz hajmi V ning funksiyasi bo'lib qoladi; binobarin, hajmi o'zgarishi bilan o'zgaradi.

4- §. TERMOKIMYO

Kimyoviy jarayonlarda ichki energiya o'zgarishini o'rganish kimyo fanining nazariy asoslarini rivojlantirishda katta ahamiyatga ega, chunki bu masala molekuladagi ayrim bog'lanishlar pishiqligini miqdoriy jihatdan xarakterlash hamda molekulalarning reaksiyon xususiyatini aniqlashning asosiy yo'llaridan biridir. Reaksiyada ichki energiyaning o'zgarishi kimyoviy reaksiyalarning termodinamik hisoblashlarini bajarishda (muvozanat konstantasini, reaksiya mahsulotlarining unumini topishda) zarur bo'lgan dastlabki kattaliklar jumlasiga kiradi; reaksiyaning muvozanat konstantasi va reaksiya mahsulotlarining unumi esa kimyoviy tadqiqotlar va kimyo-texnologiya amaliyotida nihoyatda katta ahamiyatga egadir.

Kimyoviy jarayonlarda moddalarning ichki energiyalari o'zgarishi issiqlik yutilishi (yoki uning ajralib chiqishi) va ish bajarilishi tarzida sodir bo'ladi. Lekin bajarilgan ish katta qiymatga ega emas; uni e'tiborga olmaslik mumkin.

Reaksiya issiqligi katta qiymatga ega bo'ladi, uni ko'pchilik hollarda o'lchash mumkin. Kimyoviy reaksiyalarning issiqliklarini o'rganuvchi soha **termokimyo** deb ataladi.

Umuman olganda, reaksiya issiqligi modda holatining o'zgarish funksiyasi emas; chunki uning qiymati jarayon yo'liga bog'liq. Lekin ikki holda reaksiya (jarayon)ning issiqligi jarayon yo'liga bog'liq emas:

1) agar reaksiya o'zgarmas hajmda sodir bo'lib, bu vaqtda elektrik ish yoki ishning boshqa turlari namoyon bo'lmasa ($A = 0$ bo'lsa) o'zgarmas temperaturada reaksiya issiqligi quyidagi qiymatga teng bo'ladi:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U; \quad (1.17)$$

2) agar reaksiya o'zgarmas bosimda borsa-yu, faqat oddiy kengayish ishi sodir bo'lsa, u holda (1.13) tenglamaga muvofiq:

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

va

$$Q = (U_2 - pV_2) - (U_1 - pV_1) = A_2 - A_1.$$

Binobarin, $T = \text{const}$ bo'lganida, reaksiya issiqlik effekti quyidagi ifodaga teng bo'ladi:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.18)$$

Shunday qilib, yuqorida aytib o'tilgan ikki holda jarayon issiqligi holat funksiyalar o'zgarishga teng va jarayonning yo'liga bog'liq emas, faqat sistemaning dastlabki hamda oxirgi holatlariga bog'liq bo'ladi.

Termokimyoning asosiy qonunlari

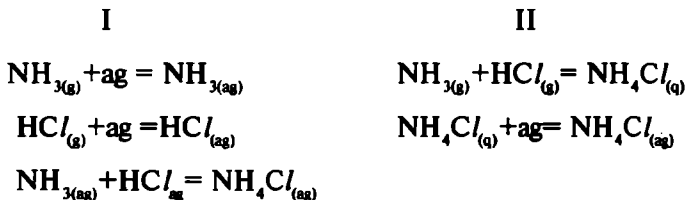
Lavuazye — Laplas qonuni. Ma'lum bir moddaning oddiy moddalarga ajralish issiqligi qiymat jihatidan o'sha moddaning elementlardan hosil bo'lish issiqliklariga teng bo'lib, ishora jihatidan qarama-qarshidir.

Masalan, 2 g gazsimon vodorod 160 g suyuq brom bilan birikib, 2 mol HBr hosil qilganida, 70, 71 kJ issiqlik ajralib chiqadi, 2 mol HBr ni gazsimon vodorod va suyuq bromga ajratish uchun 70,71 kJ issiqlik sarf qilish kerak.

Gess qonuni (bu qonun reaksiyalar issiqliklari yig'indisining doimiylik qonuni deb ham ataladi)—termokimyoning asosiy qonuni bo'lib, u 1836-yilda ta'riflangan: *Agar ayni moddalardan turli yo'llar bilan oxirgi*

mahsulotlar olish mumkin bo'lsa, bu yo'llarda qanday oraliq reaksiyalar bo'lishidan qat'i nazar, jarayonlarning umumiy issiqlik effekti barcha yo'llarda bir xil bo'ladi. Boshqacha aytganda, kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti faqat dastlabki moddalar va oxirgi mahsulotlarning ko'rinish va holatiga bog'liq, lekin reaksiya olib borilgan yo'lga bog'liq emas.

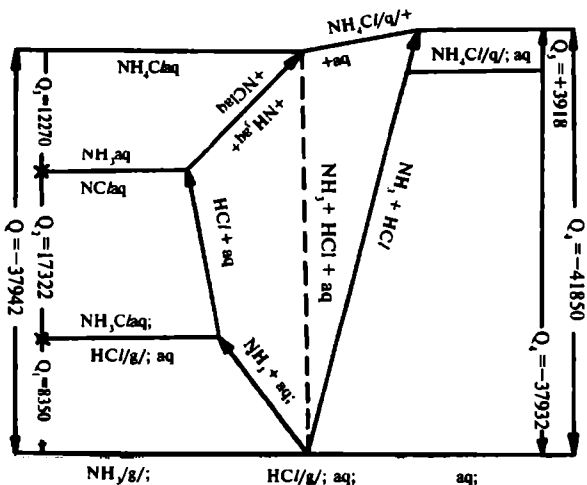
Masalan: ammoniy xloridning suvdagi eritmasini gazsimon ammiak, vodorod xlorid va suyuq holatdagi suvdan quyidagi ikki yo'l bilan hosil qilish mumkin:



4-rasmdan ko'rinib turibdiki, I yo'l bilan sodir bo'lgan jarayon issiqligi 158,75 kJ ga, II yo'l bilan olib borilgan jarayon issiqligi — 158,71 kJ ga teng; amalda ularni bir-biriga teng deyish mumkin.

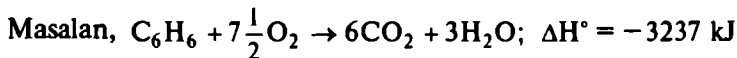
Shunday qilib:

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

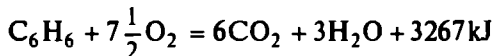


4- rasm. Ammoniy xloridning hosil bo'lish issiqligining bosib o'tilgan yo'lga bog'liq emasligi.

Reaksiyaning issiqlik effektini reaksiya tenglamasi ko‘rinishda yozishda ikki metod mavjud: 1) termodinamik metod; 2) termokimyoviy metod.



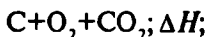
shaklida yoziladi. Bu xildagi yozuv sistemasi — termodinamik yozuv metodi deb ataladi. ΔH° dagi 0 ishora esa — dastlabki moddalarning standart holatda ekanligini ko‘rsatadi. Agar shu reaksiyada issiqlik effekti



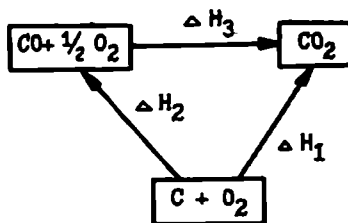
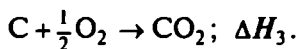
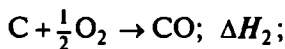
shaklida yozilsa, termokimyoviy yozuv hisoblanadi.

Agar $\Delta H > 0$ bo‘lsa, endotermik reaksiyaga $\Delta H < 0$ bo‘lsa, ekzotermik reaksiya hosil bo‘ladi. $Q_p = +\Delta H$ (endotermik) va $Q_p = -\Delta H$ (ekzotermik). Misol tariqasida CO_2 ning hosil bo‘lish reaksiyalari qarab chiqiladi (5-rasm). CO_2 hosil qilish uchun ko‘mirni yondirishdan foydalanish mumkin (bu birinchi usul bo‘lsin); CO_2 ning hosil bo‘lishini ikki bosqichda amalga oshirish mumkin: birinchi bosqichda CO hosil qilinadi, ikkinchi bosqichda CO kislorodda yondirilib, $\rightarrow CO_2$ ga o‘tkaziladi:

1- usul:



2- usul:



5- rasm. Gess qonunining sxemasi.

Gess qonuni bu uch jarayon issiqlik effektlarining orasida $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ shaklida yoziladigan bog‘lanish borligini ko‘rsatadi.

Agar reaksiyada qattiq va suyuq moddalar ishtirok etsa, ΔV juda kichik bo‘lganligi uchun $Q_p + Q_v$ deyish mumkin. Agar kimyoviy reaksiyada gazsimon moddalar hosil bo‘lsa, u holda sistemaning hajmi o‘zgarmas bosim va o‘zgarmas temperatura sharoitida ancha farq qilishi mumkin. Hajmning o‘zgarishini ideal gazning holat tenglamasidan aniqlash mumkin:

$$\Delta V = \Delta n \frac{RT}{p}, \text{ bunda: } \Delta n \text{ — reaksiyada ishtirok etgan moddalarning}$$

stexiometrik tenglamaga muvofiq mol sonlari o'zgarishi. Agar ideal gaz uchun $(\partial a/\partial V)_T=0$ ekanligi e'tiborga olinsa, Q_p bilan Q_v orasida quyidagi tenglama borligini aniqlaymiz:

$$Q_p = Q_v + p\Delta v = Q_v + \Delta nRT. \quad (1.18)$$

Gess qonunining muhim ahamiyati shundaki, issiqlik effekti noma'lum reaksiyani tajribada o'rganmasdan turib, boshqa termokimyoviy jihatdan o'rganilgan reaksiyalarning termokimyoviy tenglamalaridan va issiqliklaridan foydalanib, o'sha reaksiyaning issiqligini hisoblashga imkon beradi. Bunday hisoblarni bajarishda reaksiyaning issiqligi dastlabki moddalarning yonish issiqliklari yig'indisidan reaksiya mahsulotlarining yonish issiqliklari yig'indisini ayirib tashlangan qiymatiga teng ekanligini unutmaslik kerak.

5-§. TERMOKIMYONING ASOSIY TUSHUNCHALARI

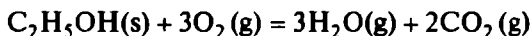
Bundan keyin faqat o'zgarish hajm va o'zgarish bosim sharoitida amalga oshiriladigan reaksiyalar uchungina «issiqlik effekti» tushunchasi ishlatiladi. Termokimyoda yoziladigan kimyoviy simvollar mol — (molekula) yoki mol (atom)larni ifodalaydi; agar reaksiyadan issiqlik ajralib chiqsa, u issiqlik effekti musbat ishoraga ega bo'ladi. Uni termodinamikada minus ishora bilan olinadi va ΔH_{298}° shaklida tenglamaning o'ng tomoniga yozib, SI birliklarda kilojoullar bilan ifodalanadi. Turli reaksiyalarning issiqlik effektlarini bir-biri bilan taqqoslab ko'rish uchun standart issiqlik effekti (entalpiyalar) tushunchasi kiritilgan. Standart entalpiya deganda, ayni reaksiyaning 101, 3 kPa bosim va 298 K temperaturaga muvofiq keladigan entalpiyasini tushunmoq kerak.

Oddiy modda qanday holatda eng barqaror bo'lsa, uning ana shu holati standart holat deb qabul qilinadi; uning shu holatiga muvofiq keladigan entalpiyasi standart eng barqaror deb olinadi; bu qiymat oddiy modda uchun nolga teng (masalan, uglerod uchun standart holat sifatida grafit holati, oltingugurt uchun rombik oltingugurt holati qabul qilingan, chunki 25°C da grafit va rombik oltingugurt shu oddiy moddalar uchun eng barqaror holatlardir).

Standart issiqlik effekti jadvalidan foydalanib, har qanday reaksiyaning standart sharoitdagi issiqligini hisoblab topish mumkin. Buning uchun reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lish issiqliklari yig'indisidan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisini ayirib tashlash kerak:

$$\Delta H_{\text{reaksiya}} = \sum_{\text{mahsulotlar}} \Delta H_{(h.b.)}^\circ - \sum_{\text{dastlabki modda}} \Delta H_{(h.b.)}^\circ$$

Masalan:



$$\Delta H_{293} \cdot C_2H_5OH(s) = -277,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{293} \cdot (CO_2(g)) = -393,6 \text{ kJ/mol}$$

$$H\Delta_{293} \cdot O_2(g) = 0 \quad \Delta H_{293} \cdot (H_2O)(g) = -241,84 \text{ kJ/mol}$$

$$H\Delta_{reaksiya} = [3 \cdot (-241,84) + 2 \cdot (-393,6) - (-277,6)] = \\ = -235,12 \text{ kJ,}$$

bunda: s — suyuq; g — gaz holatini ko'rsatadi.

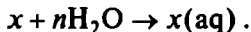
Hozirgi kunda uch ming xil moddaning hosil bo'lish issiqliklari aniqlangan.

Biror birikmaning 1 mol miqdori kislorod ishtirokida o'sha birikma tarkibidagi elementlarning yuqori oksidlariga yoki shu oksidlarning birikmalariga qadar to'liq oksidlanish reaksiyasining issiqlik effekti shu moddaning yonish issiqligi deb ataladi. Organik modda yonganida uglerod — karbonat anhidridga, vodorod — suv bug'i (yoki suyuq holatdagi suv)ga, azotli birikmalar erkin azotga N_2 va boshqa elementlar o'zlariga muvofiq birikmalarga o'tishi shart. Agar reaksiyada ishtirok etuvchi barcha moddalarning yonish issiqligi ma'lum bo'lsa, bu qiymatlar asosida reaksiyaning issiqlik effektini hisoblab chiqarish mumkin. Gess qonuni asosida aytish mumkinki, reaksiyaning issiqlik effekti (Q) o'sha modda tarkibidagi elementlarning yonish issiqliklari yig'indisi bilan mahsulotlarning yonish issiqliklari orasidagi ayirmaga teng:

$$Q = \sum Q - \sum_{\substack{\text{dastlabki} \\ \text{moddalar}}} Q \text{ mahsulotlar}$$

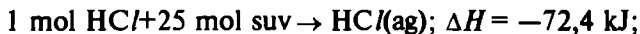
6-§. ERISH ISSIQLIGI

Erish issiqligi bir moddaning boshqa moddada eriganida kuzatiladigan entalpiya o'zgarishidan iborat. Ko'pincha erituvchi sifatida suv ishlatiladi. Erish hodisasini sxematik ravishda quyidagicha yozish mumkin:



Bunda: n — jarayonda ishtirok etgan suvning mol sonlari (aq — lotincha suv demakdir).

Ta'rif: 1 mol modda juda ko'p miqdordagi (300—400 molgacha) erituvchida erigan vaqtda chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori ayni moddaning erish issiqligi deb ataladi. Misollar:



Qattiq modda suvda eriganida uning kristall panjaralari yemiriladi. Bu jarayon energiya yutish bilan sodir bo'ladi. Aynan shu vaqtda erigan modda parchalari (ionlari) erituvchi molekulari bilan birikadi (erituvchi sifatida suv olingan bo'lsa, gidratlanish, umuman solvatlanish yuz beradi). Bu jarayonda energiya ajralib chiqadi. Shuning uchun kristall moddaning erish issiqligini ikki jarayon energiyalari yig'indisidan iborat, deb qarash mumkin:

$$\Delta H_{\text{crish}} = -U_0 + \Delta H_{\text{gidratlanish}},$$

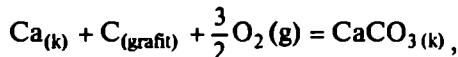
bunda: U_0 — kristall panjaraning yemirilish energiyasi.

Gidratlanish nazariyasini D. I. Mendeleyev yaratgan. Uning rivojlanishida S. Arrenius, I. V. Kablukov, V. A. Kistyakovskiy va boshqa olimlar o'z hissalarini qo'shganlar. Tajribada erish issiqligi komponentlarni kalorimetrdan bevosita aralashtirish yo'li bilan aniqlanadi.

Toza moddalarning bir-biri bilan aralashishidan ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik miqdori integral erish issiqligi deb ataladi. Bir mol modda ma'lum (n_1 mol erituvchiga n_2 mol erigan modda muvofiq keladigan) juda katta miqdordagi eritmada eritilsa, erish vaqtida kuzatiladigan erish issiqligi ayni moddaning differensial yoki parsial erish issiqligi deb ataladi.

Kimyoviy birikmalarning hosil bo'lish issiqliklari

Kimyoviy birikmalarning bir moli — ayni sharoitda eng barqaror holatdagi oddiy moddalardan hosil bo'lganida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori — o'sha moddaning **hosil bo'lish issiqligi** deb ataladi. Masalan, kalsiy karbonatning hosil bo'lish issiqligi 1 mol kristall kalsiy karbonat, metall holatidagi kalsiy, grafit holatidagi uglerod va gazsimon kisloroddan hosil bo'lganida sodir bo'ladigan reaksiyaning issiqlik effektiga teng; bu reaksiya quyidagicha yoziladi:



bunda: k — kristall; g — gaz.

Eng barqaror oddiy moddalar (N_2 , H_2 , O_2 va hokazolar)ning hosil bo'lish issiqligi nolga teng, deb qabul qilingan. Kimyoviy birikmalarning hosil bo'lish issiqliklari ($p = 1 \text{ atm}$ va $T = 298 \text{ K}$ ga teng bo'lgan) standart

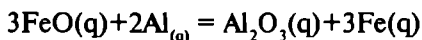
sharoit uchun hisoblanib, standart entalpiyalarning nomi bilan ataladi, ularni ΔH_{298}° simvol bilan ko'rsatiladi va ularning qiymatlari maxsus jadvallarda beriladi.

Jadvalda keltirilgan entalpiyalardan foydalanib, har qanday reaksiyaning issiqlik effektini hisoblab chiqarish mumkin, chunki Gess qonuniga muvofiq har qanday reaksiyaning issiqlik effekti mahsulotlarning hosil bo'lish yig'indisidan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklarini ayirib tashlashdan qolgan qiymatga teng:

$$\Delta H_{\text{reaksiya}} = \sum (\Delta H)^\circ - \sum (\Delta H_{\text{dast. modda}}^\circ) \quad (1.19)$$

mah-T

Misol tariqasida temir (II)- oksidning alyuminiy ta'siridan qaytarilish reaksiyasi:



ni qarab chiqaylik.

2-jadvaldan ΔH_{298}° lar topiladi.

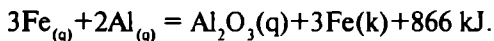
2-jadval

Modda	ΔH_{298}°
Al ₂ O ₃	-1670 kJ
FeO	-268 kJ
Al	0
Fe	0

Bu ma'lumotlardan reaksiya uchun ΔH_{298}° ni hisoblanadi:

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

Ko'ramizki, bu reaksiya juda katta miqdordagi issiqlik chiqarish bilan sodir bo'ladi. Uning termokimyoviy tenglamasi quyidagi shaklda yoziladi:



Reaksiya entalpiyasining temperaturaga bog'liqligi. Reaksiyalarning entalpiyalari temperatura o'zgarishi bilan o'zgaradi. Bu qiymatlarni standart temperaturadan boshqa temperaturalarda topish uchun molyar issiqlik sig'imning o'zgarish bosimdagi qiymati bilan ΔH orasidagi bog'lanish quyidagi formuladan foydalanib aniqlanadi:

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

Bunda ΔC_p reaksiya mahsulotlarining mol — issiqlik sig'im yig'indisidan dastlabki moddalarning mol — issiqlik sig'imlari orasidagi ayirma.

Misol tariqasida quyidagi $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ reaksiya qarab chiqiladi. Bunda:

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

Uni umumiy holda Kirxgof tenglamasi deb ataladi. Biror temperatura T dagi ΔH_{298}° ni topish uchun jadvaldan foydalanib, reaksiya uchun ΔH_{298}° ni hisoblash va issiqlik sig'imining temperaturaga bog'liqlik ifodasini yozish kerak, ya'ni quyidagi ifoda hisoblanadi:

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

Moddalarning issiqlik sig'imlari $T = 298^\circ$ dan yuqori temperaturada quyidagi formula bilan ifodalanadi:

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

bu formulada a, b, c — har qaysi moddaning o'ziga xos doimiy (o'zgarmas) koeffitsiyentlari. Bundan ΔC_p topiladi:

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

bu tenglamadagi $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ — koeffitsiyentlarning reaksiya uchun topilgan qiymatlari. Bularni hisobga olib, ΔH_T° uchun quyidagi ifoda yoziladi:

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

Agar dastlabki holat standart holatdan boshlanadigan bo'lsa va C_0 temperatura o'zgarishi bilan o'zgarmasa, u holda Kirxgof formulasi quyidagicha yoziladi:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H^0 + \Delta C_v(T - 298). \quad (1.24)$$

Masala. 500°C da NH_3 ning hosil bo'lish entalpiyasini hisoblab toping. Masalani yechishda temperatura o'zgarishi bilan issiqlik sig'imining o'zgarishini e'tiborga olmang. Masalani yechishda quyidagi qiymatlardan foydalaning:

$$C_p(N_2) = 29,13 \frac{\text{joul}}{(\text{mol}\cdot\text{K})}; C_p(H_2) = 28,88 \frac{\text{joul}}{(\text{mol}\cdot\text{K})};$$

$$C_p(NH_3) = 35,58 \frac{\text{joul}}{(\text{mol}\cdot\text{K})}; \Delta H_{298}^\circ(NH_3) = 46,19 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

Yechish. Reaksiya tenglamasi yoziladi: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$. Bu tenglama asosida 2 mol NH_3 hosil bo'lishini e'tiborga olib, ΔH_{298}° ni $92,38 \frac{\text{kJ}}{2\text{mol}}$ tarzida yoziladi. Azot va vodorod uchun standart entalpiyalar nolga teng.

Reaksiya uchun:

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

yoki

$$\Delta C_p = -\frac{44,62}{1000} \frac{\text{kJ}}{(\text{mol}\cdot\text{K})}; T = 773 \text{ K}.$$

Bu qiymatlarni Krixford formulasi

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

ga qo'yib, quyidagi hisoblashlar bajariladi:

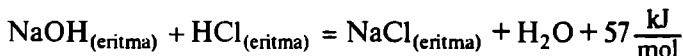
$$\Delta H_{773}^\circ(NH_3) = -92,38 - \frac{44,62}{1000}(773 - 298) = -113,58 \frac{\text{kJ}}{2\text{mol}}.$$

Xulosa: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$.

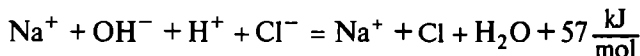
Reaksiyaning 500°C dagi entalpiyasi uning 25°C dagi entalpiyasidan 21,20 kJ qadar kichik.

Neytrallanish issiqligi. Kislota bilan ishqor o'zaro ta'sirlashganida issiqlik ajralib chiqadi. 1 ekv kislota 1 ekv ishqor bilan neytrallanganida ajralib chiqadigan issiqlik miqdori *neytrallanish issiqligi* deb ataladi. Kuchli kislota va ishqorlarning suyultirilgan eritmaları orasidagi reaksiyaning neytrallanish — issiqligi o'sha moddalarning tabiatiga bog'liq emas, chunki har qanday kuchli kislota har qanday kuchli ishqor bilan neytrallanganida vodorod ionlar bilan gidroksid ionlar reaksiyaga kirishib, suv molekularini hosil qiladi, bu jarayonda ishqorning kationi va kislota anioni

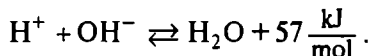
o'zgarishsiz qoladi. Masalan:



yoki



qisqartirilganidan keyin:



Agar reaksiyada kuchsiz asos va kislota ishtirok etsa, neytrallanish issiqligi $[\Delta H_{298}^\circ]$ ning qiymati $\left[57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right]$ dan kichik bo'ladi, chunki kuchsiz kislota va asosni dissotsilash uchun energiya sarflanadi. Masalan, kuchsiz kislota HClO ning kuchli asos NaOH bilan neytrallanish issiqligi quyidagiga teng:

$$\Delta H_{293}^\circ = 41,61 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

Termodinamikani o'rganishdan maqsad. Kelajakda kimyo fanidan o'qituvchi bo'lishi kerak bo'lgan talaba termodinamikaning quyidagi asosiy tushunchalarini:

1) termokimyoviy tenglamalar va jadvallar asosida biror birikmaning hosil bo'lish entalpiyasini;

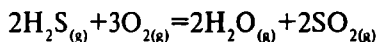
2) termokimyoviy tenglamalar va jadvallar asosida reaksiyalarning entalpiyalarini;

3) termokimyoviy tenglama va jadvallar asosida reaksiyada entropiya o'zgarishi ΔS ni;

4) termokimyoviy tenglamalar asosida reaksiyaning izobar potentsiali (Gibbs potentsiali) ΔG ni hisoblay olish;

5) termodinamik tushunchalardan foydalanib, berilgan sharoitda reaksiyaning borish-bormasligini, borganida qaysi yo'nalishda jarayon sodir bo'lishini aniq hisoblashni bilishi kerak.

1-masala.



reaksiyaning issiqlik effekti $\Delta H_{298}^{\circ} = -1037,18 \text{ kJ}$;

suvning hosil bo'lish entalpiyasi $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{Og}) = -241,84 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$; $\text{SO}_2(\text{g})$

ning hosil bo'lish entalpiyasi $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{SO}_2) = -296,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ekanligidan foydalanib, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ning standart entalpiyasini hisoblang.

Yechish. Bu masalani yechish uchun quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{\text{mahsulot}} \Delta H_{298}^{\circ} - \sum_{\text{dast. moddalar}} \Delta H_{298}^{\circ}$$

Bundan $\Delta H_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{S}$ uchun ifoda quyidagicha topiladi:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{Sg}) = \frac{\sum \Delta H_{\text{SO}_2}^{\circ} - \Delta^{\circ}_{\text{reaksiya}}}{2}$$

Bu ifodada masala shartidagi qiymatlar qo'yiladi.

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{Sg}) = \frac{2(-241,84) + 2(-296,9) - (-1037,18)}{2} = -20,15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



Savol va topshiriqlar

1. Qaysi prinsipial masalalarni termodinamika hal qila oladi?
2. Termodinamikaning I qonunini ta'riflang.
3. Termodinamik sistema deb nimaga aytiladi? Uning qanday ko'rinishlari ma'lum?
4. Sistemaning ichki energiyasi va entalpiyasi qanday kattalik, ularning fizik ma'nosi nimadan iborat? Ular orasidagi o'zaro bog'lanishni ko'rsating.
5. ΔU va ΔH lar reaksiyaning issiqlik effekti bilan qanday munosabatga ega? Gess qonunini ta'riflang.
6. Birikmalarning standart hosil bo'lish entalpiyasi nimadan iborat?
7. Kimyoviy reaksiyalarning termodinamik tenglamasi bilan termokimyoviy tenglamasi orasida qanday farq bor?
8. Termodinamikada reaksiyaning issiqlik effektini hisoblash uchun qanday jadvallardan foydalanish mumkin?

II BOB. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI VA UNING KIMYO FANIDA QO‘LLANILISHI

1-§. O‘Z-O‘ZICHA BORADIGAN VA BORMAYDIGAN JARAYONLAR

Tabiatda tashqaridan energiya olmasdan o‘z holicha boradigan jarayonlar ma‘lum yo‘nalishda sodir bo‘ladi. Masalan, issiqlik ko‘proq isitilgan jismdan kamroq isitilgan jismga, suyuqlik baland joydan pastroq joyga, elektr oqimi yuqori potentsialli simdan past potentsialli simga, gaz modda katta bosimdagi idishdan kichik bosimdagi idishga; eritmalarda va turli gazlarning eritmalarida moddalar konsentratsiyalari o‘z-o‘zicha tenglashadi. Jarayonlar yo‘nalishdagi bunday qonuniyatlarni termodinamikaning I qonuni talqin qilolmaydi, I qonun ko‘rsatishicha, agar energiya sovuq jismdan issiq jismga o‘tganida uning umumiy miqdori o‘zgarmasa, u holda energiya sovuq jismdan issiq jismga o‘taverishi mumkin. Lekin tabiatda bu hodisa sodir bo‘lmaydi. I qonun jarayonlarning yo‘nalishini talqin eta olmaydi. I qonunning bu kmchiligini II qonun to‘ldiradi. Bu qonun asosan ko‘p sonli zarralardan iborat sistemalar uchungina qo‘llaniladi. Ikkinchi qonun o‘z-o‘zicha sodir bo‘ladigan jarayonlarning yo‘nalishini va ularning chegarasini ko‘rsatib beradi. II qonunga muvofiq sharoitlarni o‘zgartirmasdan jarayonni teskari yo‘nalishda olib borish mumkin emas. Shu tufayli jarayonning yo‘nalishini oldindan ko‘ra bilish imkoniyati fan va texnika uchun juda muhim ahamiyatga ega.

Real jarayonlar nomuvozanatli jarayonlar bo‘lib, ular aniq, ba‘zan katta tezlik bilan sodir bo‘ladi; bunda dastlabki sistema muvozanat holatiga yaqinlashadi. Muvozanat boshlanishi bilan jarayon nihoyasiga yetadi.

Barcha nomuvozanat jarayonlar muvozanatda erishishi mumkin bo‘lgan yo‘nalishlarda amalga oshadi va tashqi kuch ta‘sisiz sodir bo‘ladi. Masalan, agar 0°C da gazsimon HCl ni ekvimolekulyar miqdordagi NH₃ gazi bilan aralashdirilsa qattiq modda NH₄Cl hosil bo‘ladi; bu modda o‘sha sharoitda HCl va NH₃ ga parchalanmaydi, toki qizdirilmaguncha bunga teskari yo‘nalishda bo‘lgan jarayonlar sistemani muvozanat holatdan uzoqlashtiradi; teskari jarayon tashqi kuch ta‘sisiz sodir bo‘lmaydi. Ana shu va shunga o‘xshash o‘z-o‘zicha sodir bo‘ladigan hamda sistemani muvozanatga

$$\Delta H_{298}^{\circ} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

yaqinlashtiradigan jarayonlar o'z-o'zicha boradigan va ijobiy jarayonlar deb ataladi. O'z-o'zicha sodir bo'lmaydigan, tashqi ta'sir ko'rsatilmaganida, sistemani muvozanat holatidan uzoqlashtiradigan jarayonlar esa o'z-o'zicha bora olmaydigan va (salbiy) majburiy jarayonlar deb ataladi. Ko'pgina kimyoviy va fizik jarayonlar o'z-o'zicha faqat bir yo'nalishda sodir bo'ladi.

2- §. AYLANMA JARAYON YOKI KARNO SIKLI

Sikl qaytar va qaytmas bo'lishi mumkin. Endi qaytar sikl qarab chiqiladi. Uni 1 mol ideal gaz ustida o'tkazamiz.

Dastlabki holat ($p-V$) diagrammaning A nuqtasidan boshlanadi.

1. Gazni isitib temperatura T_1 ga yetkaziladi. Bunda gaz V_1 dan V_2 ga qadar kengayadi. Gaz shu qadar kengayganida $A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ ga teng ish bajaradi. Bu vaqtda gazning temperaturasi o'zgarmagani sababli bajarilgan ish issiqlik hisobiga amalga oshadi.

2. B nuqtaga kelganda isitkichni olib qo'yiladi. Gazning o'z holaticha V_3 qadar kengayishiga yo'l beriladi. Gaz bu vaqtda o'zining ichki energiyasi hisobiga ish bajaradi. Binobarin, u T_2 ga qadar soviydi va adiabatik kengayadi. Bunda $A_2 = C_v(T_1 - T_2)$ ga teng ish bajaradi.

3. C nuqtada gazga sovutkich beriladi (uning temperaturasi T_2 o'zgarmaydi). $T_2 < T_1$ bo'lganligi sababli bu jarayonda gaz soviydi. Bunda tashqi kuchlar gaz uchun $A_3 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$ ga teng ish bajaradi.

4. D nuqtada sovutkich olib qo'yiladi. Gazni adiabatik siqilishga majbur qilinadi. Bu vaqtda gaz uchun A_4 ga qadar ish bajariladi:

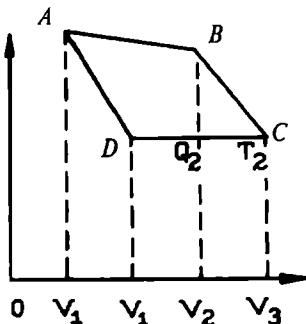
$$A_4 = -C_v(T_1 - T_2).$$

Gaz bu ish ta'siridan T_1 ga qadar isiydi. p Sikl natijasida gaz isitkichdan Q_1 miqdorda issiqlik olib, Q_2 miqdor issiqlikni sovutkichga beradi. $Q_1 - Q_2$ miqdor issiqlik ishga aylanadi (6-rasm).

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 =$$

$$= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4};$$

$$A = Q_1 - Q_2 = R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2),$$



6- rasm. Karno sikli.

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

bo'lganligi uchun

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

adiabatlarning boshlanishi ($V_2 - V_1$) va tugashi ($V_3 - V_4$) ga Puasson tenglamasini qo'llash natijasida quyidagi tenglik hosil bo'ladi:

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

So'ngra $A = Q_1 - Q_2 = R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2)$ olinadi, $Q = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

bo'lgani uchun:

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

Aylanma jarayon bilan ishlaydigan mashinaning foydali ish koeffitsiyenti modda xiliga bog'liq emas, faqat isitkich va sovutkichning absolut temperaturalari ayirmasiga bog'liq.

η — Karno siklining foydali ish koeffitsiyenti deb ataladi. U isitkichdan berilgan issiqlikning qancha qismi ishga aylanganligini ko'rsatadi.

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

tenglamalar II qonun tenglamalari deb ataladi. Ulardan fizik kimyoda keng foydalaniladi.

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

tenglamasidan

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

kelib chiqadi.

3-§. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI UCHUN TURLI TA'RIFLAR

Termodinamika ikkinchi qonunining 2 ta klassik ta'rifi ma'lum, 3 tasi zamonaviy ta'riflardir.

1. R. Klauzius ta'rifiga ko'ra, *bajariladigan ishi faqat issiqlikni sovuq jismdan issiq jismga o'tkazishdan iborat bo'lgan mashinani aylanma jarayon yordamida yaratish mumkin emas.*

2. Kelvin (Uilyam Tomson) ta'rifiga ko'ra, *issiqlikni biror rezervuar (issiqlik manbai)dan olib, uni sovutkichsiz ekvivalent miqdor ishga aylantiradigan mashinani aylanma jarayon yordamida tuzish mumkin emas.*

3. *Ikkinchi qonun energiyaning minimumga intilish prinsipi tarzida ta'riflanadi: ayni sharoitda sistemaning energiyasi minimal qiymatga ega bo'lganidagina sistema barqaror muvozanat holatni egallaydi.*

4. Lyuis ta'rifiga muvofiq, *o'z holiga tashlab qo'yilgan har qanday sistema o'z holatini maksimal ehtimollikka ega bo'lgan yo'nalish tomon o'zgartiradi.*

5. Ikkinchi qonun entropiya tushunchasi asosida quyidagicha ta'riflanadi: izolyatsiyalangan sistemada faqat entropiya oshib boradigan jarayonlarga o'z-o'zicha sodir bo'la oladi va jarayon entropiya ayni sharoit uchun maksimal qiymatga erishguncha davom etadi.

4- §. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNINING MATEMATIK IFODALARI

Termodinamikaning ikkinchi qonuni qaytar jarayonlar uchun $dS = \frac{\delta Q}{T}$ yoki $\delta Q = TdS$ formula shaklida tavsiflanadi. Qaytmas jarayonlar uchun $dS > \frac{\delta Q}{T}$ yoki $TdS \geq \delta Q$ dan iborat. Bu tenglamalar ikkinchi qonunning matematik ifodasidir.

Misol. Karnoning 1-sikl qismida $A \rightarrow B$ va $B \rightarrow C$ ishlaydigan mashinaning issiqlik beruvchi qozonida 550 K dagi suv bug'i ishlatiladi. Siklning ikkinchi siklida ($C \rightarrow D$ va $D \rightarrow A$) suv bug'i 310 K da kondensatlanadi. Mashinaning foydali ish koeffitsiyentini toping.

Yechish. $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ yoki $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$.

$$T_1 = 550 \text{ K}, T_2 = 310 \text{ K}, \eta = \frac{550 - 310}{550} = \frac{240}{550} = 0,44.$$

Demak, berilgan sharoitda foydali ish 44% ni tashkil etishi mumkin. Mashina ish jarayonida ishqalanishni yengishi sababli, uning foydali ish koeffitsiyenti aslida 44% dan kichikroq bo'ladi.

5- §. ENTROPIYA VA UNING AHAMIYATI

Bu qonunni bayon qilishda energiyaning hamma turlari ham ikki ko'paytuvchidan iborat ko'paytma orqali ifodalanishini nazarda tutish kerak. Bu ko'paytuvchilarning biri intensivlik omili va ikkinchisi sig'im (miqdor) omilidir. Masalan, mexanik energiya $A = F \cdot s$ bilan ifodalanadi. Bunda intensivlik omili kuch F va sig'im omili masofa s dir. Elektr energiyasining intensivlik omili kuchlanish, ya'ni potentsiallar ayirmasi, sig'im omili esa elektr zaryadidir. $e(V_2 - V_1)$ bunda $V_2 - V_1$ potentsiallar ayirmasi, e — zaryad. Issiqlik energiyasining intensivlik omili temperatura.

O'z-o'zicha sodir bo'ladigan barcha jarayonlarda jismdagi energiyalarning intensivlik omili o'zaro tenglashadi. Shundan so'ng sistema termodinamik muvozanatga keladi.

Demak, izolyatsiyalangan har qanday sistema o'z-o'zicha muvozanat holatga o'tishga intiladi. O'z-o'zicha boruvchi jarayonlarning o'ziga xos xususiyatlaridan biri ularning qaytmasligidir. Berk sistemada erkin energiya (ya'ni, ish bajarishga qodir energiya) o'z-o'zicha minimumga intiladi, chunki minimal energiyaga ega bo'lgan holat moddaning eng barqaror holatini tashkil etadi. Bu kabi hodisalarga asoslanib, kimyoda faqat energiya chiqarish bilan sodir bo'ladigan ekzotermik reaksiyalargina o'z-o'zicha boradi, degan xulosa chiqarish mumkin edi. Lekin bunday xulosa to'g'ri bo'lmaydi, chunki kimyoda energiya yutish bilan boradigan reaksiyalar ham o'z-o'zicha sodir bo'lib turadi. Demak, kimyoviy jarayonlarning o'z-o'zicha sodir bo'lishi energiyadan tashqari yana boshqa omilga ham bog'liq ekanligini ko'ramiz. Bunday omil sistema holatining termodinamik ehtimolligi bo'lib chiqdi. Shu sababli kimyoviy jarayonlarning o'z-o'zicha yo'nalishini xarakterlovchi termodinamikaning II qonunini G. Lyuis* quyidagicha ta'riflashni taklif qildi: *o'z holiga tashlab qo'yilgan har qanday sistema o'z holatini maksimal ehtimollikka ega bo'lgan yo'nalish tomon o'zgartiradi.* Sistema eng yuqori ehtimollikka ega bo'lgan holatda eng kam tartibni kasb etadi. Bunda sistema nihoyatda tartibsiz holatda bo'ladi. Sistemaning tartibsizlik darajasini xarakterlovchi xususiyat uning entropiyasi bo'lib, ayni holat yoki u, yoxud

* Lyuis Gilbert Nyuton — amerikalik fizik va kimyogar, Vashingtondagi milliy akademiya a'zosi. Lyuis kimyoviy termodinamika va moddalarning tuzilishi sohasida ilmiy ishlar olib bordi. U birinchi bo'lib og'ir suv va deyteriyini hosil qilishga muvaffaq bo'ldi.

bu modda mavjudligining termodinamik ehtimolligi logarifmiga proporsional ravishda o'zgaradi. L. Bolsman tenglamasiga muvofiq $S = k \ln W$ yoki 1 mol modda uchun

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

bilan ifodalanadi. Bunda: S — entropiya; k — L. Bolsman konstantasi; $k = \frac{R}{N}$, bunda: N — Avogadro soni; W — termodinamik ehtimollik, ya'ni makroholatning amalga oshishini ta'minlovchi imkoniyatlar yoki mikroholatlar soni. Masalan, absolut nolga yaqin temperaturada uglerod oksid CO ning makroholati ikki kristall tuzilish bilan xarakterlanadi:

biri



ikkinchisi



Demak, bunday sharoitda mikroholatlar ikki imkoniyatga ega; shuning uchun $W=2$. Ana shunday sharoitda CO ning entropiyasi

$$S = k \ln W = 8,31 \cdot 2,303 \lg 2 = 5,6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

O'z-o'zicha sodir bo'ladigan qaytmas jarayonlar natijasida har doim sistemaning entropiyasi kattalashadi, ya'ni $\Delta S > 0$ bo'ladi (bunda ΔS — entropiya o'zgarishi). «Entropiya» tushunchasini fanga 1865- yilda Klauzius kiritgan bo'lib, grekcha «o'zgarish» degan ma'noni bildiradi.

Entropiyaning o'lchov birligi: 1 ent. birlik = $1 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Entropiya jismdagi foydasiz energiyaga bog'liq kattalik bo'lib, uning miqdori jism holatiga bog'liqdir.

Qaytar jarayonlarda uning o'zgarishi nolga teng: $S = \text{const}$, $\Delta S = 0$; o'z-o'zicha boradigan qaytmas jarayonlar uchun ΔS noldan katta $\Delta S > 0$.

Standart entropiyalar. Moddaning standart entropiyasi (S_{298}°) deganda standart sharoitda uning 1 mol miqdoriga doir entropiyasini tushunish

kerak. Masalan, suyuq holatdagi suv H_2O uchun $\Delta S_{298}^\circ = 69,96 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ ga

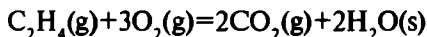
teng. Uni quyidagicha yozish qabul qilingan:

$$\Delta S_{293}^{\circ} = H_2O(C) = 69,96 \frac{J}{(\text{mol} \cdot K)}$$

Kimyoviy jarayon davomida sistemaning entropiyasi o'zgaradi. Uning o'zgarishini topish uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$\Delta S_{\text{reaksiya}} = \Sigma S_{298}^{\circ} - \Sigma S_{298}^{\circ} \text{dast. moddalar} \quad (2.2)$$

Misol. Etilenning yonish reaksiyasi



dan iborat.

Shu reaksiyada entropiya o'zgarishi ΔS_{r-y8} ni hisoblang.

Yechish. Reaksiyada entropiya o'zgarishini topish uchun termodinamik kattaliklar jadvalidan dastlabki moddalar va mahsulotlar uchun ΔS_{298}° lar yozib olinadi:

$$S_{298}^{\circ} C_2H_4(g) = 219,45 \frac{J}{(\text{mol} \cdot K)}, \quad S_{298}^{\circ} CO_2 = 213,5 \frac{J}{\text{mol} \cdot K}.$$
$$S_{289}^{\circ} O_2(g) = 205,03 \frac{J}{(\text{mol} \cdot K)}, \quad S_{298}^{\circ} H_2O(s) = 69,96 \frac{J}{\text{mol} \cdot K}.$$

Jadvaldan yozib olingan qiymatlarni (2.2) formulaga qo'yib, quyidagi natijalar olinadi:

$$\Delta S_{\text{reak.}}^{\circ} = (2 \cdot 213,65 + 2 \cdot 69,96) - (219,45 + 3 \cdot 205,03) =$$
$$= -267,38 \frac{J}{(\text{mol} \cdot K)}; \Delta S_{\text{reak.}}^{\circ} = -267,38 \frac{J}{(\text{mol} \cdot K)},$$

Bu qiymat 0 dan kichik; binobarin, reaksiya mahsulotlarining entropiyalari yig'indisi dastlabki moddalarning entropiyalari yig'indisidan kichik qiymatga ega. Buning sababi shundaki, reaksiya natijasida dastlabki moddalarning agregat holati o'zgaradi. Gazlarning bir qismi suyuq holatga o'tdi. Ma'lumki, gazlardan iborat sistemada zarralar suyuq sistemalaridagiga qaraganda ko'proq tartibsiz joylashgan bo'ladi. Binobarin, suyuq sistemada entropiya ham kichikroq qiymatga ega bo'ladi. Reaksiyadan avval sistemada 4 mol gaz bor edi. Reaksiya natijasida ikki mol gaz va ikki mol suyuqlik hosil bo'ldi. Shu sababli entropiya kamaydi. Umuman gazlar eng yuqori entropiya qiymatlariga ega bo'ladi. Qattiq jismlarning entropiyasi suyuq moddalar entropiyasidan ham kichik bo'ladi.

$$\text{Masalan: } S_{298}^{\circ} \text{ muz} = 39,33 \frac{\text{J}}{(\text{mol} \cdot \text{K})}; S_{298}^{\circ} \text{ suv} = 69,96 \frac{\text{J}}{(\text{mol} \cdot \text{K})}.$$

$$S_{298}^{\circ} \text{ gaz holatidagi suv uchun} = 188,74 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}.$$

6- §. KIMYOVIY REAKSIYALAR YO'NALISHINI BELGILOVCHI OMILLAR

Jar yonida turgan jism bir sabab bilan jar tubiga tushsa, uning potensial energiyasi kamayadi (7-rasm).

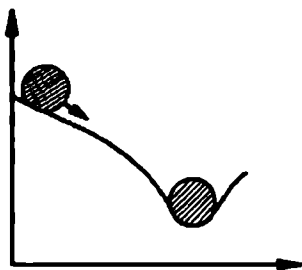
Shunga o'xshash, o'z-o'zicha sodir bo'ladigan kimyoviy jarayon natijasida sistemaning biror tur energiyasi kamayishi kerak. Masalan, uning ichki energiyasi, yoxud entalpiyasi kamayadi. Darhaqiqat, o'z-o'zicha boradigan ko'p reaksiyalarda issiqlik ajralib chiqadi, binobarin, sistemaning ichki energiyasi kamayadi. Lekin kimyoviy jarayonlarning yo'nalishini faqat ichki energiya (entalpiya)ning kamayishi bilan izohlash mumkin emas. O'z-o'zicha sodir bo'ladigan juda ko'p kimyoviy reaksiyalar borki, bularda issiqlik yutiladi; binobarin, sistemaning ichki energiyasi (yoki entalpiyasi) ortadi. Masalan, etil spirt dan etilen olinish reaksiyasi endotermik jarayonlar jumlasiga kiradi.

Har qanday fizikaviy va kimyoviy jarayonlarda ichki energiya (yoki entalpiya) qiymatlarining kamayishiga jarayonda entropiyaning ortishi ham ahamiyatga ega.

Entalpiya o'zgarishi $\Delta H \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bilan, entropiya o'zgarishi $\frac{\text{kJ}}{(\text{mol} \cdot \text{K})}$

bilan ifodalanadi, ularni bir-biri bilan taqqoslash uchun ΔS ni T ga ko'paytirish kerak. U holda reaksiyaning entalpiya omilini uning entropiya omili $T\Delta S$ bilan taqqoslash imkoniyatiga ega bo'lamiz.

Agar jarayonda entropiya omil ishtirok etmasa (ya'ni, $\Delta S = 0$ bo'lsa), bunday holda sistemada o'z-o'zicha boradigan hodisalar oqibatida issiqlik chiqadi ($\Delta H < 0$ yoki $Q_p > 0$ bo'ladi). Agar sistema izolirlangan bo'lib, uning entalpiyasi (ichki energiyasi) o'zgarmasa ($\Delta H = 0$ bo'lsa), sistemada entropiya ko'payadigan ($\Delta S > 0$ bo'lgan) jarayonlar o'z-o'zicha sodir bo'la oladi.



7-rasm. O'z-o'zicha sodir bo'ladigan jarayonlarda potensial energiyaning kamayishi.

Agar ikkala omil ham ishtirok etsa, lekin sistema muvozanat holatida bo'lsa, u holda

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

ifoda hosil bo'ladi. Uni $\Delta H - T\Delta S = 0$ shaklida yozish mumkin. O'z-o'zicha sodir bo'ladigan jarayonlar uchun ($\Delta S > 0$, $\Delta H < 0$ bo'lib) $\Delta H - T\Delta S < 0$ ifoda kelib chiqadi. Buni $(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) < 0$ shaklida yozib, quyidagi ifoda hosil qilinadi:

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

$(H - TS)$ funksiya izobar-izotermik potensial (yoki to'g'ridan-to'g'ri izobar potensial) nomi bilan yuritiladi. Uni Gibbs energiyasi deb ataladi¹ va G bilan ifodalanadi:

$$G = H - TS \text{ yoki } \Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ yoxud } \Delta G = \Delta U + p\Delta V = TS.$$

Endi biror sistemada o'zgarmas bosim va o'zgarmas temperaturada o'z-o'zicha sodir bo'ladigan fizik yoki kimyoviy jarayonning amalga oshish sharti $\Delta G < 0$ dan iborat bo'ladi.

$$H = U + pV, \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

ifodada $\Delta V = 0$ bo'lsa, $\Delta H = \Delta U$ bo'ladi.

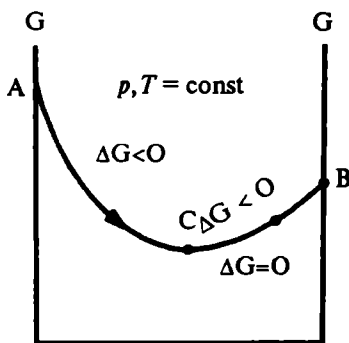
Agar sistema muvozanat holatida bo'lsa:

$$V = T\Delta S \text{ yoki } \Delta V - T\Delta S = 0.$$

$U - TS$ funksiya izoxor-izobar potensial (yoki to'g'ridan-to'g'ri izoxor potensial) deb ataladi. Uni Gelmgols potentsiali deyiladi va F harfi bilan ifodalanadi:

$$F = U - TS \text{ yoki } \Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Agar $\Delta F < 0$ bo'lsagina, o'zgarmas temperatura va hajmdagi sistemada o'z-o'zicha boradigan jarayonlar amalga oshadi. Termodinamikaning II qonuni har qanday jarayonning o'z-o'zicha borish imkoniyatini ko'rsatuvchi qonun bo'lganligi



8-rasm. Izobar-izotermik potensialning reaksiya aralashmaga bog'liq diagrammasi.

¹ Gibbs Jozayya Uillard amerikalik fizik. U kimyoviy termodinamika asari bilan mashhur.

uchun $\Delta G < 0$ va $\Delta F < 0$ shartlarning aniqlanishi II qonun uchun ajoyib ta'rif bo'la oladi.

Bunda yana shu narsani aytish kerakki, ΔG va ΔF larning qiymati jarayonining o'z-o'zicha borish imkoniyatini ko'rsatadi. Jarayon haqiqatan amalga oshadimi yoki oshmaydimi, degan savolga muqarrar javob berolmaydi, chunki reaksiyaning haqiqatan amalga oshishiga boshqa (kinetik) sabablar ham ta'sir ko'rsatadi.

7- §. QAYTAR VA QAYTMAS KIMYOVIY JARAYONLAR YO'NALISHI

Ma'lumki, har qanday qaytar kimyoviy jarayon muvozanat holatga yaqinlashadigan yo'nalishda o'z-o'zicha sodir bo'ladi. Muvozanat holatida ΔG va ΔF lar nolga teng bo'ladi; G va F potentsiallar esa ayni sharoitda mumkin bo'lgan minimal qiymatlarga ega bo'ladi.

Faraz qilaylik, biror qaytar reaksiyaning dastlabki moddalari ega bo'lgan izobar potentsial 8 -rasmdagi A nuqtaga muvofiq kelsin; reaksiya davomida ΔG kamaya boradi. Muvozanat holat C nuqtaga kelganda muvozanat qaror topadi, bunda $\Delta G = 0$ bo'ladi. Reaksiya teskari yo'nalishda ketganida ham xuddi shu kabi hodisa sodir bo'ladi. Binobarin, muvozanatga erishish uchun reaksiya A dan B tomonga, B dan A tomonga ketishi mumkin.

Kimyoviy reaksiyalar, asosan, o'zgarmas bosimda sodir bo'lishi sababli reaksiyaning borish-bormasligi va muvozanat holatga o'tishi sistemada entalpiya va entropiyaning o'zgarishlariga bog'liq. Kimyoviy sistemalar o'zining entalpiyasini kamaytirish va entropiyasini ko'paytirishga intiladi.

Juda past temperaturada entropiya kichik qiymatga ega bo'ladi; shuning uchun bu sharoitda jarayonni harakatga keltiruvchi omil — entalpiyaning o'zgarishi ΔH hisoblanadi. Bunda o'z-o'zicha ekzotermik reaksiyalar sodir bo'ladi.

Juda yuqori temperaturada (moddalar gaz holatiga o'tadi) jarayonni harakatga keltiruvchi kuch entropiya o'zgarishiga bog'liq bo'ladi. Lekin o'rtacha temperatura sharoitida sistemaning holati ham entalpiya, ham entropiya o'zgarishlariga bog'liq bo'ladi; bu ikki kattalik (ΔH va ΔS) sistemani qarama-qarshi tomonga tortadi. Bu ikki omilning bir vaqtda ko'rsatadigan ta'siri Gibbs energiyasi o'zgarishi ΔG ga bog'liq bo'ladi. Chunki $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ga teng. Reaksiya jarayonida sistemaning entalpiyasi kamaysa, uning izobar potentsiali ham kamayadi. Shuningdek, sistemaning entropiyasi ortganida ham Gibbs energiyasi kamayadi. Binobarin, Gibbs energiyasi kimyoviy jarayonning yo'nalishini aniqlashda yagona omil bo'ladi.

Kimyoviy reaksiyalar Gibbs energiyasi kamayadigan yo'nalishda o'z-o'zicha sodir bo'ladi.

$\Delta G < 0$ bo'lsa, reaksiya o'z-o'zicha sodir bo'ladi.

$\Delta G = 0$ bo'lsa, sistema muvozanat holatiga o'tadi.

$\Delta G > 0$ bo'lsa, o'z-o'zicha sodir bo'lmaydi.

8- §. STANDART IZOBAR POTENSIALLAR

Izobar potentsiallar (yoki Gibbs energiyasi) miqdor jihatidan energiya birliklari (kJ, eV, sm⁻¹, kal) da o'lchanadi.

Amalda standart izobar potentsiallaridan foydalaniladi (standart termodinamik kattaliklar jadvaliga qarang).

Standart izobar potentsial ΔG_{298}° deganda 1 mol moddaning standart sharoitidagi qiymatini tushunish kerak. Masalan, CO₂ ning standart izobar potentsiali: $\Delta G_{298}^{\circ} \text{CO}_2 = -394,38 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. C standart sharoitda bir qator agregat holatlaridagi oddiy moddalar uchun ΔG_{298}° nolga teng deb qabul qilingan.

Kimyoviy reaksiya jarayonida Gibbs energiyasining o'zgarishi quyidagi ikki usulda hisoblanadi:

$$1. \Delta G_{\text{reaksiya}} = \sum \Delta G_{298}^{\circ} \text{ mahsulot} - \sum \Delta G_{298}^{\circ} \text{ dast. moddalar}$$

Buni bajarish uchun «Termodinamik kattaliklar» jadvalidan foydalaniladi.

2. Reaksiya berilgan temperaturada entalpiya o'zgarishi ΔH va entropiya o'zgarishi ΔS lardan $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglama asosida ΔG hisoblab topiladi.

Agar $\Delta H < 0$ (entalpiya kamayadigan), $\Delta S > 0$ (entropiya ko'payadigan) jarayonlarda, albatta $\Delta G < 0$ (izobar potentsial kamayadi) bo'ladi. Bu holda jarayon o'z-o'zicha to'g'ri reaksiya yo'nalishida boradi. ΔG qanchalik kichik bo'lsa, jarayon shunchalik faollashadi. Agar $\Delta H > 0$ (entalpiya kattalashsa) va $\Delta S < 0$ (entropiya kamaysa), u holda har qanday temperaturada ham $\Delta G > 0$ bo'ladi. Bu holda jarayon sodir bo'lmaydi; mabodo sodir bo'lsa ham jarayon teskari yo'nalishda boradi:

Agar $\Delta H < 0$ va $\Delta S < 0$ yoki $\Delta H > 0$ va $\Delta S > 0$ bo'lsa, bu hollarda jarayon yo'nalishi temperaturaga bog'liq bo'ladi. Sistemadagi $\Delta G = 0$ bo'lganda, quyidagi formula kelib chiqadi:

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

Bu formuladan foydalanib, qaysi temperaturada $\Delta G = 0$ bo'lishini topish mumkin.

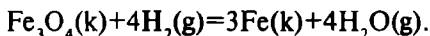
Termodinamik kattaliklar

3-jadval

Modda	ΔH_{298}° $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	S (mol·K)	ΔG_{298}° $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Al ₂ O ₃ (q)	-1675,6	50,91	-1582,4
C (grafit)	0	5,7	0
C (olmos)	1,828	2,37	1,834
CCl ₄ (s)	-135,4	214,4	-64,6
CH ₄ (g)	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H ₂ (g)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (g)	52,3	219,4	68,4
C ₆ H ₆ (s)	82,9	269,2	129,7
C ₂ H ₅ OH(s)	-277,6	160,7	-174,8
C ₆ H ₁₂ O ₆ (glukoza)	-1273,0	—	-919,5
CO(g)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (g)	-393,5	213,7	-394,4
CaCO ₃ (q)	-1207,0	88,7	1127,7
CaF ₂ (q)	-1214,6	68,9	-1161,9
CaO(q)	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂ (q)	-986,6	76,1	-896,8
Cl	121,3	165,1	-105,3
Cl ₂ (g)	0	222,9	0
Cl ₂ O(g)	7,66	266,3	94,2
ClO ₂ (g)	105,0	257,0	122,3
Cr ₂ O ₃ (q)	1440,6	81,2	-1050,0
CuO(q)	162,0	42,6	-129,9
FeO(q)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ (q)	822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O ₄ (q)	-1117,1	146,2	-1014,2
H ₂ (g)	0	130,5	0
HBr(g)	-36,3	198,6	53,3
HCN(g)	135,0	113,1	125,5
HCl(g)	-92,3	186,8	-95,2
HF(g)	-270,7	178,7	-272,8
HJ(g)	27,6	206,5	-1,8
H ₂ O(g)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O(s)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S(g)	-21,0	205,7	-33,8
KCl(q)	-435,9	82,6	-408,0
KClO ₃ (q)	-391,2	143,0	-289,9
MgCl ₂ (q)	-641,1	89,9	-511,6
MgO(q)	-601,8	26,9	-569,6
N ₂ (q)	0	191,5	0

Misol. Fe_3O_4 ni standart sharoitda ($T = 298\text{ K}$ va $p = 1\text{ atm}$.da) vodorod ta'sir ettirib temir hosil qilish mumkinmi?

Yechish. Masalani yechishda eng avval reaksiya tenglamasi yoziladi:



Bu jarayonni standart sharoitda amalda sodir bo'lish-bo'lmashligini bilish uchun

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

formula asosida ΔG ni hisoblab topish kerak. Masalada berilgan moddalar uchun standart entalpiya va entropiyalarning alohida kichkina jadvali tuziladi:

4-jadval

Modda	$\Delta H_{298}^\circ \text{ kJ / mol}$	$S_{298}^\circ \frac{\text{J}}{(\text{mol} \cdot \text{K})}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{k})$	- 1117,71	151,46
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130,6
$\text{Fe}(\text{k})$	0	27,15
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	- 241,84	188,74

(bu jadvalni tuzishda «termodinamik kattaliklar» jadvalidan foydalaniladi)

Endi reaksiya uchun ΔH va ΔS topiladi:

$$\Delta S_{\text{reak.}} = 4(-241,84) - (-1117,71) = 150,35 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}},$$

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

$$= 162,55 \frac{\text{J}}{(\text{mol} \cdot \text{K})} = 0,16255 \frac{\text{K}}{(\text{mol} \cdot \text{K})} = 150,35 - 208 \times$$

$$\times 0,16255 = 101,91 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

ΔG ni hisoblashda ΔH ning o'lchov birligi $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bo'lib, ΔS ning

birligi $\frac{\text{kJ}}{(\text{mol} \cdot \text{K})}$ ekanligiga e'tibor berish kerak. Ikkala kattalikni kJ yoki

J bilan yozish kerak, ya'ni $1\text{ kJ} = 1000\text{ J}$.

Yuqorida hisoblab topilgan ΔG ning qiymati $\Delta G > 0$. Shu sababli Fe_3O_4 ning vodorod bilan qaytarilishi standart sharoitda amalga oshmaydi, deyin kerak. Bu sharoitda faqat teskari yo'nalishdagi reaksiya sodir bo'lishi mumkin (ya'ni, temir zanglashi mumkin).

Qanday temperaturada reaksiya $\text{Fe}_3\text{O}_4(k) + \text{H}_2(\text{g}) = 3\text{Fe}(k) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ boshlanishini topish uchun $\Delta H = T\Delta S$ dagi $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ hisoblaniladi:

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

Demak, $\text{Fe}_3\text{O}_4(k)$ faqat 667°C dan yuqori temperaturadagina vodorod (g) ta'sirida qaytarilib, $\text{H}_2\text{O}(g)$ va $\text{Fe}(k)$ ga o'ta oladi.

9- §. TERMODINAMIKANING BIRINCHI VA IKKINCHI QONUNLARINING BIRLASHGAN TENGLAMASI

Agar qaytar jarayonda issiqlikning ishga aylana olmaydigan eng kichik miqdorini dq bilan belgilansa, shu issiqlik bog'langan energiyaga teng bo'ladi; ikkinchi tomondan qaytar jarayonlar uchun quyidagi ifoda kelib chiqadi:

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

Agar bog'langan energiya ifodasini termodinamikaning I qonun formulasiga $dq = dU + dA$ qo'yilsa,

$$TdS = dU + dA \text{ yoki } TdS = dU + pdV$$

tenglama kelib chiqadi. Bu tenglama qaytar jarayonlar uchun yozilgan bo'lib, termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan formulasidir.

Bu tenglamani qaytmas jarayonlar uchun shu holda yozib bo'lmaydi; chunki qaytmas jarayonlarda bog'langan energiyaning miqdori qaytar jarayon vaqtida ishga aylana olmaydigan issiqlikning eng kichik miqdoridan katta bo'ladi:

$$TdS > dq \text{ yoki } dS > \frac{dq}{T}.$$

Qaytmas jarayonlar uchun termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan formulasi quyidagi tengsizlik shaklida yoziladi:

$$TdS > dU + dA.$$

10- §. XARAKTERISTIK FUNKSIYALAR

Yuqorida ko‘rib o‘tilgan termodinamik kattaliklarning ko‘plari xarakteristik funksiyalar jumlasiga kiradi. Ularning o‘zi yoki hosilalari vositasida sistemalarning termodinamik xossalarini ifodalash mumkin; masalan, bundan oldingi paragrafda ko‘rdikki, qaytar jarayonlar uchun termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari uchun birlashgan tenglama quyidagi shaklga ega:

$$TdS = dU + pdV.$$

Agar ichki energiya entropiya va hajmning funksiyasi deb faraz qilinsa, unda ichki energiya differensialini quyidagicha yozish mumkin:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

Bu ifodani yuqoridagi ifoda bilan taqqoslansa:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \text{ va } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p.$$

Faraz qilaylik, quyidagi masala berilgan bo‘lsin.

Masala. Entalpiya, izoxor va izobar potentsiallar uchun to‘liq differensial tenglamalarni hosil qiling.

Yechish. Bu masalani yechish uchun

$$dU = TdS - pdV$$

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

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

tenglamalarga e‘tibor beriladi.

1. Entalpiya uchun differensial yoziladi.

$H=U+pV$ bundan $dH=dU+pdV+Vdp$; dU ning o‘rniga

$TdS-pdV$ ni qo‘yilsa, quyidagi tengliklar hosil bo‘ladi:

$$dH=TdS-pdV+pdV+Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (2.4)$$

2. $F = U - TS$ differensiallanadi: bu holda

$$dF = (TdS - pdV) - (TdS + SdT)$$
 ni toping;

soʻngra

$$dF = -pdV - SdT \quad (2.5)$$

hosil boʻladi.

3. $G = F + pV$ differensial olinadi:

$$dG = -pdV - SdT + pdV + Vdp.$$

Soʻngra quyidagi ifoda hosil boʻladi:

$$dG = Vdp - SdT. \quad (2.6)$$

Topilmagan ifodalardan foydalanib,

ifodalar kelib chiqadi.

Maksimal ish. Gaz kengayib, tashqi qarshilikni yenggan vaqtda gaz ish bajaradi. Qarshilik katta boʻlsa, gaz bajaradigan ish ham katta boʻladi. Lekin gaz boʻshliq boʻylab kengaysa, bajarilgan ish nolga teng boʻladi.

Gaz qaytar jarayonlarda kengayganida eng koʻp miqdor ish bajaradi. Bunda bajariladigan eng koʻp ish **m a k s i m a l i s h** deb ataladi. Uni A_{\max} bilan belgilanadi.

Izotermik jarayonlar uchun:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \text{ (agar jarayon qaytar tarzda sodir boʻlsa),}$$

$$\Delta A < \Delta U - T\Delta S \text{ (agar jarayon qaytmas tarzda sodir boʻlsa).}$$

Bu ikki ifodadan koʻrinadiki, qaytar tarzda bajariladigan ish qaytmas tarzda bajariladigan ishga qaraganda kattaroq qiymatga ega.

$\Delta U - T\Delta S$ — Gelmgolsning izoxorik energiyasi ΔF dir. Binobarin, $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$.

Bundan koʻrinadiki, oʻzgarmas temperaturada bajariladigan izoxorik ish qaytar jarayonda maksimal ishga teng boʻladi:

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

O'zgarmas temperatura va o'zgarmas bosimda maksimal ishning o'lchovi sifatida Gibbs potentsiali $-\Delta G$ dan foydalaniladi. Darhaqiqat, $G=H-TS$ dan

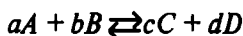
$$G=U-TS+pV \text{ yoki } \Delta G=\Delta F+p\Delta V$$

Bundan esa $A_{\max}=-\Delta G$ kelib chiqadi: binobarin, izobar-izotermik sharoitda maksimal ishning o'lchovi Gibbs energiyasining manfiy belgi bilan olingan qiymatiga teng:

$$A_{\max} = A_{\max} - p\Delta V.$$

11- §. KIMYOVIY REAKSIYANING IZOTERMIK TENGLAMALARI (VANT-GOFF TENGLAMALARI)

Faraz qilaylik, gomogen gaz muhitda



dan iborat muvozanat sistema berilgan bo'lsin. Bu reaksiyaning muvozanat konstantasini quyidagicha yozish mumkin:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Faraz qilaylik,

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}$$

bo'lsin. Bunda: n_1 — komponentning mol sonlari; p_1 — uning parsial bosimi.

Agar $n=1$ bo'lsa, maksimal ish A quyidagi ifodaga teng bo'ladi:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln p_1 - RT \ln p_2, \quad (2.8)$$

bunda: p_1 — sistemaning dastlabki bosimi; p_2 — sistemaning muvozanat holatidagi bosimi; A — reaksiyaning maksimal ishi.

Agar reaksiyani o'zgarmas bosim va o'zgarmas temperaturada amalga oshirilsa, (2.8) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

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

Agar reaksiyada ishtirok etgan moddalarning miqdorini ularning konsentratsiyalari bilan ifodalansa, ushbu ifoda hosil bo'ladi:

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

Bu ikki tenglama kimyoviy reaksiyaning *izotermik tenglamalari* yoki *Vant—Goff tenglamalari* deb ataladi.

Reaksiya uchun olingan moddalardan har birining dastlabki konsentratsiyasi (yoki parsial bosimi) 1 ga teng bo'lsa, reaksiyaning izoterma tenglamasidagi ikkinchi had nolga teng bo'ladi. Bu holda quyidagi tenglamalar hosil bo'ladi:

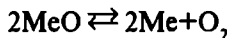
$$A = RT \ln K_c \text{ va } A' = RT \ln K_p. \quad (2.11)$$

Bu formulalarga asosanib, ayni temperaturada reaksiyaning maksimal ishini muvozanat konstantasi kattaligidan hisoblab topish mumkin. Maksimal ishning ishorasiga qarab ayni sharoit (berilgan harorat va konsentratsiyasi)da qaytar reaksiya qaysi tomonga borishini oldindan aytish mumkin. Agar $A > 0$ bo'lsa, reaksiya to'g'ri yo'nalishda boradi; agar $A < 0$ bo'lsa, reaksiya teskari yo'nalishda boradi; agar $A = 0$ bo'lsa, sistema muvozanat holatga keladi.

12 §. KIMYOVIY MOYILLIK

Kimyoviy moddalarning o'zaro kimyoviy reaksiyaga kirishish xususiyati ularning *kimyoviy moyilligi* deb ataladi. Kimyoviy moyillikning o'lchovi — reaksiyaga kirishuvchi moddalardan har birining konsentratsiyasi yoki parsial bosimi 1 ga teng bo'lganida shu reaksiyada kuzatiladigan maksimal ish hisoblanadi.

Masalan:



reaksiya uchun

$$K_p = \frac{P_{\text{me}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{meO}}^2}.$$

Lekin reaksiya sharoitida metall va metall oksidning bug' bosimi o'zgarmas kattalik bo'lganligi uchun ularning bug' bosimini K_p ifodasiga yozmaslik mumkin. U holda:

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

ya'ni, reaksiyaning muvozanat konstantasi faqat kislorodning bosimiga bog'liq. Demak, reaksiyaning maksimal ishi quyidagi ifodaga teng bo'ladi:

$$A = RT \ln P_{o_2}$$

O'zgarmas bosimdagi maksimal ish $A^1 = -\Delta G$.

O'zgarmas hajmdagi maksimal ish $A = -\Delta F$.

Shu sababdan Vant—Goff formulasi quyidagi shaklda yozish mumkin:

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

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

13- §. GIBBS—GELMGOLS TENGLAMASI

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonuni bilan ifodalanadigan qonuniyatlarni Gibbs—Gelmgols tenglamasi deb ataladigan muhim formula shaklida yozish mumkin:

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{d\Delta F}{dT} \right)_V \quad (2.12)$$

O'zgarmas hajm uchun

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

Bu tenglamalarni keltirib chiqarish uchun ikkinchi va birinchi qonunlarning tenglamalaridan foydalaniladi.

Termodinamikaning ikkinchi qonunida qaytar jarayon bilan ishlaydigan issiqlik mashinasining foydali ishi, issiqlik va temperaturalar orasida quyidagi bog'lanish borligi ko'rib o'tilgan edi:

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

Agar qaytar izotermik jarayonda maksimal ish sistemada erkin energiya kamayishiga teng ekanligi e'tiborga olinsa, quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

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

Agar bu tenglamadagi Q o'rniga I qonunning matematik ifodasi $Q = \Delta U + A$ dan $\Delta U + A$ ni qo'yib, $A = -\Delta F$ ekanligi e'tiborga olinsa, Gibbs—Gelmgols tenglamasi kelib chiqadi:

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{d\Delta F}{dT} \right)_V \text{ yoki } \Delta U + A = T \cdot \frac{dA}{dT}.$$

Agar $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ va $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = -\Delta S$

ekanligidan foydalanib, Gibbs—Gelmgols tenglamasining ikkinchi ko‘rinishi keltirib chiqariladi:

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

Bu tenglama izotermik-izobarik jarayonda sodir bo‘ladigan reaksiyaning foydali ishini hisoblab topishga imkon beradi.

Gibbs—Gelmgols tenglamalari quyidagi ma’noga ega: entropiya izotermik jarayonda ishga aylana olmaydigan energiyani xarakterlaydi; bu energiya faqat issiqlikka aylana oladi. Bunga ishonch hosil qilish uchun

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

tenglamani boshqacharoq ko‘rinishga aylantiriladi. Buni

$A_{\max} = Q_V + T\Delta S = Q_V + T \frac{q}{q} = Q_V - Q_P$ shaklda yozaylik, (bunda: $Q = -q$ bo‘lsin), q — ajralib chiqqan energiya.

Bundan Q_V topiladi.

Lekin $Q_V = -\Delta U$ — reaksiyaning termokimyoviy usulda ifodalangan issiqlik effekti. Bundan shunday xulosalarga kelish mumkin:

1) reaksiya jarayonida ichki energiya $U = A - TS$ ning barchasi to‘liq ravishda issiqlikka o‘tib ketadi;

2) reaksiya jarayonida kamaygan ichki energiyaning bir qismi issiqlikka va qolgan qismi ishga aylanishi mumkin.

Qaytar jarayonda 2-holat yuz bera oladi. Bu aylanishlarda oraliq holatlar ham sodir bo‘lishi mumkin; lekin A_{\max} nolga teng bo‘lmaydi, noldan kattaroq qiymatlarga ega bo‘la oladi.

Shunday qilib, aytish mumkinki, ichki energiya ($U = F + TS$) go‘yo ikki qismdan iborat: birinchi qismi erkin energiya F ; bu qismi ishga aylanishi mumkin; ikkinchisi TS esa «bog‘langan» energiya bo‘lib, u izotermik sharoitda issiqlik tarzida ajralib chiqadi va hech qanday ish bajara olmaydi. Lekin ishga aylanadigan erkin energiya miqdori bu qismdan ortiq bo‘lishi ham mumkin.

III BOB. TERMODINAMIKANING UCHINCHI QONUNI

1- §. NERNSTNING ISSIQLIK NAZARIYASI

V. Nernst reaksiya issiqlik effekti va uning ishi temperaturaga bog‘liqligini tekshirishi natijasida quyidagi xulosaga keldi: kondensatlangan sistema (qattiq kristall jism)lar uchun reaksiyaning maksimal ishi bilan sistemaning ichki energiyasi orasidagi ayirma temperatura absolyut nolga yaqinlashgan sari nolga yetish uchun intiladi. Gibbs—Gelmgols tenglamasi

$$\Delta F = \Delta U = T \cdot \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \text{ dagi hosila } \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$$

temperatura nolga yaqinlashgan sari nolga intiladi.

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

tenglamalar uchun ham yuqorida aytilgan mulohazani keltirish mumkin.

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

Lekin $\frac{dF}{dT} = -\frac{dF}{dT}$, shuning uchun

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

Xuddi shunga o‘xshash hollarni ΔH va ΔG larda ham uchratish mumkin, ya’ni:

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

$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ bo‘lganligi uchun ΔF ni T bo‘yicha differensiallansa, quyidagi ifodalar hosil bo‘ladi:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{dF}{dT} \right] = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{du}{dT} - \Delta S - T \frac{dS}{dT} \right]_p = 0.$$

Binobarin, T nolga intilgan sari ΔS ham nolga intiladi:

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

$T \rightarrow 0$ bo'lganida izotermik jarayon entropiyaning o'zgarishsiz sodir bo'ladi, ya'ni $T = 0$ bo'lganida izoterma adiabata bilan o'rindosh bo'lib qoladi (ikkalasi ham bir chiziqda yotadi). $\Delta S = 0$ (ya'ni, entropiya nolga intiladi), degan xulosa asosida ham Nerist nazariyasiga kelish mumkin:

$$T = 0 \text{ bo'lsa, } \lim \left[\frac{dF}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} = 0 \right].$$

M. Plank fikricha, $T = 0$ bo'lganida, entropiya ham nolga teng bo'ladi:

$$S_0 = 0 \quad (3.6)$$

Bu xulosa muvozanat holatidagi sistemalar uchun to'g'ri keladi; agar muvozanat qaror topmagan bo'lsa, u holda $T = 0$ da entropiya nolga teng bo'lmaydi. Plank tomonidan izohlangan Nernst nazariyasidan juda muhim xulosa kelib chiqadi; moddaning issiqlik sig'imi bilan uning entropiyasi orasida

$$C_V = T \left(\frac{dS}{dT} \right) \quad (3.7)$$

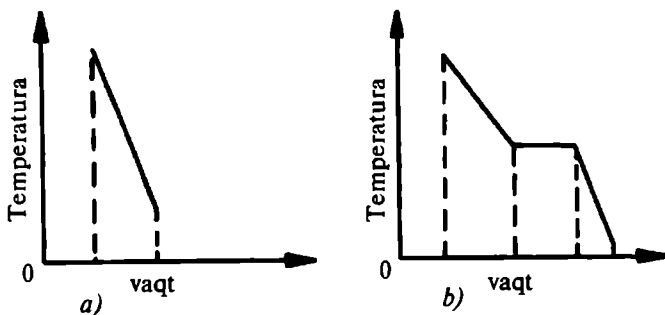
tenglama bilan ifodalanadigan bog'lanish mavjud.

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

Binobarin, $T = 0$ bo'lganida, entropiya ham nolga teng bo'ladi, chunki

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

Bundan entropiyani hisoblash uchun faqat issiqlik sig'imining temperaturaga bog'liqligini bilish kerak, degan xulosa kelib chiqadi; $S = 0$



9- rasm. Temperatura — vaqt diagrammasi.

bo‘lganligi uchun entropiyani hisoblashda quyidagi integrallardan foydalanish mumkin:

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

Odatda, entropiyani hisoblash uchun C_p ning $\ln T$ ga bog‘liqlik grafigi tuziladi; ayni temperaturaga muvofiq keladigan diagramma egri chizig‘i bilan ordinata qurshab olgan sath o‘lchanib, $\int_0^T C_p d \ln T$ ning qiymati topiladi (9-rasm).

2- §. TERMODINAMIKANING BIOLOGIYADAGI AHAMIYATI

Tirik organizmlar va o‘simliklar — murakkab biologik sistemalarni tashkil qiladi. Shu sababli termodinamikaning qonunlari tirik organizmlar uchun ham taalluqlidir. Har qanday organizm hayot faoliyatida tashqi muhitdan energiya olib, o‘zi uchun zaruriy quvvatga ega bo‘ladi. Bu quvvat borligi tufayli o‘zining kundalik hayoti va ish jarayonlarini bajarish imkoniyatiga ega bo‘ladi. Bu jarayonlar esa materiya va energiyaning saqlanish hamda bir turdan boshqa turga o‘tish qonuniga bo‘ysunadi.

Inson va hayvonlar tashqi muhitdan olgan oziq-ovqatlardan ma’lum miqdor kaloriyalarga teng energiya hosil qiladi. Uni inson va hayvon sarflaydi. Organizmda moddalar almashinuvi biologik qonuniyatlarga muvofiq ravishda sodir bo‘ladi.

Evolutsion rivojlanish jarayonida organizmning yashashga moslanishi uchun alohida moddalar almashinish turini vujudga keltiradi.



II va III boblarga oid savol va topshiriqlar

1. Termodinamikaning II qonuni qanday muammoni hal qiladi?
2. Ikkinchi qonunni ta'riflab bering.
3. Kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishini qanday kattaliklar asosida topish mumkin?
4. Izoxor va izobar potentsiallar muvozanat vaqtida qanday qiymatga ega bo'ladi?
5. O'z-o'zicha boruvchi jarayonlarda ΔF va ΔG lar qanday o'zgaradi?
6. Reaksiyada izobar potentsialni hisoblash uchun qanday formuladan foydalanish mumkin? Termodinamik kattaliklar jadvali nimadan iborat? U qanday tuzilgan?
7. Aylanma jarayon yoki Karno sikli nimadan iborat? U qanday natijaga olib keladi?
8. Termodinamikaning II qonunini matematik holda ifodalang.
9. Entropiya va uning ahamiyati haqida nimalar bilasiz?
10. Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari uchun birlashgan tenglama qanday topiladi?
11. Xarakteristik funksiyalar jumlasiga nimalar kiradi?
12. Gibbs—Golmgols tenglamasi nimadan iborat?
13. Termodinamikaning uchinchi qonuni nimadan iborat va qanday ahamiyatga ega?

IV BOB. KIMYOVIY MUVOZANAT

1- §. KIMYOVIY POTENSIAL

Sistemalarda massa o'zgarishlari ham sodir bo'lishi mumkin. Kimyogarlar uchun bu holat alohida ahamiyat kasb etadi. O'z-o'zidan ravshanki, sistemaga ma'lum miqdor moddaning kelishi yoki sistemadan ketishi sistemadagi umumiy energiya (zaxirasi)ga ta'sir ko'rsatishi kerak. Shuning uchun energiya differensialining umumiy ifodasida sistemani tashkil etuvchi moddalar massasi o'zgarishini e'tiborga oluvchi hadlar bo'lishi kerak.

Faraz qilaylik, ixtiyorimizdagi sistemaning massasi dm qadar o'zgargan bo'lsin. U holda sistema uchun ichki energiyasining miqdori ham o'zgaradi.

Agar bir massa birligi ichki energiyani μ qadar o'zgartirsa, massa dm qadar o'zgarganida, ichki energiya U ning o'zgarishi μdm ga teng bo'ladi. Umumiy holda quyidagi ifodani yozish mumkin:

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

agar $V = \text{const}$ va $T = \text{const}$ deb faraz qilinsa, u holda

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

yoki $-(TdS - dU) = -d\Delta F$ bo'lgani uchun quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

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

Demak, μ — o'zgarimas hajm va o'zgarimas temperatura sharoitida sistema massasining 1 birlik qadar o'zgarishiga muvofiq keladigan izoxor potentsialining o'zgarishi.

Agar p va T ni o'zgarimas parametr deb olinsa, u holda

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

yoki

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

yoxud

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

Demak, o'zgarmas p va T sharoitida μ — sistema massasining 1 birlik qadar o'zgarishiga muvofiq keladigan izobar potensial o'zgarishi. bo'ladi μ kattalik kimyoviy potensial deb ataladi.

Demak,

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

(4.2) tenglamadan ko'rinib turibdiki:

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

Ma'lumki, kimyoviy potensial muvozanat amalga oshirilgan sharoitlarga bog'liq emas.

Ideal gazlar tenglamasiga bo'ysunadigan sistemalar uchun kimyoviy potensial bilan modda konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni topish mumkin. Bunday bog'lanish kimyoviy muvozanatga oid va amaliy jihatdan muhim bir qator xulosalar chiqarishga imkon beradi.

Ishning qiymati erkin energiyaning kamayishiga teng bo'lganligi sababli, $dA = -dF$; $A = F + \text{const}$ bo'lganda, $T = \text{const}$ va $A = nRT \ln V + \text{const}$ bo'ladi.

Bir mol modda uchun $-RT \ln \frac{V}{n} = \frac{F}{n} + \text{const}$ hosil bo'ladi. Bunda $\frac{V}{n} = C$ (molyar konsentratsiya).

$$\begin{aligned} \text{Binobarin, } RT \ln C &= \frac{F}{n} + \text{const}; \quad \frac{F}{n} = \mu, \\ \mu &= RT \ln C + \text{const}. \end{aligned}$$

Bundagi konstanta faqat temperaturaga bog'liq, shuning uchun quyidagi ifodani yozish mumkin:

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

Bu tenglama kimyoviy potensial modda konsentratsiyasi ortgan sari ortib borishini ko'rsatadi.

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

boshqa usulda ifodalaniladi:

$$V = \frac{\Sigma n RT}{p}$$

Σn — gaz fazadagi barcha moddalarning umumiy mol sonlari; bundan n mol miqdordagi modda uchun quyidagi tenglama kelib chiqadi:

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

yoki

$$\mu RT \ln \frac{n}{\Sigma n} + f(p_1 T). \quad (4.7)$$

Kimyoviy potentsiallar metodidan foydalanib, muvozanat sistemalarining xossalari ga doir muhim xulosalar chiqarish mumkin.

Amalda termodinamik funksiyalarni hisoblash uchun ma'lumotnomalarda keltiriladigan qiymatlardan foydalaniladi; bu ishni bajarishda fizika qonunlaridan, jarayonlarning qaytaruvchanligidan, sistema xossalari ning jarayon yo'liga bog'liq emasligidan ham foydalanishga to'g'ri keladi.

Sof moddaning kimyoviy potentsiali μ , shu moddaning izobar-izotermik potentsiali G_1 ga teng:

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

Faqat izobar potentsial emas, balki boshqa xarakteristik funksiyalar, U , N , F ning komponentlar bo'yicha hosilalarini ham kimyoviy potentsial deb qarash mumkin. Kimyoviy potentsial — sistemadagi (yoki fazalardagi) komponentlar konsentratsiyasining o'zgarishi bilan boradigan jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat shartlarini ifodalaydi.

Kimyoviy potentsial tushunchasi fazalararo muvozanatlarni o'rganishda va fazalar qoidasining formulasini keltirib chiqarishda muhim ahamiyatga ega.

Kimyoviy potentsialning qiymati. Yuqorida xarakteristik funksiyalarga

oid masalani yechilganida $T = \text{const}$ bo'lganida, $\left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_T = v$ tenglama keltirib chiqarilgan edi. Uni endi quyidagi shaklda yozaylik:

$$dG = V dp. \quad (4.9)$$

Sof modda uchun $\mu_1 = G_1$ bo'lganligini e'tiborga olib, (4.9) formulani quyidagi shaklga keltiriladi:

$$d\mu_1 = vdp; \quad \mu_1 = c + \int Vdp. \quad (4.10)$$

Ideal gaz uchun yuqoridagi tenglama quyidagi ko'rinishga ega:

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

Uni quyidagi shaklda yoziladi.

$$\mu = \mu_0 + RT \lg p: \quad (4.12)$$

Bunda μ_0 standart kimyoviy potensial bo'lib, gazning $p = 1$ atm dagi kimyoviy potentsiali. Gaz bosimi p_1 dan p_2 ga qadar o'zgariganida quyidagi shaklda yoziladi:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Real gazlarning kimyoviy potentsiali qiymatini aniqlash uchun quyidagi tenglamadagi hajm V o'rniga real gazning holat tenglamasidan topiladigan hajm ifodasini qo'yish kerak bo'ladi:

$$\mu = C + \int Vdp. \quad (4.13)$$

2- §. FAZALAR MUVOZANATI

Komponentlari o'zaro kimyoviy reaksiyaga kirishmaydigan, lekin faqat bir fazadan boshqa fazaga modda o'tishi (ya'ni, komponentlari bir fazadan ikkinchi fazaga o'tadigan) geterogen sistemalarda uchraydigan muvozanat fazalar muvozanati (yoki fazalarga muvozanat) deb ataladi.

Fizik kimyoning eng muhim umumiy qonunlaridan biri 1876- yilda V. Gibbsning fanga kiritgan fazalar muvozanati haqidagi qonuni bo'lib, fazalar qoidasi nomi bilan yuritiladi.

Fazalar qoidasini keltirib chiqarishdan oldin «faza», «komponent», «komponentlar soni» sistemasining erkinlik darajasi tushunchalariga ta'rif berish kerak.

Sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirtlar bilan ajralgan, ulardan o'zining termodinamik xossalari va kimyoviy tarkibi bilan farq qiladigan qismi *faza* deb ataladi. Faza geterogen sistemaning bir moddadan yoki bir

necha moddalar aralashmasidan iborat gomogen qismidir. Masalan, suv va muzdan iborat sistemada barcha muz parchalari bir fazani, suv esa ikkinchi fazani tashkil etadi.

Sistemadan ajralgan holda uzoq vaqt mustaqil tura oladigan va bir jinsli moddalardan iborat tarkibiy qismlar *sistemaning komponentlari* deb ataladi. Sistemadagi har qaysi fazaning kimyoviy tarkibini ifodalash uchun zarur bo'lgan modda xillarining eng kichik soni — *sistemaning komponentlar soni* deb ataladi. Sistemaning xossalari komponentlar soniga bog'liq bo'ladi.

Agar sistemada kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lmasa, komponentlar soni tarkibiy qismlar soniga teng bo'ladi; aks holda (kimyoviy reaksiyalar mavjud bo'lganida) komponentlar soni tarkibiy qismlar sonidan kam bo'ladi.

Agar muvozanat holatida tarkibiy qismlar orasida kimyoviy reaksiyalar borsa, komponentlar sonini topish uchun tarkib qismlar sonidan bu moddalar konsentratsiyalarini bog'lovchi kimyoviy reaksiyalar sonini ayirib tashlash kerak.

Bunda keltirilgan atamalarni yaxshiroq tushunish uchun bir fazali va ko'p fazali sistemalardagi komponentlar soni hisoblab chiqiladi.

Ko'p komponentli bir fazali sistema uchun eng oddiy misol geliy, vodorod va argon gazlaridan tuzilgan *gazlar aralashmasi* bo'ladi. Bu sistemada hech qanday kimyoviy reaksiya bora olmaydi. Shu sababdan bu gazlar qanday konsentratsiyada aralastirilmasin, bir fazali ko'p komponentli sistemaga ega bo'lavramiz. Bu sistemada komponentlar, ya'ni mustaqil tarkib qismlar soni — sistemani tashkil etuvchi umumiy tarkib qismlar soniga teng.

Agar sistema bir-biriga kimyoviy ta'sir ko'rsatuvchi gazsimon moddalardan, masalan, yod, vodorod va vodorod yodiddan tuzilgan bo'lsa, muvozanat holatida ular o'rtasida $H_{2(g)} + I_{2(g)} = 2HI_{(g)}$ reaksiya sodir bo'lsada, muvozanat vaqtida tarkibiy moddalarning konsentratsiyalari quyidagi tenglamaga bo'ysunadi:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K, \quad (4.14)$$

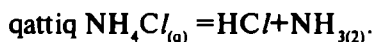
bunda, K — muvozanat konstanta bo'lib, har bir alohida qiymatga ega.

Bu sistemada tarkibiy qismlar soni uchga (vodorod, yod, vodorod yodid), lekin komponentlar soni 2 ga teng (vodorod bilan yod yoki yod bilan vodorod, yoxud yod bilan vodorod yodid), chunki tarkib qismlar sonidan kimyoviy reaksiyalar sonini ayirib tashlansa, 2 qoladi ($3-1=2$).

Bu sistemada ikki modda (masalan, H_2 va J_2) *mustaqil o'zgaruvchi moddalarni* deb, bir modda (masalan, H_2) esa *bog'liq ravishda o'zgaruvchi moddani* tashkil qiladi.

Ma'lum bir sistemaning termodinamik holatini to'la xarakterlash uchun yetarli bo'lgan mustaqil o'zgaruvchilar soni — sistemaning erkinlik darajasi deyiladi. Masalan, ideal gazning erkinlik darajasi ikkiga teng (p va T yoki V va T), binobarin, p va T ni ixtiyoriy ravishda o'zgartirish mumkin.

Endi ikki fazali sistema qarab chiqiladi. Misol tariqasida qattiq ammoniy xlorid va uning ustida turgan gazsimon ammiak va gazsimon vodorod xloriddan iborat sistema qarab chiqiladi. Gazsimon fazada ammoniy xlorid yo'q, chunki bug'lanib chiqqan NH_4Cl amalda batamom parchalanib ketadi:



Muvozanat holatida gazsimon fazani hosil qiluvchi moddalarning konsentratsiyasi

$$[NH_3] \cdot [HCl] = K \quad (4.15)$$

tenglamaga muvofiq keladi. Shu sababli komponentlar soni $3 - 1 = 2$ ga teng, agar yana ikkinchi shart $[NH_3] = [HCl]$ deb qabul qilinsa, u holda komponentlar soni $3 - 2 = 1$ ga teng bo'ladi.

3- §. FAZALAR QOIDASI

Faraz qilaylik, Φ ta faza va K ta komponentlardan iborat muvozanat sistema berilgan bo'lsin, bu sistemadagi har bir komponent bimalol bir fazadan boshqa fazalarga o'tishi mumkin bo'lsin. Bu sistemadagi erkinlik daraja F aniqlasin. Berilgan sistemaning holati bosim, temperatura va har bir komponentning har qaysi fazadagi foiz miqdori bilan aniq ifodalangan bo'lsin.

Bunday sistemada erkinlik darajalar soni parametrlarning umumiy sonidan bu parametrlarni bir-biri bilan bog'lovchi tenglamalar sonini ayirib tashlangan qiymatiga teng bo'ladi. Bunda shunday bir holatga e'tibor berish kerakki, sistemadagi har qanday fazaning tarkibi faqat $(K-1)$ ta komponentlar konsentratsiyasi bilan ifodalanadi, chunki barcha komponentlarning yig'indisi 100% ga teng. Agar har qaysi fazadagi $(K-1)$ ta komponentning konsentratsiyasi ma'lum bo'lsa, K — komponentning konsentratsiyasi ham ma'lum bo'ladi. Sistemaning parametrlari shunday qiymatlarga ega bo'lishi kerakki, bunda har qaysi komponentning barcha

fazalardagi kimyoviy potentsiali bir xil qiymatga teng bo'lsin, ya'ni $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \mu_1^{(4)} = \dots = \mu_1^{(\Phi)}$ (birinchi komponent uchun).

$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \mu_2^{(4)} = \dots = \mu_2^{(\Phi)}$ (ikkinchi komponent uchun).

$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \mu_k^{(3)} = \mu_k^{(4)} = \dots = \mu_k^{(\Phi)}$ (K komponent uchun).

(4.15) tenglamalarda yuqoridagi indeks — faza tartib raqamini, pastdagi indeks esa komponent tartib raqamini ko'rsatadi. Sistemaning komponentlari konsentratsiyalari orasidagi bog'lanishlar (4.15) da ko'rsatilgan. Bu jadvalda jami bo'lib K ta satr va har qaysi satrda $(\Phi - 1)$ ta tenglama bor. Demak, jadvaldagi barcha tenglamalar soni $(\Phi - 1)K$ ga teng. Sistemadagi barcha parametrlar soni $(K - 1) \cdot \Phi + 2$ ga teng. Ular tenglamalar soni $(\Phi - 1)K$ bilan o'zaro bog'langan. Bu bog'lanish shundan iboratki, tenglamalar soni qancha bo'lsa, mustaqil parametrlar soni shuncha kamayadi. Shuning uchun

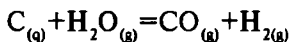
$$F = (K - 1)\Phi + 2 - (\Phi - 1)K = K - \Phi + 2$$

yoki

$$F = K - \Phi + 2, \quad (4.16)$$

(bunda «2» — temperatura va bosimni ko'rsatadi); bunda: K — komponentlar soni; Φ — fazalar soni, Φ — sistemaning erkinlik darajasi.

Fazalar qoidasi faqat faza o'zgarishlargagina emas, geterogen kimyoviy muvozanatlarga ham qo'llanila oladi. Masalan, ko'mir gazga aylantirilganda:



Bu hol uchun $\Phi = 2$, $K = 3$ va $F = 3 - 2 + 2 = 3$.

Sistemada parametrlarning umumiy soni to'rtga teng, ular jumlasiga temperatura, umumiy bosim va ikkita gazning konsentratsiyalari kiradi. (Uchinchi gazning konsentratsiyasi mustaqil parametr emas). Binobarin, uchta parametr ma'lum bo'lsa, sistema holatini to'raligicha ifodalash mumkin:

$$p_{CO} + p_{H_2} + p_{H_2O} = p_{umumiy}.$$

Fazalar qoidasi quyidagicha ta'riflanadi: K komponentdan iborat sistemadagi fazalar soni (F) bilan sistemaning erkinlik darajasi (F) yig'indisi sistemaning komponentlar soni — K plyus 2 ga teng:

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

«Erkinlik darajalar soni» degan atamani ko'pincha qisqacha nom bilan sistemaning «variantligi» deb ham yuritiladi. Chunonchi, erkinlik darajasi 1 ga teng bo'lgan sistemalarni *monovariantli* (bir variantli) sistemalar, erkinlik darajasi 2 ga teng bo'lganlarni *bivariantli* (ikki variantli) sistemalar deyiladi (va hokazo). Agar sistemaning erkinlik darajasi nolga teng bo'lsa, u *ion variantli sistema* deyiladi.

4- §. BIR KOMPONENTLI SISTEMALAR

Bir komponentli sistemalarda komponentlar soni faqat birga teng, ya'ni, $K=1$ bo'lib, ayrim fazalar shu moddaning turli agregat holatlarini ko'rsatadi: ($\Phi \leq 3$) bo'ladi va $F = 3 - F$.

Agar $\Phi = 3$ bo'lsa, $F = 0$ bo'ladi,

$\Phi = 2$ bo'lsa, $F = 1$ bo'ladi,

$\Phi = 3$ bo'lsa, $F = 2$ bo'ladi.

Demak, bir komponentli sistemalarning erkinlik darajalari soni ko'pi bilan 2 ga teng.

Sistema holatini aniqlovchi o'zgaruvchan parametrlarning qiymatlari orasidagi bog'lanishni topish uchun yagona metod sifatida temperatura, bosim va muvozanat sistemadagi komponentlar konsentratsiyasi (yoki hajmi)ni bevosita o'lchashdan foydalaniladi. Qo'lga kiritilgan ma'lumotlardan foydalanib, holat diagrammalar tuziladi. Bir necha fazadan iborat muvozanat holatidagi sistemaning xarakterli belgisi ikkita: biri — moddalarning barcha fazalardagi kimyoviy potentsiallari biri-birinikiga teng (bir xil qiymatga ega), ikkinchisi — fazalarning temperaturalari ham birdek bo'ladi.

Bir necha fazadan iborat sistema muvozanat holatiga kelganida ham molekullarning bir fazadan boshqa fazaga o'tish jarayonlari to'xtamaydi. Masalan, «suv — suv bug'i» dan iborat muvozanat sistemada molekullar har doim suvdan bug'ga va, aksincha, bug'dan suvga o'tib turadi. Muvozanat holatida suvning bug'lanish tezligi bug'ning kondensatlanish tezligiga teng bo'ladi. Binobarin, muvozanat bir-biriga qarama-qarshi yo'nalgan, lekin bir xil tezlik bilan boradigan ikki jarayon tufayli qaror topadi.

5- §. KLAUZIUS—KLAPEYRON TENGLAMASI

Klauzius—Klapeyron tenglamasi faza o'zgarishida bosimning temperatura koeffitsiyenti bilan faza o'zgarish issiqligi orasidagi bog'lanishni ifodalaydi. Bu tenglama modda holati o'zgarishining qator-qator turlarida, masalan, bug'lanish, suyuqlanish, moddaning bir allotropik ko'rinishidan boshqa allotropik ko'rinishga o'tishi kabi jarayonlarda qo'llanila oladi. Klauzius—

Klapeyron tenglamasi aylanma jarayonlar metodi bilan keltirib chiqariladi. Bu tenglama differensial shaklda hosil qilinadi:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)},$$

bunda: Q — bir fazaning ikkinchi fazaga aylanish issiqligi; V_2 — yuqoriroq temperaturada barqaror bo‘lgan fazaning hajmi; V_1 — pastroq temperaturada bo‘lgan fazaning hajmi; T — bu ikki fazaning muvozanat temperaturasi, agar $V_2 - V_1$ va Q ma’lum bo‘lsa, temperatura biroz o‘zgarganida bosim qaysi tomonga o‘zgarishini bilish mumkin.

Masalan, suv bug‘ga aylanganida Klauzius—Klapeyron tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)}.$$

Bunda: λ — suvning bug‘ga aylanish molýar issiqligi; V_2 — bug‘ hajmi; V_1 — suv hajmi; T — suvning bug‘ga aylanish temperaturasi.

Agar bug‘ning hajmi suyuqlik hajmiga qaraganda g‘oyat katta ekanligi nazarda tutilsa, Klauzius—Klapeyron tenglamasi quyidagi shaklni oladi:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot V}. \quad (4.17)$$

Kritik temperaturadan uzoq temperaturalarda bug‘ uchun $pV_2 = RT$ formulani tatbiq etib, undan V_2 topiladi:

$$V_2 = \frac{RT}{p}.$$

Endi Klauzius—Klapeyron tenglamasi $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda \cdot p}{RT^2}$ shaklni oladi.

$\frac{dp}{p} = d \ln p$ bo‘lgani uchun, $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$ bo‘ladi. Bu tenglama T o‘zgarishi bilan λ o‘zgarmaydi, deb faraz qilib, integrallangandan keyin

$$\ln p = -\frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (4.18)$$

shaklini oladi.

(4.18) tenglamani, p_1 dan p_2 gacha va T_1 dan T_2 gacha integrallanganda Klauzius—Klapeyron tenglamasi

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\lambda}{2,303R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.19)$$

shaklga ega bo'ladi.

Klauzius—Klapeyron tenglamasi muzning erish jarayoni uchun

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_p - V_s)}{Q} \quad (4.20)$$

ko'rinishga ega.

dT/dp ning ishorasi faqat $(V_f - V_s)$ ayirmaning ishorasiga bog'liq. V_f — suyuqlik hajmi, V_s — qattiq jism hajmi.

Agar $V_f > V_s$ bo'lsa va qattiq jism (masalan, oltinugurt) suyuqlanganida kengaysa, u holda $dT/dp > 0$ bo'ladi, demak, muzning suyuqlanish temperaturasi bosim ortganida yuqorilashadi.

Agar $V_f < V_s$ bo'lsa (muz va suyuq suv), u holda qattiq jismning suyuqlanish temperaturasi bosim ortgan sari pasayadi:

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

1-misol. Suv \rightleftharpoons muz sistemasining $273,15^\circ\text{C}$ dagi $\frac{dT}{dp}$ qiymatini hisoblab toping.

Yechish. 1. Klauzius—Klapeyron tenglamasi differensial ko'rinishda yoziladi:

$$\frac{\Delta p}{dT} = \frac{Q_{\text{suyuql.}}}{T \cdot \Delta V_{\text{suyuql.}}} \quad \text{ni} \quad \frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V_{\text{suyuql.}}}{Q_{\text{suyuql.}}}$$

Bundan $Q_{\text{suyuql.}} = 6007,8 \text{ J}$.

$$2. 1 \text{ J} = 9,87 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{atm}$$

$$3. \quad \frac{dT}{dp} = -\frac{(273,16\text{K})(0,01802 - 0,01963)\text{l}}{6007,8 \cdot 9,87 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{atm}} = 7,42 \cdot 10^{-3} \text{ K / atm.}$$

Chunki $273,15 \text{ K}$ da 1 mol suvning hajmi $V_f = 0,01802 \text{ l}$, 1 mol muz hajmi $V_m = 0,01963 \text{ l}$.

Xulosa. Bosim 1 atm ko'tarilganida muzning suyuqlanish temperaturasi $7,42 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ qadar pasayadi.

2-misol. Normal bosim sharoitida simobning bug‘lanish issiqligi $283,2 \frac{\text{J}}{\text{g}}$. Temperatura 1°C o‘zgariganida, 1 atm bosim ostidagi simobning bug‘ bosimi qancha o‘zgaradi?

Yechish. 1. Masalani yechishda $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda \cdot p}{RT^2}$ formuladan foydalaniladi.

2. $T = 357 + 273 = 630 \text{ K}$.

$$\lambda_{\text{bug‘i}} = l_{\text{bug‘i}} \cdot M = 283,2 \cdot 200,6 \text{ J/mol.}$$

$$3. \frac{dp}{dT} = - \frac{\lambda \cdot p}{RT^3} = - \frac{238,2 \cdot 200,6 \cdot 101325}{8,314 \cdot 630^2} = 1744 \text{ Pa. (} 1^\circ \text{ daraja uchun)}$$

Temperatura 1°C ortganida, simob bug‘ining bosimi 1744 Pa ga qadar ortadi.

6- §. IKKI KOMPONENTLI SISTEMALAR

Ikki komponentli sistemada faqat bitta faza bo‘lsa, erkinlik darajasi uchga teng bo‘ladi, chunki $F = K - \Phi + 2$ dan $\Phi + F = 4$ ifoda kelib chiqadi, bundan quyidagi ifoda hosil bo‘ladi:

$$1 + F = 4 \text{ yoki } F = 3.$$

Demak, ikki komponentli sistemada erkinlik darajasining maksimal qiymati 3 ga teng. Shuning uchun bunday sistemalarda temperatura, bosim va komponentlardan birining konsentratsiyasini ixtiyoriy ravishda o‘zgartirish mumkin.

Agar fazalar soni 2 ta bo‘lsa, erkinlik darajasi ham 2 ga teng bo‘ladi:

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

Agar ikki komponent uch fazada bo‘lsa, erkinlik darajasi 1 ga teng bo‘ladi:

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

Agar ikki komponent 4 fazada bo‘lsa, sistema invariantli (erkinlik darajasi 0 ga teng) bo‘ladi:

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

Bu holda faqat ma‘lum temperaturada, ma‘lum bosimda va ikkala komponentning ma‘lum konsentratsiyasidagi sistema 4 fazali bo‘ladi.

Ikki komponentli sistemalarda erkinlik darajasining maksimal qiymati 3 ga teng bo'lganidan, sistemani to'la tasvirlash uchun uchta koordinata o'qi bo'lgan fazoviy diagrammalardan foydalanish mumkin. Bu o'qlarning biriga bosim, ikkinchisiga temperatura va uchinchisiga konsentratsiya qo'yiladi. Lekin qattiq va suyuq sistemalarni o'rganishda diagramma tuzish masalasi birmuncha soddalashadi. Qattiq va suyuq holatdagi moddalarning xossalari bosimning kam o'zgarishi hech qanday ta'sir qilmasligi uchun bunday sistemalarni tekshirishda bosimni o'zgarimas, deb qabul qilish mumkin. Bu holda diagramma tuzish uchun faqat ikki o'qli koordinatalar sistemasi kifoya: bir o'qqa temperatura, ikkinchisiga konsentratsiya qo'yiladi.

Qattiq va suyuq holatdagi sistemalar uchun fazalar qoidasi:

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

formulaga ega bo'ladi, chunki bosim o'zgarimas bo'lgani uchun erkinlik darajasi bitta kamayadi, so'ngra gaz fazasi ham olinmaydi.

Ikki komponentli sistemalarda komponentlar bir-biri bilan kimyoviy reaksiyaga kirishishi yoki bir-biriga kimyoviy ta'sir ko'rsatmasligi mumkin. Ba'zan ikki modda orasida hosil bo'lgan kimyoviy birikmani ajratib olish mumkin bo'lmaydi. Shuning uchun ikki komponentli (3, 4, 5 komponentli) sistemalarni o'rganishda akademik Nikolay Semyonovich Kurnakov (1860—1941) mukammal ishlab chiqqan fizik-kimyoviy analiz usullaridan foydalaniladi.

7- §. FIZIK-KIMYOVIY ANALIZ

Sistemada hosil bo'lgan kimyoviy birikmalarni ajratib olib tekshirish mumkin bo'lmagan hollarda kimyoviy analiz usullaridan ham foydalanib bo'lmaydi. Bu hollarda 1913- yilda akademik N. S. Kurnakov taklif qilgan va fizik-kimyoviy analiz deb atalgan metodlardan foydalaniladi. Fizik-kimyoviy analizning asosi shundan iboratki, sistemaning tarkibini uzluksiz o'zgartirib borib, fizik xossalari (bug' bosimi, solishtirma og'irligi, elektr o'tkazuvchanligi va hokozalar)ning o'zgarishi tekshiriladi. Olingan natijalar diagramma bilan ifodalanadi. Diagramma tuzishda absissalar o'qiga sistemaning tarkibi, ordinatalar o'qiga tekshirilgan xossa qo'yiladi va hosil qilingan nuqtalarni bir-biri bilan tutashtirib, sistemalarga xos turli-tuman ko'rinishdagi chiziqlarga ega bo'lgan diagrammalar olinadi. Ana shunday diagrammalarning ko'rinishiga qarab, sistemada bo'ladigan o'zgarishlar ularning xarakteri va hosil bo'lgan moddalarning tarkibi haqida fikr yuritiladi.

Hozirgi vaqtda fizik-kimyoviy analiz usullari metallurgiya, silikat sanoati, kimyoviy texnologiya va sanoatning boshqa tarmoqlarida turli-tuman

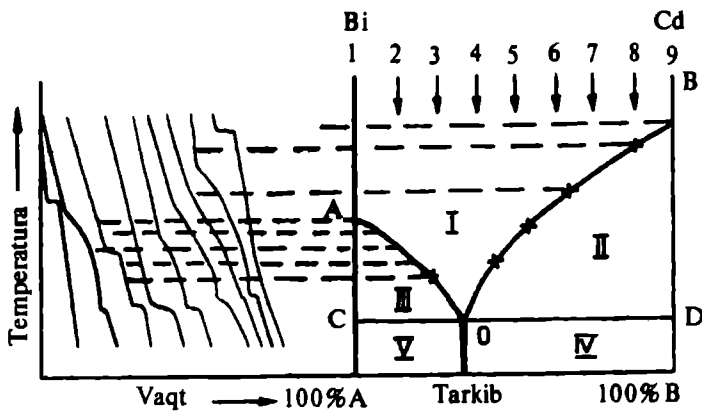
masalalarni hal qilishda keng qo'llaniladi. Masalan, Qorabo'g'oz — Go'l tumanidagi, Solikamskdagi kaliy tuzi konlaridan foydalanishda N. S. Kurnakovning ishlari katta ahamiyatga ega bo'ldi.

Qotishmalarning tuzilishini o'rganishda uch usuldan: 1) termik analiz, 2) mikroskop analiz va 3) rentgen analiz usullaridan foydalaniladi. Termik analiz usuli fizik-kimyoviy analizning eng ko'p qo'llaniladigan usullaridan biri hisoblanadi. Qotishma quyidagi usulda termik analiz qilinadi, avval tekshiriladigan materialdan bir necha qotishma tayyorlanadi. Qotishma tayyorlashda materialning og'irlik nisbatlari o'zgartirib boriladi; masalan, bir metall dan 20, 30, 40, 50, 60% olinadi; qolgan qismini ikkinchi metall tashkil qiladi. So'ngra har qaysi qotishma chinni yoki grafik tigelda qizdirilib, suyuq holatga aylantiriladi va ular sekinlik bilan sovitiladi. Qotishma sirtini havo ta'siridan saqlash uchun yo azot atmosferadan, yoki tuzlar qotishmasidan foydalaniladi, yoxud qotishma vakuumda saqlanadi. Qotishma temperaturasi termometr yoki termopara yordamida ma'lum vaqt ichida o'lchab boriladi.

Biror suyuqlik qizdirilib, so'ngra sovitilsa, temperatura bir tekis pasaya boradi. Bu holda temperatura bilan vaqt diagrammasi bir tekisda pasayuvchi chiziqdan iborat bo'ladi. Agar suyuqlik sovish vaqtida kristallana boshlasa kristallanish issiqlik chiqishi sababli sistema sovishdan birmuncha to'xtaydi. Suyuqlikning hammasi qattiq holatga o'tib bo'lguncha temperatura o'zgarmay turadi. Barcha suyuqlik qotib bo'lgandan keyin sistema sovishda davom etadi. Bu holda sovish diagrammasi 10-rasmdagi shaklni oladi. Bu rasmdagi gorizontal chiziqqa to'g'ri keladigan temperatura sistemaning suyuqlanish nuqtasini ko'rsatadi.

Quyida ikki komponentli sistemalardagi muvozanat diagrammalarining asosiy turlari bilan tanishiladi. Birinchi turdagi diagrammalar uchun misol tariqasida vismut bilan kadmiy qotishmalari tekshiriladi. Buning uchun vismut hamda kadmiydan, masalan, 7 ta qotishma tayyorlanadi, vismut va kadmiyni ham alohida tekshiriladi. Shunday qilib, 10- rasmning chap qismida ko'rsatilgan 9 ta chiziq hosil bo'ladi.

Diagrammadagi 1-chiziq toza vismutning, 9- chiziq esa toza kadmiyning sovish chizig'idir. Demak, 1- chiziq toza vismutning qotishini ko'rsatadi. Temperatura avval bir tekis pasayadi. Bu vaqtda suyuq holatdagi vismut soviydi. Temperatura 271° ga yetganda vismut qota boshlaydi. Qotish vaqtida issiqlik chiqishi sababli temperatura o'zgarmay qoladi. Fazalar qoidasi nuqtai nazaridan qaraganda ham toza metall kristallanayotganda temperatura o'zgarmay qolishi kerak, chunki bu vaqtda bir komponent va ikki faza



10-rasm. Bitta evtetik nuqtaga ega bo'lgan ikki komponentli sistema diagrammasi.

bo'lganidan sistemaning erkinlik darajasi (bosim o'zgarmas bo'lgani uchun) nolga teng:

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

Vismutning hammasi qotib bo'lgandan keyin, temperatura yana pasaya boradi, chunki suyuq faza yo'qolib, fazalar soni birga teng bo'ladi va bitta erkinlik darajasi (temperatura) paydo bo'ladi.

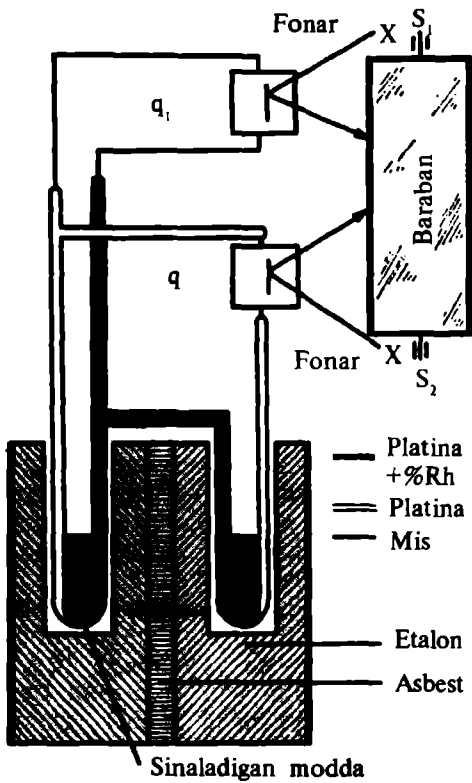
Toza kadmiyning qotish chizig'i ham vismutning qotish chizig'iga o'xshaydi, faqat farqi shundaki, vismut 271° da qotgan bo'lsa, kadmiy 321° da qotadi. Qolgan 7 ta chiziq har xil tarkibdagi qotishmalarning qotish jarayonini ko'rsatadi. Masalan, 3-chiziqni ko'rib chiqaylik. Avval suyuq qotishma soviy boshlaydi, bu vaqtda temperatura bir tekis pasayadi. So'ngra qotish issiqligi ajralib chiqishi sababli qotishmaning sovish tezligi susayadi. Bu temperaturada qotishmadagi metallardan biri (ayni holda vismut)ning birinchi kristallari ajralib chiqa boshlaydi. Bunda toza metall qotayotgandagi kabi gorizontal chiziq hosil bo'lmasdan, balki chiziq sinadi va pasayadigan bir oz egri chiziq hosil bo'ladi.

Suyuqlikdan vismut ajralib chiqqan sari unda kadmiyning nisbiy miqdori ko'paya boshlaydi: shuning uchun suyuqlikning qotish temperaturasi pasayaveradi, chunki Raul qonuniga binoan, eritmalarning muzlash temperaturasi erigan modda konsentratsiyasi ortgan sari pasaya boradi. Temperatura pasaygan sari vismut kristallari tobora ko'p ajralib chiqa boshlaydi, suyuqlikda kadmiyning konsentratsiyasi orta boradi va nihoyat 10- rasmda C harfi bilan belgilangan temperaturada vismut — kadmiy

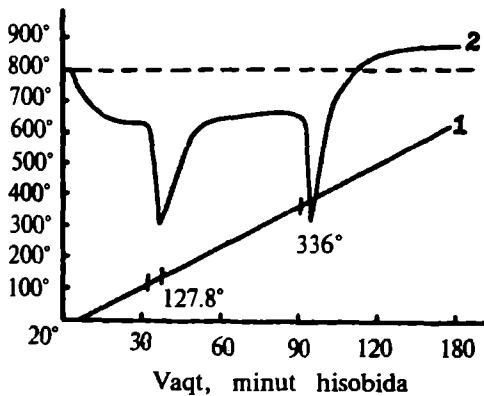
sistemasi uchun 146° da vismut bilan kadmiy ham qattiq holda ajralib chiqib boshlaydi. Shu vaqtdan boshlab to qotishma tamomila qotib bo'lguncha temperatura o'zgarmay qoladi.

10- rasmdagi chiziqlar ichida, ayniqsa, 4- chiziq alohida diqqatga sazovordir. U chiziqning shakli 1- va 2-chiziq'larga (ya'ni, toza metallning qotish chizig'iga) o'xshaydi. 4- chiziqqa to'g'ri keladigan qotishma og'irlik jihatidan 60% vismut va 40% kadmiydan iborat bo'lib, hamma qotishmalarning qotish temperaturasiga qaraganda eng past temperatura (146°) da qotadi. Biz qotishmani evtektik qotishma yoki efektika deb yuritamiz. Demak, muayyan metallardan tayyorlangan barcha qotishmalar ichida eng past temperaturada qotadigan qotishma *evtektika* deb ataladi. Agar qotishma tarkibida kadmiyning miqdori 40% dan kam bo'lsa, qotishma sovitilganda avval vismut ajralib chiqadi; bunda vismut erituvchi, kadmiy erigan modda bo'ladi. Agar qotishma tarkibida kadmiyning miqdori 40% dan ortiq bo'lsa, qotishma sovitilganda avval kadmiy kristallari ajralib chiqadi; endi kadmiy erituvchi, vismut erigan modda hisoblanadi. Qotishmada kadmiyning miqdori faqat 40% ga terf bo'lganda qotishma sovitilganda ham kadmiy, ham vismut kristallari ajralib chiqadi, ular o'zaro qattiq evtektika hosil qiladi. Evtektik qotishma xuddi toza metall kabi qotadi; bir vaqt ichida ham vismut, ham kadmiy ajralib chiqadi va qattiq fazaning tarkibi suyuq faza tarkibidan farq qilmaydi. Evtektikaning kimyoviy tarkibi va qotish temperaturasi garchi o'ziga xos bo'lsa-da, evtektika kimyoviy birikma emas, agar evtektik qotishma mikroskopda qaralsa, uning ichida vismut va kadmiyning mayda-mayda kristallarini ko'rish mumkin; demak, qattiq evtektika bir jinsli modda emas.

Temperatura va vaqtni o'lchash juda ko'p mehnat talab qiladi. Buni yengillashtirish maqsadida, akademik N. S. Kurnakov taklif qilgan maxsus asbob — pirometr ishlatiladi, bu asbob avtomatik ravishda yozib boradi. Buning uchun tekshiriladigan moddalar elektr pechida qizdiriladi. Temperatura termoparalar yordamida o'lchanadi. Bu maqsad uchun ikki joydan ulangan platina va platinarodiy qotishmasidan iborat termopara ishlatiladi (qotishma tarkibida 10% rodii bo'ladi). Termoparaning bir uchi (platina bilan platina—rodii qotishmasi ulangan joyi) tekshiriladigan moddaga tushiriladi (11-rasm), ikkinchi uchi etalon modda (ya'ni, temperaturaning ortishi bilan termik effekt bermaydigan modda)ga tushiriladi. Termoparaning platina—rodii qotishmasidan yasalgan ikkala uchi bir-biri bilan birlashtiriladi. Termoparaning platinali tomonlari esa mis simlar bilan galvanometrga ulanadi. Galvanometrning ikkala uchi qizdirilganda hosil bo'ladigan elektr yurituvchi kuchlarning yo'nalishi bir-biriga qarama-qarshi bo'lgani uchun birinchi va ikkinchi idishlardagi temperatura bir xil



11-rasm. Kurnakov pirometri.



12-rasm. Kaliy nitratning qizdirilish diagrammasi.

bo'lganda differensial termopara zanjirida tok paydo bo'lmaydi. Agar sinaladigan moddalarda bir oz termik o'zgarish ro'y bersa, termoparaning uchlari tushirilgan moddalarning temperaturalari turlicha bo'lib qolishi sababli, galvanometr noldan boshqa qiymatni ko'rsatadi. Galvanometr esa sinaladigan modda temperaturasini o'lchaydi.

N. S. Kurnakov asbobida ko'zguli galvanometrlardan foydalaniladi. S_1 va S_2 lampochkalari I_q va q galvanometrlarga tushgan nurlar qaytadi va b barabanga borib, baraban sirtidagi fotografik qog'ozga tushadi, baraban soat mexanizmi yordamida hamma vaqt bir tekisda aylanib turadi. Bu asbobda o'tkaziladigan tajriba, albatta, qorong'i uyda olib borilishi kerak.

Pechda temperaturaning ko'tarilishi potensial regulyator deb ataladigan maxsus asbob bilan boshqarib turiladi. Pech har minutda 3—6 tezlik bilan qizishi kerak.

12-rasmda kaliy nitratning qizdirilish diagrammalari berilgan, bunda 1- chiziq temperaturani faqat bitta oddiy termopara bilan o'lchash natijasida chizilgan; 2- chiziq differensial termoparadan foydalanib chizilgan. Ikkala chiziqda ham ikki joyda issiqlik effekti borligi kuzatilgan. 127,8° da KNO_3 rombik modifikatsiyadan geksagonal modifikatsiyaga o'tadi, 336° da esa KNO_3 suyuqlanadi.

8- §. IKKI KOMPONENTLI SISTEMANING HOLAT DIAGRAMMASI

Turli qotishmalarning sovish chiziqlaridan foydalanib, sistemaning holat diagrammasini tuzish uchun absissalar o'qiga sistemaning og'irlik yoki molekular foizlar bilan ifodalangan tarkibi, ordinatalar o'qiga qotish temperaturasi qo'yiladi. Diagrammaning eng chetki ordinata chiziqlarini toza metallar, masalan, vismut va kadmiy egallaydi. Absissalar o'qining hammasi 100 bo'lakka bo'linadi. Masalan, uning qoq o'rtasi 50% vismut va 50% kadmiyga to'g'ri keladi.

Sovish diagrammasidan olingan ma'lumotlarni bu diagrammaga ko'chirish uchun absissalar o'qiga qotishma tarkibini, ordinatalar o'qiga esa sovish diagrammasida punktir chiziqlar bilan temperaturalarni qo'yib, bir necha nuqta hosil qilinadi. So'ngra bu nuqtalar bir-biri bilan tutashtiriladi. Shunday qilib, ikki komponentli sistemaning *suyuqlanish diagrammasi* hosil bo'ladi. 10- rasmning o'ng qismidagi diagramma ham shu tariqa hosil qilingan. Diagrammada minimumda turadigan 0 nuqta evtektikani ifodalaydi. Diagrammaning yuqori qismidagi AOB chizig'i ustida yotuvchi soha (I) har xil tarkibli suyuq qotishmalarga to'g'ri keladi. CD chizig'idan pastdagi soha vismut va kadmiyning qattiq qotishmalariga to'g'ri keladi, chunki 146° dan past temperaturada har qanday qotishma ham qotib qoladi. *BOD*

ichida yotuvchi soha (II) qattiq kadmiy bilan suyuq qotishmaga to'g'ri keladi. *AOC* ichida yotuvchi soha (III) suyuq qotishma bilan qattiq vismutning birgalikda mavjud bo'lishiga to'g'ri keladi. *AO* va *BO* chiziqlari *likvidus chiziqlari* deyiladi (*likvidus* so'zi lotincha bo'lib, suyuq demakdir). *CD* chizig'i *solidus chizig'i* deb ataladi (*solidus* so'zi lotincha bo'lib, qattiq demakdir). IV soha qattiq evtetika va kadmiy kristallariga, V soha qattiq evtetika va vismut kristallariga to'g'ri keladi.

Endi bu diagramma fazalar qoidasi nuqtai nazaridan ko'rib chiqiladi.

AO va *BO* likvidus chiziqlaridan yuqorida faqat bir faza (suyuqlik) bo'ladi: komponentlar soni 2 ga teng, fazalar qoidasi bu soha uchun quyidagicha yoziladi:

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

Demak, sistemaning erkinlik darajasi 2 ga teng, ya'ni *AO* va *BO* chiziqlaridan yuqorida yotuvchi sohada temperaturani ham, tarkibni ham ixtiyoriy o'zgartirish mumkin, bu vaqtda fazalar soni o'zgarmay qoladi. Sistema ikki variantlidir.

AO va *BO* chiziqlari bo'ylab vismut va kadmiy kristallari ajralib chiqadi; bunda fazalar soni 2 ga teng (birinchi faza — suyuq qotishma, ikkinchi faza — metallardan birining kristallari). Erkinlik darajasi topiladi:

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

AO va *BO* chiziqlari bo'ylab sistema monovariantlidir, ya'ni ma'lum temperaturaga ma'lum tarkibli suyuq qotishma to'g'ri keladi. *Agar temperatura o'zgartirilsa, qotishma tarkibi o'z-o'zidan o'zgaradi.*

Evtetik nuqta (0) da suyuq qotishma ham, vismut va kadmiy kristallari ham muvozanatda, fazalar soni 3 ga teng bo'ladi.

Erkinlik darajasi hisoblanadi:

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

Demak, sistema invariantlidir, ya'ni faqat yagona temperaturada bu uch faza birgalikda mavjud bo'la oladi; agar temperatura bir oz o'zgartirilsa, fazalardan biri yo'qolib ketadi. Agar temperatura pasaytirilsa, suyuq faza yo'qoladi, temperatura orttirilsa, qattiq faza yo'qoladi.

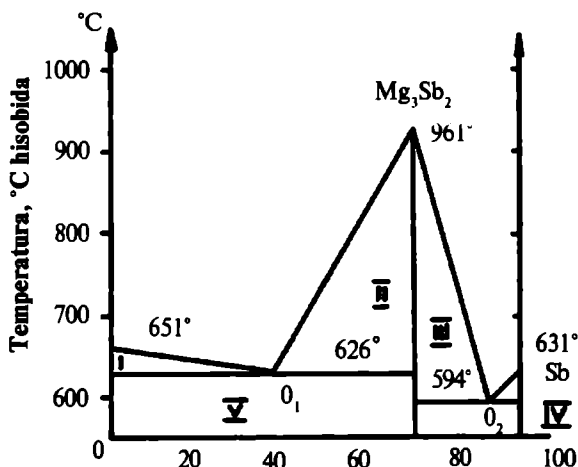
9- §. KIMYOVY BIRIKMALARNING HOSIL BO'LISHI

Ikki modda o'zaro aralashganda barqaror, suyuqlanganda tarkibiy qismlarga ajralmaydigan kimyoviy birikma hosil qilsa, suyuqlanish diagrammasida o'sha birikma tarkibiga to'g'ri keladigan maksimumga ega bo'ladi. Hosil bo'lgan kimyoviy birikma o'zining suyuqlanish temperaturasiga

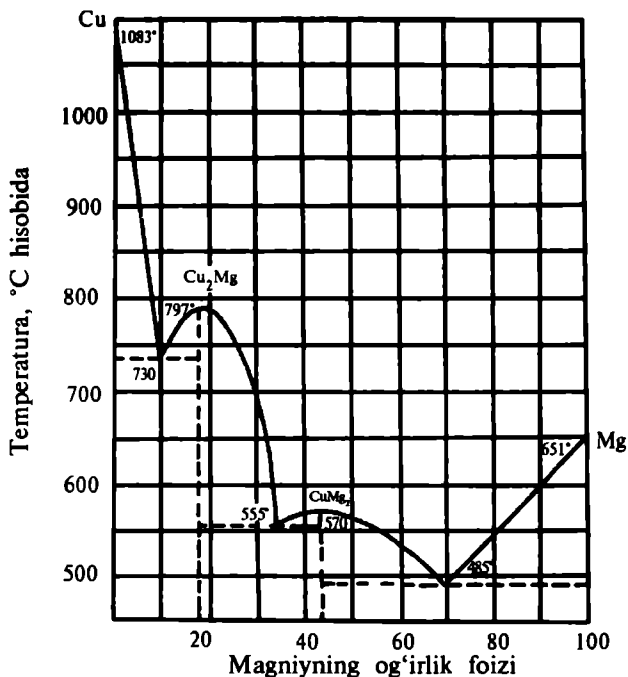
yaqin temperaturada tarkibiy qismlarga sira ham ajralmasa, maksimum keskin shaklni oladi. Agar birikma ajrala boshlasa, maksimum silliqlanadi. Birikma qancha ko'p ajralsa, maksimum shuncha siyqa bo'ladi. Masalan, quyida magniy, surma qotishmalari bilan tanishiladi. Magniy va surma o'zaro birikib, Mg_3Sb_2 formula bilan ifodalanadigan kimyoviy birikma hosil qiladi. Suyuqlanish diagrammasida bu birikmaga maksimum to'g'ri keladi. Bu birikma 961° da suyuqlanadi, ya'ni magniy bilan surmadan hosil bo'lgan qotishmalarning hammasiga qaraganda yuqori temperaturada sof magniy va sof surmadan ham yuqori temperaturada suyuqlanadi (13-rasm).

Agar magniy va surma diagrammasi tik chiziq bilan ikki qismga bo'linsa, bu qismlarning har qaysisi o'zaro kimyoviy birikma hosil qilmaydigan metallarning qotishmalari diagrammasiga o'xshash ekanligini ko'rish qiyin emas. Diagrammaning chap qismi Mg_3Sb_2 bilan ortiqcha miqdordagi magniy qotishmalarini ko'rsatadi. Chiziq ustidagi soha suyuq qotishmalarga, V soha esa qattiq qotishmalarga to'g'ri keladi. O_1 nuqta Mg_3Sb_2 bilan Mg orasidagi evtektikaga to'g'ri keladi. Bu evtektika $626^\circ C$ da suyuqlanadi. I soha qattiq magniy va suyuq qotishmani ifodalaydi. II soha ham ikki fazali sistemaga mos keladi (qattiq faza qattiq Mg_3Sb_2 bo'lib, suyuq faza suyuq magniy va suyuq Mg_3Sb_2 dir). O_2 nuqta surma bilan Mg_3Sb_2 orasidagi evtektikani ifodalaydi (bu evtektika $594^\circ C$ da qotadi). III va IV sohalar ikki fazali sistemalarga muvofiq keladi.

Agar ikki metall birikib, o'zaro bitta birikma hosil qilsa, bitta maksimum va ikkita evtektika kuzatiladi. Bunda kimyoviy birikma eng yuqori suyuqlanish



13-rasm. O'zaro bitta kimyoviy birikma hosil qiladigan ikki komponentli sistema diagrammasi.



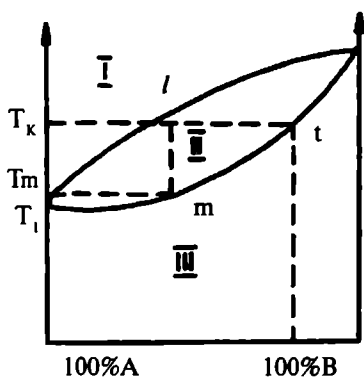
14-rasm. O‘zaro ikkita kimyoviy birikma hosil qiladigan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

nuqtasiga ega bo‘ladi. Agar ikki metall o‘zaro ikki birikma hosil qilsa, suyuqlanish diagrammasida ikkita maksimum va uchta eitektika namoyon bo‘ladi. Masalan, mis bilan magniy o‘zaro birikib, ikki birikma hosil qiladi (14- rasm). Bunda uchta eitektika bo‘ladi: magniy bilan mis birikmalari Cu₂Mg va CuMg₂ tarkibiga ega. Bu birikmalarning ikkinchisi CuMg₂ birinchisi Cu₂Mg ga qaraganda barqarorroq bo‘lgani uchun suyuqlanish diagrammasida ikkinchi maksimum birmuncha siyqaroq ekani ko‘rinadi. 6-jadvalda o‘zaro birikmalar hosil qiladigan ba’zi sistemalar keltirilgan.

6-jadval

Kimyoviy birikma hosil qiladigan ba’zi sistemalar

Sistema	Birikma formulasi	Etektik temperatura
Sn — Mg	Sn Mg ₂	565 va 210°C
Na — K	Na ₂ K	6,9 va— 12,5°C
Bi — Tl	Bi ₂ Tl ₃	261 C 375°C



15-rasm. Qattiq va suyuq holatda o'zaro cheksiz eriydigan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

15-rasmda komponentlari qattiq T_2 holatda ham, suyuq holatda ham o'zaro cheksiz eriydigan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi keltirilgan. Bunday shakldagi diagramma hosil qiladigan sistemalarning komponentlari bir-birinikiga o'xshash kristall panjarali va o'z tabiati jihatidan bir-biriga yaqin moddalar ekanligi ma'lum bo'ldi. Masalan, mis bilan nikel, mis bilan kumush ana shunday diagrammalar hosil qiladi. Bunday qotishmalarda bir element atomlari ikkinchi elementning kristall panjara tugunlariga joylanadi, shuningdek, o'z navbatida, ikkinchi element atomlari birinchi elementning kristall panjarasidan o'ziga o'rin topadi; xullas, ular almashinib joylanadi. Natijada qattiq eritma hosil bo'ladi. 15-rasmda I soha *suyuq eritma* sohasini, III soha *qattiq eritma* sohasini va II soha ikki fazali soha bo'lib, *qattiq va suyuq eritmalar* aralashmasini tashkil qiladi. T_1/T_2 chiziq *likvidus chizig'i*, T_1mT_2 esa *solidus chizig'i* deb ataladi.

Bunday sistemalardagi barcha qotishmalarning suyuqlanish chiziqlari bir-birinikiga o'xshash bo'ladi; shu sababdan 15-rasmda faqat ularning bittasigina keltirilgan. Tarkibida taxminan 50% A va 50% B komponentlar bo'lgan qotishma (1 nuqtada) sovitilganida temperatura T_k da qattiq faza ajralib chiqadi. Shunda kristallanish issiqligi ajralib chiqishi tufayli sovish sekinlashadi. Lekin sovish chizig'ida yuzacha hosil bo'lmaydi, chunki sovush davom etgan sari suyuq qotishmaning tarkibi o'zgarib boradi. Bunda ajralib chiqayotgan qattiq faza A ning B dagi (yoki B ning A dagi) eritmalarini ekanligini alohida aytib o'tiladi. Bu eritmaning tarkibi T_k balandligidagi gorizontal chiziq davomida solidus chizig'ining f nuqtasi bilan ifodalanadi. Ayni rasmda ko'rsatilgan f nuqtaga 90% B va 10% A to'g'ri keladi. Binobarin, qattiq fazaning birinchi namunasida qiyin suyuqlanadigan komponent miqdori ko'p bo'ladi. l nuqtadagi suyuq eritma va f nuqtadagi qattiq eritma *yondosh eritmalar* deb ataladi. Bu ikki nuqtani birlashtiruvchi lf — chiziq konnoda deb ataladi. Sovigan sayin suyuqlik tarkibi likvidus chizig'i bo'ylab, qattiq eritma — *solidus chizig'i* f_m bo'ylab o'zgarib boradi. Temperatura pasayib T_m ga yetganida, barcha qotishma qattiq holatga

o'tadi. Bu nuqtada aralashma tarkibi (xuddi m nuqtadagi kabi) dastlabki (ya'ni, l nuqtadagi) butun hajmdagi tarkibga teng bo'lishi kerak. Bunga erishish uchun sovitish nihoyatda sustlik bilan olib boriladi. Bunda turli temperaturalarda ajralib chiqadigan qattiq faza tarkibi diffuziya tufayli tekislashadi. Albatta, odatdagi sharoitda bu hodisa yuz bermaydi. Bir vaqtlar sovigan suyuq magmadan hosil bo'lgan tog' jinslarining tarkibi bir xil emasligini shu bilan izohlash mumkin. Metall qotishmalar soviganida ham shunga o'xshash ko'p jinslilik yuzaga chiqadi. Bu hodisa segregatsiya deb ataladi.

10- §. KIMYOVIY MUVOZANAT

Termodinamikaning ikkinchi qonuni bosim yoki hajmning funksiyasi sifatidagi izotermik potentsiallarni topishda keng ko'lamda qo'llaniladi. Bundan oldingi qismlarda ko'zdan kechirgan termodinamika potentsiallarini hisoblash formulalari faqat ideal gazlar uchun munosib keladi. Real gazlar uchun real gaz holatining Van-der-Vaals tenglamasidan foydalaniladi. Van-der-Vaals tenglamasi ham aniq tenglama emas. Undan foydalanilganida (ayniqsa, gazlar aralashmalarida sodir bo'ladigan kimyoviy muvozanatlarni tekshirishda) murakkab hisoblashlarni bajarish zaruriyati kelib chiqadi. G. Lyuis bu masalada rasmiy yo'l tutish kerakligini taklif qildi; uning usuli real gazlarning tajribada topilgan xossalari (ideal gaz qonunlaridan chetga chiqishi) ni uning termodinamik parametrlari bilan birlashtirib, shu yo'l bilan real gazlar aralashmalariga termodinamik qonuniyatlar qo'llaniladi. Bunda ideal gaz xossalarini tavsiflovchi matematik tenglamalarga oid oddiy shakl (formula va tenglama)lar eski ko'rinishida saqlanib qoladi. Bu metodni eritmalar uchun ham qo'llasa bo'ladi.

11- §. UCHUVCHANLIK

G. Lyuis metodiga muvofiq yangi funksiya f kiritiladi. Bu funksiyani termodinamik uchuvchanlik yoki umumlashtirilgan uchuvchanlik (yoxud oddiygina — uchuvchanlik) deb ataladi (uni fugitivlik deb ham yuritiladi). Biz uchuvchanlik atamasidan foydalanamiz. Bu usulda izobar potensial G bilan uchuvchanlik orasida bog'lanish borligi e'tirof qilinib, uning ko'rinishi postulat sifatida qabul qilinadi: bu holda 1 mol gaz uchun quyidagi tenglamaga ega bo'lish kerak:

$$G = G(T) + RT \ln f. \quad (4.21)$$

f ning qiymatlari turli bosim va turli temperaturalarda har qaysi real gaz uchun alohida tajribadan topilishi kerak. (4.20) tenglamaga yana bitta

qo'shimcha kiritiladi. Bunga ko'ra, funksiya gaz bosimi kamayganida $p = 1$ atm bosimga tenglashishga intiladi:

$$\lim_{p \rightarrow 0} f(p = 1) \quad (4.22)$$

Shunday qilib, Lyuis metodi matematik metod bo'lib, bir tomondan gazning holat funksiyalari p va T , ikkinchi tomondan sistemaning izobar potentsiali orasiga yangi funksiya f ni kiritishdan iborat.

(4.20) tenglikdan izotermik jarayon uchun quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1}. \quad (4.23)$$

Real gazlar bilan sodir bo'ladigan jarayonlar uchun f ni topish qiyinchiliklari real gaz uchuvchanligining bosim va temperaturaga bog'liqligini izlash zimmasiga tushadi.

(4.20) va (4.21) tenglamalar gaz uchuvchanligini hisoblash uchun asosiy tenglamalardir. (4.20) ifodani o'zgarmas temperaturada $T = \text{const}$ bosimga nisbatan differensiallansa, quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

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

Agar bu ifodaning chap qismini

$$\left(\frac{dG}{d\rho} \right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

(ya'ni, izobar potentsialning xususiy hosilalari) bilan almashtirilsa:

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

ni hajmda integrallangandan keyin quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (4.24)$$

1 mol gazning uchuvchanligini (4.24) tenglama bo'yicha turli usullar bilan hisoblash mumkin.

(4.24) tenglama integralini topish uchun grafik usul eng aniq usul hisoblanadi. Buning uchun 1 mol gaz turli bosimlarda band etgan hajmlar

tajriba asosida aniqlanadi, so'ngra V ning p ga bog'liqligini ifodalaydigan grafik tuziladi. Integral qiymatini grafikda hosil bo'lgan egri chiziq ostidagi tekislik sathini o'lchash orqali topiladi.

$V = f(p)$ uchun tajriba ma'lumotlar qo'lga kiritilgandan keyin

$$V = \frac{RT}{p} - \alpha \quad (4.25)$$

tenglama asosida real gazning hajm tuzatmasi α hisoblanadi. Topilgan V ning qiymatini (4.24) tenglamaga qo'yib, uni integrallanadi:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{RT}{p} - \alpha \right) dp = \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{1}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} \alpha dp.$$

Integrallashda (pastki limit) p_1 mumkin qadar pasaytiriladi. Pasaytirishni (4.21) tenglamaga muvofiq $f_1 = p_1$ ga teng bo'lguncha davom ettiriladi. $\ln f_1 = \ln p_1$ qisqartiriladi. Keyin p ni nolga teng deb qabul qilib, (indekslarni tashlab yuborib):

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_{p \rightarrow 0}^p \alpha dp. \quad (4.26)$$

yoki

$$\frac{f}{p} = 1 - \frac{1}{RT} \int_{p \rightarrow 0}^p \alpha dp \quad (4.27)$$

hosil bo'ladi. f/p nisbatan faollik koeffitsiyenti yoki uchuvchanlik koeffitsiyenti deb ataladi, uni λ harfi bilan belgilanadi:

$$\lambda = f/p.$$

12- §. MASSALAR TA'SIRI QONUNI

Termodinamik jarayonlarda muvozanatning umumiy shartlarini ko'zdan kechirish natijasida barqaror muvozanatlar quyida keltirilgan belgilar bilan xarakterlanishi aniqlandi:

1. Tashqari sharoit o'zgarishsiz saqlanib qolganida sistemaning muvozanat holati o'zgarmay qoladi.

2. Muvozanatda harakatchanlik namoyon bo'ladi.

3. Muvozanat dinamik xarakterga ega, ya'ni to'g'ri va teskari jarayonlarning tezliklari baravarlashganida muvozanat qaror topadi va shu vaziyatda saqlanib qoladi.

4. Sistemaning muvozanat holatiga ikki qarama-qarshi tomondan «kelish» mumkin.

5. Muvozanat holatda sistemaning izoxor-izotermik va izobar-izotermik jarayonlarida F va G minimal qiymatga ega bo'ladi. Muvozanatning yuqorida keltirilgan umumiy belgilari asosida kimyoviy muvozanat uchun aniq sharoitlar tanlab olinadi.

Bu shartlarning ifodasi massalar ta'siri qonuni (va muvozanat konstantasi)da o'z aksini topadi.

Ideal gaz yoki oddiy eritma qonunlariga bo'ysunadigan ikki tur moddalarning ikkita, bir tur moddalarning ikkita molekulari o'zaro ta'sirlashganida amalga oshadigan kimyoviy reaksiyalar uchun massalar ta'siri qonunini keltirib chiqarish mumkin.

Shunday reaksiyalar jumlasiga, masalan,



reaksiyasini kiritish mumkin.

Umumiy kimyo kursidan ma'lumki, o'zgarmas temperaturada to'g'ri reaksiyaning tezligi ν yod bilan vodoroddan vodorod yodid hosil bo'lishi va uning qaytadan vodorod hamda yodga parchalanish reaksiyalari tezliklariga bog'liqdir. I reaksiya tezligi yod hamda vodorodning konsentratsiyalari ko'paytmasiga teng:

$$\nu_1 = K_1 c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}. \quad (4.29)$$

II reaksiya tezligi vodorod yodid konsentratsiyasi kvadratiga teng:

$$\nu_2 = K_2 c_{\text{HI}}^2. \quad (4.30)$$

Muvozanat holatida to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezliklari bir-biriga $\nu_1 = \nu_2$ teng bo'lganligi uchun (4.29) va (4.30) tenglamalarning o'ng tomonlaridagi ifodalari ham bir-biriga teng bo'lishi kerak.

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

Barcha konsentratsiyalar qiymatlarini tenglikning o'ng tomoniga ko'chirib, K_1 ning K_2 ga nisbatini K_c bilan belgilasak, quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}} = K. \quad (4.31)$$

Doimiy kattalik K muvozanat konstantasi deb ataladi. (4.31) tenglama ko'zdan kechirilayotgan reaksiya uchun massalar ta'siri qonunining ifodasidir. Endi massalar ta'siri qonuni avval ideal gaz qonunlari qo'llaniladigan sharoitlar uchun, keyin umuman barcha reaksiyalar uchun keltirib chiqariladi.

Muvozanat holat sifatida quyidagi gomogen reaksiya ko'rib chiqiladi:



bunda, b, d, g, r belgilar B, D, J, R moddalarning stexiometrik koeffitsiyentlari. Bu moddalarning muvozanat holatidagi kimyoviy potentsiallarini $[\mu_B, \mu_D, \mu_J, \mu_R]$ lar bilan belgilaylik. (4.31) ifodadan foydalanib, ayni reaksiyaning muvozanat shartlarini quyidagi ko'rinishda yoza olamiz: $[\sum \mu_i \cdot dn_i = 0]$, bunda $\sum \mu_i \cdot d n_i$ muvozanat sistemadagi barcha komponentlarning kimyoviy potentsiallari yig'indisi

$$\sum \mu_i \cdot dn_i = (g\mu_J + r\mu_R) - (b\mu_B + d\mu_D) = 0, \quad (4.33)$$

chunki G moddaning g moli, N moddaning r moli hosil bo'lganida B moddaning b moli, D moddaning d moli sarflanadi.

Agar reaksiyada ishtirok etuvchi barcha moddalar uchun ideal gazlar qonunini qo'llash mumkin, deb faraz qilinsa, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i$ dan foydalanish mumkin (bunda: $p_i = i$ komponentning aralashmadagi parsial bosimi, μ_i° bir mol komponent i ning $p = 1$ atm dagi kimyoviy

potensial yoki ΔG_{298}° kattaligi) $\ln \frac{p_j^g \cdot p_R^r}{p_B^b \cdot p_D^d} = \ln R_p$ topiladi, undan

$$\frac{p_j^g \cdot p_R^r}{p_B^b \cdot p_D^d} = \ln R_p \quad (4.34)$$

kelib chiqadi. Doimiy qiymat K_p — muvozanat konstantasi deb ataladi. Ayni reaksiya uchun K_p faqat temperatura o'zgarishi bilan o'zgaradi, lekin bosimga bog'liq bo'lmaydi.

(4.34) tenglamaga ideal gaz holati tenglamasidan aniqlangan parsial bosimlar qiymatlarini qo'yib, muvozanat konstantaning boshqa ifodasini hosil qilish mumkin:

$p_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i pT$, bunda C_i komponentning konsentratsiyasi, (mol/l hisobida).

$$K_p (RT)^{-(g+r-b-d)} = \frac{C_i^g \cdot C_R^r}{C_B^b \cdot C_D^d} = KC. \quad (4.35)$$

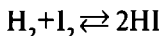
Yuqori konsentratsiyadagi eritmalar va noideal gazlar uchun konsentratsiyalar o'rnida faolliklardan (C_i lardan bosim o'rnida fugitivlik a_i lardan) foydalanib:

$$K_a = \frac{a_i^g \cdot a_R^r}{a_B^b \cdot a_D^d}; \quad K_f = \frac{f_j^g \cdot f_R^r}{f_B^b \cdot f_D^d} \quad (4.36)$$

ko'rinishlardagi muvozanat konstantalar hosil bo'ladi. Muvozanat konstantalar K_p , K_Q , K_u , K_p , K_d lar ifodalarida komponentlarning parsial bosimlari, konsentratsiyalari, mol qismlari, fugitivlik yoki faolliklarini bog'lab turuvchi munosabatlar massalar ta'siri qonuni nomi bilan yuritiladi.

Massalar ta'siri qonuni kimyoviy muvozanatlar haqidagi ta'limot bo'lib, muhim ahamiyatga ega. Bu qonun, muvozanat konstanta sifatida ifodalanadigan konsentratsiyalar orasidagi bog'lanish ayni reaksiyada ishtirok etadigan moddalarning qaysi biri mahsulotlar sifatida qo'llanilishiga va ular qanday nisbiy miqdorlarda reaksiyaga kiritilganligiga bog'liq emasligini ko'rsatadi.

Misol. Vodород yodid hosil bo'lish reaksiyasi



ning ma'lum bir temperaturadagi muvozanat konstantasi $K_c = 1$ bo'lsa, bu reaksiya uchun reaksiyon aralashma tayyorlangan: aralashma 3 l vodorod va 3 l yod bug'idan tayyorlangan. Ular 444°C gacha qizdirilib, muvozanat holatiga keltirilgan. Bu aralashma muvozanat holatda qanday tarkibga ega ekanligini (mol, % lar bilan) aniqlang.

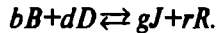
Yechish. Hosil bo'lgan vodorod yodid hajmi x l bo'lishi uchun birinchi aralashmada $\frac{x}{2}$ l vodorod (H_2) va $\frac{x}{2}$ l yod bug'i (I_2) kerak bo'ladi. Binobarin, (1 aralashmada) muvozanat qaror topganida $\left(3 - \frac{x}{2}\right)$ l vodorod va $\left(3 - \frac{x}{2}\right)$ l yod bo'ladi. Bu moddalarning miqdori ularning konsentratsiyalariga

proporsional bo'lganligi uchun muvozanat konstantani quyidagi ifoda ko'rinishida yozish mumkin:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \text{ ga muvofiq } K_c = \frac{x^2}{\left(3-\frac{x}{2}\right)^2} = 1 \text{ yoki } K_c = \frac{x^2}{9-\frac{36x}{2}+\frac{x^2}{7}} = 1$$

tenglamani yechib, $x = 2$ ekanligi topiladi. Binobarin, 1 - aralashmada 2 l vodorod, 2 l yod va HI borligi aniqlanadi. Bundan har qaysi modda miqdori 33,3 mol% ekanligi kelib chiqadi.

Endi e'tibor umumiy ko'rinishdagi reaksiyaga qaratiladi:



Dastlabki holat sifatida, masalan, faqat B va D moddalardan iborat sistema olingan bo'lsin. U holda

$$\sum \mu_i d_{i0} = -(B\mu_B + d\mu_D)$$

reaksiya o'z-o'zicha faqat chapdan o'ngga tomon keta oladi. Lekin reaksiya davomida B va D moddalar sarflanib, ularning parsial bosimlari, binobarin, kimyoviy potentsiallari μ_B va μ_D kamayadi; shu bilan bir vaqtda to'g'ri yo'nalishdagi reaksiyaning tezligi ham kamayadi. H_2 va I_2 moddalarning hosil bo'lishi natijasida bu moddalarning parsial bosimlari va, binobarin, ularning kimyoviy potentsiallari asta-sekin ortib boradi. (4.33) tenglamadagi $g\mu_J$ va $r\mu_R$ hadlar kattalashib, teskari yo'nalishdagi reaksiyaning tezligi ham ortadi. Natijada shunday holatga erishiladiki, bunda $d\mu_B + d\mu_D = g\mu_J + r\mu_R$ baravariashib muvozanat qaror topadi, ya'ni to'g'ri reaksiya tezligi teskari reaksiyaning tezligiga teng bo'lib qoladi.

Reaksiya uchun J va R moddalar olinib, muvozanat qaror topishi haqiqatga muvofiq kelgan taqdirdagina yuqorida yuritilgan mulohazaga o'xshash fikrlar to'g'ri bo'lib chiqadi.

Muvozanat holatida reaksiyaga qatnashuvchi ikkita yoki uchta moddaning parsial bosimlari sistemaning dastlabki tarkibiga qarab turlicha bo'lishi mumkin. Lekin reaksiyada ishtirok etayotgan barcha moddalarning parsial bosimlari orasidagi (4.34 tenglamaga muvofiq keladigan) K kattaligi ayni temperatura uchun o'zgarmas aniq son qiymatga teng bo'ladi. Parsial bosimlar orasida ana shunday munosabat bor bo'lganidagina to'g'ri reaksiyaning tezligi teskari reaksiya tezligiga teng bo'lib, sistemaning izobar potentsiali minimal qiymatga ega bo'la oladi.

Muvozanat konstanta ifodasini keltirib chiqarish muvozanat holatida $d_w = 0$ va, binobarin, $\sum \mu_i dU_i = 0$ ekanligiga asoslanadi.

Massalar ta'siri qonunining eng muhim xulosalaridan biri shundaki, bu qonun asosida reaksiyada qatnashayotgan barcha moddalarning parsial bosimlari (yoki ularning konsentratsiyalari) orasida o'zaro bog'lanish borligi e'tirof etiladi.

13- §. REAKSIYANING IZOXORA VA IZOBARA TENGLAMALARI

Gibbs—Gelmgols tenglamasi quyidagi ko'rinishda yoziladi:

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

Izoterma tenglamasiga muvofiq standart ish $A = RT \ln K_c$ ga teng. Bundan

$$\left(\frac{dA}{dT} \right)_v = R \ln K_c + RT \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v \quad (4.37)$$

kelib chiqadi. Bu tenglikni Gibbs—Gelmgols tenglamasi bilan taqqoslansa:

$$RT \ln K_c = Q_v + RT \ln K_c + RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v \quad (4.38)$$

yoki

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v = - \frac{Q_v}{RT^2} = \frac{dU}{RT^2} \quad (4.39)$$

demak, tenglama $\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v = - \frac{dU^\circ}{RT^2}$ reaksiyaning izoxora tenglamasidan iborat.

Agar to'liq izoterma tenglamasi e'tiborga olinsa ham xuddi shu natija kelib chiqqan bo'lar edi. Hosil qilingan tenglik muvozanat konstantasining temperaturaga bog'liqligini ko'rsatadi.

Uni integrallash natijasida integrallash konstanta ham paydo bo'ladi, bu konstantaning ahamiyati termodinamikaning uchinchi qonunida (Nernst qonunida) izohlab berilgan.

O'zgarmas bosimda sodir bo'ladigan jarayonlar uchun

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_p = - \frac{Q_p}{RT^2} \text{ yoki } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

ko'rinishdagi reaksiyaning izobara tenglamasiga ega bo'lamiz.

Bu tenglamalarni tahlil qilish natijasida ular muvozanatning siljish prinsipini miqdoriy shaklda ifodalaydi, degan xulosaga kelamiz: temperaturaning ko'tarilishi har doim kimyoviy muvozanatni endotermik jarayon tomon siljitadi.

Reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari muvozanat konstantasining temperaturaga bog'liq ravishda o'zgarishini ko'rsatadi. Bu tenglamalar bu bog'lanishni differensial shaklda ifodalaydi. Muvozanatga tegishli amaliy hisoblashlarni turli temperaturalarda bajarish uchun bu tenglamalarni integrallash talab qilinadi.

Misol tariqasida reaksiyaning izobar tenglamasini qarab chiqaylik. (4.21) tenglamani

$$d \ln K_p = -\frac{Q_p}{RT^2} dT \quad (4.40)$$

shaklga keltirish mumkin: uni integrallash uchun issiqlik effektining temperaturaga bog'liqligi aniq bo'lishi kerak. Agar reaksiyaning issiqlik effekti temperatura o'zgarishi bilan o'zgarmaydi, deb faraz qilinsa, Q_p ni integral ishorasidan tashqariga chiqarib, integrallash natijasida

$$\ln K_p = -\frac{Q}{RT} + B \quad (4.41)$$

tenglama hosil bo'ladi.

(4.41) tenglamaning yechimini topish uchun ikki kattalik: reaksiyaning issiqlik effekti va muvozanat konstantasining faqat qanday bo'lsin birgina temperaturadagi qiymati ma'lum bo'lishi kerak yoki reaksiyaning issiqlik effekti noma'lum bo'lsa, u holda muvozanat konstantasining ikkita temperaturadagi qiymatlari ma'lum bo'lishi kerak. Izoxor jarayonlar uchun yuqoridagilarga o'xshash quyidagi ifoda kelib chiqadi:

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

Misol. $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ reaksiyaning 700 K dagi muvozanat konstantasini toping. Ma'lumki, bu reaksiyaning 500 K dagi muvozanat konstantasi $K_a = 2,138 \cdot 10^5$ va ana shu temperaturalar intervalida $Q_p = 23,4$ kkal ga teng.

Yechish. Masala shartida berilgan ma'lumotlardan foydalanib, ikkala temperatura uchun (4.41) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$\ln(2,138 \cdot 10^5) = \frac{23400}{2 \cdot 500} + B; \quad \ln K_a = \frac{23400}{2 \cdot 700} + B.$$

Birinchi tenglamani ikkinchi tenglamadan ayirib, biroz o'zgartirib, quyidagi holatga keltiriladi:

$$\text{Bundan } \lg K_a, 700 = \lg(2,133 \cdot 10^5) + \frac{23400(500-700)}{2,303 \cdot 1,987 \cdot 500 \cdot 700} \times \\ \times \lg K_a, 700 = 2,407.$$

14- §. GETEROGEN SISTEMALARDAGI KIMYOVIY MUVOZANATLAR

Agar reaksiyada ishtirok etayotgan suyuq va qattiq moddalar bir-biri bilan yoki reaksiyaning gazsimon komponentlari bilan suyuq yoki qattiq eritmalar hosil qilmasa, ularning kimyoviy potentsiali izobar potentsialiga teng bo'ladi. Bu sharoitlarda izobar potentsial o'zgarmas temperaturada o'zgarmas kattalik hisoblanadi. Ayni modda toza fazasi ustidagi to'yingan bug' bosimi ham o'zgarmas kattalikdan iborat.

Agar $bB + dD \rightleftharpoons gJ + rR$ reaksiyada B komponent-kristall holatda bo'lsa: $g\mu_J + r\mu_R - b'\mu'_B - d\mu_D = 0$ bo'ladi, bunda μ_J, μ_R, μ_D boshqa p'_B va K_p lardan o'zining o'zgarmas kattalik ekanligi bilan farq qiladi, chunki P'_B ayni (ya'ni, B) komponentning to'yingan bug'ining kimyoviy potentsalidir.

Bu holda reaksiyaning muvozanat konstantasi $K_p = \frac{p_J^g p_R^r}{p_B^{b'} p_D^d}$ ga teng bo'ladi, lekin bunda $p_B^{b'}$ ya'ni, B komponentning to'yingan bug' bosimi o'zgarmas kattaligidir.

$p_B^{b'}$ ni K_p bilan birlashtirib, yangi konstanta K'_p dan foydalanib, $K_p \cdot p_B^{b'} = K'_p$ geterogen reaksiyaning muvozanat konstantasi uchun quyidagi ifoda topiladi:

$$K'_p = \frac{p_J^g p_R^r}{p_D^d}. \quad (4.42)$$

Masalan, $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ reaksiyada FeO va Fe qattiq holatda

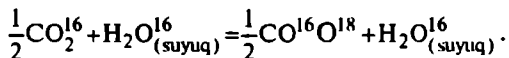
bo'lganligi uchun bu reaksiyaning muvozanat konstantasi $K'_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$ ga teng.

$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CaO} + \text{CO}_2$ reaksiyasi uchun ($\text{CaCO}_3, \text{CaO}$ kondensatlangan bo'lganligi sababli) $K'_p = p_{\text{CO}_2}$ ga teng bo'lib, p_{CO_2} har

qaysi temperatura uchun o'zgarma kattalik bo'lganligi sababli uni *dissotsilanish bosimi* deb ataladi.

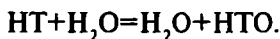
Izotop almashinish reaksiyasining muvozanati

Izotop almashinish reaksiyalarida dastlabki moddalar va reaksiya mahsulotlari o'zlarining elementar tarkibi hamda molekularning tuzilishi jihatidan bir-biri bilan bir xil bo'ladi: faqat dastlabki moddada ayni elementning bir izotopi, mahsulotlarda esa o'sha elementning boshqa izotopi mavjud:



Faqat mas-spektrometriya metodlari kashf etilganidan keyingina bu reaksiyalarni tekshirish va ularning muvozanat holatini o'rganish uchun imkoniyatlar yaratildi.

Izotop almashinish geterogen muvozanatining misoli sifatida oddiy vodorodning radioaktiv tritiy (T) bilan almashinish reaksiyasini ko'rsatish mumkin:



Gaz fazadagi bu reaksiyaning muvozanat konstantasi quyidagicha yoziladi:

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

Bu ifodaning o'ng tomonidagi nisbat — baravar vaqt mobaynida va bir xil bosimda muvozanat holatidagi suv bug'ida va quruq vodorodda sodir bo'ladigan radioaktiv yemirilishi sonlari orasidagi nisbatga tengdir.

15- §. KIMYOVIY MUVOZANATGA TEMPERATURANING TA'SIRI

Kimyoviy muvozanat temperatura, bosim va moddalar konsentratsiya-siga bog'liq.

Le-Shatlye prinsipiga ko'ra, kimyoviy muvozanat temperatura ortganida endotermik reaksiya tomonga, temperatura pasayganida ekzotermik reaksiya tomonga siljiydi. Kimyoviy muvozanat konstantasining temperaturaga bog'liqligi quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{\Delta U}{RT^2} \quad \text{va} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Bunda: K_c va K_p — muvozanat konsentratsiya hamda parsial bosim asosida hisoblangan muvozanat konstantalar; ΔU va ΔH — reaksiyaning izoxor va izobar issiqlik effektlari. Bu differensial tenglamalarni T_1 va T_2 temperaturalar chegarasida integrallansa, quyidagi tenglamalar kelib chiqadi:

$$\lg \frac{K_{c2}}{K_{c1}} = \frac{-\Delta U}{2,303} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (4.43)$$

$$\lg \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{-\Delta H}{2,303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (4.44)$$

16- §. MUVOZANATLARNI HISOBLASHDA ISSIQLIK NAZARIYASINING AHAMIYATI

Entropiyani hisoblash davomida $dS = \frac{dQ}{T}$ tenglamaning integrallanish konstantasini aniqlashda qiyinchiliklar bo'ladi. Shu sababdan entropiya additiv had S_0 aniqligida topiladi.

Eng muhim termodinamik funksiyalar F va G o'z tarkibida TS hadga ega: ΔG va ΔF lar integrallanganida faqat S_0 gina emas, $TS_0 + \text{const}$ dan iborat chiziqli funksiyalar hosil bo'ladi.

Masalan, izobar potentsialning o'zgarishini ifodalaydigan shakldagi Gibbs—Gelmgols tenglamasi $(\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p)$ olinsa, uni

$\Delta I = -T \int_{T_2}^{\Delta H} dT + IT$ ko'rinishda yozish mumkin. Endi hisoblash uchun integrallash konstantasi I ni bilish kerak bo'ladi.

Shu bilan birga, kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini hisoblash uchun izobar va izoxor potentsiallarning o'zgarishi ΔG va ΔF larni ham bilish kerak. Plank ta'rifiga ko'ra, absolyut nolda kristall modda entropiyasi nolga teng: bu ta'rif kimyoviy muvozanatni xarakteristik funksiyalar yordamida hisoblashga imkon beradi.

Kimyoviy jarayonni xarakterlovchi kattaliklar (muvozanat konstanta va reaksiyaning bajaradigan ishi) ni hisoblash uchun bizning ixtiyorimizda

izoxora tenglamasi borligini aytib o'tiladi. Bunda reaksiyarning o'zgarish hajmdagi issiqlik effekti Q_v muvozanat konstanta bilan bog'langan, yana reaksiyaning izobara tenglamasiga egamiz, bunda o'zgarish bosimdagi issiqlik effekti Q_p muvozanat konstanta K_p bilan bog'langan:

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

K ning qiymatini izoterma tenglamasiga qo'yilsa, reaksiya ishining kattaligi, ya'ni kimyoviy moyillik qiymati olinadi:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_c \text{ va } \Delta \cdot Z^\circ = -RT \ln K_p. \quad (4.45)$$

Lekin reaksiya izoxora (yoki izobara) sini integrallash uchun reaksiya issiqligining temperaturaga bog'liqligini bilish talab qilinadi. Odatda, Q_v ning temperaturaga bog'liqligi:

$$Q_v = Q_{v_0} + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

ga o'xshash qatorlar bilan ifodalanadi. Q_v ning ana shu qiymatini izoxora tenglamasiga qo'yib integrallagandan keyin quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$\ln K_c = -\frac{Q_{v_0}}{RT} + \alpha \frac{\ln T}{R} + \beta \frac{T}{R} + \dots + c$$

Bundan kimyoviy moyillik ish A uchun quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$A_v = -RT \ln K_c = Q_{v_0} - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \dots - CRT \quad (4.46)$$

Xuddi shu kabi yo'l bilan quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$A_p = Q_p - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \dots - C'RT \quad (4.47)$$

Q_v ga munosib ifodani differensiallasak, $\frac{\delta Q_v}{dT} = \alpha + \beta T + \dots$ lekin $\frac{\delta Q_v}{dT}$ hosila $T = 0$ da nolga teng bo'lib qoladi, o'zida T saqlovchi hamma hadlar ham nolga aylanib ketadi; $T^\circ = 0$ ham nolga aylanadi: $\alpha = 0$.

A_v ni T ga nisbatan differensiallansa, quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

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

Nernst teoremasiga muvofiq, $dA/dT = 0$ hosila 0 ga teng, binobarin,

Nernst teoremasiga muvofiq, $dA/dT = 0$ hosila 0 ga teng, binobarin, Q_v ham Q_p ga teng. Integrallash konstantasi nolga teng bo'lganidan keyin muvozanatlarni oddiy formulalar bilan hisoblash mumkin:

$$A_v = Q_v - bT^2 - \dots \quad A_p = Q_p - bT^2 - \dots \quad (4.49)$$

Endi Q_v bilan A orasidagi bog'lanishni topish ham qiyin emas, chunki bunday bog'lanish Gibbs—Gelmgols tenglamasida differensial ko'rinishda berilgan:

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

Bu tenglamani $AdT - TdA = -UdT$ shaklida yozib, ikkala qismini T^2 ga bo'linsa, quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

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

Bu tenglama integrallansa:

$$A = -T \int \frac{UdT}{T^2} + C. \quad (4.41)$$

lekin, Nernst teoremasiga binoan $C=0$; u holda:

$$A_v = -T \int \frac{U}{T^2} dT = -T \int \frac{Q_v}{T^2} dT \quad (4.52)$$

Q_v o'rniga Kirxgof qonunining ifodasi qo'yilsa, quyidagi ifodalar hosil bo'ladi:

$$Q_v = Q_{v_0} + \int \sum C_v dT \quad \text{hamda} \quad Q_p = \Delta H = \Delta H^0 + \int \sum C_p dT. \quad (4.53)$$

$$\text{Binobarin: } -\Delta F^0 = A_v = Q_{v_0} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_v dT \quad (4.54)$$

Muvofiq ravishda A_p uchun:

$$-\Delta Z = A_p = Q\Delta H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum C_p dT \quad (4.55)$$

Qo'sh integral $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT$ ning qiymatlarini ma'lumotnoma (yoki jadval)lardan olish mumkin.

Reaksiyaning issiqlik effekti $T=0$ da kimyoviy moyillik A ga teng bo'lganligi uchun yuqorida hosil qilingan tenglamani quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

$$\frac{Z-Z_0}{T} = \frac{A_p - A_{p0}}{T} = - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT \quad (4.56)$$

ΔZ va ΔH larni esa:

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

larni ko'rsatadigan jadvallardan olish mumkin.

Muvozanat konstantasiga oid masalalar

1-masala. Fosfor (V) xlorid PCl_5 parchalanganida



reaksiya sodir bo'ladi. Agar 10 litrli idishda 1 mol PCl_5 bo'lib, uning 0,75 moli parchalansa, ayni temperaturada reaksiyaning muvozanat konstantasini toping.

Yechish. PCl_5 ning PCl_3 va Cl_2 ga parchalanish konstantasi K_c quyidagicha yoziladi:

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

1 mol PCl_5 olingan, uning dissotsilanish qismi α bilan, sistemaning umumiy hajmi V bilan belgilanadi. Endi:

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

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

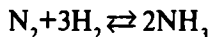
Masalada $\alpha = 0,75$, $K_c = \frac{0,75 \cdot 0,75}{0,25 \cdot 10} = \frac{2,25}{10} = 0,225$.

Demak, $K_c = 0,225$.

2- **masala.** Muvozanat holatda $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ sistemaning berk idishdagi tarkibida $0,3 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ konsentratsiyaga ega bo'lgan azot va $0,9 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

konsentratsiyali vodorod hamda $0,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ammiak bor. Muvozanat konstantasini hisoblang. 1 mol NH_3 hosil qilish uchun necha mol H_2 va necha mol N_2 kerakligini toping.

Yechish. Konsentratsiyalar mol bilan berilganligini nazarda tutib, sistema

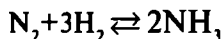


uchun K_c ifodasi yoziladi: $K_c = \frac{C^2NH_3}{C^3_{H_2} \cdot C_{N_2}}$.

$$C_{NH_3} = 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}; \quad C_{H_2} = 0,9 \frac{\text{mol}}{\text{l}}; \quad C_{N_2} = 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{l}}.$$

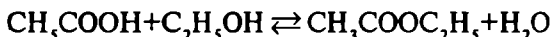
Binobarin:

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



tenglarnadan ko'rinadiki, 2 mol NH_3 hosil bo'lishi uchun 1 mol N_2 va 3 mol H_2 kerak bo'lsa, 1 mol NH_3 olish uchun 0,5 mol azot va 1,5 mol vodorod kerak bo'ladi.

3-masala.



reaksiyaning muvozanat konstantasi 4 ga teng. Agar dastlabki aralashmada 1 mol sirka kislota, 2 mol etil spirt va 1 mol suv hamda 1 mol etilatsetat mavjud bo'lsa, muvozanat qaror topganida sistema qanday bo'ladi?

Yechish. Yuqorida keltirilgan reaksiya uchun muvozanat konstanta ifodasi quyidagicha yoziladi:

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

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

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

Bundan kvadrat tenglama $3x^2 - 14x + 7 = 0$ kelib chiqadi. $x_1 = 24,58$ bu qiymat haqiqatga to'g'ri kelmagani uchun tashlab yuboriladi. $x = 0,57$.

Binobarin, sistemada 0,43 mol CH_3COOH ; 1,43 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 1,57 mol H_2O ; 1,57 mol etilatsetat hosil bo'ladi.

4-masala. Quyidagi muvozanatlarni o'ng tomonga siljitish uchun nima qilish kerak (masalan, Le-Shatelye prinsipi asosida yeching)?

II. Kimyoviy muvozanat konstantasiga temperaturaning ta'siriga oid masalalar

Bunda

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

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

tenglamalardan integrallash orqali

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

va

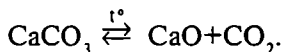
$$\lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{-\Delta H}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

tenglamalar hosil bo'ladi va shular asosida masalalar yechiladi.

5-masala. CaCO_3 ning 881°C dagi parchalanish bosimi 80380 Pa ga teng. 891°C da esa 91177 Pa ga teng. Qanday temperaturada CaCO_3 ning parchalanish bosimi 101325 Pa ga teng bo'ladi?

Yechish. Kalsiy karbonatning termik parchalanishi quyidagi tenglamaga

muvofiq sodir bo'ladi:



Bu reaksiya geterogen jarayonlar jumlasiga kiradi. Shu sababli bu reaksiya $K'_p = P_{\text{CO}_2}$

Binobarin,

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

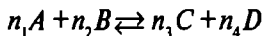
asosida Q_p ni hisoblash mumkin:

$$\begin{aligned} Q_p &= \frac{2,303RT_1T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{P_2}{P_1} \\ Q_p &= \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 1154 \cdot 1164}{-10} \lg \frac{91177}{80380} = \\ &= -140500 \frac{\text{J}}{\text{mol}}. \end{aligned}$$

$p_3 = 101325$ Pa sharoitda CaCO_3 ning parchalanish temperaturasi topiladi.

$$\begin{aligned} K'_{p_2} &= p_3 = 101325 \text{ Pa.} \\ \frac{1}{T_3} &= \frac{2,303R \lg \left(\frac{P_3}{P_2} \right)}{Q_p} + \frac{1}{T_2} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \lg 101325 / 91177}{(-140500)} + \frac{1}{1164}. \end{aligned}$$

Kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasi



reaksiya uchun izoterma tenglama quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{P_C^{n_3} \cdot P_D^{n_4}}{P_A^{n_1} \cdot P_B^{n_2}} - \ln K_p \right).$$

$\Delta G_T - T$ dagi izobar-izotermik potensial.

Shunga o'xshash

$$\Delta F_T = RT \left(\ln \frac{C_C^{n_3} C_D^{n_4}}{C_A^{n_1} C_B^{n_2}} - \ln K_c \right).$$

Bu tenglamalarda K_p va K_c reaksiyaning T dagi muvozanat konstantalari, p_A, p_B, p_C va p_D nomuvozanat parsial bosimlar, C_A, C_B, C_D, C_C — reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning nomutanosib konsentratsiyalari; ΔF_T va ΔC_T kimyoviy potentsiallar. Ular maksimal ishning qiymatini ko'rsatadi.

Turli reaksiyalarda moddalar orasidagi moyillikni aniqlash uchun dastlabki moddalar va reaksiya mahsulotlarining konsentratsiyalari hajm birligida berilgan bo'lsa, kimyoviy moyillik:

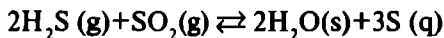
$E_T^\circ = -RT \ln K_C$ yoki $F_T^\circ = -2,303 RT \lg K_C$ bilan ifodalanadi; bunda konsentratsiya $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ lar bilan, agar moddalarning parsial bosimlari Pa

bilan berilgan bo'lsa, kimyoviy moyillik ΔG_T° bilan ifodalanadi:

$$\Delta G_T^\circ = 2,303 \Delta n \cdot \lg 1,0133 \cdot 10^5 - 2,303 \cdot RT \lg K_p^\circ, \text{ bunda:}$$

$\Delta n = n_3 + n_4 - n_1 - n_2$, ya'ni, reaksiyada oxirgi va dastlabki moddalarning mol sonlari orasidagi ayirma.

6-masala.



reaksiyaning 25°C va 101325 Pa dagi muvozanat konstantasini toping.

Yechish. Ma'lumki:

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298/1000}^\circ$$

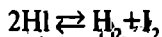
ΔH_{298}° va ΔS_{298}° qiymatlar 2-jadvaldan olinadi:

$$\Delta G^\circ = -234,48 - \frac{298 - 423,82}{1000} = -108,18 \text{ kJ}.$$

Bundan $\lg K_p^\circ = 3,946$ yoki $K_p^\circ = 8,83 \cdot 10^3$.

K_p ning katta qiymatga egaligini reaksiyaning o'ng tomonga shiddatli ravishda ketishidan darak beradi.

Vodorod yodid muvozanati. Bug' holidagi reaksiya sistemadagi



muvozanat qarab chiqiladi. Massalar qonuniga muvofiq, bunda muvozanat konstanta (448°C da)

ajralmay qolgan qismi $(1 - \alpha)$ bo'ladi. 1 mol HI ajralganida, $\frac{\alpha}{2}$ mol H_2 va $\frac{\alpha}{2}$ mol I_2 hosil bo'ladi. Shunda H_2I_2 va HI ning parsial bosimlari uchun

$$P_{H_2} = \frac{\alpha}{2} p; \quad P_{I_2} = \frac{\alpha}{2} p; \quad P_{HI} = (1 - \alpha)p$$

ifodalar hosil bo'ladi. Bunda p — gazlar (ya'ni, H_2 , I_2 va HI)ning umumiy bosimi. Bu qiymatlarni K_p formulasiga qo'yilsa:

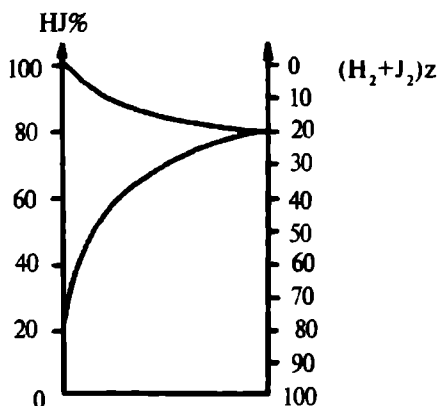
$$K_p = \frac{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}{P_{HI}^2} = \frac{\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\alpha}{2}}{(1-\alpha)^2} \frac{p^2}{p^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$$

ifoda hosil bo'ladi. 15-rasmda ayni sistemada muvozanat qaror topish diagrammasi keltirilgan. Absissalar o'qiga vaqt, ordinatalar o'qiga HI ning % miqdori va $(H_2 + I_2)$ larning % miqdori qo'yilgan:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$$

dan ko'rinadiki, K_p qiymati va dissotsilanish darajasi α bosim o'zgarishi bilan o'zgarmaydi. Bunda 1 hajm H_2 , 1 hajm I_2 (jami 2 hajm) gazlardan 2 hajm HI gazi hosil bo'ladi.

1- misol. Ma'lum ($448^\circ C$) temperaturada reaksiyon aralashma tarkibi 10% H_2 , 10% I_2 va 80% HI dan iborat. K_p ni toping. % lar o'rniga massa

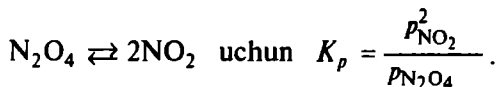


16-rasm. $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ muvozanatning diagrammasi.

ulushlarini yozib, K_p hisoblanadi:

$$K_p = \frac{a^2}{4(1-a)^2} = \frac{0,2^2}{4(1-0,2)^2} = \frac{0,2^2}{4 \cdot 0,8^2} = \frac{4}{4 \cdot 64} = \frac{1}{64}.$$

2-misol.



Agar dissotsilanish darajasi bo'lsa:

$$p_{NO_2} = \frac{2a}{1+a} p$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{1-a}{1+a} p, \quad K_p = \left(\frac{2aP}{1+a} \right)^2 : \frac{1-a}{1+a} \cdot p = \frac{4a^2 - p}{1-a^2}.$$

Bunda p — umumiy bosim. Bu misolda K_p umumiy bosimga proporsional bo'ladi.

5- jadval

Kimyoviy muvozanatlarga oid kashfiyotlar yilnomasi

- 1850- yil.** A. Vilyamson kimyoviy muvozanat haqida bayonot berdi. Uning bayonotiga muvofiq kimyoviy muvozanat holati deganda, o'zaro reaksiyaga kirishadigan molekular orasida atomlar uzluksiz almashinib turishini tushunmoq kerak
- 1858- yil.** G. R. Kirxgof reaksiyaning issiqlik effekti temperaturaga bog'liqligini kashf etdi.
- 1860- yil.** D. I. Mendeleyev moddalarning **absolyut** qaynash temperaturasi haqida bashorat qildi.
- 1864-1867-** K. Guldberg hamda Peder Vaage **massalar ta'siri** qonunini ta'rifladilar.
- 1875-1878-** J. U. Gibbs geterogen sisternalardagi muvozanatga oid juda muhim qoidalarni ta'rifladi (ular «termodinamik potentsiallar nazariyasi», «fazalar qoidasi», «Gibbs-Gelmgols tenglamasi», «adsorbsiya tenglamasi» nomlar bilan yuritiladi).

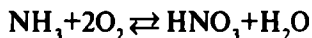
- 1884- yil.** A. L. Le-Shatelye kimyoviy muvozanatning siljish qonuni (Le-Shatelye prinsipi)ni ta'rifladi.
- 1884- yil.** Ya. Vant-Goff «Gaz va suyultirilgan eritmalaridan iborat sistemalardagi muvozanatlar» kitobini chop ettirdi.
- 1884- yil.** D. P. Konovalov «Eritmalarning bug' bosimiga oid qonunlar»ni ta'rifladi.
- 1890- yil.** V. Nemst moddalarning ikki suyuqlik qavatida taqsimlanish qonunini ta'rifladi.
- 1893-1902- yillar.** N. S. Kurnakov fizik-kimyoviy analizning asosiy qoidalarini ta'rifladi. «Kurnakov pirometri» deb ataladigan asbob yaratdi. Fanga yangi tur moddalar — daltonidlar haqida tushuncha kiritdi.
- 1907- yil.** L. Genderson suyuqlik bilan suyuqlik orasidagi chegara potensial tenglamasini keltirib chiqardi.
- 1911- yil.** F. Donnan membran muvozanat nazariyasini ta'rifladi.



Savol va masalalar

1. Sistemaning erkinlik darajasi nima?
2. Gibbsning fazalar qoidasini to'yingan eritmaga tatbiq qilib ko'ring.
3. Agar tekshirilayotgan bir modda (bir komponentli sistema) uchta qattiq modifikatsiyaga uchrasa, uning suyuqlanish diagrammasida nechta uchlamchi nuqta bo'ladi?
4. Fizik-kimyoviy analiz nima va uning qanday metodlari bor?
5. Geterogen sistema, gomogen sistema, faza, komponent, komponentlar soni degan tushunchalarga ta'rif bering.
6. Fazalar qoidasini ta'riflang.
7. Termik analiz nimadan iborat?
8. Evtektika deganda nimani tushunish kerak?
9. Evtektikaning sovush diagrammasi qanday shaklda bo'ladi?
10. Qattiq eritma va uning xillarini aytib bering.
11. Qanday sharoitda kimyoviy reaksiya muvozanat holatiga keladi?
12. Kimyoviy muvozanat qator topganligini qanday qilib bilish mumkin?
13. Kimyoviy reaksiya tezligi bilan konsentratsiya orasidagi bog'lanishni qanday topish mumkin?
14. Reaksiya uchun olingan dastlabki moddalardan birining konsentratsiyasi ortganda kimyoviy muvozanat konstantasi nima uchun o'zgarmaydi?

15. Ammiakning hosil bo'lish jarayoni uchun massalar ta'siri qonuni ifodasini yozing.
16. Reaksiyaning molyar unumi bilan muvozanat konstantasi orasida qanday bog'lanish bor?
17. Le-Shatelye prinsipini ishlatish mumkin bo'lgan fizik jarayonlardan bir nechasini aytib bering.
18. Ekzotermik reaksiyalarning muvozanat konstantasi temperatura pasayganda qanday o'zgaradi? Endotermik reaksiyalarniki-chi?
19. Agar ammiak oksidlab, nitrat kislota olish reaksiyasi quyidagi tenglama bilan ifodalansa:



bu reaksiya unumini qaysi yo'l bilan oshirish mumkin?

1-§. ELEKTROLITMAS (NOELEKTROLIT)LAR ERITMALARI

Bir necha komponentdan iborat bir jinsli sistemalar eritma deb ataladi. Bu aralashmalardagi har qaysi komponent miqdori uzluksiz o'zgarishi mumkin. Eritmalar gazsimon, suyuq va qattiq holatdagi sistemalardan iborat bo'lishi mumkin.

Eritmaning xossalari uni tashkil etgan komponentlar orasidagi o'zaro ta'sir xarakteriga bog'liq. Bu o'zaro ta'sir nafaqat zarralararo ta'sirotlar turiga, ularning kuchigagina emas, balki zarralarning shakl va kattaliklariga, ularning miqdoriga ham bog'liq.

Eritmadagi komponentlar orasida bo'lgan barcha o'zaro ta'sirlarni hisobga olish qiyin masala bo'lganligidan, ayni eritmadagi tipaviy belgilarga qarab ayni eritma haqida ma'lum nuqtai nazar yaratiladi.

Masalan, Vant-Goff eritmadagi zarralar o'zining xatti-harakati jihatidan xuddi gaz molekulalariga o'xshash bo'ladi, degan nuqtai-nazarni qabul qilib, eritmalarga gaz holat qonunlarini tatbiq etdi; bunda eritmalarning komponentlari orasidagi o'zaro ta'sirlarni e'tiborga olmadi. D. I. Mendeleyev eritmalar haqida solvatlar nazariyasini yaratdi; bu nazariyaning asosiy g'oyasiga ko'ra, eritmalarda kimyoviy o'zaro ta'sirlar mavjud bo'lib, buning oqibatida eruvchi va erituvchi moddalar orasida beqaror va qisman dissotsilanadigan birikmalar hosil bo'ladi.

Mendeleyevning fikri ko'pgina ilmiy izlanishlar natijasida tasdiqlandi: bu izlanishlarning mualliflari turli moddalar eritmalaridan erituvchi bilan eruvchi modda orasida hosil bo'lgan barqaror birikmalar (solvatlar)ni ajratib olishga muvaffaq bo'ldilar.

Eruvchi bilan erituvchi orasida hosil bo'lgan birikmalar solvatlar (agar erituvchi sifatida suv olingan bo'lsa gidratlar) deb ataladi, eritmani muzlatish yoki bug'latish natijasida bunday gidratlarni (masalan,) $\text{CaCuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ va boshqalarni ajratib olish mumkin bo'ldi.

Boshqa ba'zi eritmalarda gidratlar beqaror bo'lib, oson parchalanib ketadi; bunday gidratlar mavjudligi eritmalarning yutilish spektrlarini tekshirish natijasida isbot qilingan.

Eritmalarni miqdor jihatidan xarakterlash uchun eritmaning hajm yoki og'irlik birligida erigan modda miqdori hisobga olinadi. Eritma konsentratsiyasi deganda ayni komponentning eritmadagi nisbiy miqdorini tushunmoq kerak.

Odatda, eritma konsentratsiyasining quyidagi ifodalari qabul qilingan:

1. Massa qismlar (yoki % lar) bilan eruvchi modda miqdori ko'rsatiladi:

$$a_{\text{eruvchi}} = \frac{m_{\text{eruvchi}}}{m_{\text{eruvchi}} + m_{\text{erituvchi}}} \quad \text{yoki} \quad \% a = \frac{m_{\text{eruvchi}} \cdot 100}{m_{\text{eruvchi}} + m_{\text{erituvchi}}}$$

2. Eritmaning konsentratsiyasi uning 1 sm³ hajmida bo'lgan eruvchi moddaning gramm molekulari soni bilan ifodalanadi; bunday

konsentratsiya turini erigan moddaning titri deb ataladi: $\text{titr} = \frac{E \cdot N}{1000}$; bunda

E — erigan modda ekvivalenti; N — eritmaning normalligi.

3. Eritmaning 1 l da bo'lgan eruvchi moddaning mol sonlari bilan ko'rsatiladi. Buni eritmaning molyarligi deyiladi. Agar eritmaning 1 litrida 1 mol erigan modda bo'lsa, bir molyar eritma, 0,1 mol bo'lsa — detsimolyar eritma; 0,01 mol bo'lsa, santimolyar eritma deyiladi va hokazo.

$C_i = \frac{n}{V}$ — (C_i — molyar konsentratsiya; V — eritma hajmi; n — eruvchi-ning mol sonlari). Eritma hajmi V temperatura o'zgarishi bilan o'zgaradi, shu sababli eritmaning molyarligi ham temperatura o'zgarishi bilan o'zgaradi. Shuni nazarda tutib, molyar konsentratsiya tushunchasi ham kiritilgan.

4. Eritmaning 1 litrida 1 gramm ekvivalent eruvchi modda bo'lsa, uni *bir normal eritma* deyiladi.

5. Eritma konsentratsiyasini erigan moddaning molyar qismi orqali ifodalanadi. Eruvchi moddaning molyar qismi deganda, uning mol sonlarini butun eritmadagi mol sonlar yig'indisiga bo'lgan nisbatni tushunish kerak:

$$N_1 = \frac{m}{n_1 + n_2}; \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Bunda: N_1 — I komponentning molyar qismi; n_1 — I komponentning mol sonlari; n_2 — II komponentning mol sonlari.

Eritmadagi barcha komponentlarning molyar qismlari yig'indisi 1 ga teng:

$$N_A + N_B + N_C = 1.$$

Bunda: $N_A + A$ komponentning mol qismi; $N_B - B$ ning, $N_C - C$ ning mol qismi.

6. Agar 1000 g (1 kg) erituvchida 1 mol eruvchi modda erigan bo'lsa, bunday eritma *molyar eritma* deb ataladi.

$m_i = 1000 \frac{n}{g}$, bunda: m_i — eritmaning molyar konsentratsiyasi; n — erituvchining mol sonlari; g — erituvchi massasi.

Misol. 1 kg suvda 0,1 mol HCl erigan bo'lsa, $m_i = 0,1$ ga teng bo'ladi. Ko'pincha eritma konsentratsiyasi eritma zichligi bilan ifodalanadi.

Eritmaning xossalari faqat erigan modda xossalariga emas, balki moddalar orasidagi o'zaro ta'sir xarakteriga ham bog'liq. Eritmaning ma'lum xossasi, masalan, uning issiqlik sig'imi eritma tarkibi uzluksiz o'zgarigan sari o'zgarib boradi. Amalda 1 mol eruvchi moddaga munosib keladigan biror xossa qiymatini aniqlash uchun ayni tarkibdagi eritmadan juda katta hajmda olib, uning ustiga 1 mol eruvchi modda qo'shiladi (eritmaning hajmi shu qadar katta bo'lishi kerakli, unga 1 mol eruvchi modda qo'shilganida eritma konsentratsiyasi o'zgarishi sezilarli bo'lmasin). U holda bizni qiziqtirayotgan xossaning o'zgarishi shu xossaning tarkibiga nisbatan hosilasiga teng bo'ladi. Agar eritmaning ekstensiv xossasi (issiqlik sig'imi, hajmi, entropiyasi, ichki energiyasi termodinamik potentsiallari va boshqa additiv hodizalari)ni I bilan belgilasak, yuqoridagi fikrni quyidagicha ifodalash mumkin bo'ladi:

$$\bar{Z} = \left(\frac{\partial Z}{\partial U} \right)_{P,T}$$

Bunda I harfi eritma tarkibiga 1 mol eruvchi modda qo'shilganida eritma xossasining o'zgarishini ifodalaydi; uni parsial-molyar xossa (kattalik) deb ataladi. O'lchashlar p (bosim) va T temperatura o'zgarimas sharoitda o'tkaziladi. Parsial-molyar kattaliklar xossa o'zgarishini xarakterlaydi, shu sababdan ular eritmaning boshqa xossalaridan faqat kattalik jihatidagina emas, balki ishorasi bilan ham farq qiladi. U holda parsial-molyar kattaliklar o'zgaray qoladi; binobarin:

$$Z = h_1 \bar{Z}_1 + h_2 \bar{Z}_2 + \dots + h_n \bar{Z}_n \dots \quad (5.1)$$

bo'ladi. Agar eritmaning tarkibi o'zgarsa, ifoda (5.1) ning differensial:

$$d\bar{Z} = n_1 d\bar{Z}_1 + h_2 d\bar{Z}_2 + \dots + nd\bar{Z}_n + \bar{Z}_1 dn_1 + \bar{Z}_2 dn_2 + \dots + \bar{Z}_n dn$$

bo'ladi. Agar bu ifodani (5.1) ifoda bilan taqqoslansa, quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 + \dots + n_n d\bar{Z}_n = 0 \quad (5.2)$$

Hosil qilingan (5.1) va (5.2) tenglamalar Gibbs – Dyugem tenglamalari nomi bilan yuritiladi.

Faraz qilaylik, bir moddaning N_1 mol miqdori boshqa moddaning N_2 mol miqdori bilan aralashtirilgan bo'lsin. Bu moddalarning qaysi biri eruvchi sifatida bo'lishidan qat'i nazar, quyidagicha bo'ladi:

$$N_1 \frac{\partial Z_1}{\partial N_1} dN_1 + N_2 \frac{\partial Z_2}{\partial N_2} \cdot dN_2 = 0$$

Bundan

$$\frac{\partial Z_1 / dN_1}{\partial Z_2 / dN_2} = -\frac{N_2}{N_1} \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial Z_1 / dN_1}{\partial Z_2 / dN_2} = -\frac{N_2}{N_1}, \quad (5.4)$$

ya'ni, parsial-molyar kattaliklarning molyar qismga nisbatan hosilasi bir xil ishoraga ega; xossaning tarkibiga bog'liqlik diagrammasida, bu kattaliklardan biri ma'lum tarkibli eritmada maksimum ko'rsatsa, ikkinchisi xuddi o'sha tarkibli eritmada minimum ko'rsatadi.

Agar eritma cheksiz suyultirila borsa, molyar qismlarning biri nolga intiladi; u holda tenglama (5,3) ni quyidagi shaklda yozish mumkin:

$$\partial \bar{Z}_1 / \partial N_2 / \partial \bar{Z}_2 / \partial N_2 = 0. \quad (5.5)$$

Demak, $N_2 \rightarrow 0$ ga intilganida (5.4) tenglamaning yoki surati nolga, maxraji cheksiz katta bo'lishga intilishi kerak (hosilaning ikkinchisi nolga teng bo'lmagan shartga bo'ysunganda bu holat yuz beradi). Birinchi hol issiqlik sig'im o'zgarishida namoyon bo'ladi. Indeksi 2 bo'lgan komponent konsentratsiyasi kamaygan sari (ya'ni, $N_2 \rightarrow 0$ ga intilgan sari) eritmaning issiqlik sig'imi (C_p) ga, ya'ni toza komponent (1-indeksli komponent) qiymatiga yaqinlashadi.

Ikkinchi holat, masalan, entropiya uchun xosdir. Parsial-molyar entropiyaning komponent molyar qismiga nisbatan hosilasi — komponentning molyar qismi kamayishi bilan cheksiz kattalashib ketadi va S konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Bu albatta tabiiy bir hol; chunki bir mol erigan modda uchun hisoblangan entropiya qiymati eritma suyultirilgan (ya'ni, moddaning tarqalish darajasi ortgan) sari ko'payishi kerak.

Agar yuqorida hosil qilingan tenglamaga izobar potensial ifodasini qo'yilsa, binar aralashmadagi komponentning bug' bosimini konsentratsiya bilan bog'lovchi tenglama kelib chiqadi:

$$Z = RT \ln p + Z_0$$

$$\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial N_2} \right)_{p,T} N_1 = -N_2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial N_2} \right)_{p,T}$$

yoki $\partial N_1 = \partial N_2$ bo'lgani uchun:

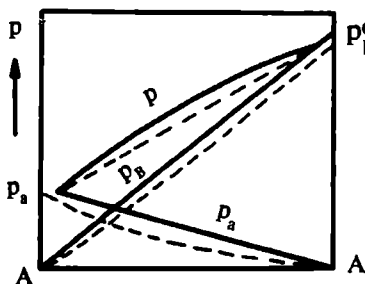
$$\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial N_2} \right)_{p,T} N_1 = \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial N_2} \right)_{p,T} N_2 \quad (5.6)$$

Bu tenglama **Dyugem—Margules** tenglamasi nomi bilan yuritiladi. Ikki bir-birida barcha nisbatlarda eriydigan suyuqliklar eritmasi $p-x$ diagrammalar yordami bilan ham parsial-molyar kattaliklarni aniqlash imkoniyati mavjud. (Komponentning mol qismi 0 dan 1 gacha bo'lgan barcha qiymatlarga ega).

$p = f(x)$ diagramma chizig'ining oxirgi nuqtalari toza suyuqliklarning bug' bosimlari p_1^0 va p_2^0 dan iborat. Eritma ustidagi bug'ning umumiy bosimi komponentlarning parsial bug' bosimlari yig'indisiga teng: $p = p_1 + p_2$ (17-rasm).

To'yingan bug' tarkibi ikkinchi komponentning bug'dagi molyar qismi x_2^1 bilan ifodalanadi: uni y bilan ifodalaniladi:

$$x_2^1 = y = p_2 / p.$$



17-rasm. Binar eritmalarining to'la va parsial bug' bosimlari diagrammasi.

Agar to'yingan eritmani ideal gaz deb faraz qilinsa, u holda komponentlarning p_B^0 kimyoviy potentsiallari quyidagi tenglamalar orqali ifodalanadi:

$$\mu_1 = g_1(T) + RT \ln p_1.$$

Binobarin, masalan, ikkinchi komponentning kimyoviy potentsiali quyidagi ifodaga teng bo'ladi:

$$\mu_2 = g_2^1(T) + RT \ln p_2.$$

Muvozanat holatidagi fazalarda komponentlarning kimyoviy potentsial-

lari bir-biriga teng bo'lganligi sababli, bu tenglama eritmalar uchun ham o'z kuchida qoladi. O'sha temperaturada toza holdagi ikkinchi komponentning kimyoviy potentsiali quyidagi ifodaga teng:

$$M_2^0 = g_2^1(T) + RT \ln p_2^0.$$

Yuqorida keltirilgan tenglamalardan quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$M_2 = M_2^0(T) + RT \ln \frac{p_2}{p_2^0}. \quad (5.7)$$

Yuqori temperatura va yuqori bosimda eritma ustidagi to'yingan bug'ni ideal gaz deb bo'lmaydi. Bunday holda eritma komponentining kimyoviy potentsiali quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$M_2 = M_2^0(T) + RT \ln \frac{f_2}{f_2^0}. \quad (5.8)$$

Bu tenglama (5.5) tenglamaga o'xshaydi, bunda: t_2 — eritmadagi ikki komponentning parsial uchuvchanligi; t_2^0 — toza suyuqlik holdagi ikkinchi komponentning o'sha temperaturadagi uchuvchanligi.

2- §. ERITMALARNING SINFLARGA BO'LINISHI

Eritmalarni sinflarga bo'lishning bir necha sistemalari mavjud. Masalan, eritmalar elektrolitlar eritmaları va noelektrolitlar eritmaları deb ikki sinfga bo'linadi: kolloid kimyoda eritmalarni komponentlarning agregat holatlariga qarab: qattiq moddaning suyuqlikdagi eritmasi, suyuqlikning suyuqlikdagi eritmasi, gazlarning suyuqlikdagi eritmasiga bo'linadi. Termodinamika nuqtai nazaridan eritmalarni ideal eritmalar, noideal eritmalar yoki real eritmalar bo'linadi.

Ideal eritmalarda har qaysi komponentning ichki energiyasi konsentratsiyaga bog'liq emas va komponentning parsial-molyar hajmi eritilganida o'zgarmaydi, deb faraz qilinadi. Bunda komponentlar xuddi ideal gazlar kabi aralashadi, ideal eritma hosil qilinganida entropiya ko'payishini ideal gazlar aralashirilganida qo'llanilgan formulalar asosida topish mumkin. Ideal gazlar aralashmasida zarralararo ta'sir etuvchi kuchlar «yo'q» deb hisoblanadi, lekin eritmada bunday ahvol bo'lishi ehtimoldan tashqari, chunki suyuqlikda zarralar zich joylashgan bo'ladi, moddalar bir-biri bilan aralashganida issiq chiqmaydi ham, yutilmaydi ham. Bu aytilgan shartlar masalani ancha murakkablashtiradi. Shu sabaldan eritma ideal yoki noideal ekanligini aniqlash uchun eritma bug'ining tarkibini

o'rganishdan foydalaniladi, chunki eritmaning bug'ini xuddi ideal gaz deb qaraladi.

Agar ayni eritma barcha konsentratsiyalarda ideal eritma qonunlariga bo'ysunsa, bunday eritma b a r k a m o l e r i t m a deb ataladi; agar ayni eritma cheksiz suyultirilganida ideal eritma qonunlariga bo'ysunsa, uni «cheksiz suyultirilgan eritma» deb ataladi. Eritma konsentratsiyasi qanchalik kichik bo'lsa, u ideal eritmaga shunchalik yaqin turadi. Kattalik jihatidan bir-biriga yaqin molekullarga ega bo'lgan moddalar o'zaro ideal eritmalar hosil qila oladi. Masalan, xlorbenzol va brombenzol, 1,1-dixloretilen-1, 2-dixloretilen, H_2O-D_2O o'zaro ideal eritmalar hosil qilishi mumkin.

Ikkinchi tomondan, qutbli moddalar (ayniqsa, elektrolitlar)ning eritmaları hatto eritmada 10^{-6} ga teng molyar qism elektrolit bo'lganidayoq ideal eritmadan sezilarli darajada farq qiladi.

Ideal eritmalarining xarakterli xossalari shundaki, ular Vant-Goff hamda Raul qonunlariga aniq bo'ysunadi.

3-§. GAZLARNING SUYUQLIKLARDA ERISHI VA GENRI QONUNI

Biror berk idishga suyuqlik quyilib, ustiga gaz yuborilsa, gaz suyuqlikda eriy boshlaydi va, nihoyat, suyuqlik gazga to'yinadi. Gazlarning suyuqliklarda eruvchanligi o'sha gaz va suyuqlikning tabiatiga, bosim va temperaturasiga bog'liq. Temperatura ko'tarilgan sari gazning eruvchanligi kamaya boradi. Ayni temperaturada gaz eruvchanligining bosim o'zgarishi bilan o'zgarishi Genri qonuniga bo'ysunadi. Bu qonun quyidagicha ta'riflanadi: ma'lum hajm suyuqlikda erigan gazning massa miqdori gaz bosimiga to'g'ri

proporsional bo'ladi: $\frac{C}{p} = K$ yoki $C = K \cdot p$. Bunda: C — suyuqlikda erigan gaz massasi; p — gaz bosimi; K — o'zgarimas kattalik.

Gazlar aralashmasining suyuqlikda eruvchanligi o'sha gazning aralashmadagi parsial (Genri—Dalton qonuni) bosimiga mutanosib bo'ladi. Erituvchi bilan reaksiyaga kirishadigan gazlar (masalan, NH_3 , SO_2 , HCl) suvda eriganida Genri qonuniga bo'ysunmaydi. Gazning eritma ustidagi bosimi kamayganida gazning eruvchanligi pasayadi, hatto gaz eritmada pufaklar shaklida ajralib chiqq boshlaydi.

Gazlarning suyuqliklarda eruvchanligi hamma vaqt issiqlik ajralib chiqishi bilan sodir bo'ladi. Temperatura ko'tarilganida muvozanat endotermik jarayon tomonga siljiydi, shu sababdan isitganda gazning eruvchanligi pasayadi, temperatura pasayganida, aksincha, ortadi. Agar eritmada erigan gazdan tashqari yana boshqa komponent ishtirok etsa, gazning suyuqlikda eruvchanligi

pasayadi. Masalan, gazlar elektrolitlar eritmasida suvdagiga qaraganda kam eriydi.

Ko'pchilik noelektrolitlar ham gazning suvda eruvchanligini pasaytiradi.

Masala. 0°C da kislorodning suvda erish koeffitsiyenti 0,0489 ga teng. 0°C da 1 l suvda va $2,532 \cdot 10^6$ Pa da qancha kislorod eriydi?

Yechish. 0°C da va 101325 Pa bosimda 1 l suvda 0,048 l O₂ eriydi. Genri qonuniga muvofiq erituvchining hajm birligida erigan gazning hajmi bosimga bog'liq emas. Binobarin, bosim $2,532 \cdot 10^6$ Pa bo'lganida ham o'shancha hajm gaz eriyveradi, bu hajm masala shartiga ko'ra 0,0489 l ga teng. Boyl—Mariott qonuniga muvofiq:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_0 T = \text{const}}{p_1 m = \text{const}} \quad \text{bo'lganda,} \quad \frac{0,0489}{v} = \frac{1,01325 \cdot 10^5}{2,532 \cdot 10^5}$$

$$V_0 = \frac{0,0489 \cdot 2,532 \cdot 10^5}{1,01325 \cdot 10^5} = 1,224 \text{ l O}_2 \text{ eriydi.}$$

1 mol O₂, ya'ni 32 g O₂ normal sharoitda 22,4 l keladi. Demak: V₀ = 1,224 l. Binobarin: 32 — 22,4, bundan:

$$1,224 x = \frac{32 \cdot 1,224}{22,4} x = \frac{1,7462}{1,224}$$

kislorod eriydi.

1 l erituvchida ρ da va p bosimda eriy oladigan gazning hajmi uning eruvchanlik koeffitsiyenti yoki gazning absorbsiya koeffitsiyenti deyiladi. Jadvalda H₂, O₂ va CO₂ ning suvda va etil spirtida 0 va 15° dagi eruvchanlik koeffitsiyentlari ko'rsatilgan. 0° da 1 l suvda 0,0489 l O₂ erishi 8-jadvaldan ko'rinib turibdi; bosim 4 atm ga ko'tarilganda ham 1 l suvda 0,0489 l O₂ eriyveradi. Lekin gazning og'irlik miqdori 4 marta ortiq bo'ladi.

8-jadval

Gazlarning eruvchanligi

Gazlar	Suvda		Etil spirtida	
	0°	15°	0°	15°
H ₂	0,02151	0,0190 l	0,06931	0,07731
O ₂	0,0489 l	0,0342 l	0,2337 l	0,2232 l
CO ₂	1,7130 l	1,0020 l	4,440 l	3,2800 l

Gaz eritilgan suvga elektrolitlar qo‘shilsa, gazning eruvchanligi kamayadi. Elektrolit qo‘shilganda gaz eruvchanligining kamayish hodisasi «tuzlanish» (tuz vositasi bilan siqib chiqarilish) deb ataladi. Masalan, 20° da 1 hajm bosimda 1 g suvda 2,3 sm³ xlor eriydi. Xuddi o‘sha sharoitda 26% li 1 g NaCl eritmasida 0,3 sm³ xlor eriydi.

«Tuzlanish» hodisasiga tuzning gidratlanishi sabab bo‘ladi, deyish mumkin. Bu vaqtda suvning bir qismi tuz bilan birikib, erituvchilik rolini bajara olmay qoladi va shuning uchun elektrolit qo‘shilganda gazning bir qismi eritmadan ajralib chiqadi.

Mashhur rus fiziologi I. M. Sechenov gazlarning suyuqliklarda eruvchanligi to‘g‘risida ish olib bordi. U qonda gazlarning erishiga sharoit qanday ta‘sir etishiga qiziqib, karbonat angidridning turli tuzlar eritmasida eruvchanligini tekshirdi (1873—1892- yillar) va quyidagi formulani chiqardi:

$$S = S_0 \cdot e^{-kc}.$$

Bunda: S_0 — gazning suvda eruvchanligi; S — gazning elektrolit eritmasida eruvchanligi; c — elektrolit eritmasining konsentratsiyasi; k — koefitsiyent.

4- §. SUYUQLIKLARNING SUYUQLIKLARDA ERISHI

Ikki suyuqlik bir-biri bilan aralashtirilganda uch holat kuzatiladi: 1) suyuqliklar o‘zaro istalgan nisbatda aralashadi (masalan, suv bilan spirt); 2) suyuqliklar o‘zaro ma‘lum chegaradagina aralashadi (masalan, suv bilan fenol); 3) suyuqliklar o‘zaro aralashmaydi (masalan, suv bilan simob).

Bir-birida mutlaqo erimaydigan suyuqliklar bo‘lmaydi, bir suyuqlik ikkinchi suyuqlikda ozgina bo‘lsa ham eriydi.

Bir-birida ma‘lum chegaragacha eriydigan suyuqliklar bilan tanishaylik. Masalan, amil spirtga suv aralashtirilsa, aralashma tingandan keyin, idishda ustma-ust ikki qavat hosil bo‘ladi. Ustki qavat suvning amil spirtidagi to‘yingan eritmasi, pastki qavat amil spirtning suvdagi to‘yingan eritmasi bo‘ladi.

O‘zaro ma‘lum chegaragacha eriydigan suyuqliklarning eruvchanligi temperaturaning o‘zgarishi bilan o‘zgaradi va ba‘zan yuqoriroq temperaturada ikki suyuqlik o‘zaro cheksiz eriy boshlaydi. Bunga anilin bilan suvni misol qilib olish mumkin. Ozgina anilinga suv qo‘shilsa, anilin erib ketadi. Agar anilin miqdori oshirilsa, aralashma tingandan keyin ustma-ust ikki qavat hosil bo‘ladi; ustki qavat anilinning suvdagi eritmasi bo‘lsa, pastki qavat

suvning anilindagi eritmasi bo'ladi (9-jadvalda bu qavatlarining turli temperaturadagi tarkibi ko'rsatilgan). Temperatura ko'tarilgan sari anilin qavatidagi suv va suv qavatidagi anilin miqdorining orta borishi jadvaldan ko'rinib turibdi. Temperatura 167° ga yetganda ikkala qavatning tarkibi bir-biri bilan deyarli tenglashadi (48,6% anilin va 51,4% suv, 9-jadval).

9-jadval

Temperatura	20°	60°	100°	140°	160°	167°
Ustki qavat (100 g eritmadagi anilin miqdori)	3,1	3,8	7,2	13,5	24,9	48,6
Pastki qavat (100 g eritmadagi suv miqdori)	5	5,8	8,5	11,9	28,8	51,4

Fenolning suvda eruvchanligi ham temperaturaning ko'tarilishi bilan ortadi. Suvga ozgina fenol qo'shilsa, erib ketadi. Fenol miqdori oshira borilsa, tezda ustma-ust ikki qavat hosil bo'ladi: agar temperatura orttirib borilsa, 66° ga yetganda ikkala qavat aralashib ketadi. 66° dan yuqorida fenol suvda cheksiz eriydi. Demak, bu sistemaning kritik erish temperaturasi 66° ga teng ekan. Uglerod sulfid CS_2 va metil spirt CH_3OH sistemaning kritik erish temperaturasi 40,5° ga teng.

Tanishib chiqilgan sistemalarning kritik temperaturasini topish uchun temperaturani oshirishga to'g'ri keldi. Bunda *yuqori kritik erish temperaturasi* aniqlandi. Lekin ba'zi sistemalarda, aksincha, past temperaturada cheksiz eruvchanlik ro'y beradi, lekin yuqoriroq temperaturada suyuqliklar ikki qavatga ajraladi, masalan, piridin gomologi — kollidin $C_5H_2(CH_3)_3N$ 5,7° dan past temperaturada suv bilan cheksiz aralashadi, undan yuqorida esa ma'lum chegaraga qadar aralashadi. Bunda *past kritik erish temperaturasi* kuzatiladi.

Ba'zi suyuq sistemalar ham yuqori, ham past kritik erish temperaturasiga ega bo'ladi. Masalan, nikotin bilan suv aralashmasini olaylik (nikotin tamakidan olinadigan alkaloid bo'lib, tarkibi $C_{10}H_{14}N_2$ bilan ifodalaniladi). Nikotin suvda 61° gacha cheksiz eriydi. 61° dan yuqorida suv bilan nikotin ikki qavatda ajrala boshlaydi. Temperatura 208° dan ortgach, nikotin suvda yana istalgan nisbatda eriy boshlaydi. Demak, nikotin va suv uchun past kritik erish temperaturasi 61° bo'lib, yuqori kritik erish temperaturasi 208° bo'ladi.

Suyuqliklarning kritik erish temperaturasidan foydalanib, amalda moddalarni analiz qilish mumkin.

5- §. TAQSIMLANISH QONUNI

Agar ikki fazadan iborat sistemaga biror modda kiritilsa, umuman, bu modda ikkala fazalararo taqsimlanadi. Agar ikkala fazaga taqsimlanayotgan moddaning molekulyar massasi ikkala fazada bir xil qiymatga ega bo'lib, uning eritmasi oddiy gaz qonunlariga bo'ysunsa, quyidagi qonuniyat kuchga kiradi:

ikki fazalararo taqsimlanayotgan moddaning fazalaridagi konsentratsiyalari orasidagi nisbat o'zgarmas temperaturada o'zgarmas kattalikka teng bo'ladi.

Biror gaz o'zining biror suyuqlikdagi eritmasi bilan muvozanatda turgan bo'lsin. Bu holda gazning suyuqlikdagi konsentratsiyasini C_1 va gazdagi konsentratsiyasini C_2 bilan belgilansa, quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{const} \quad (5.9)$$

$\frac{C_1}{C_2} = k$ ifoda taqsimlanish qonunining formulasi bo'lib, o'zaro aralashmaydigan ikki erituvchida uchinchi modda (eruvchi)ning taqsimlanishini ko'rsatadi va Nernstning taqsimlanish qonuni deb ataladi. Bu ifoda faqat juda yuqori konsentratsiyada bo'lmagan molekulyar eritmalar uchun o'z kuchini saqlab qoladi.

Agar qavatlardan birida eruvchi modda dissotsilangan (yoki assotsilangan) holatda bo'lsa, bunday holda, Nernst—Shilov qonuni hosil bo'ladi:

$$C_1^n C_2 = K$$

Bunda: n erigan moddaning erituvchilardan birida dissotsilanish (yoki assotsilanish) hodisasini e'tiborga oluvchi koeffitsiyent (ayni moddalar uchun o'zgarmas qiymat).

O'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlikdan birida biror modda yaxshi erisa-yu, ikkinchisida oz erisa, o'sha modda bu ikki qavatli erituvchilar sistemasiga kiritilganida, modda yaxshi eriydigan erituvchi yordamida turli moddalarni aralashmalardan ajratib olish mumkin. Bu hodisa ekstraksiya nomi bilan yuritiladi. Masalan, o'simliklardan alkaloidlarni suvga o'tkazib, ular suvdan chiqarib olish ancha qiyin ish bo'lganidan, bu eritmaga benzol qo'shilsa, alkaloidlar benzol qavatga o'tib ketadi. So'ngra ajratuvchi voronka yordamida benzol qavat ajratib olinadi; keyin benzolni bug'latib, alkaloidni toza holda yig'ish mumkin. Ko'pchilik organik kislotalarni ham shu tariqa ekstraksiya qilish mumkin. Ekstraksiya metodi analitik kimyoda ham keng

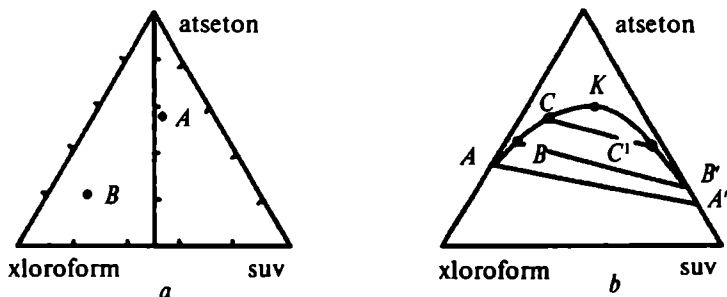
qo'llaniladi. Penitsillin va boshqa antibiotik moddalarni suyultirilgan eritmalaridan suvni bug'latish yo'li bilan ajratib olish juda qiyin, chunki bu jarayon vaqtida antibiotik modda parchalanib ketadi. Agar antibiotik eritmasiga butil yoki etilatsetat qo'shilsa, antibiotik butilatsetat qavatga o'tadi.

Ekstraksiya suvdagi eritmalaridan uran, toriy, sirkoniy, gafniy, tantal, niobiy, galliy kabi metallarning birikmalarini ajratib olishda ham keng qo'llaniladi.

6- §. UCH KOMPONENTLI SUYUQ SISTEMALARDA SODIR BO'LADIGAN MUVOZANATLAR

Ergan modda yetarli yuqori konsentratsiyada bo'lsa, taqsimlanish qonuni o'z kuchini yo'qotadi. Buning sababi shundaki, eruvchi modda o'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik qavatiga kiritilganida, bu qavatlarini bir-biri bilan aralastirib yuborishi mumkin. Ma'lumki, suv bilan xloroform o'zaro aralashmaydi; suvga xloroform qo'shilsa, ikki qavatli sistema hosil bo'ladi. Agar shu ikki qavatli sistemaga uchinchi komponent — atseton qo'shilsa, atseton bu ikki suyuqliklaro taqsimlanadi. Agar atseton miqdori orttirilib borilsa, u holda suv xloroformda, xloroform esa suvda eriy boshlaydi, binobarin, har qaysi qavatda uchtadan komponentli (suv xloroform-atseton) sistema hosil bo'ladi. Agar atsetondan yetarli miqdorda qo'shilgan bo'lsa — ikkala qavat buzilib, uch komponentdan iborat (bir qavat) gomogen sistema hosil bo'lishi mumkin.

Uch komponentdan iborat eritma xossalarini uchburchakli diagramma ko'rinishida tasvirlanadi (18- a rasm). Teng uch yoqli uchburchak diagrammaning har qaysi uchiga uchta moddadan biri joylangan, deb faraz qilinadi. Bu rasmdagi *A* nuqtaning tarkibida 30% suv, 20% xloroform va 50% atseton, diagrammaning *B* nuqtasida 30% suv, 60% xloroform va



18- rasm. Suv, xloroform va atsetondan iborat uch komponentli aralashmaning holat diagrammasi.

10% atseton borligi ko'rsatilgan. Demak, uchburchakli diagramma ichiga joylashgan har qaysi nuqta — uch komponentli sistemaning birgina tarkibini ko'rsatadi. 18-*b* rasmdagi AA^1 — va BB^1 chiziqlar o'zaro muvozanat holatida bo'lgan ikki qavat tarkibini ifodalaydi. Agar aralashma tarkibida atseton miqdori orttirilsa, muvozanat holatdagi qavatlarining tarkibi K nuqtaga yaqinlashadi. K nuqtada esa ikkala muvozanat qavatlarining tarkibi bir-biriga tenglashib, sistema gomogen holatga o'tadi. Uchburchak ichida AKA' chiziq bilan chegaralangan har bir nuqta qo'shaloq qavat tarkibiga muvofiq keladi. K nuqtaning ust qismidan yuqori soha — gomogen (bir jinsli) aralashmalar tarkibini ko'rsatadi. K nuqtadan pastda joylashgan sohalar esa ikki qavatli muvozanat aralashmalar tarkibiga muvofiq keladi.

7- §. QATTIQ MODDALARNING SUYUQLIKLARDA ERUVCHANLIGI

Qattiq moddalarning suyuqliklarda eruvchanligi — eruvchi modda, erituvchi modda tabiatiga va temperaturaga bog'liq bo'ladi. Qattiq modda suyuqlikda eritilganida, eritma ma'lum konsentratsiyaga yetganidan keyin qattiq jism erishdan to'xtaydi va eritma bilan qattiq modda orasida muvozanat qaror topadi. Ba darajaga kelgan eritma to'yingan eritma deb ataladi. Ayni temperaturada har qanday moddaning to'yingan eritmasi konsentratsiyasi o'zgarmas kattalik bo'lib, o'sha qattiq moddaning eruvchanligini xarakterlaydi. Ma'lum sharoitlarda ayni moddaning to'yinish darajasidan yuqori konsentratsiyaga ega bo'lgan eritmasini tayyorlash mumkin: bunday eritma *o'ta to'yingan eritma* deb ataladi. Lekin bunday eritmalar juda beqaror bo'ladi; ularni chayqatilganida, silkitilganida yoki ularga biror kristall zarra tushib qolganida ortiqcha erigan qattiq moddani chiqarib yuborilsa, eritma to'yingan eritma holatiga o'tadi. Erish jarayoni issiq chiqarish yoki issiq yutish bilan sodir bo'ladi, chunki erish vaqtida ikki jarayon amalga oshadi — biri kristall panjaraning yemirilishi, ikkinchisi solvatlanish, erituvchi sifatida suv bo'lsa, gidratlanish sodir bo'ladi. Unda erish issiqligi Q_{erish} ikki kattalikdan iborat bo'ladi:

$$Q_{erish} = Q_{solvatlanish} + Q_{krist\ panj.\ emirilishi}$$

(yoki $Q = Q_1 + Q_2$); Q_1 jarayonda issiqlik chiqadi, Q_2 da issiqlik yutiladi.

Agar $Q_1 > Q_2$ bo'lsa, jarayon *ekzotermik*, $Q_1 < Q_2$ bo'lsa, jarayon *endotermik* bo'ladi.

I. F. Shreder ko'rsatishiga muvofiq, qattiq moddaning suyuqlikda eruvchanligi taxminan:

$$\left(\frac{\partial \ln N_2}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_c}{RT^2}$$

tenglama bilan ifodalanadi. Bunda: N_2 — eruvchi moddaning molyar qismi; ΔH_c — moddaning suyuqlanish entalpiyasi. Shreder tenglamasi integrallangan shakli:

$$LgN_2 = \frac{Lsuyuq(T - T_0)}{2.303RT_0T_0},$$

bunda: L — 1 mol moddaning sublimatlanish issiqligi.

Shreder tenglamasidan foydalanib, eruvchanliknigina emas, balki ma'lum konsentratsiyadagi eritmaning qotish temperaturasi ham hisoblab chiqarish mumkin.

8-§. RAUL QONUNI

Fransuz olimi F. M. Raul qonuniga muvofiq, o'zgarmas temperaturada erituvchining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning eritmadagi mol qismiga teng:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \quad (5.10)$$

bunda: p_1^0 — toza erituvchining ayni temperaturadagi to'yingan bug' bosimi; p_1 — erituvchining eritma ustidagi bug' bosimi; $p_1^0 - p_1$ erituvchi bug' bosimining absolut pasayishi.

$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$ — erituvchi bug' bosimining nisbiy pasayishi, N_2 — erigan

moddaning molyar qismi, $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ erituvchining mollar soni, n_2 — erigan moddaning mollar soni.

(5.10) tenglamadagi N_2 o'rniga $(1 - N_1)$ qo'yilsa, Raul qonunini

$$p_1 = p_1^0 \cdot N_1 \quad (5.11)$$

shaklida yozish mumkin. Demak, erituvchining eritma ustidagi bug' bosimi

p_1^0 ning N_1 ga (ya'ni, erituvchining molyar qismi) ko'paytmasiga teng. (Uchmaydigan moddalar uchun p_1 ning qiymati p_1^0 ga teng.) Raul qonuniga bo'ysunadigan eritmalar *ideal eritmalar* deb ataladi. Eritma qanchalik ko'p suyultirilgan bo'lsa, u shunchalik ideal eritmaga yaqin bo'ladi.

Misol. 6,4 g naftalin ($C_{10}H_8$) 90 g benzol (C_6H_6) da eritilgan. $20^\circ C$ da toza benzolning bug' bosimi 9953,82 Pa ga teng. Eritma ustidagi benzol bug'ining $20^\circ C$ dagi bosimini toping.

Yechish. Eritma deyarli suyuq. Masalani yechish uchun

$$p_1 = p_1^0 \cdot N_1$$

tenglamadan foydalaniladi. $N_1 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}$

$$n_1 = \frac{90}{78} = 1,1539, \quad n_2 = \frac{6,4}{128} = 0,05 \quad (\text{naftalin uchun});$$

$$C_6H_6 \text{ uchun: } N_1 = \frac{1,1539}{1,1539 + 0,05} = \frac{1,1539}{1,2039} = 0,9587;$$

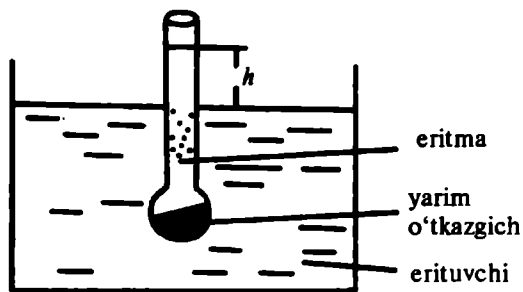
$$p_1^0 = 9953,92 \text{ Pa}$$

$$p_1 = p_1^0 \cdot N_1 = 9953,82 \cdot 0,9587 = 9541 \text{ Pa.}$$

9- §. ERITMALARDA SODIR BO'LADIGAN DIFFUZIYA VA OSMOS HODISALARI

Agar biror shisha silindr tagiga biror modda, masalan, kaliy bixromatning quyuk eritmasi solinib, uning ustiga ehtiyotlik bilan suv quyilsa, modda zarralari vaqt o'tishi bilan asta-sekin yuqoriga ko'tarilib, butun suyuqlik hajmiga baravar tarqala boshlaydi. Modda zarralari garchi suv zarralaridan og'ir bo'lsa ham, ular yuqoriga ko'tarilaveradi. Bu o'zaro aralashish jarayoni butun hajmda moddaning konsentratsiyasi bir xil bo'lguncha davom etadi: bunda diffuziya hodisasi sodir bo'ladi.

Lekin, eritmada diffuziya gazlardagi diffuziyaga qaraganda sekin boradi. Ammo suyuqliklardagi va gazlardagi diffuziyaning sababi bitta, u ham bo'lsa, zarralarning tartibsiz harakatidir.



19- rasm. Osmotik bosimni o'lchash uchun qo'llaniladigan asbob sxemasi.

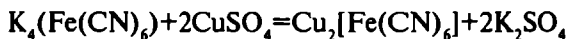
Osmos. Agar eritma bilan erituvchi orasiga erituvchi molekularini o'tkazadigan, lekin erigan modda molekularini o'tkazmaydigan yarim o'tkazgich parda (membrana) qo'yilsa, u vaqtda diffuziya bir tarafdin bo'ladi. Erituvchining yarim o'tkazgich parda orqali o'z-o'zicha eritmaga o'tish hodisasi osmos deb ataladi. Bu jarayon o'simliklar hayotida juda muhim rol o'ynaydi. Osmosni dastlab 1748- yilda fransuz cherkovining popi Nolle kashf etgan. Uning tajribasi 19-rasmda ko'rsatilgan (suv yarim o'tkazgich parda orqali eritmaga o'tib, suyuqlik sirtini h balandlikka qadar ko'taradi).

Osmosni vujudga keltiradigan kuchning yarim o'tkazgich parda sathiga nisbati *osmotik bosim* deb ataladi. Bu bosim osmos hodisasini to'xtatish uchun, ya'ni erituvchi molekularini membranadan o'tkazmaslik uchun eritmaga berish kerak bo'lgan tashqi bosimga tengdir.

Osmotik bosimning kelib chiqish sababi shundaki, eruvchi modda molekulari, xuddi gaz molekulari kabi doimo harakatda bo'ladi va butun erituvchi hajmini egallashga intiladi. Lekin yarim o'tkazgich parda erigan modda molekularining erituvchiga o'tishiga yo'l bermaydi, faqat erituvchi molekularigina yarim o'tkazgich pardadan o'tib ketib, eritma sirtini h balandlikka qadar ko'taradi. Bundan ko'rinadiki, toza erituvchining izobar potentsiali (Gibbs energiyasi) uning eritmadagi izobar potentsialidan kattadir.

Yarim o'tkazgich parda sifatida mol pufagi, pergament qog'oz, kollodiy pardalar va sun'iy yo'l bilan tayyorlangan asboblari qo'llaniladi.

1877- yilda Pfeffer osmotik bosimni o'lchash uchun maxsus asbob tayyorladi. Buning uchun sirlanmagan chinni (yoki sopol) silindrni CuSO_4 eritmasi bilan to'ldirib, uni sariq qon tuzi eritmasi solingan idishga tushirdi. Silindr devorlaridagi mayda-mayda teshiklarda:



reaksiya sodir bo'lib, teshiklarga $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tuzi cho'kib, natijada juda yaxshi yarim o'tkazgich parda hosil bo'ldi. Bu silindr idish manometrga ulanganida osmometrasobi tayyorlandi. Bu idish (silindr) ichiga eritma solinib, idishning o'zini stakanga botirib qo'yildi. Manometr turli eritmalar uchun h balandlik turlicha ekanligini ko'rsatdi. Bunda quyidagi holatlar namoyon bo'ldi.

Agar stakandagi eritma konsentratsiyasini C_2 bilan, silindrdagi eritma konsentratsiyasini C_1 bilan belgilasak:

1) agar $C_1 > C_2$ bo'lsa, erituvchi stakandan silindrga o'tadi. Manometr bosim borligini ko'rsatadi. Bu holda silindr ichidagi eritma (stakan ichidagi eritmaga nisbatan) *gipertonik eritma* deb ataladi;

2) agar $C_1 = C_2$ bo'lsa, manometr hech qanday bosim ko'rsatmaydi, chunki yarim o'tkazgich pardaga ikki tomondan ta'sir qilayotgan kuchlar bir-biri bilan tenglashadi; bunday eritmalar *izotonik eritma* deb ataladi;

3) agar $C_1 < C_2$ bo'lsa, stakan ichidagi eritmaning osmotik bosimi silindrdagi eritmaning osmotik bosimidan ortiq bo'ladi. Erituvchi silindrdan stakanga o'ta bo'shaydi. Bu holda silindrdagi eritma stakandagi *eritmaga* nisbatan *gipotik eritma* deb ataladi.

10- §. OSMOTIK BOSIM QONUNLARI

Pfeffer qand eritmalarining osmotik bosimini o'lchab, u konsentratsiya va temperaturaga bog'liqligini aniqladi.

1884- yilda botanik De-Friz o'simliklar hujayrasida bo'ladigan osmos hodisasini tekshirdi. O'simliklar hujayrasi qattiq parda bilan o'ralgan bo'lib, bu parda yarim o'tkazgich vazifasini bajaradi. Hujayra ichidagi protoplazma pardaga yopishib turadi. Uning ichida hujayra eritmasi bo'ladi. Buni ko'rish uchun De-Friz o'simlikni tuzning quyuk eritmasiga tushiradi. Bu vaqtda suvning hujayradan eritmaga o'tishi sababli hujayra qisqarib, o'simlik pardasi burishib qoladi. Bu hodisa *plazmoliz* deb ataladi.

Eritma konsentratsiyasi sekin kamaytirilib, plazmoliz hodisasi kuzatilmaydigan eritma olish mumkin bo'ladi. Bunday eritmaning osmotik bosimi hujayra ichidagi eritmaning osmotik bosimiga teng bo'ladi. Demak, ikki eritma o'zaro izotopik bo'ladi. De-Friz ana shunday izotopik eritmalarini tayyorlash natijasida quyidagi qonunni topdi: *bir xil temperaturada turli moddalarning bir xil molyar konsentratsiyada olingan eritmaları bir xil osmotik bosimni ko'rsatadi. Boshqacha aytganda, ekvimolekulyar eritmalar o'zaro izotopik bo'ladi.*

1886- yilda Vant-Goff Pfeffer natijalarini Boyle—Mariott va Gey-Lyussak qonunlariga o'xshashligini ko'rsatdi. Ana shu o'xshashlikka asoslanib,

Vant-Goff eritmalarning osmotik nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga muvofiq erigan modda eritma ichida xuddi gaz holatiga o'xshagan holatda bo'ladi. Pfefferning natijalaridan foydalanib, Vant – Goff eritmalarining osmotik bosimi uchun Mendeleyev–Klapeyron tenglamasiga o'xshash quyidagi tenglamani taklif qildi:

$$pV = nRT, \quad (5.12)$$

bunda: p — eritmaning osmotik bosimi; V — eritmaning hajmi; n — erigan moddaning gramm molekulari soni; R — gaz konstantasi; T — eritmaning absolut temperaturasi. Shu bilan u Avogadro qonunini eritmalarga tatbiq etilishi mumkinligini ko'rsatdi. Masalan, 1 l eritmada 1 mol eruvchi modda bo'lsa, bunday eritmaning osmotik bosimi 22,4 atm ga teng bo'lishi kerak, chunki $p = \frac{n}{V} RT = 0,082 \cdot 273 = 22,4$ atm, bu tenglamada $\frac{n}{V} = C$ — molyar konsentratsiya ekanligini e'tiborga olinsa:

$$R = cRT$$

yoki

$$p = \frac{m}{V} RT \quad (5.13)$$

formula kelib chiqadi.

Vant—Goff o'z nazariyasini tubandagi qonun tarzida ta'rifladi: *agar erigan modda eritma temperaturasida gaz holatida bo'lib, eritma hajmiga teng hajmni egallaganda edi, bu gazning bosimi eritmaning osmotik bosimiga teng bo'lar edi.* Bu qonun eritmalarining osmotik bosimi konsentratsiyasi va absolyut temperaturaga bog'liq bo'lib, eruvchi modda tabiatiga bog'liq emasligini ko'rsatadi.

Elektrolitlar eritmalarining osmotik bosimi har doim Vant—Goff qonuni bo'yicha hisoblab chiqariladigan osmotik bosimdan katta bo'ladi, chunki elektrolitlar eritmada ionlarga parchalanadi. Tajribada topilgan osmotik bosimning Vant—Goff formulasi bo'yicha hisoblab chiqarilgan osmotik bosimga nisbatini $\frac{\pi_{\text{amaliy}}}{\pi_{\text{Vant-Goff}}} = i$ harfi bilan belgilansa:

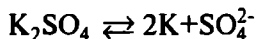
$$\pi_{\text{amaliy}} = icRT \quad (5.14)$$

tenglama kelib chiqadi. Bunda $i > 1$ bo'lib, uni Vant—Goffning izotonik koeffitsiyenti deb ataladi. Agar elektrolit dissotsilanganida ikkita ion hosil

bo'lsa, $i = 1 + \alpha$ (bunda: α — dissotsilanish darajasi). Agar elektrolitning bitta molekulasi n ta ionga dissotsilansa, $i = 1 + (n-1)\alpha$ Bundan: $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$ bo'ladi.

Masala. 0,01 K_2SO_4 ning $18^\circ C$ dagi osmotik bosimi hisoblansin. K_2SO_4 ning dissotsilanish darajasi 87%.

Yechish. Birinchi navbatda K_2SO_4 ning dissotsilanish tenglamasi yoziladi:

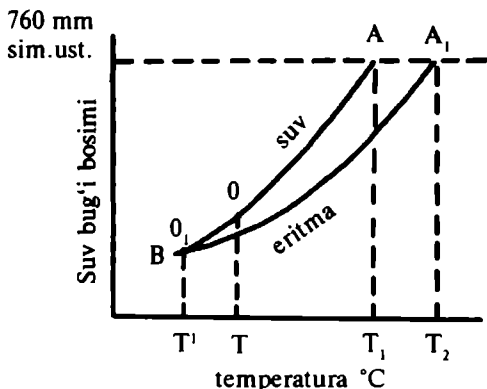


Demak, $n = 3$; i topiladi: $i = 1 + (n-1)\alpha = 2,174$, $T = 18 + 273 = 291$.
Osmotik bosim: $p = iCRT = 2,174 \cdot 0,005 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 291 = 33150$ Pa.

11- §. ERITMALARNING KRISTALLANISH VA QAYNASH TEMPERATURASI

Eritmada uchmaydigan (erigan) modda ishtirok etishi sababli erituvchining bug' bosimi pasayadi va bu pasayish eritmalarning kristallanish va qaynash temperaturalariga ta'sir qiladi. Ma'lumki, suyuqlikning qaynash temperaturasida uning bug' bosimi tashqi bosimga teng bo'lishi kerak. Kristallanish temperaturasida esa suyuqlik ustidan bug' bosimi o'sha moddaning kristall holati ustidagi bug' bosimiga teng bo'lishi kerak. Bug' bosimining pasayishi tufayli eritma ustidagi bug' bosimni toza suyuqlik qaynaydigan bug' bosimga yetkazish uchun eritmani kuchliroq qizdirishga to'g'ri keladi. Shunday qilib ko'ramizki, uchmaydigan moddalarning eritmaları toza erituvchining qaynash temperaturasidan yuqoriroq temperaturada qaynaydi. Lekin eritma toza erituvchining kristallanish temperaturasidan pastroq temperaturada muzlaydi. Suyultirilgan eritma muzlash temperaturasining pasayishi ayni miqdor erituvchiga to'g'ri keladigan eruvchi moddaning mol soniga proporsional bo'ladi. Xuddi shunga o'xshash ibora eritmaning qaynash temperaturasi uchun ham aytilishi mumkin (20-rasm).

Agar 1000 g erituvchida 1 mol ($6,02 \cdot 10^{23}$ molekula) modda eritilgan bo'lsa, bu eritma muzlash temperaturasining pasayishini ayni erituvchiga xos «krioskopik konstanta» deb ataladi. Suvning krioskopik konstantasi $1,86^\circ C$ ga teng. Bu iboraning ma'nosi shundaki, 1000 g suvga kiritilgan $6,02 \cdot 10^{23}$ ga zarra suvning muzlash temperaturasini $1,86^\circ C$ ga qadar pasaytiradi. Krioskopik konstantani yana «molekulyar pasayish» yoki «molekulyar depressiya» deb ham ataladi.



20-rasm. Muz, suv va eritma bug'lari bosimining temperatura o'zgarishi bilan o'zgarishi.

1000 g erituvchida 1 mol eruvchi moddasi bo'lgan eritmaning qaynash temperaturasining ko'tarilishi shu erituvchining ebulyoskopik konstantasi deb ataladi (suv uchun bu qiymat $0,52^{\circ}\text{C}$ ga teng).

Agar biror moddaning molekulyar massasi M ga teng bo'lib, uning g grammi 1000 g suvda erigan bo'lsa, suvning muzlash temperaturasi Δt° qadar pasaysa, $K(-1,86^{\circ}\text{C}$ va $g)$ Δt° dan foydalanib, erigan moddaning molekulyar massasi M ni hisoblab chiqarish mumkin:

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{B \cdot \Delta t}, \quad (5.15)$$

bunda: B — erituvchining miqdori, $K = 1,86$ (krioskopik konstanta).

Misol. Etil spirtning 20 g suvdagi miqdori 0,0874 g ga teng. Bu eritma uchun $\Delta t_{\text{muz}} = 0,177^{\circ}\text{C}$ bo'lsa, etil spirtning molekulyar massasini toping.

Yechish. Ayni masalada $\Delta t = 0,177^{\circ}$, binobarin:

$$M = \frac{0,0874 \cdot 1,86 \cdot 1000}{0,177 \cdot 20} = 46.$$

Bu qiymat etil spirtning nazariy molekulyar massasiga teng.

12- §. SUYULTIRILGAN ERITMALARNING QAYNASH TEMPERATURASI

Yuqorida eritma toza erituvchining qaynash temperaturasi qaraganda yuqoriroq temperaturada qaynaydi, deyilgan edi. Eritmaning qaynash temperaturasi bilan toza erituvchining qaynash temperaturasi orasidagi farq *eritma qaynash temperaturasining ko'tarilishi* deb ataladi.

Ma'lumki, har qaysi suyuqlik to'yingan bug'ining bosimi atmosfera bosimiga teng bo'lgandagina qaynaydi. Toza erituvchining to'yingan bug' bosimi T_1^0 da 760 mm ga yetadi. Shuning uchun toza erituvchi T_1^0 da qaynaydi. Eritmaning to'yingan bug' bosimi hamma vaqt toza erituvchidan kichik bo'lgani sababli, uning bug' bosimini 760 mm ga yetkazish uchun uni T_1^0 gacha emas, balki T_2^0 gacha qizdirish kerak.

Demak, eritma T_2^0 da qaynaydi.

Klauzius—Klapeyron tenglamasi bilan Raul qonunini tatbiq etib, eritma qaynash temperaturasining ko'tarilishini aniqlash uchun quyidagi formula topilgan:

$$T_2 - T_1 = \frac{RT_1^2}{1000\lambda} g, \quad (5.16)$$

bunda: $T_2 - T_1$ — eritma qaynash temperaturasining ko'tarilishi; R — gaz konstantasi; T_1 — toza erituvchining qaynash temperaturasi, λ — 1g toza erituvchining qaynash temperaturasidagi bug'lanish issiqligi, g — esa 1000 g erituvchida erigan modda miqdori. Agar:

$$T_2 - T_1 = \Delta T \text{ va } \frac{RT_1^2}{1000\lambda} = E$$

bo'lsa, u holda

$$\Delta T = E \cdot g \quad (5.17)$$

formula hosil bo'ladi.

Bu formulada E — erituvchining ebullioskopik konstantasi. E ning fizik ma'nosi shundan iboratki, u 1000 g erituvchida 1 mol modda eriganda hosil bo'lgan eritmaning qaynash temperaturasi erituvchining qaynash temperaturasi qaraganda necha gradus ortiq ekanligini ko'rsatadi. Uning qiymati faqat erituvchiga bog'liq bo'lib, erigan moddaga bog'liq emas. Har

qaysi erituvchi o'ziga xos ebulioskopik konstantaga ega. Masalan, suv uchun E hisoblab topiladi, ma'lumki, 1 g suv 100°C da bug'ga aylanganda, 539 kal issiqlik yutiladi.

Demak,

$$E = \frac{RT_1^2}{1000\lambda} = \frac{1,987 \cdot 373^2}{1000 \cdot 539} = 0,516.$$

bo'ladi.

Agar (b) gramm erituvchida (a) gramm modda erigan bo'lsa, qaynash temperaturasi ortishini topish uchun quyidagi proporsiyani yozish mumkin:

moddaning molyar konsentratsiyasi $\frac{M}{1000}$ bo'lganda, qaynash tempera-

turasining ko'tarilishi E bo'lsa, konsentratsiya $\frac{a}{b}$ bo'lganda, qaynash

temperaturasining ko'tarilishi ΔT bo'ladi:

$$\frac{M}{1000} \text{ — } E$$

$$\frac{a}{b} \text{ — } \Delta T$$

bundan:

$$\Delta T = \frac{E \cdot a \cdot 1000}{b \cdot M}$$

kelib chiqadi; bunda: M — erigan moddaning molekulyar massasi.

10- jadvalda bir necha erituvchi uchun E ning qiymatlari ko'rsatilgan.

10- jadval

Erituvchilarning ebulioskopik konstantalari

Erituvchilar	E°	Erituvchilar	E°
Suv	0,516	Xloroform	3,88
Etil efir	2,12	Atseton	1,50
Etil spirt	1,14	Benzol	2,57
Uglerod (IV)-sulfit	4,88	Anilin	3,69

13- §. QATTIQ MODDANING SUYUQLIKDA ERUVCHANLIGI

Qattiq moddaning suyuqlikdagi to‘yingan eritmasini qarab chiqaylik. Agar ayni temperaturada qattiq moddaning bug‘ bosimi shu moddaning eritmasi ustidagi bug‘ fazaning bosimiga teng bo‘lsa, sistema muvozanat holatida bo‘ladi.

$$\text{Raul qonuniga muvofiq: } p_s = p_s^0 H_2$$

p_s — qattiq moddaning berilgan sharoitdagi bug‘ bosimi (bu bosim eritma ustidagi parsial bosimga teng), p_s^0 — qattiq moddaning suyuqlantirilgan va o‘ta sovigan holatlari (ayni temperatura)dagi bug‘ bosimiga teng; N_2 — qattiq moddaning eritmadagi mol qismi.

Klauzius—Klapeyron tenglamasiga muvofiq:

$$\frac{d \ln p_s^0}{d l} = \frac{Z_f}{RT^2},$$

bunda: Z_f — suyuqlantirilgan moddaning bug‘lanish issiqligi.

$$\text{Shu singari } \frac{d \ln p_s^0}{d l} = \frac{Z_s}{RT^2},$$

bunda: Z_s — o‘sha qattiq moddaning sublimatlanish, ya’ni uning qattiq holatdan gazsimon holatga o‘tish issiqligi; Z_f — uning bug‘lanish issiqligi.

$$d \ln \frac{p_s}{p_s^0} = \frac{Z_s + Z_f}{RT^2} = \frac{Z}{RT^2}.$$

Yuqorida keltirilgan tenglamalar ixchamlansa, quyidagi munosabat kelib chiqadi:

$$\frac{p_s}{p_s^0} = N_2; \quad \frac{d \ln N_2}{dT} = \frac{Z}{RT^2}. \quad (5.18)$$

(5.18) tenglamani to‘yingan eritma turgan temperatura (T) dan to‘ qattiq moddaning suyuqlanish temperaturasi (T_m) ga qadar integrallanadi. Temperatura $T - T_m$ bo‘lganida:

$$\ln N_2 = -\frac{Z}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right); \quad \ln N_2 = \frac{Z(T - T_m)}{RT \cdot T_m} \quad (5.19)$$

Bundan ko‘rinadiki, borgan sari qattiq moddaning eruvchanligi ortib boradi; bu vaqtda $(T - T_m)$ ayirmaning absolut qiymati kamayadi; shu bilan birga, $\ln N_2$ ning qiymati ham kamayadi; lekin $N_2 < 1$ bo‘lgani uchun $\ln N_2$ manfiy ishoraga ega; uning kamayishi N_2 ning o‘shishiga muvofiq keladi. Shu kabi mulohaza asosida, T_m qanchalik katta bo‘lsa, N_2 shunchalik kichik bo‘ladi, ya’ni suyuqlanish temperaturasi yuqori bo‘lgan modda kam eruvchanlik namoyon qiladi. Moddaning suyuqlanish issiqligi katta qiymatga ega bo‘lsa ham, uning eruvchanligi kichik bo‘ladi. Z_s ning qiymati katta bo‘lgan modda qiyinlik bilan eriydi.

14- §. KRIOSKOPIK FORMULA

Eritmaning muzlash temperaturasi deganda, qattiq modda bilan muvozanat holatida turgan eritma temperaturasi tushuniladi. Faraz qilaylik, berilgan eritmaning muzlash temperaturasi toza erituvchining muzlash temperaturasidan ΔT qadar past bo‘lsin.

Eritmaning miqdoriy tarkibi bilan ΔT orasida bog‘lanishni topaylik.

Avval hosil qilingan formula (5.19) ya’ni: $\ln N_1 - \frac{L \Delta T}{RT^2}$ eritmadan toza qattiq erituvchi ajralib chiqishi uchun tatbiq qilinadi. U vaqtda T_m ni toza qattiq erituvchining suyuqlanish temperaturasi deb qarash mumkin: L — esa bu modda (1 mol miqdori) ning suyuqlanish molyar issiqligi ekani eslatib o‘tiladi.

N_2 — esa erituvchining mol qismi deb belgilanadi, u holda (agar $T_m - T$ ayirma kichik bo‘lsa) $\ln N_1 = \frac{Z \cdot \Delta T}{RT^2}$ bo‘ladi, suyultirilgan eritmalar $N_2 < 0,02$ uchun $(T_m - T)$ ayirma haqiqatan kichik qiymatga ega. Bu tenglamaning o‘ng tomoniga minus ishora qo‘yilganligi boisi shundaki, $\Delta T = T_m - T$ ko‘rinishida yozilsa, T_m ning qiymati T dan katta bo‘ladi.

N_2 kichik bo‘lgan hollarda quyidagi ifodalar o‘rinli bo‘ladi:

$$\ln N_1 = \ln(1 - N_2) \approx -N_2; \quad N_2 = \frac{L \cdot \Delta T}{RT^2}$$

yoki

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{RT^2}{L}.$$

Suyultirilgan eritmalar uchun mahrajdagi $\frac{n_2}{n_1}$ ni (ya'ni, eruvchi moddaning mol sonini) tashlab yuborish mumkin: u holda:

$$\Delta T = \frac{n_2}{n_1} \frac{RT^2}{L} \quad (5.20)$$

bunda: n_1 — erituvchining mol soni.

Agar eritmada g gramm eruvchi modda, B gramm erituvchi bo'lsa, eruvchining molekulyar massasi B/M_2 va erituvchiniki M_2 bo'lsa:

$$n_2 = \frac{g}{M_2}, \quad n = \frac{b}{M}$$

lardan foydalanib:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} \cdot \frac{gM_1}{BM_2}$$

hosil bo'ladi.

Endi (5.20) dan l — erituvchining solishtirma suyuqlanish issiqligini yuqoridagi tenglamaga kiritilsa, quyidagi tenglik hosil bo'ladi:

$$L = lM_2, \quad \Delta T = \frac{RT^2}{l} \cdot \frac{g}{BM_1}$$

Agar 1000 g erituvchi olingan deb faraz qilinsa, $B=1000$ va

$$\Delta T = \frac{RT^2}{1000 \cdot C} \cdot \frac{g}{M_1} \quad (5.21)$$

bunda, agar 1000 gramm erituvchi ishlatiladigan bo'lsa, eruvchi moddadan B gramm olish kerak. Tenglama (5.21) krioskopik formulaning aynan o'zi bo'ladi.

Krioskopik konstanta $K = \frac{RT^2 M_2}{LB}$ erituvchi muzlash temperaturasiining molyar pasayishini ko'rsatadi.

15- §. IKKI KOMPONENTDAN IBORAT SUYUQ SISTEMALARNING FIZIK-KIMYOVIY ANALIZI

Agar eritmaning ikkala komponenti toza holda uchuvchan moddalar bo'lsa, eritma ustidagi bug'da ikkala komponent bo'lishi mumkin. Lekin bug'da komponentlar miqdori, umuman olganda, suyuqlikdagi nisbiy

miqdordan farq qiladi. Oddiy sistemalar uchun eritma tarkibi va u bilan muvozanatdagi bug' tarkibi orasidagi bog'lanishni topish qiyin emas. Agar $p_A^0 = p_B^0$ bo'lsa, u holda, eritma ustidagi bug' tarkibi eritma tarkibiga teng bo'ladi.

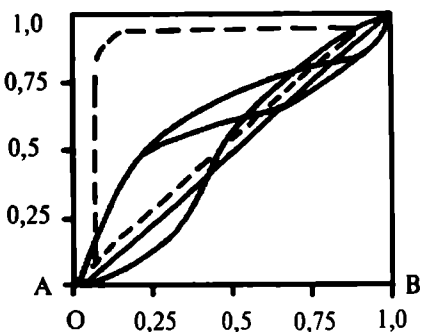
Qolgan hollarda bug' tarkibi eritma tarkibidan farq qiladi va bu farqlanish darajasi toza komponentlarning bug' bosimi orasidagi ayirmaning katta-kichikligiga bog'liq bo'ladi. Oddiy sistemalarda toza holda bug' bosimi kattaroq bo'lgan komponent eritma ustidagi bug'da hamma vaqt nisbatan ko'p miqdorda uchraydi. Bu komponent bundan keyin «B komponent» deb ataladi. Bug' tarkibi bilan eritma tarkibi orasidagi bog'lanishni ifodalovchi tipaviy egri chiziqlar 21-rasmda punktir chiziq bilan tasvirlangan.

Rasmdagi kvadratning diagonalini bug' tarkibi eritma tarkibiga teng bo'lgan sistemani ko'rsatadi. Toza komponentlarning bug' bosimlari orasidagi ayirma qanchalik katta bo'lsa, diagrammada hosil bo'lgan chiziq diagonal chiziqdan shunchalik uzoqda joylashadi.

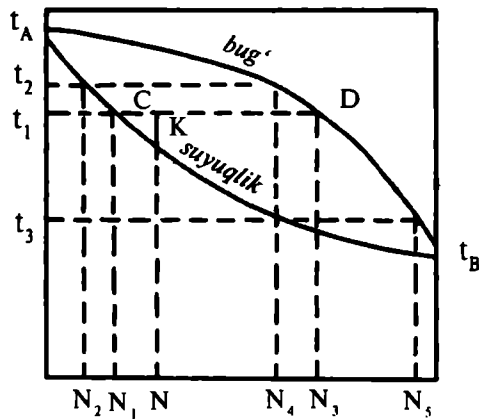
Bug' tarkibi bilan eritma tarkibi va umumiy bug' bosimi orasidagi bog'lanishlar yuqorida bayon etilgan D.P.Konovalovning ikkita qonuni bilan ifodalanadi.

Endi ustidagi bug' bosimi bir-biriga teng bo'lgan eritmalar taqqoslab chiqiladi. Agar bir xil temperaturada ikki suyuqlikdan birining bug' bosimi kattaroq bo'lsa, bu suyuqlik pastroq temperaturada qaynaydi. Biz uni yana *B* harfi bilan belgilaylik.

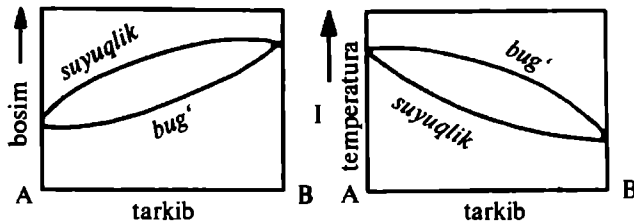
Qaynash temperaturasining tarkibiga bog'liqligini ifodalovchi, ya'ni «tarkib — qaynash temperatura» (22-rasm) diagrammada ikki egri chiziq chiziladi: bulardan biri «suyuq faza tarkibi bilan qaynash temperaturasi», ikkinchisi «bug' faza tarkibi bilan qaynash temperatura»si orasidagi bog'lanishlarni tasvirlaydi. Pastki egri chiziq («Suyuqlik chizig'i») — suyuqlik tarkibi bilan qaynash temperaturasi, yuqoridagi egri chiziq («bug' chizig'i») esa bug' tarkibi bilan qaynash temperaturasi orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. Tarkibi N_1 bo'lgan eritma t_1 da qaynaydi, shu eritma bilan muvozanatda turgan bug'ning tarkibi N_2 bilan ifodalanadi.



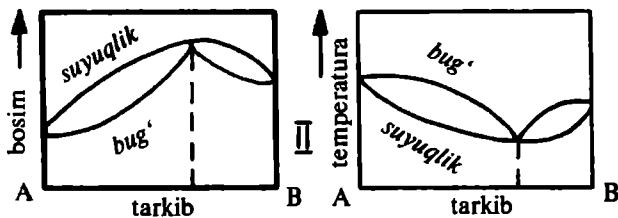
21- rasm. Eritma umumiy bug' bosimining bug' qismi va eritma qismi orasidagi bog'lanish.



22- rasm. Aralashmaning qaynash temperaturasi bilan uning tarkibi orasidagi bog'lanish.



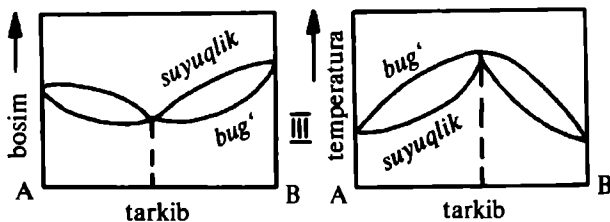
23- rasm. A va to'yingan bug' B tarkibining bosimning qaynash temperaturasiga bog'liqligi.



24- rasm. Azeotrop eritmalarda maksimum va minimum bug' bosimi..

Shu kabi diagrammalar uch tur bo'lishi quyida keltirilgan 23-, 24, 25- rasmlarda ko'rsatish mumkin.

«Bug' bosim» diagrammasida maksimumga ega bo'lgan sistemalar «Qaynash temperatura» diagrammasida minimum ko'rsatadi va aksincha.



25- rasm. Azeotrop eritmaları ketma-ket haydash.

Bu diagrammalarda maksimum va minimum nuqtalarga muvofiq keladigan eritmalarining tarkibi muvozanatdagi bug' tarkibi bilan aynan bir xil bo'ladi (bu holat Konovalovning II qonunida aks etadi).

Eritmani tarkib qismlarga ajratish uchun haydash yoki distillash jarayonlaridan foydalaniladi. Bu metod o'zaro muvozanatda turgan suyuqliklar tarkibi bilan bug' tarkibi orasida farq borligiga asoslanadi.

Muvozanat holatidagi bug' va suyuqlik tarkib jihatidan bir-biridan qanchalik ko'p farq qilsa, eritmani tarkib qismlarga ajratish shunchalik oson ko'chadi. Ajratilish darajasini aniqlash uchun ajratilish koeffitsiyenti x dan foydalaniladi:

$$\alpha = \frac{1 - Nb}{\frac{NB}{1 - N'B} \cdot N'B} \quad (5.22)$$

«Tarkib — qaynash temperatura» diagrammalari jihatidan uch turga bo'lingan sistemalar distillash yo'li bilan ajratilishida bir-biridan keskin farq qiladi. I tur sistemaga taalluqli tarkibi N_1 bo'lgan eritma temperatura t_1 ga yetganida qaynay boshlaydi. Shu eritma bilan muvozanatda turuvchi bug'ning tarkibi N_2 bilan ifodalanadi. Bu bug'da B komponent suyuq eritmadagiga qaraganda ko'proq bo'lganligi sababli, bug'lanishdan keyin qolgan eritma (qoldiq)da A komponent miqdori ortadi, uning tarkibi N_3 bo'lib qoladi. Bu eritma temperatura t_2 ga yetganda qaynaydi. Bu eritma bilan muvozanatda turgan bug' tarkibi N_4 bo'ladi; unda ham B komponent ko'p bo'ladi. Temperatura ko'tarilgan sari asta-sekin qoldiqda toza komponent qoladi, qaynash temperaturasi t_A ga yetadi.

Agar eritmadan ajralib chiqqan N_3 tarkibidagi bug'ni suyuqlikka (kondensatga) aylantirilsa, kondensat distillanganida u t_1 da qaynaydi;

uning bug'ida B komponent ko'p (tarkibi N_3 ga teng) bo'ladi. Kondensatlash va distillash jarayonlarini ketma-ket almashtira borish natijasida amalda toza B komponentni batamom ajratib olish mumkin.

Bundan shunday xulosaga kelinadiki, I tur sistemalarda har qanday aralashmani distillash yo'li bilan toza komponentlarga ajratish mumkin.

II va III tur sistemalarda eritma komponentlarini bu yo'l bilan ajratish mumkin emas.

Sistemaning umumiy tarkibini aniqlash kerak bo'lganda fazalararo muvozanatga oid miqdoriy hisoblarni o'tkazishda (fazalar o'zaro nisbiy miqdorda olinganida) richag qoidasidan foydalaniladi. 22- rasmda ko'rinadiki, sistemaning suyuq tarkibiga suyuqlik chizig'i tagidagi soha mos keladi. Bug' chizig'i ustidagi soha umuman olganda sistemaning bug'simon holatiga mos keladi. Suyuqlik va bug' chiziqlari orasidagi yasmiqsimon soha — sistemaning geterogen holatiga mos keladi. Temperatura t_1 bo'lganida suyuqlik tarkibi C nuqtaga mos keladi. Bug' tarkibini esa D nuqta aniqlaydi. Agar ikkala faza bir xil miqdorlarda olingan bo'lsa, sistemaning nuqtasi C bilan D ning aynan o'rtasiga joylangan bo'ladi. U umumiy holda, agar bug' va suyuqlik miqdorlari $n_{bug'}$ va n_{suyuq} ga teng bo'lsa, CK va KD chiziqlarning nisbati K nuqtadagi geterogen sohada

$$\frac{CK}{KD} = \frac{n_{bug'}}{n_{suyuq}}$$

yoki

$$\frac{n_{bug'}}{n_{suyuq}} = \frac{N_2 - N_1}{N_3 - N} \quad (5.23)$$

ga teng bo'ladi; undan foydalanib, richag qoidasini ta'riflash mumkin:

Ikki komponentli geterogen sistema tarkibini ifodalovchi nuqta, o'zaro birgalikda mavjud fazalarga oid nuqtalarni birlashtiruvchi chiziqqa joylashadi; bu nuqta, birlashtiruvchi chiziqni ikki kesmaga shunday ajratadiki, bu kesmalarning kattaliklari orasidagi nisbat mavjud har qaysi faza miqdoriga teskari proporsional bo'ladi.

Diagrammalar tuzishda fazalar tarkibini og'irlik qismlar yoki foizlar bilan ifodalaniadi. Bu holda har qaysi faza miqdori og'irlik birliklarda o'lchanadi. Agar fazalarning tarkibi diagrammada mol qismlar bilan ifodalangan holda qo'yilgan bo'lsa, har qaysi fazaning miqdori mol sonlar bilan olinadi.

16- §. REKTIFIKATSIYA, EKSTRAKSIYA

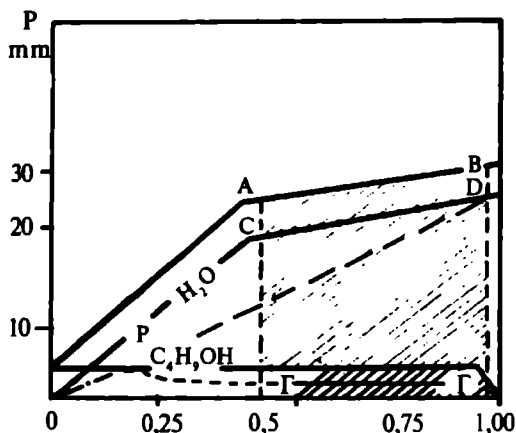
Eritmalarni qaynatish yoki kondensatlash usullari bilan turli temperaturalarda ajralib chiqqan toza komponentlarni ayrim-ayrim holda yig'ib olish jarayonlari fraksiyon yoki maydalab haydash deb ataladi (haydashni bir necha marta qaytarish mumkin). Bu metod juda murakkab va qiyin bo'lganligi uchun sanoatda deyarli qo'llanilmaydi. Sanoatda avtomatik jarayon — *rektifikatsiya* qo'llaniladi. Buni amalga oshirish uchun rektifikatsion kolonnalardan foydalaniladi.

Inson amaliyotida ko'pincha o'zaro qisman aralashadigan va bir-birida ma'lum chegaraga qadar eriydigan suyuqliklar ishlatiladi. Bunday sistemalar uchun umumiy va parsial to'yingan bug' bosim diagrammalari mavjud. Bulardan biri 26-rasmda normal butil spirt va suvdan iborat sistema uchun (25°C da) keltirilgan. Bu temperaturada butil spirt bilan suv ma'lum chegaraga qadar aralashadi.

Suvning miqdori 51,2% dan kam bo'lganida (chiziqlar bilan to'lgan sohaning chap tomonida) sistemada qavatlanish ro'y bermaydi. Chiziqlarga to'la sohaning o'ng tomonidagi aralashmalarda (ya'ni, spirtning miqdori 1,882% dan kam bo'lganida) ham qavatlanish ro'y bermaydi.

Bosim sharoitida qaynash jarayoni davomida uning qavatlaridan biri yo'qolib ketmaguncha qaynash temperaturasi o'zgarmaydi. Keyinchalik, haydash davomida uning temperaturasi ko'tarila boshlaydi.

Agar suyuqliklar bir-birida hech erimaydigan bo'lsa, aralashmadagi har qaysi suyuqlikning bug' bosimi suyuqlikdan qancha miqdor borligidan qat'i nazar o'zining toza holatidagi bug' bosimiga teng bo'laveradi. Bir-



26-rasm. H_2O va $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ uchun umumiy va parsial to'yingan bug' bosimi diagrammasi.

birida erimaydigan ikki suyuqlikdan iborat sistemaning bug' bosimi bu suyuqliklarning toza holdagi bug' bosimlari yig'indisiga teng bo'ladi. Bunday sistemadagi barcha aralashmalarning qaynash temperaturasi (ikkala suyuq fazadan hatto kichik miqdorda bo'lsa ham) toza komponentlarning qaynash temperaturasidan past bo'ladi.

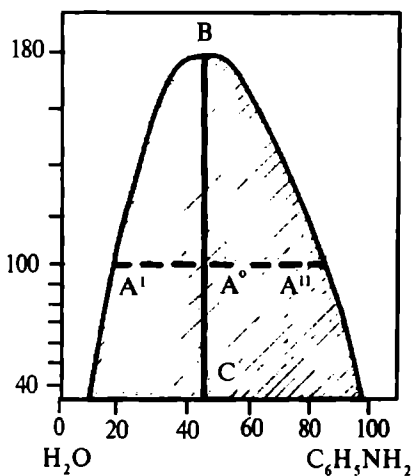
Komponentlari bir-birida deyarli sira erimaydigan suyuq sistemalar jumlasiga suv — kerosin, suv — simob va boshqalar kiradi. Masalan, suv— anilin, suv — fenol, metil spirt — n-geksan ma'lum chegaraga qadar o'zaro eriydigan sistemalar jumlasiga kiradi.

Tashqi muhit o'zgarganida suyuq sistemalar tarkibi ham o'zgaradi; umuman temperatura ortganida suyuqliklarning o'zaro eruvchanligi ortadi. Masalan, suv va anilindan iborat sistemani qizdirish natijasida suyuqliklar bir-birida to'liq ravishda erib ketishini kuzatish mumkin bo'ldi. Qaysi temperaturada sistemada o'zaro chegarasiz erish namoyon bo'lsa, shu temperatura o'sha moddaning kritik erish temperaturasi deyiladi (27-rasm).

Bir-birida ma'lum chegaraga qadar eriydigan suyuqlik qavatlarining tarkibi bilan temperatura orasidagi bog'lanish grafikda gomogen va geterogen sistemalar sohalarini ajratib turuvchi egri chiziqlar bilan tasvirlanadi. Bu egri chiziqlar *B qavatlanish egri chiziqlari* deb ataladi.

Ba'zi sistemalarda (masalan, suv—dietilamin sistemasida) suyuqliklarning o'zaro eruvchanligi temperatura pasayishi bilan orta boradi. Qaysi temperaturadan pastda suyuq komponentlar bir-birida batamom erib ketsa, bu temperaturani pastki kritik erish temperatura deyiladi.

Agar o'zaro muvozanatda turgan ikki suyuqlikdan iborat ikki komponentli sistemaga ozroq miqdorda uchinchi komponent kiritilsa, bu modda muvozanat qaror topganidan keyin ikkala fazaga tarqalib ketadi. Agar uchinchi komponentning konsentratsiyasi yuqori bo'lmasa, ikkala fazada bu modda molekullari massasi deyarli bir xil bo'lsa, sistemaga uchinchi komponentning qo'shilishi natijasida ikkala fazada uchinchi komponent konsentratsiyasi proporsional ravishda ortadi.



27-rasm. Suv va anilinning o'zaro eruvchanligi.

Bunga asoslanib taqsimlanish qonunini quyidagicha ta'riflash mumkin: muvozanat holatidagi ikkita suyuq fazaga taqsimlangan uchinchi komponentning bu fazalardagi konsentratsiyalari orasidagi nisbat ayni temperaturada o'zgarmas kattalikdir.

Taqsimlanish qonuni eritmadan bir erigan moddani boshqa erituvchi yordamida ajratib olish uchun keng miqyosda qo'llaniladi (ekstraksiya).

Agar ekstraksiyalanuvchi moddaning molekulyar massasi ikkala erituvchida bir xil qiymatga ega bo'lsa va u kimyoviy reaksiyaga kirishmasa, u holda, taqsimlanish qonuni yordamida bir erituvchidan ikkinchi erituvchiga ajralib chiqadigan modda miqdorini hisoblash mumkin. Faraz qilaylik, ekstraksiya qilinuvchi moddaning g_0 grammi, V_1 hajmdagi eritmasi, v_2 — eritma bilan qayta ishlansin (ya'ni, v_1 , ml eritmaga v_2 — ml erituvchini

qo'shib chayqatilsin); taqsimlanish koeffitsiyenti $\frac{C_1}{C_3} = K_1$, 1 marta ishlangan ekstraksiya qilinuvchi modda miqdorining eritmada qolgan qismi g

gramm bo'lsin. U holda: $C_1 = \frac{g_1}{V_1}$; $C_2 = \frac{g_0 - g_1}{V_2}$; $\frac{K_1 V_2}{v_1 (g_0 - g_1)} = K$ ga

$$g_1 = g_0 \frac{K_1 V_1}{K_1 V_1 + V_2}.$$

2- marta ekstraksiya qilgandan keyin birinchi eritmadan qolgan modda miqdori esa quyidagi ifodaga teng bo'ladi:

$$g_2 = g_1 \frac{K_1 V_1}{K_1 V_1 + V_2} = g_0 \left(\frac{K_1 V_1}{K_1 V_1 + V_2} \right)^2$$

Umumiy holda n marta ekstraksiya qilinganida quyidagicha bo'ladi:

$$g_n = g_0 \left(\frac{K_1 V_1}{K_1 V_1 + V_2} \right)^n \quad (5.24)$$

Birinchi erituvchida qolib ketgan modda miqdori $g_1 = g_0 - g_2$ bo'lgani uchun:

$$g_1 = g_0 \cdot 1 - \left(\frac{K_1 V_1}{K_1 V_1 + V_2} \right)^n \quad (5.25)$$

bo'ladi.

Misol. 2 l suvdagi eritmada 0,02 g yod bor bo'lsa, unga 50 ml CS₂ qo'shib ekstraksiya qilinsa: 1) agar (50 ml) CS₂ ni bir yo'la qo'shib ekstraksiya qilinsa, dastlabki eritmada qancha yod qoladi? 2) ixtiyorimizdagi 50 gramm CS₂ bilan har safar 10 ml dan qo'shib 5 marta ekstraksiya qilinsa, dastlabki eritmada qancha yod qoladi? Yodning taqsimlanish koeffitsiyenti K₁:

$$K_1 = \frac{C_{j2}(\text{H}_2\text{O})}{C_{j2}(\text{CS}_2)}$$

Yechish. $g_1 = g_0 \cdot \frac{K_1 V_1}{K_1 V_1 + V_2}$ formula bo'yicha barcha J₂ ni bir yo'la qo'shib ekstraksiya qilganda dastlabki eritmada qancha yod

qolganligini hisoblab ko'ramiz: $g_1 = g_0 \cdot \frac{K_1 v_1}{K_1 v_1 + v_2}$.

$$g_1 = 0,02 \cdot \frac{0,00167 \cdot 2000}{0,00167 \cdot 2000 + 50} = 0,00125 \text{ g}$$

bu miqdor dastlabki yodning 6,3% ni tashkil qiladi.

Boshqa formula $g_n = g_0 \left(\frac{K_1 V_1}{K_1 V_1 + V_1} \right)^n$ bilan hisoblab 5 marta ekstraksiya qilinganida, dastlabki eritmada qancha yod qolganligi hisoblaniladi:

$$g_5 = 0,02 \left(\frac{0,00167 \cdot 2000}{0,00167 \cdot 2000 + 10} \right)^5 = 0,0000195 \text{ g}$$

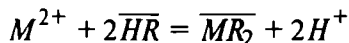
Bu miqdor dastlabki eritmada yod miqdorining 0,1% ni tashkil qiladi, boshqacha aytganda, birinchi holda qolgan miqdordan 65 marta kam qoladi. Demak, ikkinchi usul bilan ishlash to'g'ri ekan.

Ekstraksiya jarayonlarida qarshi oqim metodidan keng foydalaniladi; bu metodni qo'llash uchun ekstraksiya qiluvchi erituvchining solishtirma massasi ekstraksiyalanuvchi eritmaning solishtirma massasidan katta bo'lishi kerak.

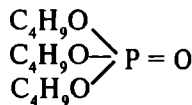
Endi siyrak-yer elementlarni ekstraksiya qilish, sirkoniyni gafniydan ajratishda bu metoddan qanday foydalanish kerakligi qarab chiqiladi.

Bu elementlarni konsentrlash va ajratish uchun shu moddalarni suvdagi eritmalariga organik erituvchilar (ekstragentlar) qo‘shib, kerakli moddalarni suvdagi eritmalaridan ajratib olinadi.

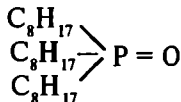
Eng oddiy misol tariqasida metall kationlarni kislotalar yordamida ajratish quyidagi reaksiyaga asoslangan, masalan:



Metallarning taqsimlanish va ajralib chiqish koeffitsiyentlari ekstragent tabiatiga hamda muhim xarakteriga bog‘liq. Masalan, nitrat kislotali va xlorid kislotali muhitda tributil fosfat (TBF) faqat sirkoniy birikmalarini ajratib olishga imkon beradi, lekin gafniy birikmalari suvdagi eritmada qolaveradi. Siyrak-yer elementlari birikmalarini ajratib olishda, sirkoniy gafniydan ajratishda va boshqa metallarni suvdagi eritmalaridan ajratishda tributil fosfat



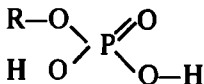
Tri-n-oktilfosfomoksid (TOFO)



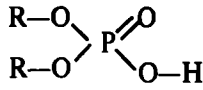
ishlatiladi. Kation-almashtiruvchi ekstragentlar jumlasiga kiruvchi

reagentlar o‘z tarkibida, masalan, karboksil guruh— $\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ C \\ | \\ OH \end{array}$ yoki

fosfor guruh $\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ >P \\ | \\ OH \end{array}$ ga ega:

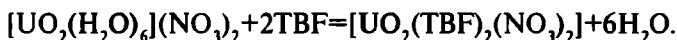


monoalkilfosfat
kislota



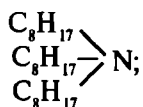
dialkilfosfat
kislota

Bu ikkala modda ekstragent sifatida keng ishlatiladi. Ular ekstraksiya vaqtida metallarning tuzlari bilan kompleks birikmalar hosil qiladi. Masalan, uranil nitrat TBF bilan ekstraksiya qilinganda bir uranil nitrat molekulasi bilan ikkita TBF molekulasi quyidagi reaksiya asosida birikadi:

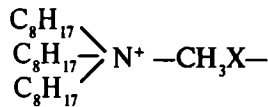


Ma'lumki, ekstraksiya vaqtida TBF molekulasida suv molekularini haydab chiqarib, kompleksning ichki sferasida uranil ioni bilan birlashadi. Bunda ikkita bidentat nitrat ion bilan birgalikda uranil ioni bilan fosforil guruh $\text{P} = \text{O}$ orqali TBF ning ikki molekulasida birikadi.

Anion almashtiruvchi ekstragentlar jumlasiga eng ko'p tarqalgan tri-*n*-oktilamin (TOA) va metil – tri-*n*-oktilammoniy tuzlari (MTOA) ham kiradi:

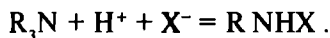


TOA(R_3N)



MTOA (tuz)

Aminlarni kislotalar bilan birlashtirish orqali aminlarning tuzlari hosil qilinadi:



Ikki erituvchi orasida turli moddalarning taqsimlanishini A.A.Yakovkin, N.A.Shilov va boshqa olimlar mufassal tekshirib, bu sohaga o'z hissalarini qo'shdilar. N.A.Kolosovskiy turli organik kislotalarning suv bilan organik erituvchilar orasida taqsimlanish hodisalarini katta konsentratsiyalar orasida tekshirib, zarur xulosalar chiqarishga muvaffaq bo'ldi. X.R.Rahimov, S.N.Nabixov, Jeyev, J.Allamuradov va boshqa olimlar alkaloidlarning suv va organik erituvchilar orasida taqsimlanish hodisasini va bu hodisaga turli elektrolitlar ta'sirini tekshirib, elektrolitlarning alkaloidlarni ekstraksiya qilishdagi rolini ko'rsatdilar.

17- §. ARALASHMALAR BUG'INING TARKIBI

Agar ikki komponentli aralashmadagi har bir moddaning mol qismini abssissa o'qiga, uning bug' bosimini ordinata o'qiga qo'yib diagramma hosil qilinsa, bu diagrammada bug' bosimning mol qismlarga bog'liqligi to'g'ri chiziq bilan tasvirlanadi. Faraz qilaylik, berilgan moddalar *A* va *B* bo'lsin. Ularning mol qismlari N_A va N_B bilan belgilanadi. Raul qonuniga muvofiq: $p_A = p_A^\circ \cdot N_A$; $p_B = p_B^\circ \cdot N_B$ bo'ladi, bunda p_A° , p_B° toza holatdagi *A* va *B* moddalarning bug' bosimlari. Agar koordinata o'qiga bug' bosimi va mol qismlar qo'yilgan bo'lsa, bu formulalar to'g'ri chiziqni

ifodalaydi. Bug'ning tarkibi suyuqlik tarkibidan farq qiladi, chunki bug'da mol qismlar N_A va N_B orasidagi nisbat aralashmadagi komponentlarning parsial bosimlari orasidagi nisbat $p_A \cdot p_B$ ga tengdir; suyuqlikdagi mol qismlar

orasidagi nisbat esa Raul qonuniga muvofiq $p_A \cdot p_B^\circ / p_B \cdot p_B^\circ$ ga tengdir.

Shu sababdan bug'da aralashmaning ko'proq uchuvchan komponenti ortiqroq bo'ladi (boshqacha aytganda, bug' uchuvchanroq komponentga boy bo'ladi).

Ko'pincha $p_A = p_A^\circ \cdot N_A$ va $p_B = p_B^\circ \cdot N_B$ bilan tavsiflanadigan to'g'ri chiziqli bog'lanish murakkablashadi va diagrammada to'g'ri chiziq o'rni egri chiziq hosil bo'ladi. Bu holat aralashma komponentlari orasida o'zaro tortishuv kuchlari mavjud bo'lgan hollardagina uchraydi.

Agar ayni komponent molekulari boshqa komponent molekularidan ko'ra o'zining molekulari bilan ko'proq tortishsa, aralashma ustidagi kuzatiladigan haqiqiy parsial bug' bosim Raul qonuni asosida hisoblab topilgan parsial bosimga qaraganda kattaroq bo'ladi (bunda Raul qonunidan musbat chetga chiqish kuzatiladi). Agar turli komponentlarning molekulari bir-birini kuchliroq tortsa, bug'da komponentlarning parsial bosimi Raul qonuni asosida hisoblab topilgan qiymatdan kichik bo'ladi (bu holda Raul qonunidan manfiy chetga chiqish kuzatiladi).

Ba'zi hollarda Raul qonunidan chetga chiqish shu qadar katta bo'ladiki. diagrammada umumiy bug' bosim chizig'i maksimum yoki minimumlarni bosib o'tadi; binobarin, sistemada (boshqa aralashmalarga qaraganda) maksimal yoki minimal temperaturalarda qaynaydigan aralashmalar mavjud bo'ladi.

D.P.Konovalov 1881- yilda eritma ustidagi bug'ning tarkibi va umumiy bug' bosimi bilan eritma tarkibi orasidagi bog'lanishlar haqida ikkita qonun kashf qildi.

Konovalovning birinchi qonuni suyuqlik va bug' orasidagi o'zaro munosabatni va eritmaga u yoki bu komponentdan qo'shilganida umumiy bug' bosim qanday o'zgarishini ko'rsatadi.

Konovalovning birinchi qonuni quyidagicha ta'riflanadi.

Suyuq aralashmaga umumiy bug' bosimni orttiradigan komponent qo'shilsa, bug'da o'sha komponentning miqdori ortadi.

Konovalovning ikkinchi qonuniga muvofiq, bug' bosimi bilan bug' va suyuqlik tarkiblari orasidagi diagrammada uchraydigan maksimum va minimum nuqtalarga to'g'ri keladigan aralashmalarning tarkibi ular bug' holda bo'lganda ham, suyuq holatda bo'lganda ham bir xil bo'laveradi.

O'zgarimas temperaturada va o'zgarimas tarkibda qaynaydigan eritmalaridan ajralib chiqadigan bug'ning tarkibi (maksimum va minimum nuqtalarda) xuddi suyuqlik tarkibi kabi bo'ladi; bunday eritmalar *azeotrop eritmalar* deb ataladi. Ular moddalarni qaynatib haydash jarayonida muhim ahamiyatga ega.

Misol. 175,0 g suvsiz rux xlorid $ZnCl_2$ ni 20° suvda eritib, hajmi 370,0 ml eritma hosil qilingan. Eritmaning zichligi 1,35 g/sm. Shu eritmaning 1) molyar; 2) normal; 3) mol qismlar va mol % lari; 4) og'irlik bo'yicha % lari; 5) molyar konsentratsiyasi; 6) shu eritmadagi suvning mol qismlarini hisoblab toping. Rux xloridning molekulyar massasi 136,3, suvniki 18,01.

Yechish. 1. Eritmaning molyar konsentratsiyasi 1 l eritmada bo'lgan eruvchi moddaning mol sonlari bilan aniqlanadi. 370 ml eritmada $\frac{175,0}{136,3}$ mol $ZnCl_2$ borligi uchun eritmaning molyarligi quyidagicha hisoblanadi:

$$\frac{175,0 \cdot 1000}{136,3 \cdot 370,0} = 3,47 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

2. Rux xloridning mol-ekvivalenti $\frac{136,3}{2}$ ga teng, binobarin, uning normalligi ham quyidagicha hisoblanadi:

$$\frac{175,0 \cdot 2 \cdot 1000}{136,3 \cdot 370,0} = 6,94 \frac{\text{mol ekv}}{\text{l}}$$

3. $ZnCl_2$ ning eritmadagi mol soni $\frac{175,0}{136,3} = 1,285$ mol ni tashkil qiladi.

Suvning eritmadagi mol sonini topish uchun $1,35 \cdot 370 = 499,5$ dan 175 ni ayirib tashlansa, suvning massasi $499,5 - 175 = 324,5$ g bo'ladi.

$$\frac{325,0}{18,01} \approx 18,05 \text{ mol.}$$

$ZnCl_2$ ning mol qismi:

$$\frac{1,285}{1,285 + 18,05} = 0,0665.$$

Binobarin, $ZnCl_2$ ning mol % = 6,65% bo'ladi.

4. $ZnCl_2$ ning massasi (% bilan):

$$\frac{175,0}{175,0 + 325,0} \cdot 100 = 35,00\%$$

bo'ladi.

5. Eritmaning molyarligi 1000 g erituvchida erigan moddaning mol soni bilan aniqlanadi; binobarin, rux xloridning eritmadagi molyarligi:

$$\frac{175,0 \cdot 1000}{136,3 \cdot 325} = 3,95 \text{ mol 1000 g erituvchida.}$$

Suvning mol qismini topish uchun 1 dan $ZnCl_2$ ning mol qismini ayirib tashlanadi:

$$1 - 0,0665 = 0,9335.$$

18- §. ERUVCHANLIKNING TEMPERATURAGA BOG'LIQLIGI

O'zgarmas bosimda gazlarning eruvchanligi ko'pincha, temperatura ortishi bilan kamayadi. Bu qonuniyat Raul va Genri qonunlaridan kelib chiqadi. Buni rasm bilan izohlash mumkin. p_2^0 (p_2^0) kattalik temperatura ortishi bilan ortadi. Shuning uchun gazning parsial bosim chizig'i (ideal, parsial bosim chizig'i) temperatura ortishi bilan kamayadi. Natijada berilgan bosimda gazning eruvchanligi pasayadi (28- rasm).

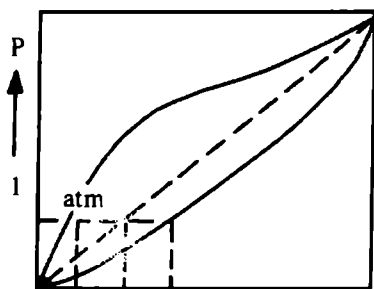
Gaz eruvchanligining temperaturaga bog'liqligiga doir miqdoriy munosabatlarni kimyoviy potentsiallarning eritma va gazda bir xil qiymatga ega ekanligidan topish mumkin:

$$M_{2_{eritma}} = M_{2_{gaz}}.$$

Bu tenglik ($p = \text{const}$) bo'lganida yuqori temperaturalarda ham saqlanib qoladi.

Bu tenglama differensiallansa:

$$\left(\frac{d\mu_{2_{eritma}}}{vT} \right)_{P_1, X} dT + \left(\frac{v n_{2_{eritma}}}{vX} \right)_{P_1, X} dx = \left(\frac{v_3 n_{2_{gaz}}}{vT} \right)_{P_1, X} dT \quad (5.26)$$



28-rasm. Gazning mol bilan ifodalangan konsentratsiyasi.

$p^o(p^o)$ kelib chiqadi. Ayni holda umuman eritmani xarakterlovchi o'zgaruvchan parametrlardan uchta (p , T va X) ning funksiyasi bo'lgan eritma kimyoviy potentsiali, faqat temperatura (T) va eruvchanlik (X) ga bog'liq; eruvchanlikning o'zi ham o'zgarmas bosimda ($p = \text{const}$) temperaturaga bog'liq kattalikdir.

Ideal va ma'lum darajaga qadar suyultirilgan eritmalar uchun eruvchanlikning temperaturaga bog'liqligini ifodalovchi integral tenglama quyidagi ko'rinishga ega:

$$\ln \frac{x''}{x'} = \frac{\bar{Q}_2(T'' - T')}{RT' \cdot T''}, \quad (5.27)$$

bunda: \bar{Q}_2 — gazning to'yingan eritmada erishga oid parsial issiqlik; bu kattalik doimiy qiymatga ega.

Gazlar eritmasida uchinchi komponent ishtirok etsa, gazning eruvchanligi o'zgarib ketadi. Masalan, gazlarning tuzli eritmalarda eruvchanligi ularning toza suvda eruvchanligiga qaraganda kichik qiymatga ega bo'ladi.

Tuzlarning suvdagi eritmalarida gazning eruvchanligi bilan tuz konsentratsiyasi «S» orasidagi bog'lanish I.M. Sechenov formulasi orqali ifodalanadi:

$$\ln \frac{x}{x_0} = -RC, \quad (5.28)$$

bunda: x va x_0 — gazning (konsentratsiyasi «S» bo'lgan) tuz eritmasida va toza suvdagi eruvchanliklarini ko'rsatuvchi mol qismlardir. K — ayni tuz uchun xarakterli konstanta.

Qattiq modda suyuqlikda to'liq erimaydi, ayni bosim va temperaturada eritma konsentratsiyasi ma'lum qiymatga yetganidan so'ng qattiq modda erishdan to'xtaydi. Eritma bilan qattiq modda orasida muvozanat qaror topadi.

Erigan moddaning to'yingan eritmadagi kimyoviy potentsiali $\mu_{\text{to'yingan}}$ va qattiq moddada kimyoviy potentsiali μ_{qattiq} bir-biriga teng bo'ladi:

$$\mu_{\text{to'yingin.}} = \mu_{\text{qattiq}} \quad (5.29)$$

Qattiq moddalarning eruvchanligi quyidagi tenglamaga muvofiq aniqlanadi:

$$\left(\frac{\nu \ln x}{\nu T}\right)_{P_{1\text{to'yingin.}}} = \frac{\bar{Q}_3}{RT^2 \left(\frac{\nu \ln Q_2}{\nu \ln x}\right)_{P_{1\text{qattiq}}}} \quad (5.30)$$

Ideal eritmalar uchun:

$$\left(\frac{\nu \ln x}{\nu T}\right)_{P_{1\text{to'yingin.}}} = \frac{\bar{Q}_2}{PT^2}, \quad (5.31)$$

bunda: x — qattiq moddaning eruvchanligi; \bar{Q}_2 — bir mol moddaning

to'yingan eritmada erish issiqligi; buni aniqlash uchun $\bar{Q}_2 = Q_{n-n} Q_1^{-1}$ tenglamadan foydalaniladi; (cheksiz suyultirilgan eritmada $Q_2 = Q_n = \infty = -423$ va deyarli to'yingan eritmada ($n = 10$) $Q_2 = 3160$ kal. ga teng). (5.31) tenglama boshqacharoq shaklda I.F.Shreder tomonidan kam eruvchan moddalarning eruvchanliklarini hisoblash uchun taklif qilingan edi. Uni Shreder logarifmikasi deb ataladi.

Moddaning ideal eruvchanligi erituvchi tabiatiga bog'liq emas. Real eritmalarda eruvchanlik ideal eruvchanlikdan keskin farq qiladi. Kimyoviy tabiati jihatidan bir-biriga o'xshash moddalar turli erituvchilarda ko'pincha boshqa-boshqa eruvchanlik ko'rsatadi.

Eritmalarga oid masalalar yechish

1. Eritmalarda konsentratsiyalarning ifodalanishi

1. 500 g suvda 50 g qand eritilgan. Eritmaning massa ulushlar va % lar bilan ifodalangan konsentratsiyasini toping.

Yechish. Massa ulush bilan ifodalangan konsentratsiya $C = \frac{a}{a+b}$, bunda: a — eruvchi massasi; b — erituvchi massasi;

$$C = \frac{50}{50+500} = \frac{50}{550} = 0,091 \text{ massa ulush (qand),}$$

$$\%C = \frac{a \cdot 100}{a+b} = \frac{50 \cdot 100}{50+500} = \frac{50 \cdot 100}{550} = 9,091\% \text{ (qand).}$$

2. Massa ulushi 0,005 (0,5%) bo'lgan NaCl eritmasining molyarligini toping. Eritma zichligi 1 g/sm³ ga teng.

Yechish $C_{\text{molyar}} = \frac{n}{V}$, bunda: n – eruvchi mol sonlari; V – eritma hajmi (l lar bilan).

$$n = \frac{0,005 \cdot 1000}{58,5} = \frac{5}{58,5} = 0,08557 \text{ mol NaCl.}$$

Molyar konsentratsiya: $n = \frac{n}{V} = 0,08557 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

3. Massa ulushi 0,91 bo'lgan H₂SO₄ eritmasining molyar, foiz, normal konsentratsiyalarini toping. Eritma zichligi 1,885 g/sm³.

Yechish 1. Molyarligi $= \frac{n}{V} = \frac{0,91 \cdot 1,825 \cdot 1000}{10,0 \cdot 98} = 16,93 \text{ M.}$

2. %C=0,91 100=91%.

3. Mol konsentratsiyasi.

Buni yechish uchun quyidagi proporsiya tuziladi:

agar 9 g suvda 91 g sulfat kislota erigan bo'lsa,

1000 «→» xg sulfat kislota erigan bo'ladi.

$$X = \frac{1000 \cdot 91}{9 \cdot 98} = 103 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \text{ 1000 g suvda erigan bo'ladi.}$$

4. Normal konsentratsiyasi:

$$C_{\text{normal}} = \frac{n}{V \cdot 0,5} = \frac{2n}{V} = \frac{33,86}{1} \text{ normal.}$$

5. Massa ulushi 0,1 (yoki 10%) bo'lgan sulfat kislota eritmasining molyal konsentratsiyasini toping.

Yechish. 100 g eritmada 10 g H₂SO₄ va 90 g suv bor bo'lsa, 1000 g suvda qancha H₂SO₄ bo'ladi?

$$1000 \frac{\quad}{90} \quad x \frac{\quad}{1000} \quad x = \frac{100 \cdot 1000}{90} = 111,11 \text{ g yoki } \frac{111,11}{98} = 1,13 \text{ mol.}$$

ERITMALAR HAQIDA KASHFIYOTLAR YILNOMASI

- 1748- yil.** J.Nolle osmos hodisasini kashf etdi.
- 1788- yil.** Ch. B. Blegden erituvchi muzlash temperaturasining pasayishi erigan modda miqdoriga bog'liq ekanligini kashf etdi.
- 1800- yil.** A. Karleyl, U.Nikolson suvni elektrolitik parchaladi.
- 1860—1865- yillar.** D.I.Mendeleyev eritmalar haqida o'zining gidratlar nazariyasini kashf etdi.
- 1876- yil.** V.F.Alekseyev "Suyuqliklarning o'zaro eruvchanliklari"ga oid qoidalarni ta'rifladi.
- 1877—1897- yillar.** N. A. Menshutkin eritmalarda sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiyalarning tezligiga doir sistematik ilmiy izlanishlar olib bordi.
- 1882—1887- yillar.** F. Raul eritmalaridan erituvchi muzlash temperaturasining pasayishi, bug' bosimining pasayishi erigan moddaning miqdoriga bog'liq ekanligini aniqladi, muzlash temperaturasining pasayishi asosida erigan moddaning molekulyar massasini topish mumkinligini ko'rsatdi. Raul o'zining qonunini ta'rifladi.
- 1884—1887- yillar.** S. Arrenius elektrolitik dissotsilanish nazariyasining asosiy bandlarini ta'rifladi. U. V. Ostvald bilan hamkorlikda kislota-asoslar nazariyasini yaratdi.
- 1888—1889- yillar.** E.O.Bekman krioskopik va ebulioskopik metodlarni kiritdi. Bu maqsadlar uchun maxsus termometr kashf etdi.
- 1890- yil.** I.F.Shreder ideal eritmalar haqida tushuncha kiritdi.
- 1891- yil.** V.Ostvald indikatorlar haqida kislota-asoslar nazariyasini yaratdi.
- 1891- yil.** I. V. Kablukov solvatlanish haqida tushuncha kiritdi. Elektrolit ionlarining gidratlanishini izohlab berdi.
- 1909- yil.** P. L. Serensen pH—ko'rsatkich haqida tushuncha kiritdi.
- 1918- yil.** N. Berrum kuchli va kuchsiz elektrolitlar haqida tushuncha kiritdi.
- 1923- yil.** P. N. Brensted kislota va asoslarning proton nazariyasini ta'rifladi.



Savol va topshiriqlar

1. Eritma va eruvchanlik tushunchalariga ta'rif bering.
2. D. I. Mendeleevning eritmalarga oid gidratlar nazariyasi nimadan iborat?
3. Eritma konsentratsiyasi qanday usullar bilan ifodalanadi?
4. Gazlarning suyuqliklarda erishi uchun kimyoviy texnologiyasidan misollar keltiring.
5. Gazlarning suyuqliklarda eruvchanligi nima uchun temperatura ortishi bilan kamayadi?
6. Qanday shart-sharoitda Genri qonunidan foydalanish mumkin?
7. Bir suyuqlik boshqa suyuqlikda eriganida qanday hodisalar ro'y beradi? Erishdagi kritik temperatura nima?
8. Kriogidrat nima?
9. Moddani suv bug'i bilan haydash qanday prinsipga asoslangan?
10. Suyuqlikning qaynash temperaturasi bilan uning bug' bosimi o'rtasida qanday bog'lanish bor?
11. Suyuqlik ustidagi bosimni pasaytirishning qanday ahamiyati bor?
12. Eritmalar qaynash temperaturasining ko'tarilishi nimalarga bog'liq?
13. Qanday shart bo'lganida eritmaning molyar konsentratsiyasi uning molyar konsentratsiyasiga teng bo'ladi?

VI BOB. ELEKTROKIMYO

1- §. ELEKTROLITLARNING ERITMALARI

Elektr toki (oqimi)ni o'tkazuvchi moddalar ikki xil bo'ladi: biri — elektron harakati tufayli o'tkazuvchilar — (bularni birinchi tur o'tkazgichlar deyiladi) va ikkinchisi — ionli o'tkazgichlardir (ularni ikkinchi tur o'tkazgichlar deyiladi). Birinchi turdagilar jumlasiga qattiq va qotishma holatidagi metallar, ikkinchisiga — tuzlar, kislotalar va asoslarning eritmalari kiradi. Birinchi o'tkazgichlar orqali elektr toki o'tganida materialda kimyoviy o'zgarish sodir bo'lmaydi. Ikkinchi tur elektr o'tkazgichlarda esa elektrodalarda kimyoviy jarayonlar sodir bo'ladi.

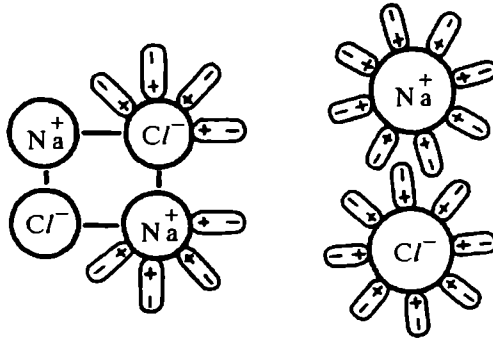
Elektroliz jarayonida musbat elektrod *anod* nomi bilan, manfiy elektrod esa *katod* nomi bilan yuritiladi. Manfiy ionlar anod tomon harakat qiladi; shu sababdan ular *anionlar* deyiladi, musbat ionlar *kationlar* deb ataladi. Eritmada to'liq ravishda yoki qisman ionlardan tuzilgan moddalar *elektrolitlar* deb ataladi.

Elektroliz nazariyasini yaratish yo'llidagi urinishlar 1805- yildan boshlangan, bu vaqtda Litva olimi Grotgus quyidagi fikrni ilgari surgan: erigan modda zarralari musbat va manfiy qismlardan iborat bo'lib, ular elektr maydoni ta'sirida o'zining manfiy qismlarini anodga, musbat qismlarini katodga yo'naltirib, xuddi zanjir halqalari kabi o'zaro birlashib, ma'lum tartibda joylashadi. Elektr toki ta'siridan elektrodga eng yaqin zarra zanjirdan uzilib o'zining zaryadini muvofiq elektrodga beradi.

Keyinchalik R. E. Leps va undan so'ng N. K. Kayander Grotgus nazariyasiga qo'shimchalar kiritishdi; 1887- yilda elektrolitik dissotsilanish (gipotezasi) yaratildi; bu gipotezani S. Arrenius taklif qildi. Bu nazariyaga ko'ra, tuz, kislota va asoslarning molekulari suvda ionlarga dissotsilanadi. Bu vaqtda kislota molekulari musbat zaryadli vodorod ionlariga va manfiy zaryadli kislota qoldig'i ionlariga parchalanadi. Asoslarning molekulari musbat zaryadli metall ionlariga va manfiy zaryadli gidroksid ionlarga ajraladi; tuzlar esa musbat zaryadli metall ioniga va manfiy zaryadli kislota qoldiqlariga parchalanadi.

Arrenius taxmini V. Ostvald, I. A. Kablukov, V. Nernst va boshqa olimlarning ilmiy tadqiqotlari natijasida rivojlanib, elektrolitik dissotsilanish nazariyasiga aylandi.

Valentlik haqidagi elektron nazariyadan foydalanib, ion bog‘lanishli birikmalarning molekularida yoki kristallarida elementlarning neytral atomlari joylanmay, balki ularning ionlari joylanishi ko‘rsatildi. NaCl ning suvdagi eritmalarida ham, uning kristallarida ham Na^+ va Cl^- ionlari mavjuddir. Ionlarning eritmaga o‘tish sababi shundaki, ionlar erituvchi molekulari bilan o‘zaro ta’sirlashish natijasida ular bilan birikadi (ionlar solvatlanadi); agar erituvchi sifatida suv xizmat qilsa, ionlar gidratlanadi (29- rasm).



29-rasm. Natriy xloridning gidratlanishi natijasida ionlarga aylanish jarayoni.

Elektrolit ionlari yaratgan elektr maydonlar ta’sirida erituvchining qutbli molekularini (masalan, suv molekularini) ionlar o‘ziga tortadi, ionlar atrofida suv molekulari batartib joylanib, erigan moddadagi musbat va manfiy ionlar orasidagi o‘zaro tortishuvni bo’shashtiradi.

Shu singari yo‘l bilan ionli kristalldan ionlar uzilib ketadi. Ionlarning qaytadan qo‘shilib molekularlar hosil qilishiga ionlarning gidratlanishi qarshilik ko‘rsatadi. Ionlarning gidratlanish darajasi ularning katta-kichikligiga bog‘liq bo‘ladi. Masalan, kristall holatdagi kationlarning ion radiuslari Li^+ dan Cs^+ ga o‘tgan sayin kattalashib boradi; shunga ko‘ra, elektr tokini LiCl kristallari eng kuchli o‘tkazadi; CsCl esa nisbatan eng kam o‘tkazadi. Suvdagi eritmalarda bu manzaraning teskarisi kuzatiladi. Li^+ ioni kichik radiusga ega bo‘lganligi uchun kattaroq darajada gidratlanadi; shu sababdan LiCl boshqa xloridlar (NaCl , KCl) ga qaraganda elektr tokini kam o‘tkazadi.

Elektrolitlar dissotsilanish xususiyati jihatidan kuchli va kuchsiz elektrolitlarga bo‘linadi.

Kuchli kislota, kuchli asos va ko‘pchilik tuzlar kuchli elektrolit hisoblanadi; kuchsiz elektrolitlar jumlasiga esa kuchsiz kislota, kuchsiz asos va ba’zi tuzlar (HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ va boshqalar kiradi.

Kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanish jarayoni qaytar jarayon bo'lib, barcha qaytar jarayonlardagi kabi, bunda ham muvozanat holati qaror topadi va bu holat miqdor jihatidan muvozanat konstanta bilan xarakterlanadi (uni dissotsilanish konstanta K_g bilan belgilanadi). Masalan, B_2A_3 tipdagi elektrolit uchun:

$$B_2A_3 \rightleftharpoons 2B^{3+} + 3A^{2-}$$

$$K_g = \frac{C_{B^{3+}}^2 \cdot C_{A^{2-}}^3}{C_{B_2A_3}}, \quad (6.1)$$

bunda: $C_{B^{3+}}$, $C_{A^{2-}}$ va $C_{B_2A_3}$ — elektrolit ionlari va uning dissotsilanmay qolgan molekulari konsentratsiyalaridir.

(6.1) tenglama suyultirilgan eritmalar uchun yaxshi qo'llaniladi, konsentrlangan eritmalar (va elektrolitlar) uchun bu tenglamadagi konsentratsiya o'rniga faolliklar qo'yishga to'g'ri keladi; u holda

$$K_{g'u} = \frac{a_{B^{3+}}^2 \cdot a_{A^{2-}}^3}{a_{B_2A_3}} \quad (6.2)$$

bo'ladi, bunda: $a_{B^{3+}}$, $a_{A^{2-}}$ va $a_{B_2A_3}$ — elektrolit ionlari va dissotsilanmay qolgan molekulari faolliklarini ifodalaydi.

Faolliklar orqali aniqlanadigan dissotsilanish konstantani *termodinamik dissotsilanish konstantasi* deb ataladi.

Dissotsilanish reaksiyalarida izobar potentsialning o'zgarishi kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$-G_g = RT \left(\ln K_g' a - \ln \frac{a_{B^{3+}}^2 \cdot a_{A^{2-}}^3}{a_{B_2A_3}} \right),$$

eritma tarkibiga bog'liq bo'lib, standart sharoitda quyidagi ifodaga teng:

$$a_{B^{3+}}' = a_{A^{2-}}' = a_{B_2A_3}' = 1$$

$$\Delta G_g^\circ = -RT \ln K_{g_1} \alpha$$

Kuchsiz elektrolitlar dissotsilanish konstantadan tashqari, yana dissotsilanish daraja α bilan ham xarakterlanadi. α quyidagi nisbatga teng:

$$\alpha = \frac{\text{dissotsilangan molekular soni}}{\text{erigan molekular soni}}$$

Elektrolitning dissotsilanish konstantasi ayni elektrolit uchun xususiy kattalik hisoblanadi. O'zgarmas temperaturada va ayni erituvchida elektrolitning dissotsilanish konstantasi o'zgarmas kattalikdir. Elektrolitning dissotsilanish darajasi esa elektrolitning faqat ayni eritmadagi holatini xarakterlaydi, konsentratsiya o'zgarishi bilan o'zgarib ketadi. Konsentratsiya ortganida dissotsilanish daraja kamayadi. Buning sababi shundaki, konsentratsiya ortganida ionlar orasidagi o'zaro ta'sir kuchayib, dissotsilanmagan molekularning hosil bo'lishi tezlashadi.

Dissotsilanish daraja α bilan dissotsilanish konstanta K orasida quyidagi bog'lanish mavjud:

$$K_D = \frac{d^2}{1 - \alpha} \cdot C. \quad (6.3)$$

bunda:

$$C_{B^{3+}} = C_{A^{2-}} = \alpha C$$

$$C_{B_2A_3} = (1 - \alpha) \cdot C$$

bo'lishi kerak. Tenglama (6.3) Ostvaldning suyultirish qonuni nomi bilan yuritiladi.

2- §. KUHLI ELEKTROLITLAR

Elektrolit dissotsilanish nazariyasining kuchli elektrolitlar uchun qo'llanilishi haqidagi masalani o'rganish natijasida kuchli elektrolitlar faqat suyultirilgan eritmalardagina emas, balki ozgina yuqori konsentratsiyadagi eritmalarda ham faqat ionlar holatida mavjud bo'ladi, degan xulosa kelib chiqdi.

Kuchli elektrolitlar nazariyasida har bir ionga uni qurshab olgan musbat va manfiy ishorali barcha ionlar ko'rsatadigan hamma ta'sirotlar hisobga olinadi. Shunday qilib, kuchli elektrolitning har qaysi ion boshqa ionlar uyumi bilan qurshalgan, deb faraz qilinadi.

Kuchli elektrolitlar eritmalarida ionlar yuqori konsentratsiyada bo'lishi sababli, ionlararo elektrostatik ta'sir kattaroq ahamiyat kasb etadi. 1923-yilda Debay va Xyukkel ionlar orasida o'zaro ta'sir mavjudligi eritmaning turli xossalari aks etishini ko'rsatishga harakat qildilar. Bu nazariya ion atmosfera radiusi bilan elektrolit konsentratsiyasi orasida miqdoriy bog'lanish borligini isbotlashga, ionlar harakati natijasida buzilib ketgan ion atmosferaning qayta tiklanish tezligini aniqlashga imkon yaratadi. Biroq bu nazariyada ionlarning solvatlanish jarayonlari e'tiborga olinmagan. Unda ayrim ionlarning bir-biriga ta'sir etishini nazarga olish o'mida ayrim ion

bilan (uni qurshab olgan) ion atmosfera orasidagi o‘zaro ta’sirga e’tibor berilgan, xolos. Undan tashqari, bu nazariyada boshqa kamchiliklar ham topildi.

Shuning uchun bu nazariya faqat juda kichik konsentratsiyadagi kuchli elektrolit eritmalarini uchungina qo‘llanila oladi.

Kuchli elektrolitlar eritmalarining xossalari termodinamika jihatidan hisoblashlarda elektrolit (yoki elektrolit ionlari) faolliklari kattaligidan foydalaniladi. Elektrolit to‘liq dissotsilangan va uning ionlari orasida hech qanday o‘zaro ta’sir namoyon bo‘lmaydigan holat — kuchli elektrolitning eritmadagi standart holati deb qabul qilinadi.

Eritgan elektrolitning eritmadagi kimyoviy potentsiali quyidagi formulaga muvofiq aniqlanadi:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a, \quad (6.4)$$

bunda: μ_0 = eritmada $a = 1$ bo‘lgan sharoitdagi kimyoviy potentsial.

Ko‘pincha faollik o‘rnida faollik koeffitsiyenti λ — kattaligidan foydalaniladi; u molyar konsentratsiyadagi eritma uchun $\gamma\mu = \frac{a}{m}$ nisbatidan topiladi; bunda: m — eritmaning molyar konsentratsiyasi.

U holda kimyoviy potentsial

$$\mu = \mu_0 + RT \ln m + RT \ln \gamma$$

tenglama bilan ifodalanadi.

Cheksiz suyultirilgan eritmalar uchun $\gamma = 1$ dir.

Kuchli elektrolitlar eritmalarining xossalari o‘rganishda ion kuchi J nima ekanligini bilish kerak bo‘ladi. Bu kattalik eritmadagi barcha ionlar konsentratsiyalarining ionlar zaryadlari n ning kvadratiga ko‘paytmalari yig‘indisini ikkiga bo‘lingan qiymatiga tengdir:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i n_i^2 \quad (6.5)$$

yoki

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

Masalan, eritmada 1000 g suvga 0,01 mol CaCl_2 va 0,1 mol Na_2SO_4 to‘g‘ri kelsa, bu eritmaning ion kuchi:

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^3 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^3) = 0,33$$

Kuchli darajada suyultirilgan eritmalar uchun ion kuchi qoidasi mavjud: *eritmada ayni ionning faollik koeffitsiyenti faqat eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'lib, ion kuchlari bir xil bo'lgan eritmalar uchun* (eritmada mavjud bo'lgan elektrolit ko'rinishidan qat'i nazar) *o'zgarmas qiymatini saqlab qoladi.*

Debay va Xyukkel nazariyasi elektrolitning faollik koeffitsiyenti bilan eritmaning ion kuchi orasida quyidagi bog'lanish borligini ko'rsatadi:

$$\text{In} \gamma = -A \cdot \sqrt{I} \quad (6.6)$$

bu formuladagi

$$A = \frac{1,823 \cdot 10^3 ne_1 \cdot ne_2}{(\epsilon T)^{3/2}},$$

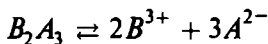
bunda: ne_1 va ne_2 — ionlarning zaryadi; ϵ - muhitning dielektrik o'tkazuvchanligi; T — temperatura (K hisobida).

Binar elektrolit (KCl, NaCl va hokazo) uchun ion kuchi $L=m$ bo'ladi. Bunda m — eritmaning molyar konsentratsiyasi. Agar juda suyultirilgan eritmaning dielektrik o'tkazuvchanligi suvnikidan kam farq qiladi, deb faraz qilinsa, 25°C uchun $\epsilon = 78,5$ ekanligini e'tiborga olinsa, quyidagi formula kelib chiqadi:

$$\text{gy} = -0,508 \sqrt{m} \quad (6.7)$$

Bu formula Debay va Xyukkelning chegara (limit) qonuni deb ataladi.

Agar kuchli elektrolit B_2A_3 ning to'yingan eritmasi o'zining kristallari bilan muvozanat holatida bo'lsa, quyida keltirilgan tenglama o'z kuchini saqlab qoladi:



Uning muvozanat konstantasi:

$$K_{ga} = \frac{a_{B^{3+}}^2 \cdot a_{A^{2-}}^3}{a_{B_2A_3}},$$

bunda: $a_{B^{3+}}$, $a_{A^{2-}}$ — ionlarning eritmada faolligi; $a_{B_2A_3}$ — elektrolitning cho'kmadagi faolligi; $a_{B_2A_3}$ — berilgan har qaysi temperaturada doimiy kattalik bo'lganligi uchun muvozanat konstanta ifodasining maxraji ham o'zgarmas qiymatdir, u holda quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$a_{B^{3+}}^2 \cdot a_{A^2}^3 = a_{B_2A_3} \cdot K_{g'a} = I$$

O'zgarmas qiymat I_a — eruvchanlik ko'paytmasi deb ataladi. Binar elektrolit AgCl uchun:

$$I_a = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \quad (6.8)$$

Agar eritmada Ag^+ va Cl^- ionlarni hosil qiladigan boshqa elektrolit bo'lmasa, u holda quyidagicha bo'ladi:

$$a_{Ag^+} = a_{Cl^-} = \sqrt{I_a}.$$

Agar tamomila boshqa elektrolitlar ham bo'lmasa, u holda faolliklardan konsentratsiyalarga o'tish mumkin.

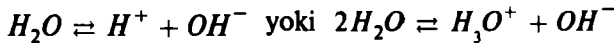
Unda:

$$C_{Ag} + C_{Cl^-} = I. \quad (6.9)$$

U holda AgCl ning eruvchanligi $C_{Ag} + C_{Cl^-} = \sqrt{I}$ ga teng bo'ladi.

Bundan keyin umumiy kimyodan sizlarga ma'lum bo'lgan ba'zi tushunchalar kerak bo'ladi. Bular jumlasiga suvning ion ko'paytmasi, vodorod ionlar faolligi, gidroliz konstantasi va boshqalar kiradi.

Suv nihoyatda oz darajada bo'lsa ham ionlarga dissotsilanadi:



Suvning dissotsilanish konstantasi:

$$K_{g'a} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}},$$

toza suv uchun:

$$K = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}}.$$

Suvning dissotsilanish darajasi nihoyatda kichik bo'lganligi sababli a_{H_2O} yoki C_{H_2O} ni doimiy qiymat deb olish mumkin. Bu doimiy qiymatni dissotsilanish konstantaga ko'paytmasini K_{suv} bilan belgilansa, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{suv} \quad \text{yoki} \quad c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_{suv},$$

bunda:

$$K_{suv} = K_{g'a} \cdot a_{H_2O} \quad (\text{yoki} \quad K_{suv} = K_{g'a} \cdot C_{H_2O}) \quad (6.10)$$

Bu o'zgarmas qiymat suvning ion ko'paytmasi deb ataladi.
 25°C da suvning ion ko'paytmasi $K_{\text{suv}} = 1,008 \cdot 10^{-14}$.

Toza suvda va har qanday neytral muhitda

$a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-}$ (yoki $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-}$) bo'lganligi uchun 25°C da quyidagiga teng bo'ladi:

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{suv}}} = 1,004 \cdot 10^{-7}$$

Suvning dissotsilanish darajasi

$$\alpha = \frac{a_{\text{H}^+}}{55,5} = \frac{1,004 \cdot 10^{-7}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-9}$$

bunda: $55,5 = c_{\text{H}_2\text{O}}$, ya'ni 25°C dagi 1 l suvning mol soni: $\frac{1000}{18} = 55,5$.

Amalda a_{H^+} dan foydalanilmaydi, faqat vodorod ko'rsatkich pH dan foydalaniladi:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

yoki

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} \quad (6.11)$$

Kuchli kislota bilan kuchsiz asos orasida sodir bo'ladigan neytrallanish reaksiyalaridan hosil bo'lgan tuzlarning gidroliz konstantasi suvning ion ko'paytmasining kislota dissotsilanish konstantasiga bo'linganiga teng:

$$K_r = \frac{K_{\text{suv}}}{K_{\text{kisl.}}} \quad (6.12)$$

Kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzlarning gidroliz konstantasi:

$$K_r = \frac{K_{\text{suv}}}{K_{\text{asos}}} \quad (6.13)$$

Kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzlarning gidroliz konstantasi:

$$K_r = \frac{K_{\text{suv}}}{K_{\text{kisl.}} \cdot K_{\text{asos}}} \quad (6.14)$$

Gidroliz reaksiyasining (ayni konsentratsiyadagi) muvozanatini xarakterlash uchun gidroliz darajasi a_r dan foydalaniladi:

$$K_r = \frac{\text{tuzning gidrolizlangan molekulari soni}}{\text{umumiy eritilgan tuz molekulari soni}}$$

Ma'lumki, vodorod ionlarning faolligini (yoki konsentratsiyasini) xarakterlovchi kattalik — vodorod ko'rsatkich pH vodorod ionlar faolligi (konsentratsiyasi)ning manfiy o'nlik logarifmiga tengdir.

25°C da neytral muhit uchun $\text{pH} = 7$, kislotali muhit uchun $\text{pH} < 7$, ishqoriy muhit uchun $\text{pH} > 7$ bo'ladi.

Ko'pincha barqaror vodorod ko'rsatkichga ega bo'lgan eritmalarini ishlatishga to'g'ri keladi. Bular *bufer eritmalar* deyiladi. Bu eritmalarda vodorod ionlari konsentratsiyasi barqaror qiymatga ega bo'ladi; binobarin, bu eritmalarda pH qiymati eritma suyultirilganida juda kam o'zgaradi, bu eritmaga oz miqdorda kuchli kislota va kuchli ishqor qo'shilganida ham pH kam o'zgaradi. Bunday eritmalarini hosil qilish uchun kuchsiz kislota (yoki kuchsiz asos)ga shu moddalarning tuzlaridan qo'shib aralashma tayyorlanadi. Masalan, sirka kislotaga natriy atsetat CH_3COONa , borat kislotaga bura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ qo'shib, atsetatli va burali bufer eritmalar tayyorlanadi.

3- §. ELEKTROLITLAR ERITMALARINING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

Elektr oqimi eritma hajmi orqali o'tadigan holatni qarab chiqaylik; bunda eritmadagi ionlar harakati (elektr oqim o'tishi sababli) ma'lum tartibga tushadi. Ionlarning tartibsiz harakati davom etayotgan eritmaga tashqaridan elektr kuchlanish berilsa, ionlarning harakat yo'nalishlaridan biri afzallikka ega bo'lib qoladi; potensial gradiyenti (ya'ni, potensialning 1 sm masofada pasayishi) qanchalik katta bo'lsa, bu yo'nalishdagi afzallik shunchalik kuchli ifodalanadi.

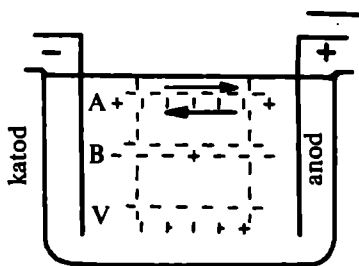
Ionning harakat tezligi deganda, ionlarning afzal yo'nalishdagi biror elektrod tomon m/s yoki sm/s lar hisobida sodir bo'ladigan harakat tezligini tushunish kerak.

Ionlar harakatining tezliklarini taqqoslab ko'rish uchun Volt/sm hisobida o'lchanadigan potensial gradiyentlar kattaligidan foydalaniladi; ion tezligining potensial gradiyentga nisbati ionning absolyut tezligi deb

ataladi. Ionning absolyut tezligi o'lchami $\frac{\text{sm}^2}{\text{Volt}\cdot\text{s}}$ lar bilan ifodalanadi. Bu

tezliklar kichik qiymat (0,0005—0,0030 $\frac{\text{sm}^2}{\text{Volt}\cdot\text{s}}$ larga ega. Vodorod hamda

gidroksil ionlar eng katta tezlik bilan harakatlanadi (30-rasm). Buning sababi shundaki, harakat vaqtida suv molekullari o'zlarining vodorod



30- rasm. Tashish sonini aniqlash sxemasi.

ionlarini H_3O^+ ionining vodorod ionlariga almashtiradi; shuningdek, gidroksil ionlaridagi vodorodga ham almashtiradi.

Kation va anionlarning harakat tezliklari V_+ hamda V_- katta bo'lmaganligini nazarda tutib, ionlarning har qaysi turi elektrning qancha qismini tashishda ishtirok etishini bilish ahamiyatga sazovordir. Bu kattaliklar tashish sonlar deb ataladi va t^+ hamda t^- lar bilan belgilanadi. Ularni aniqlashda quyidagi formulalardan foydalaniladi:

$$t_+ = \frac{V_+}{V_+ + V_-}; \quad t_- = \frac{V_-}{V_+ + V_-} \quad (6.15)$$

Agar elektrodlar orasidagi fazoni: *katod fazo*, *anod fazo* va eritmaning ichki hajmini o'rta qism deb ataluvchi uch qismga bo'lsak, bu uchala qismda eritma konsentratsiyasi dastlab (elektr oqimi o'tmasdan avval) bir xil bo'ladi: anionlarning absolyut tezligini kationlarnikidan uch marta ortiq deb faraz qilinsa, eritma orqali elektr oqimi o'tganida quyidagi hodisalar ro'y beradi:

1. Elektr oqimi yuborilganida kationlar qatoriga qaraganda anionlar qatori uch marta tez siljiy boshlaydi; shu vaqtning o'zida katod fazoga faqat bitta yangi kation, anod fazoga uchta yangi anion kiradi (rasmdagi B holat).

2. Shu vaqtning o'zida anod fazodan bittagina kation chiqib ketadi, katod fazodan esa uchta anion chiqib ketadi. (Eritmaning o'rta qismida konsentratsiya o'zgar olmaydi). Katod fazoning ortiqcha kationlari — katodda, anod fazoning ortiqcha anionlari — anod fazoda zaryadlanadi.

3. Oqibatda eritmaning uchala qismi o'zining neytralligini yo'qotmaydi. Lekin elektrolitning konsentratsiyasi anod va katod fazolarda o'zgaradi; anod fazodagi konsentratsiya katod fazodagi konsentratsiyadan farqli bo'lib qoladi (rasmdagi B holat). Katod fazoda konsentratsiya o'zgarishi $\Delta C_{kat.}$, anod fazoda konsentratsiya o'zgarishi ΔC_{anod} larni aniqlab, ionlarning elektrni tashish sonlarini topish mumkin:

$$\frac{\Delta C_{kat}}{\Delta C_{anod}} = \frac{v_-}{v_+}$$

Moddaning elektr o'tkazish xususiyatini elektr o'tkazuvchanlik bilan yoki elektr o'tishiga qarshilik bilan xarakterlash mumkin. Uzunligi 1 sm,

ko'ndalang kesimi 1 sm^2 bo'lgan modda ustunining qarshiligi solishtirma qarshilik deb ataladi; uni ρ harfi bilan belgilanadi. Agar o'tkazgich uzunligi $l \text{ sm}$, ko'ndalang kesmasi $S \text{ sm}^2$ va umumiy qarshiligi R bo'lsa, solishtirma qarshilik $\rho = \frac{R \cdot S}{l}$ (om. sm) bo'ladi.

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} \text{ — elektr o'tkazuvchanlik } Z \text{ bo'ladi.}$$

Odatda, solishtirma qarshilik o'rnida *solishtirma elektr o'tkazuvchanlikdan* foydalaniladi va uni n (kappa) harfi bilan belgilanadi:

$$n = \frac{1}{\rho} \text{ om}^{-1}, \text{ sm}^{-1}.$$

Eritmada ionlar konsentratsiyasi qanchalik yuqori va ularning absolyut tezliklari qanchalik katta bo'lsa, eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi shunchalik katta bo'ladi. Agar $l=1 \text{ m}$, $S=1 \text{ m}^2$ bo'lsa, $l=n$ bo'ladi.

n — uzunligi 1 m , kesma yuzi 1 m^2 bo'lgan eritma ustuni qarshiligiga teskari proporsional kattalikdir.

Lens ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik tushunchasini kiritdi:

$$\lambda = \frac{\lambda}{C} \cdot 100, \quad (6.16)$$

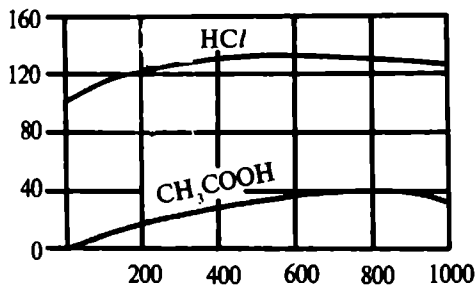
bunda: λ — ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik.

Uning o'lchamligi $\text{m}^2 \cdot \text{Om}^{-1} \cdot \text{ekv}^{-1}$ dan iborat. Tenglamadagi $V_1 = \frac{1}{C}$ konsentratsiyaga teskari kattalik; uni eritmaning suyultirilishi deb ataladi, bu kattalik o'zida 1 g-ekv moddasi bo'lgan eritma hajmini ko'rsatadi.

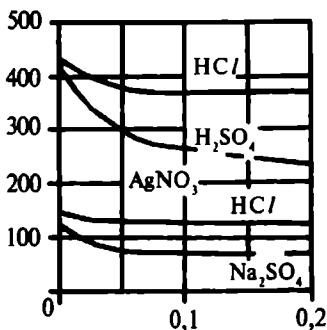
C — eritmaning normal konsentratsiyasi, ya'ni $1 \text{ litrida } 1 \text{ g ekv}$ erigan moddasi bo'lgan eritmaning konsentratsiyasi.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik bir-biridan 1 sm uzoqda bo'lgan ikki parallel elektrod orasiga solingan va o'zida 1 g- ekv elektroliti bo'lgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligidir.

Elektrolitlarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi eritmaning suyultirilishi oshishiga (ya'ni, eritma konsentratsiyasining kamayishiga) proporsional ravishda ortib boradi, nihoyat o'zining chegara qiymatiga erishadi. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning chegara qiymati uning cheksiz suyultirishdagi elektr o'tkazuvchanligi deb ataladi; λ_{∞} (yoki λ_0), bilan belgilanadi. U elektrolit xossalari xarakterlovchi muhim kattalik hisoblanadi. 31, 32-rasmlarda turli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi keltirilgan. Kuchsiz elektrolitlar uchun ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik dissotsilanish darajasiga bog'liq.



31- rasm. Eritmalarda ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning suyultirishga bog'liqligi.



32- rasm. Eritmalar ekvivalent elektr o'tkazuvchanligining konsentratsiyaga bog'liqligi.

Shuning uchun $\frac{\lambda V}{\lambda_{\infty}} = \frac{a_V}{a_{\infty}}$, lekin $a_{\infty} = 1$ bo'lganligidan quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$\lambda_V = a_V \cdot \lambda_{\infty}. \quad (6.17)$$

Kuchli elektrolitlarning suyultirilgan eritmaları uchun λ_{∞} bilan C orasidagi bog'lanish mavjud:

$$\lambda = \lambda_{\infty} + a\sqrt{C}, \quad (6.18)$$

buinda: a — empirik konstanta.

Cheksiz suyultirishdagi elektr o'tkazuvchanlik — kationlar harakati tufayli yuzaga chiqqan ekvivalent o'tkazuvchanlik bilan manfiy ionlar harakatidan paydo bo'lgan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik yig'indisiga tengdir:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-}. \quad (6.19)$$

6.19- tenglamadagi λ_{+} va λ_{-} ion elektr o'tkazuvchanlik yoki ionlarning harakatchanligi deb ataladi. Ularning o'lchamliligi xuddi λ kabidir (ya'ni, $\lambda \text{ sm}^2 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{g-ekv}^{-1}$ bilan ifodalanadi). Uning qiymati 1 g-ekv. ion uchun ifodalangan kattalikdan iborat.

(6.19) tenglama quyidagicha ta'riflanadi: elektrolitning cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi musbat va manfiy ionlar harakatchanliklari (elektr o'tkazuvchanliklari) yig'indisiga tengdir.

Bu qonun — suyultirilgan eritmalarda ionlar harakatining mustaqillik qonuni deb ataladi. Uni yana cheksiz suyultirilgan eritmalar elektr

o'tkazuvchanligining additivlik qonuni deb ham yuritiladi. Bu qonun yana *Kolraush qonuni* deb ataladi.

Kation va anion harakatchanliklari (λ_+ va λ_-) ionlar harakatining absolyut tezliklari v_+ hamda v_- ga bog'liq ekanligini ko'ramiz, ya'ni:

$$\lambda_+ = F v_+; \lambda_- = F v_- ,$$

bunda: $F = 96493,1$ kulonga teng. Uni *Faradey soni* deyiladi. (6.19) tenglamani quyidagi shaklda yozish ham mumkin:

$$\lambda_0 = F(v_+ + v_-), \quad (6.20)$$

binobarin, eritma cheksiz suyultirilganida elektrolitning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi anion va kation absolyut tezliklari yig'indisining Faradey soniga ko'paytmasiga teng.

Ionlarning harakatchanligi temperaturaga va erituvchi tabiatiga bog'liq.

Kuchli elektrolitlar elektr o'tkazuvchanligining konsentratsiya o'zgarishi bilan o'zgarish sababini izohlashga o'tamiz. O'zida 1 g-ekv elektrolitga ega bo'lgan eritma hajmi bu muolajada o'zgarmay qolganligi sababli ekv-elektro o'tkazuvchanlik o'zgarishining konsentratsiyaga bog'liq ekanligini faqat ionlarning harakat tezliklari o'zgarishi bilan izohlash mumkin.

Eritmada har bir ion o'ziga yaqin, lekin qarama-qarshi ishorali ionlar atmosferasi qurshovida bo'ladi. Ion tashqi maydon kuchlanishi ta'sirida harakatlanganida bu qurshovdan qisman chiqib ketadi va uning atrofida yangi-yangi qurshovlar (ion atmosfera) hosil bo'ladi; binobarin, ion atmosfera yana tiklanadi. Ion atmosferaning (yangi joyda) tiklanish tezligi relaksatsiya tezligi deb ataladi. Relaksatsiya tezligi yetarli darajada suyultirilgan eritmalarda konsentratsiyaga va ion valentligiga teskari proporsional bo'ladi. Bir valentli elektrolitning 0,1 N eritmasi uchun relaksatsiya vaqti 4,6 — 19⁻⁹ sekundga teng; 0,001 N eritma uchun 0,6 · 10⁻⁷ sekundni tashkil etadi.

Bundan shunday xulosa chiqarish mumkinki, ion atmosferaning qayta tiklanishi bir lahzada amalga oshmaydi. Binobarin, ion harakatlanganida uning ketidagi qarama-qarshi ishorani ionlar soni uning oldidagi ana shunday ionlar sonidan ortiq bo'ladi. Ana shunday nosimmetriklilik natijasida ionning harakati sekinlashadi. Bu sekinlashuvni relaksatsion (yoki nosimmetriklilik) effekti deb ataladi.

Elektroforetik yoki kataforetik effekt shundan iboratki, ayni ion va ionlar atmosferasi qarama-qarshi zaryadga ega, shuning uchun ular o'zlarining solvatlovchi erituvchi molekullari bilan birgalikda qarama-

qarshi tomonga yoʻnalgan holda harakat qiladi, natijada ayni ion maʼlum toʻsquinlikka uchraydi va uning harakati sekinlashadi va bunday sekinlashish kataforetik yoki elektroforetik qarshilikni tashkil qiladi. Bu qarshilik natijasida ekvivalent elektr oʻtkazuvchanlikning kamayishi konsentratsiyaning kvadrat ildiziga proporsional boʻladi. Masalan, bir valentli elektrolitlarning juda suyultirilgan eritmalarida eritma elektr oʻtkazuvchanligining haqiqiy konsentratsiyaga bogʻliqligi Onzager tenglamasiga muvofiq keladi:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty})\sqrt{C}, \quad (6.21)$$

bunda: C — konsentratsiya ($\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ hisobida); A va B — erituvchi turiga va temperaturaga bogʻliq konstantalar.

$$A = \frac{82,4}{(\epsilon T)^{\frac{1}{2}} \eta} \quad \text{va} \quad B = \frac{8,20 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}},$$

bunda: ϵ — muhitning dielektrik konstantasi; η — muhit qovushoqligi.

Kuchli elektrolitning yetarli darajada suyultirilgan eritmasining haqiqiy ion konsentratsiyasi amalda elektrolit eritmaning analitik konsentratsiyasiga teng boʻladi.

Kuchsiz elektrolit eritmalarining ekvivalent elektr oʻtkazuvchanligining konsentratsiyaga bogʻliqligini aniqlash uchun (6.3) tenglama, yaʼni

$K_g = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C$ dan foydalaniladi. Bundagi λ oʻrniga $\alpha = \frac{\lambda V}{\lambda_{\infty}}$ ni qoʻyilsa, u holda:

$$K_g = \frac{\lambda_v^2 \cdot C}{\lambda_{\infty}^2 \left(1 - \frac{\lambda V}{\lambda_{\infty}}\right)} = \frac{\lambda_v^2 \cdot C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda V)}.$$

(6.2) tenglama dissotsilanish konstantasi bilan elektr oʻtkazuvchanlik orasida bogʻlanish borligini koʻrsatadi. Bu tenglama Ostvald tomonidan topilgan boʻlgani uchun uni Ostvaldning suyultirish qonuni deb ataladi. Eritmalarning elektr oʻtkazuvchanligi konduktometrik usullar bilan aniqlanadi. Konduktometrik usullar ichida konduktometrik titrlash, yaʼni, eritmadagi elektrolit konsentratsiyasini titrlash vaqtida elektr oʻtkazuvchanlikni oʻlchash orqali aniqlash muhim ahamiyatga ega.

1- misol. To‘yingan kumush xlorid eritmasining 25°C dagi solishtirma elektr o‘tkazuvchanligi $3,14 \cdot 10^{-6} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ga teng. Toza suvning solishtirma elektr o‘tkazuvchanligi o‘sha temperaturada o‘tkazilgan tajribada $1,60 \cdot 10^{-6} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ga teng. Ionlarning harakatchanliklaridan foydalanib (ularni jadvallardan olish mumkin), kumush xloridning eruvchanligi va 25°C dagi eruvchanlik ko‘paytmasini toping.

Yechish. Eritmaning elektr o‘tkazuvchanligi uning tarkibidagi AgCl va suvning elektr o‘tkazuvchanliklaridan tarkib topadi. Kumush xlorid to‘yingan eritmasining solishtirma elektr o‘tkazuvchanligi topiladi:

$$\chi_{\text{AgCl}} = 3,41 \cdot 10^{-6} - 1,60 \cdot 10^{-6} = 1,81 \cdot 10^{-6}.$$

Eritmaning cheksiz suyultirishdagi elektr o‘tkazuvchanligini $\lambda_{\text{H}} = \lambda_{+} + \lambda_{-}$ asosida hisoblanadi:

$$\lambda_{\text{H}} = \lambda_{\text{Ag}^{+}} + \lambda_{\text{Cl}^{-}} = 61,92 + 76,34 = 138,26 \text{ cm}^2 \cdot \text{om}^{-1} \cdot \text{g} = \text{ekv}^{-1}$$

yoki

$$C = 1000 + \frac{n}{\lambda_{\infty}} = \frac{1000 \cdot 1,81 \cdot 10^{-6}}{138,26} = 1,31 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}.$$

Bundan, $C_{\text{Ag}^{+}} + C_{\text{Cl}^{-}} = L$ (eruvchanlik ko‘paytma) ni hisoblab topish mumkin. Eruvchanlik esa:

$$L_{\text{AgCl}} = C_{\text{Ag}^{+}} \cdot C_{\text{Cl}^{-}} = (1,31 \cdot 10^{-5})^2 = 1,72 \cdot 10^{-10}.$$

2- misol. 1. Og‘irlik bo‘yicha 72% H_2SO_4 ga ega bo‘lgan eritmaning $T=291\text{ K}$ dagi zichligi $1,6146 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ga, solishtirma elektr o‘tkazuvchanligi $n = 0,2157 \cdot 10 \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ga teng. Shu eritmaning ekvivalent va molyar elektr o‘tkazuvchanliklarini toping.

$$\text{Yechish: } \lambda_{\text{v}} = \frac{n}{C}; C = \frac{k \cdot \text{ekv}}{\text{m}^3}$$

$$C = \frac{d \cdot 0,72}{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{1,6146 \cdot 10^3 \cdot 0,72}{98,08} = 23,046 \frac{\text{k} \cdot \text{ekv}}{\text{m}^3}$$

$$\lambda_{\text{v}} = \frac{0,2157 \cdot 10^2}{23,046} = 0,936 \text{ om}^{-1} \cdot \text{m}^2/\text{k} \text{ ekv}$$

$$\lambda_{\text{v}} = 21 = 1,872 \text{ om}^{-1} \cdot \text{m}^2/\text{k} \text{ mol}.$$

4- §. ELEKTR YURITUVCHI KUCHLAR. ELEKTR OQIMINING KIMYOVIY MANBALARI

Elektrokimyoviy jarayonni qaytar sharoitda amalga oshirish natijasida kimyoviy reaksiyaning maksimal ishini aniqlash, jarayonlarning termodinamik xarakteristikasiga ega bo'lish mumkin.

Elektrod jarayonlar galvanik elementlarda ham, elektrolizda ham har doim atom (ion) va atomlar guruhlarining zaryadlari o'zgarishi bilan sodir bo'ladi, boshqacha aytganda, bu jarayonlar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalardan iboratdir.

Elektr oqim hosil qilish uchun oksidlanish-qaytarilish reaksiyasini shunday sharoitda o'tkazish kerakki, oksidlanish va qaytarilish jarayonlari bir-biridan ajralgan holda sodir bo'lib, reaksiya nihoyasida elektrodning elektr potentsiallari bir-biridan farq qilsin.

Agar metall (masalan, temir) parchasi suvga botirilsa, kuchli qutbga ega bo'lgan suv molekullari ta'siridan temir ionlari metall sirtiga yopishib turgan suv qavatiga o'ta boshlaydi. Buning natijasida metall parchasi manfiy va suv qavati musbat (ya'ni, qarama-qarshi) zaryadga ega bo'ladi, lekin ular orasida vujudga kelgan o'zaro tortishuv bu jarayonning yanada davom etishiga qarshilik ko'rsatadi: sistemada muvozanat holat qaror topadi. Metall va uni qurshab olgan suv muhiti orasida potentsiallar ayirmasi vujudga keladi. Bu vaqtda qaror topgan muvozanat dinamik xarakterga ega, chunki metallning erishi muvozanat qaror topganida ham to'xtamaydi. Turli metallarning o'zidan tashqi muhitga ion berish xususiyatlari turlicha bo'lganligi sababli, ularning gidratlanish xususiyatlari ham turlichadir; shuning uchun metall bilan eritma chegarasida qaror topgan muvozanat turli metallarda turlicha potentsiallar ayirmasiga muvofiq keladi; potentsiallar ayirmasining qiymati eritmada bo'lgan ayni metall ionlari konsentratsiyasiga ham bog'liq. Muvozanat holati metallardan ion chiqarish uchun zarur bo'lgan energiya (metallardan ion chiqarilish ishi qiymati) bilan ionning eritmaga beradigan gidratlanish energiyasi orasidagi ayirma kattaligiga bog'liq bo'ladi.

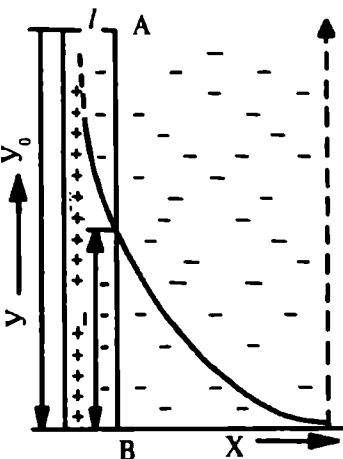
Metall suvga botirilganda sodir bo'ladigan jarayonga o'xshash hodisa metall eritmaga botirilganida ham sodir bo'ladi. Faraz qilaylik, ayni metall parchasi shu metall ionlari mavjud bo'lgan eritmaga botirilgan bo'lsin. Agar bu metallning eritmaga ion berish xususiyati deyarli kuchli bo'lsa, (bu metall eritmaga botirilganida), manfiy zaryadga ega bo'lib qoladi. Agar metallning ion berish xususiyati kuchsiz bo'lsa, bunday metall eritmaga botirilganida musbat zaryadga ega bo'ladi.

Agar metall manfiy zaryadlangan bo'lsa, eritmadagi kationlar metallga tortiladi, natijada metall yaqinidagi eritma (metall zaryadiga) qarama-

qarshi zaryadlanadi. Oqibatda qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi (33-rasm).

Eritmada qo'sh elektr qavatning qalinligi eritma konsentratsiyasiga va temperaturaga bog'liq bo'ladi. Bu qavat eritmada diffuz tuzilishga ega, ya'ni kationlarning ortiqcha konsentratsiyasi va anionlarning tanqisligi metall sirtidan uzoqlashgan sari asta-sekin kamayib boradi.

Shunday qilib, metall suvga yoki shu metallning ionlari mavjud bo'lgan eritmaga botirilganda metall bilan eritma chegarasida qo'sh elektr qavat hosil bo'lib, metall va eritma orasida potentsiallar ayirmasi vujudga keladi.



33-rasm. Qo'sh elektr qavat sxemasi.

Agar ixtiyorimizdagi sistemada o'zlarining masalan, Mn, Cu va Zn bo'lib, ular bir-biridan diafragma bilan ajratilgan eritmalariga botirilgan bo'lsa, masalan, ruxning eritmaga ion berish xususiyati misnikidan yuqori bo'lganligi sababli, rux yuqori manfiy zaryadga ega bo'ladi. Rux va mis parchalari (plastinkalar)ni bir-biriga sim orqali ulanganida elektronlar rux plastinkadan mis plastinkaga o'tadi. Natijada rux plastinka erib ketadi, mis ionlari mis plastinkada ajralib chiqadi. Bu tavsiflangan jarayon — elektr oqim hosil qilishda asosiy manba bo'lgan galvanik elementda sodir bo'ladigan asosiy jarayondir. Har qanday galvanik element (zanjir) asosini (oksidlanish manfiy elektronda, qaytarilish musbat elektrodda) oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi tashkil etadi.

Galvanik elementning elektr yutish kuchi, ya'ni elektrodlar orasidagi potentsiallar ayirmasining eng yuqori qiymati elektrodlar orasidagi ayrim potentsiallar ayirmalarining algebraik yig'indisiga tengdir (bu elektrodlar galvanik elementni tashkil etuvchi qattiq fazalar bilan eritmalar orasidagi chegaralarga joylashgan bo'ladi). Galvanik element quyidagicha tavsiflanadi. Masalan:



$$\varepsilon_k \varepsilon - \varepsilon_d \varepsilon +.$$

Bunda: ε_k — potentsiallarning kontakt ayirmasi yoki kontakt potentsial; ε_d — diffuzion potentsial yoki diffuz potentsiallar ayirmasi.

Elektrod potentsiali bilan eritmalarning potentsiallari ε_- va ε_+ orasidagi ayirma potentsiallar ayirmasi nomi bilan yuritiladi.

Zanjirning elektr yutirish kuchi:

$$E = \varepsilon_+ + \varepsilon_- + \varepsilon_k + \varepsilon_d. \quad (6.23)$$

Jarayonlarning qaytarligi haqidagi umumiy termodinamik shartlar galvanik elementlarga joriy etilganidan quyidagicha ta'zirflanadi: galvanik element ikki shart mavjud bo'lganidagina qaytar tarzda ishlaydi: 1. Uning EYUK (elektr yutirish kuchi) unga tashqaridan berilgan va qarama-qarshi yo'nalishga ega bo'lgan EYUK dan cheksiz kichik miqdor qadar ortiq bo'lishi kerak (galvanik elementlarning qaytar ishlash sharti).

2. Ayni galvanik elementga uning EYUK dan cheksiz kichik miqdor katta bo'lgan tashqi EYUK berilganida ayni galvanik elementda sodir bo'layotgan kimyoviy reaksiya batamom teskari yo'nalishda ketishi kerak (elektr zanjirning qaytarlik sharti). (6.22) tenglama bilan ifodalangan zanjir qaytar zanjir hisoblanadi, chunki u yuqorida bayon qilingan ikkinchi shartga muvofiq keladi. Agar ikkala elektrod mis sulfad eritmasiga botirilgan bo'lsa, bunday zanjir qaytmas zanjir uchun misol bo'la oladi.

Galvanik elementning ishlash sharoiti uning qaytarligiga qanday ta'sir ko'rsatishi qarab chiqiladi. Ma'lumki, o'zgarmas temperaturada va bosimda qaytar tarzda sodir bo'layotgan reaksiyadan olinadigan maksimal ish — ayni reaksiyaning maksimal foydali ishi ΔG bo'ladi. Galvanik elementda ana shunday sharoitda bajarilgan ish galvanik elementning EYUK E ning element orqali o'tgan elektr miqdoriga ko'paytmasiga teng. Barcha kattaliklarni kimyoviy elementning bir gramm atomiga taalluqli deb qabul qilaylik. U holda galvanik element orqali o'tgan elektr miqdori $neF = 96\,493$ ga teng bo'ladi (bunda ne ion zaryadi). Binobarin, galvanik element bajargan ish miqdori

$$A'_{\max} = -\Delta G = ne \cdot F \cdot E. \quad (6.24)$$

Galvanik elementning elektr yuritish kuchi (EYUK) sistemada ayni kimyoviy reaksiya sodir bo'lganida hosil bo'lishi mumkin bo'lgan maksimal foydali ish miqdorini ko'rsatadi.

(6.24) tenglamadan ko'rinadiki, E va ΔG yoki A'_{\max} har qanday temperaturada ham, har qanday materialdan tayyorlangan elektrodlar ishlatilganida ham, har qanday reaksiya amalga oshirilganida ham bir-biriga proporsional kattaliklar bo'ladi: faqat galvanik element qaytar tarzda ishlashi shart. Shunday qilib, qaytar tarzda ishlaydigan galvanik elementning EYUK galvanik elementda reaksiya bajargan maksimal ish (reaksiya izobar potentsial)ning o'lchami bo'la oladi.

Agar F kulonlar bilan ifodalansa, A'_{\max} va ΔG joullar hisobida ifodalansin: A'_{\max} joullar hisobida = $-\Delta G = (\text{Joul hisobida}) 96493,1 \text{ ne} \cdot E$ (6.25) bo'ladi.

Bu kattaliklarni kaloriyaga aylantirish uchun 4,18401 (1 kal necha Joul ekanligini ko'rsatadigan son)ga bo'lish kerak:

$$A_{\max} (\text{kal}) = -\Delta L (\text{kal}) = 23062,4 \text{ ne } E \quad (6.26)$$

$$bB + dD \rightleftharpoons gG + rR$$

reaksiya uchun E ni:

$$-\Delta G = RT \left(\ln Ka - \ln Ka - \ln \frac{a_Y^g \cdot a_R^r}{a_B^b \cdot a_D^d} \right)$$

tenglama (ya'ni, reaksiya izotermasi) asosida topish mumkin, chunki (6.24) tenglamaga muvofiq:

$$E = \frac{A'_{\max}}{\text{ne} \cdot F} = \frac{\Delta G}{\text{ne} \cdot F} = \frac{RT}{\text{ne} F} \left(\ln Ka - \ln \frac{a_Y^g \cdot a_R^r}{a_B^b \cdot a_D^d} \right) \quad (6.27)$$

ga teng. Galvanik elementning standart sharoitdagi, ya'ni $a_B^g = a_D^g = a_Y^g = a_R^g = 1$ dagi EYUK ini E° bilan belgilansa, quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$E^\circ = \frac{RT}{\text{ne} F} \ln Ka \quad (6.28)$$

E° — galvanik elementning normal (yoki standart) EYUK i deb ataladi. Endi (6.27) tenglama quyidagi shaklda olinadi:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{\text{ne} F} \cdot \ln \frac{a_Y^g \cdot a_R^r}{a_B^b \cdot a_D^d} \quad (6.29)$$

yoki oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi uchun

$$E = E^\circ - \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{Z \cdot 96500} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

shakl yozilishi mumkin.

$$\text{Bunda: } R = 8,314 \frac{\text{H} \cdot \text{m}}{\text{mol} \cdot \text{K}}, \quad T = 298 \text{ K}$$

Z- jarayoda ishtirok etgan elektronlar soni, E° – standart elektrod potensial. Masalan, $Zn^\circ + Cu^+ = Zn^{2+} + Cu^\circ$ reaksiya uchun (qattiq holatdagi rux va misning faolliklari o'zgarmas qiymatlari ekanligini nazarda tutib) quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$A'_{\max} = -\Delta G = RT \left(\ln K'_a - \ln \frac{a'_{Zn^{2+}}}{a'_{Cu^{2+}}} \right),$$

bunda: $a'_{Zn^{2+}}$ va $a'_{Cu^{2+}}$ – rux va mis ionlari Zn^{2+} , Cu^{2+} ning eritmadagi faolliklari. Bu galvanik elementning EYUK i quyidagi ifodaga teng bo'ladi:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{neF} \ln \frac{a'_{Zn^{2+}}}{a'_{Cu^{2+}}} \quad (6.30)$$

bunda:

$$E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln K'_a, \quad (6.31)$$

ya'ni, E° – ayni galvanik elementning standart sharoitdagi

$$a_{Zn^{2+}}=1, \quad a_{Cu^{2+}}=1$$

EYUK i bo'ladi.

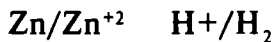
5- §. ELEKTROD POTENSIALLAR VA GALVANIK ELEMENTLARNING EYUKI

Har qanday galvanik element ikkita yarim elementdan iborat, har qaysi yarim elementda bittadan elektrod bo'ladi. Amaliy maqsadlar uchun turli elektrodlarning standart sifatida qabul qilingan biror elektrod potensialiga nisbatan qiymatlarini bilish kerak bo'ladi. Ikkala yarim elementning ana shunday shartli elektrod potensiallari ma'lum bo'lsa, bulardan tuzilgan zanjirning EYUK ini hismoblab topish qiyin emas.

Hozirgi zamonda taqqoslash uchun standart elektrod sifatida normal vodorod elektrod qabul qilingan. Vodorod elektrodini xarakterlovchi shartli kattalik sifatida biror elektrod hamda vodorod elektroddan iborat galvanik element tuzib, uning EYUK i aniqlanadi. Topilgan qiymatni ayni elektrodning potentsiali deb ataladi va E harfi bilan belgilanadi (vodorod elektrodning potentsiali standart sharoitda nolga teng, deb faraz qilinadi). Elektrod potentsial ishorasini aniqlashda ikki sistemadan foydalanish mumkin. Elektrod potentsial E kattaligining eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga

bog'liqligini rux elektrod misolida aniqlanadi. Buning uchun rux ionlar faolligi a_z bo'lgan eritmaga rux tayoqcha tushirib, EYUK aniqlanadi. Elektrod potensial elektr yurituvchi kuchining xususiy ko'rinishi ekanligini nazarda tutib, (6.27) va (6.31) tenglamalar bu jarayonga tatbiq etiladi.

Ruxdan iborat yarim element va normal vodorod elektrodlardan tuzilgan galvanik zanjirlar qarab chiqiladi:

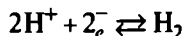


$$a_{\text{Zn}^{+2}} = a_{\text{Zn}} \quad a_{\text{H}^+} = 1.$$

Galvanik element ishga tushganida rux elektrodda:



reaksiya sodir bo'ladi. Vodorod elektrodda esa:



reaksiya boradi.

Binobarin, rux elektrod manfiy zaryadga ega bo'ladi.

Ayni galvanik element ishga tushganida sodir bo'ladigan yig'indi reaksiya tenglamasini $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + \text{H}_2$ ko'rinishda yozish mumkin.

Rux elektrodning elektrod potentsiali ana shu galvanik element EYUK ning teskari ishorasiga ega. Bundan foydalanib (6.29) tenglamani va rux metallning faolligi a_{Zn} , gazsimon vodorod faolligi $p = 1$ atm. da a_{H_2} , normal vodorod elektrodda vodorod ionlar faolligi a_{H^+} , $a_{\text{Zn}} = a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}^+} = 1$ asosida 1 ga teng ekanligini hisobga olib, rux elektrod potentsialining eritmadagi rux ionlar faolligiga bog'liqligini quyidagi tenglama ko'rinishda yozish mumkin:

$$E = E^\circ + RT/neF \cdot \ln a_{+}. \quad (6.32)$$

Bunda E° — eritmada rux ionlari faolligi $a_{\text{Zn}^{+2}} = 1$ bo'lgandagi potentsial; uni ruxning *standart* potentsiali deb ataladi. Bu kattalik ayni temperaturada rux metalining xarakterli konstantasi hisoblanadi.

Ayni elektrodning standart elektrod potentsiali deganda, uning elektrod jarayonda ishtirok etadigan ionlarning faolligi 1 ga teng bo'lgandagi potentsialini tushunish kerak. Yetarli darajada suyultirilgan eritmalar uchun (6.32) tenglamadagi faolliklar o'rniga konsentratsiyalardan foydalanish mumkin. Bu tenglama *Nernst tenglamasi* deb ataladi.

Standart elektrod potentsiallarning 25°C dagi qiymatlari jadvallarda beriladi. Agar biror elektrod standart vodorod elektrodga nisbatan manfiy zaryad kasb etsa va galvanik element ishlaganida o'sha element eritmaga o'tib ketsa, uning elektrod potentsiali manfiy ishoraga ega bo'ladi.

Elektrod standart vodorod elektrodga nisbatan 25°C da manfiy zaryadlansa va galvanik element ishlaganida metall ionlari elektroddan eritmaga o'tsa, bunday metallning elektrod potentsiali manfiy qiymatga ega bo'ladi.

Agar ayni elektrod standart vodorod elektrodga nisbatan musbat zaryadlansa, ya'ni galvanik element ishlaganida metall ionlari eritmada elektrodga o'tsa, bunday elektrodning standart potentsiali musbat qiymatga ega bo'ladi. Galvanik elementning EYUK (agar diffuzion potentsial e'tiborga olinmasa) ikkala elektrod potentsiallari orasidagi ayirmaga teng bo'ladi:

$$E = \left(E_2^\circ + \frac{RT}{ne_2F} \ln a_2 \right) - \left(E_1^\circ + \frac{RT}{ne_1F} \ln a_1 \right) \quad (6.33)$$

yoki

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2^{\frac{1}{2}}}{a_1^{ne-1}}, \quad (6.34)$$

bunda: $E = E_2^\circ - E_1^\circ$ eritmada ionlar faolligi $a=1$ va $a_2=1$ bo'lgan holatdagi EYUK iga teng. E° — ayni galvanik elementning standart EYUK i deb ataladi.

Agar ionlarning valentliklari bir-biriga teng bo'lsa, (6.34) tenglama qisqarib, quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{neT} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (6.35)$$

(6.24) dan iborat zanjir (galvanik element) uchun standart elektrod potentsiallarning qiymatlari quyidagicha:

$$E_1^\circ = E_{Zn+2} = -0,763B,$$

$$E_2^\circ = E_{Cu+2} = 0,34B.$$

Binobarin, galvanik element EYUK i quyidagi natijadan iborat bo'ladi:

$$E^\circ = 0,34 - (-0,763) = + 1,103B.$$

Agar bitta elektrodleri bir xil, ikkinchi elektrodleri boshqa-boshqa bo'lgan ikki galvanik element (zanjir)ning EYUK lari ma'lum bo'lsa, bu EYUK lar orasidagi ayirma o'sha boshqa-boshqa elektrodlerden tuzilgan galvanik element EYUK ga teng bo'ladi. Masalan:



larning EYUK lari

$$E_a = E_{\text{Cd}^{+2}} - E_{\text{Zn}^{+2}} \quad \text{va} \quad E_d = E_{\text{Cu}^{+2}} - E_{\text{Cd}^{+2}}$$

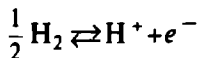


bo'lsa, uning EYUK quyidagi ifodaga teng bo'ladi:

$$E_d = E_a + E_b = E_{\text{Cu}^{+2}} - E_{\text{Zn}^{+2}} \quad (6.36)$$

(6.36) tenglamadan turli galvanik elementlarning EYUK larini aniqlashda foydalaniladi va bu tenglamaning mavjudligini shartli nol elektrod kiritishning afzalligi, deb qarash mumkin.

Vodorod elektrod. Bu elektrod vodorod ionlari bo'lgan eritmaga tushirilgan va sirti platina bilan qoplangan platina plastinkadan iborat bo'lib, bu eritma orqali muttasil gazsimon vodorod o'tkazib turiladi. Vodorod elektrodda:



tenglama bilan ifodalangan reaksiya sodir bo'lib turadi. Platina bu sistemada inert yarim o'tkazgich rolini bajaradi; uning o'rnida palladiy, iridiy, oltin va boshqa metallar ishlatilishi ham mumkin.

Bunday elektrodning potentsiali vodorodning eritmadagi konsentratsiyasiga hamda gazsimon vodorod bosimi va temperaturaga bog'liq bo'ladi. O'zgarmas bosim $p_{\text{H}_2} = 1$ atm sharoitida

$$E_{\text{H}^+} = E_{\text{H}^+}^\circ + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+} \quad (6.37)$$

va boshqa bosim p_{H_2} da esa quyidagicha bo'ladi:

$$E_{\text{H}^+} = E_{\text{H}^+}^\circ + \frac{RT}{F} \cdot \left(\ln a_{\text{H}^+} - \frac{1}{2} \ln p_{\text{H}_2} \right). \quad (6.38)$$

Vodorod elektrod gazsimon vodorod har qanday bosimga ega bo'lganida ham, eritmadagi vodorod ionlar konsentratsiyasi har qanday bo'lganida ham va har qanday temperaturada ham qo'llanila oladi.

Potensialini nolga teng deb olinadigan standart vodorod elektrod sifatida eritmada vodorod ionlar faolligi $a_{H^+}=1$ va gaz fazada gazsimon vodorod bosimi ayni temperaturada 1 atm ga teng bo'lgan sharoitda vodorod elektrod qabul qilinadi.

$$E_{H^+}^{\circ} = 0 \quad (6.39)$$

bo'lganida tenglama:

$$E_{H^+} = \frac{RT}{F} \left(\ln a_{H^+} - \frac{1}{2} \ln p_{H_2} \right) \quad (6.40)$$

va

$$p_{H_2} = 1 \text{ atm da } E_{H^+} = \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+} \quad (6.41)$$

ko'rinishlarga ega bo'ladi.

(6.40) tenglamaga $\frac{RT}{F}$ va a_{H^+} ning son qiymatlarini qo'yib, o'nlik logarifmlarga o'tilganida, vodorod elektrod potentsiali quyidagicha ifodalanaadi:

$$E_{H^+} = 1,984 \cdot 10^{-4} T \left(\lg a_{H^+} - \frac{1}{2} \lg p_{H_2} \right). \quad (6.42)$$

$p_{H_2} = 1$ bo'lganida quyidagi ifodaga teng bo'ladi:

$$\left. \begin{aligned} E_{H^+} &= 1,984 \cdot 10^{-4} T \lg a_{H^+} \\ E_{H^+} &= -1,984 \cdot 10^{-4} T (\text{pH}) \end{aligned} \right\} \quad (6.43)$$

Shunday qilib, quyidagicha ifoda kelib chiqadi:

25°C va $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$.

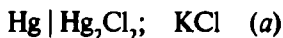
$$\left. \begin{aligned} E_{H^+} &= 5,915 \cdot 10^{-2} \lg a_{H^+} \\ E_{H^+} &= -5,915 \cdot 10^{-2} \end{aligned} \right\} \quad (6.44)$$

Suyultirilgan eritmalarda faolliklar o'rnida konsentratsiyalardan foydalanish mumkin.

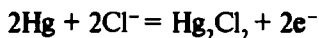
Vodorod elektrod nihoyatda sezgir va aniq ishlaydi: uning ishlashidan olinadigan qayta-qayta o'lchashlar aniqligi 0,0001 V ga teng. Lekin uning sezgirligi u bilan ishlashni birmuncha murakkablashtiradi.

Shuning uchun ishda, potentsiali standart vodorod elektrodga nisbatan aniq bo'lgan elektrodlardan foydalaniladi. Ish sistemasida potentsialni bunday elektrodlarga nisbatan aniqlab (o'lchab) olinganidan keyin, (6.44) tenglamani hosil qilishda qo'llanilgan hisoblash usulidan foydalanib, sistema potentsialini standart vodorod elektrodga nisbatan topish kerak. Bunday taqqoslash elektrodlardan eng muhimi *kalomel elektrod* ekanligi aniqlangan.

Agar biror metall elektrod sirtini shu metallning suvda erimaydigan tuz qavati bilan qoplab, uni o'sha tuz anioni bo'lgan eritmaga botirilsa, bu elektrod o'sha anionga nisbatan qaytar tarzda ishlaydigan elektrod bo'lib qoladi. Ana shunday elektrodlar jumlasiga kalomel elektrod ham kiradi. Kalomel elektrodga joylangan simob va kalomel Hg_2Cl_2 dan tayyorlangan pasta KCl eritmasiga botiriladi; uning tuzilishini quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:



Kalomel elektrodda boradigan reaksiya tenglamadan iborat:



Uning potentsiali quyidagi tenglama yordamida aniqlanadi.

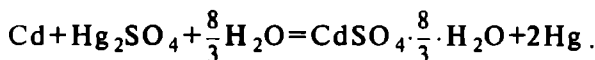
$$E = E_{\text{kal}}^\circ - \frac{RT}{F} \cdot \ln a\text{Cl}^- \quad (6.45)$$

U aslida xlor elektrod bo'lib, unga xlor gazsimon xlordan emas, balki qattiq kalomeldan kelib turadi. Simob bilan ishlash kishi sifatiga zararli bo'lganligi tufayli uning o'rnida kumush xloridli, xingidronli, surmali, shishali va boshqa elektrodlardan foydalaniladi.

EYUK ni o'lchashda ko'pincha EYUK aniq va barqaror bo'lgan yordamchi galvanik element zarur bo'lib qoladi. Bu maqsad uchun Veston yaratgan normal galvanik element qo'llaniladi. Veston elementining manfiy elektrodi sifatida kadmiy sulfatning kristallgidrati $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ ga

nisbatan to'yingan kadmiy sulfat eritmasiga botirilgan kadmiy amalgama

xizmat qiladi. Uning musbat elektrodi sifatida Hg_2SO_4 ga nisbatan to'yingan kadmiy sulfat eritmasiga tushirilgan simob va $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ pastasi (bo'tqasi) ishlatiladi. Bu galvanik element ishlanganida quyidagicha reaksiya sodir bo'ladi:



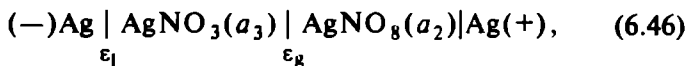
Veston elementining EYUK 20°C da $E=1,01830\text{ V}$, 25°C da $E=1,01807\text{ V}$; boshqa temperaturalarda quyidagi formula asosida topiladi:

$$E=1,01830 [1 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t-20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t-20)^2 + 1 \cdot 10^{-8}(t-20)^3] B.$$

Konsentratsion elementlar. Elektrokimyoda elektr oqimi hosil qilish uchun konsentratsion zanjirlardan foydalaniladi. Bunday galvanik elementlarda zanjirning turli qismlaridagi konsentratsiyalar tenglashuvi hisobiga elektr oqimi kelib chiqadi.

Bunday zanjirlarning turi ikkiga bo'linadi: **birinichisida** birgina metallning ikkita elektrodi boshqa-boshqa konsentratsiyaga ega bo'lgan ikkita eritmaga botiriladi; **ikkinchisida**, bir metallning turli konsentratsiyasida tayyorlangan boshqa-boshqa tayoqchalari bir xil tarkibli ikki eritmaga botiriladi.

Birinchi tur konsentratsion element uchun misol tariqasida quyidagi ko'rinishda yozilgan zanjirni keltirish mumkin:



bunda: $a_1 < a_2$ elektrod potensial (6.33) tenglama asosida hisoblanadi:

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_1 \quad \text{va} \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_2$$

Agar diffuzion potensial e'tiborga olinmasa, konsentratsion zanjirning EYUK i quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (6.47)$$

Ikkinchi tur zanjirlar jumlasiga gazlardan iborat yoki amalgamali elektrodlar kiradi. Masalan, biri standart vodorod elektroddan, ikkinchisi $a_{H^+} = 1$, lekin $p_{H_2} = 1$ atm. vodorod olishida ishlaydigan elektroddan iborat zanjir shu toifaga kiradi. Uning elektrod potentsiali (6.40) tenglamaga muvofiq quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \quad (6.48)$$

Amalgamali konsentratsion zanjirlarda elektrodlar sifatida bir metallning turli konsentratsiyalarida tayyorlangan amalgamalari ishlatiladi, ular birgina tuzning bir xil konsentratsiyalardagi eritmalariga botirilgan bo'ladi.

Masalan:



Faraz qilaylik, banday zanjirlardagi rux amalgamalarining faolliklari (bir-biriga teng bo'lmasdan) biri a_1 , ikkinchisi a_2 bo'lsin. Bunda, agar $a_1 > a_2$ bo'lsa, bunday zanjir ruxning yuqoriroq konsentratsiyadagi amalgamasidan pastroq konsentratsiyadagi amalgamasiga o'tishi hisobiga amalga oshadi.

1 mol-atom ruxning qaytar tarzda o'tishi uchun bajariladigan ish miqdori

$$A = RT \ln \frac{a_1}{a_2}$$

ga teng, bunda quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$E = \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (6.49)$$

Bundan ko'rinadiki, agar konsentratsiyasi ikkala elektrod uchun bir xil bo'lsa, ikkinchi tur konsentratsion zanjirning EYUK eritma konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi.

Yuqorida keltirilgan barcha zanjirlarning EYUK ni hisoblashda diffuzion potentsial e'tiborga olinmadi. Umuman olganda, diffuzion potentsial u qadar katta qiymatga ega emas, uning qiymati 0,03 V dan ortiq bo'lmaydi. Diffuzion potentsialning kelib chiqish sababi — turli ionlarning harakatchanligi orasida ayirma borligidan, turli xil ionlarning diffuziya tezliklari bir-biridan farq qilishidandir.

Erigan modda turlari yoki konsentratsiyalari jihatidan bir-biridan farq qiladigan eritmalarining chegara sirtlari orasida vujudga keladigan potentsiallar ayirmasi — *diffuzion potentsial* deb ataladi.

Endi (6.48) tenglamaga qaytaylik:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{neF} \cdot \ln a.$$

AgNO₃ ning yuqoriroq konsentratsiyali eritmadan pastroq konsentratsiyali eritmaga o'tishi kation Ag⁺ va NO₃⁻ anionlarining diffuziyasi tufayli amalga oshadi. Lekin NO₃⁻ ionning harakatchanligi Ag⁺ ning harakatchanligidan ortiqdir. Shuning uchun chegara sirt orqali avval NO₃⁻ ionlar Ag⁺ ionlarga qaraganda ko'proq miqdorda diffuziyalanadi. Shu sababli eritma potentsiallari orasida keskin farq vujudga keladi, suyuqroq eritma — manfiy, konsentratsiyasi yuqoriroq eritma esa — musbat ishora bilan zaryadlanadi. Bu hodisa NO₃⁻ ionlarning o'tishiga xalal beradi; oqibatda ikkala xil ion bir xil tezlik bilan harakatlanadi, lekin potentsiallar ayirmasi o'z qiymatini saqlab qoladi.

Barcha galvanik elementlarning elektrodlarida oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari sodir bo'ladi.

Elektrodlarning materiallari o'zgarmaydigan, faqat elektrodlar sirtida oksidlangan yoki qaytarilgan moddalar olgan yoxud yo'qotgan elektrodlar uchun manba yoki qabul qiluvchilik xizmatini bajaradigan elektrodlar oksidlanish-qaytarilish (yoki redoks) elektrodlar deb ataladi. Bunday elektrod uchun misol sifatida o'zida FeCl₂ va FeCl₃ larni tutuvchi eritmaga tushirilgan platina plastinkani ko'rsatish mumkin. Shu elektrod boshqa biror elektrod bilan birlashtirilganida galvanik element hosil bo'ladi; bu asbobda Fe⁺² oksidlanib, Fe⁺³ ga o'tadi, yoki Fe⁺² qaytarilib, Fe⁺³ ga o'tadi.

Bunday elektrodning elektrod potentsiali sistemada borayotgan reaksiyaning maksimal ishiga, ya'ni:

$$A'_{\max} = E \cdot neF$$

ga teng bo'lib, reaksiyaning muvozanat konstantasi bilan quyidagi tenglamalar orqali bog'langan:

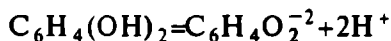
$$E_{\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}} = \frac{RT}{nF} \ln K_a + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a'_{\text{Fe}^{+3}}}{a'_{\text{Fe}^{+2}}} \quad (6.49)$$

yoki

$$E_{\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{Fe}^{+3}}}{a'_{\text{Fe}^{+2}}} \quad (6.50)$$

Zanjirning oksidlanish-qaytarilish potentsiali galvanik elementda amalga oshirilayotgan reaksiyaning izobar potentsiali uchun o'lcham hisoblanadi. Ko'pchilik oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari vodorod ionlar ishtirokida sodir bo'ladi va ularning oksidlanish-qaytarilish potentsiallari vodorod ionlar konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Ana shunday sistemalarda oksidlanish-qaytarilish potentsiallarini o'lchashdan foydalanib, ko'pchilik hollarda sistemadagi pH ni aniqlash mumkin.

Oksidlanish-qaytarilish sistemalarini organik birikmalar ishtirokida ham tuzish mumkin. Ular jumlasiga pH ni aniqlashda keng qo'llaniladigan *xingidron elektrod* ko'rsatiladi. Xingidron-gidroxinon va xinondan iborat kristall modda, gidroxinon — ikki atomli (gidroksili ikkita) fenol $C_6H_4(OH)_2$, xinon esa — keton, formulasi $C_6H_4O_2$, ular orasida muvozanat qaror topishi mumkin:



Agar eritmaga to'yinish darajasi qaror topgunicha gidroxinon qo'shilsa, bu eritma xinon va gidroxinondan iborat bo'lib, ularning ekvivalentlariga muvofiq o'zgarmas konsentratsiyali eritma hosil bo'ladi. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining muvozanati vodorod ionlar faolligiga bog'liq bo'lganligi uchun oksidlanish-qaytarilishi potentsiallarni o'lchash orqali muhitdagi pH qiymatini aniqlash mumkin. O'lchash vaqtida eritmaga shunday miqdorda xingidron qo'shish kerakki, uning bir qismi o'zgarмай qolsin. Xingidron $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ tezda parchalanib, xinon va gidroxinonning to'yingan eritmalarini hosil qiladi. Platina bunday eritmada zaryadlanib, o'zini xuddi vodorod elektrod kabi tutadi. Aralashmaga tushirilgan platina elektrodning potentsiali:

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{gidroxinon}]}{[H^+]^2 [\text{xinon}]} \quad (6.51)$$

To'yingan eritmada xinon va gidroxinon konsentratsiyalari orasidagi nisbat doimiy qiymat (K) ga teng bo'lganligi uchun quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$E_x = E_x^\circ + \frac{RT}{F} \ln [H^+] = E_x^\circ + 0,0577 \log [H^+] \quad (18^\circ C), \quad (6.52)$$

bunda: E_x° — vodorod ionlar ishtirokida xingidron elektrodning platina plastinka ko'rsatadigan potentsiali; $[H^+] = 1$ bo'lganida, $18^\circ C$ da eritmada xingidron elektrod potentsiali $0,7044 V$ ga teng. Vodorod ionlar konsentratsiyasini aniqlash uchun tekshirilayotgan eritmaga xingidron qo'shib,

shu suyuqlikka platina plastinka botiriladi, so'ngra eritmani KCl li sifon yordamida kalomel elektrodga ulanadi, bunga KCl eritmali sifon qo'yishdan maqsad, diffuzion potentsialni yo'qotishdan iborat.

Hosil qilingan zanjirning EYUK o'lchab olinadi; EYUK qiymatidan foydalanib, pH ni topish qiyin emas.

Faraz qilaylik, kalomel elektrodning potentsiali 0,2503 V ga teng bo'lsin, u holda E_x qiymatini topish uchun o'lchab olingan EYUK qiymatiga 0,2503 qo'shiladi:

$$E_x = \varepsilon + 0,2503.$$

Natijada:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \frac{E_x^\circ - E_x}{0,0577} = \frac{0,7044 - \varepsilon - 0,2503}{0,0577};$$

$$\text{pH} = \frac{0,4541 - \varepsilon}{0,0577}. \quad (6.53)$$

Galvanik element EYUK ning temperaturaga bog'liqligini aniqlash uchun (6.24) tenglamani Gibbs—Gelmgols tenglamasiga qo'yish kerak:

$$A'_{\max} = \bar{Q}_p + T \left(\frac{\partial A'_{\max}}{\partial T} \right)_p$$

U qo'yilganidan keyin quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$E = \frac{\bar{Q}_p}{n_c \cdot F} + T \frac{dE}{dF}. \quad (6.54)$$

Bunda: Q_p — ayni galvanik elementda sodir bo'layotgan reaksiyaning issiqlik effekti. Agar (6.24) va (6.48) tenglamalarda EYUK lar voltlar bilan ifodalangan bo'lsa, energetik kattaliklar

$$\frac{\text{Joul}}{\text{mol}} \left(\frac{\text{Vat} = \text{sekund}}{\text{mol}} \right)$$

hisobida kelib chiqadi. 1 kaloriya 4,18401 Joulga teng bo'lganligi uchun A va ΔH ni kaloriyalar bilan ifodalash uchun tenglamalardagi F o'rniga $\frac{96,493,1}{4,18401} = 23002,4$ ga teng ko'paytiruvchi kiritish kerak. U holda:

$$A = 23062,4 \quad n \cdot E \quad (6.55)$$

$$E - I \cdot \frac{dE}{dT} = - \frac{\Delta H}{23062,4n} = - \frac{\Delta H}{23060n}$$

$$E - T \cdot \frac{dE}{dT} = - \frac{\Delta H}{23062,4ne} = - \frac{\bar{Q}_x}{23062,4ne}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = -p \quad \text{va} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

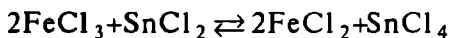
va (6.50) tenglamalarga muvofiq entropiya o'zgarishini kiritish kerak, u esa quyidagiga teng:

$$\Delta S = 23062,4 \cdot n \cdot \frac{dE}{dT} \quad (6.56)$$

Galvanik elementlarning EYUK ni o'lchashdan foydalanib, sistemalarning xossalari o'rganish ishlari *potensimetrik aniqlashlari* deb ataladi. Potensimetrik metodlar kimyoviy reaksiyalarning termodinamik parametrlarini aniqlashda keng qo'llaniladi: kam eruvchan elektrolitlarning eruvchanliklarini aniqlash, pH ni aniqlash, potensimetrik titrlash ishlarida ham ular keng qo'llaniladi.

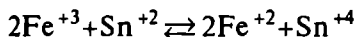
Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining turli termodinamik parametrlarini potensimetrik o'lchashlar yo'li bilan aniqlash mumkin. Ayni reaksiyaning izobar potensialini va muvozanat konstantasini aniqlash juda muhim ahamiyatga ega. (6.26) va (6.29) tenglamalar bu kattaliklarning zanjir EYUK i bilan bevosita bog'lanishini ko'rsatadi. Agar reaksiya uchun ΔE ni aniqlash kerak bo'lsa, u holda ayni reaksiyaga muvofiq bo'lgan galvanik elementning EYUK ini o'lchash bilan bu maqsadga erishish mumkin.

Masalan, Fe^{+3} ni qalay bilan qaytarilish reaksiyasi:



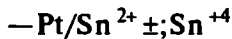
yoki

(a)



uchun oksidlanishni elektrodlardan birida (manfiy elektrodda) o'tkazib, qaytarilishni esa (musbat) elektrodda amalga oshirib, oksidlanish-qaytarilish jarayonlarni ikki qismga ajratish mumkin.

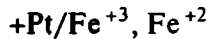
Manfiy elektrodda



sistema uchun

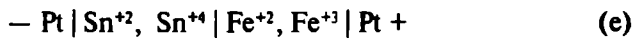
$$E = E_{-}^{\circ} \pm \frac{Rt}{2F} \ln \frac{a'_{\text{Sn}^{+4}}}{a'_{\text{Sn}^{+2}}} \quad (\text{b})$$

Musbat elektrodda esa quyidagi ifodalar hosil bo'ladi:



$$E_{+} = E_{+}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{Fe}^{+3}}}{a'_{\text{Fe}^{+2}}} \quad (\text{d})$$

Diffuzion potensial e'tiborga olinmasa, galvanik element:



ning EYUK elektrod potentsiallar ayirmasiga teng bo'lib, eritmadagi barcha ionlar konsentratsiyasiga bog'liq deb aytish mumkin.

Agar galvanik element qaytar sharoitda ishlasa, uning EYUK (6.26) tenglamaga muvofiq reaksiyaning izobar potentsiali bilan quyidagi ifoda orqali bog'langan bo'ladi:

$$\Delta G = - n \cdot F \cdot E, \quad (\text{f})$$

bunda: E – zanjirning EYUK.

Galvanik zanjir «e» uchun quyidagi ifoda o'rinli bo'ladi:

$$E = \frac{RT}{2F} \left(\ln K_a - \ln \frac{a'_{\text{Sn}^{+4}} \cdot a'_{\text{Fe}^{+3}}}{a'_{\text{Sn}^{+2}} \cdot a'_{\text{Fe}^{+3}}} \right) \quad (\text{g})$$

Bu sistemadagi barcha ionlarning faolliklari

$$a_{\text{Sn}^{+2}} = a_{\text{Sn}^{+4}} = a_{\text{Fe}^{+2}} = a_{\text{Fe}^{+3}} = 1$$

bo'lganida bunday zanjir elektrodlarining normal potentsiallari muvozanat holatga muvofiq keladi.

Bu sharoitda ayni sistema uchun jadvallardan 25°C da

$$E_{\text{Sn}^{+2}, \text{Sn}^{+4}, 0.153}^{\circ} \text{ va } E_{\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}}^{\circ} = 0,751 \text{ B} \quad (\text{h})$$

ekanligini olib, zanjir (e) ning standart EYUK ni standart elektrod

potensiallar ayirmasi hisoblaniladi:

$$E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln K_a = E^{\circ}_{\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}} - E^{\circ}_{\text{Sd}^{+2}, \text{Sn}^{+4}} = 0,618 \text{ b} \quad (\text{j})$$

EYUK ning bu qiymatini va (e) tenglamadan foydalanib (a) reaksiyaning standart izobar potentsiali va muvozanat konstantasi hisoblab olinadi:

$$\Delta G^{\circ} = 2 \cdot 23062,4 \cdot 0,618 = 28,50 \text{ kkal} \quad \text{yoki} \quad 119,24 \text{ kJ}$$

va

$$\lg K_a = \frac{2FE^{\circ}}{2,303RT} = \frac{2,230624 \cdot 0,618}{2,303 \cdot 1,987 \cdot 298,16} = 20,9$$

ekanligi topiladi.

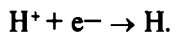
$$K_a \approx 1 \cdot 10^{27}$$

Potensiometrik metod kislotalarning umumiy konsentratsiyasini aniqlash uchun keng ravishda qo'llaniladi, bu *metod potentsiometrik titrlash metodi* deb ataladi.

6- §. ELEKTROLIZ

Elektr energiyasi ta'sirida sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish jarayonlari *elektroliz* deb ataladi. Elektroliz jarayoni asosida anodda oksidlanish, katodda qaytarilish jarayonlari yotadi.

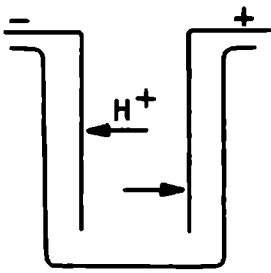
Faraz qilaylik, HCl eritmasi elektroliz qilinsin. Bunda H^+ ionlar katodga, Cl^- ionlar anodga tomon harakat qiladi. Anodda Cl^- ionlar o'zlaridagi oshiqcha elektronlarni elektrodga berib, neytral holatdagi xlor atomlariga aylanadi: $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl} + e$. Katodda vodorod ionlari katoddan elektronlar qabul qilib, vodorod atomlariga aylanadi:



Neytral atomlar birlashib, Cl_2 va H_2 molekullarni hosil qiladi: bular esa anod hamda katoddan ajralib chiqadi (34- rasm).

Elektroliz jarayonlari Faradey qonunlariga bo'ysunadi. Faradeyning I qonuniga muvofiq, elektroliz vaqtida elektrodga hosil bo'ladigan modda miqdori eritmadan o'tgan elektr miqdoriga to'g'ri proporsional bo'ladi.

Faradeyning ikkinchi qonuniga binoan, turli elektrolitlar eritmalari orqali bir xil miqdorda elektr o'tkazilsa, elektrodlarda kimyoviy o'zgarishga



34- rasm. Vodород-xloridning elektrolizi.

yo'liqadigan moddalardan har birining og'irlik miqdorlari o'sha moddalarning kimyoviy ekvivalentlariga proporsional bo'ladi, har qanday moddaning 1 mol-ekvivalentini ajratib olish uchun sistema orqali $F=96493,1$ yoki 96500 kulon elektr o'tkazish kerak bo'ladi. Har qanday kimyoviy elementlarning 1 mol atomida bir xil sonda $N_0=6,02 \cdot 10^{23}$ atom borligi sababli, bir zaryadli ion ega bo'lgan elektr miqdori

$96493,1$

$6,02 \cdot 10^{23}$ kulonga tengdir, agar ion ikki zaryadli bo'lsa, bu raqamni ikkiga ko'paytirish kerak bo'ladi va hokazo. Ma'lumki, elektr butun

(yaxlit) sondagi ulushlar shaklida bir moddadan boshqa moddaga o'tadi va bu ulushning eng kichik miqdori — zaryadli iondagi elektr miqdoriga teng. Uning kattaligi $4,80223 \cdot 10^{-10}$ elektrostatik zaryad birligiga yoki $1,601864 \cdot 10^{-19}$ kulonga teng bo'ladi.

Uchta doimiy kattalik, ya'ni F_1 , N_0 va e^- o'zaro juda sodda tenglama bilan bog'langan kattaliklar:

$$F = N_0 e^- \text{ yoki } N_0 = \frac{F}{e}. \quad (6.57)$$

Elektroliz jarayoni amalga oshirilganida elektrodlar orasida ma'lum kattalikka ega bo'lgan potensiallar ayirmasi vujudga keladi va bu ayirma potensialning yo'nalishi sistemaga tashqaridan berilgan elektr potensial yo'nalishiga qarama-qarshi bo'ladi. Bu hodisa **qutblanish** deb ataladi.

Qutblanishlar ikki turga bo'linadi: birinchisi, kimyoviy qutblanish va ikkinchisi, konsentratsion qutblanish nomlari bilan yuritiladi. Kimyoviy qutblanishning kelib chiqish sababi shundaki, elektroliz mahsulotlari ajralib chiqqanda qarshi elektr yuritish kuch beradigan galvanik zanjir hosil bo'ladi. Konsentratsion qutblanishning kelib chiqish sababi shundaki, elektroliz davom etgan sari moddalarning anod va katod fazolardagi konsentratsiyalari bir-biridan farqli bo'lib qoladi. Ikkala turdagi qutblanishlarni u yoki bu usullar bilan kamaytirish mumkin, bu jarayonlarda qutbsizlanish amalga oshiriladi. Konsentratsion qutblanish eritmani qattiq (kuchli) aralashtirish vositasi bilan kamaytiriladi.

Kimyoviy qutblanishni kamaytirish uchun qutblanishni ro'yobga chiqaradigan moddalar bilan reaksiyaga kirisha oladigan moddalar qo'shishdan foydalaniladi.

Turli depolyarizatorlar ishlatish bilan elektrolizni kerakli darajaga qadar olib borish mumkin.

Elektr oqimi zichligining sistemaga berilgan kuchlanishga bog'liqligini ifodalovchi diagramma chiziqlari — polyarizatsion chiziqlar deb ataladi. Bu chiziqlarning shakliga qarab, tashqi kuchlanish o'zgarishi bilan elektroddagi qutblanishning o'zgarishi haqida fikr yuritish mumkin.

Qutblanish chiziqlarining aniqlanishiga — elektrometrik analiz metodi — **polyarografiya** asoslanadi. Sirti uzluksiz yangilanib turadigan simob katodda paydo bo'ladigan qutblanish jarayonlaridan foydalanishga asoslangan elektrometrik analiz metodi *polyarografik analiz metodi* deb ataladi.

Qutblanish chiziqlari (polyarogrammalar) hosil qilish uchun polyarografik metodda katod sifatida ma'lum kattalikdagi teshikdan tomchilar holda uzluksiz chiqib turadigan simob oqimidan foydalaniladi; anod sifatida katta sirtga ega bo'lgan elektrod (odatda, yana simob) qo'llaniladi. Polyarografiyada juda kuchsiz elektr oqimi (10^{-6} amperga yaqin) ishlatiladi.

Anod katta sirtga ega bo'lganligi sababli qutblanmaydi. Shunga ko'ra, tashqaridan beriladigan kuchlanish faqat katod qutblanishi va elektrning eritma orqali o'tishi uchun sarflanadi. Turli kuchlanishlar berilganida tok kuchini o'lchash orqali katoddagi qutblanishni aniqlash mumkin.

Har qaysi ion katodda o'ziga xos potentsialda qaytarilish xossasiga ega bo'lganligini e'tiborga olib, turli (kislotali, neytral yoki ishqoriy) muhitlar yaratib, deyarli barcha tur ionlarning eritmadagi (hatto juda kichik) konsentrsiyalarini topish mumkin.

Nazariy jihatdan qaraganda elektrolizda sodir bo'ladigan jarayonlar galvanik elementlarning ishlash jarayonlariga teskari (qarama-qarshi) bo'lganligi uchun bu ikki tur jarayonlarning termodinamik xarakteristikasi (jarayonni qaytar tarzda o'tkazishda) bir-birining mos kelishi kerak. Lekin amalda elektroliz jarayoni qaytar tarzdan chetlanadi, bunda turli qo'shimcha hodisalar sodir bo'lishi tufayli qaytariluvchanlik buziladi.

Elektrolizda tok kuchi tashqaridan elektrodlarga berilgan kuchlanish (potensiallar ayirmasi)ga bog'liq bo'ladi. Bu ayirma oshirilsa, tok kuchi kattalashadi, ayirma kamaytirilsa, tok kuchi pasayadi. Elektroliz amalga oshirilishi uchun tashqaridan beriladigan potensiallar ayirmasi ayni jarayonga xos bo'lgan ma'lum qiymatdan kam bo'lmasligi kerak. Ayni elektroliz jarayonining sodir bo'lishi uchun kerak bo'lgan minimal potensiallar ayirmasi — ayni moddaning **parchalanish potentsiali** (yoki yemirilish kuchlanishi) deb ataladi.

Parchalanish potentsiali hech qachon galvanik elementning EYUK dan kichik bo'lmaydi, balki elektrolizda qo'shimcha jarayonlar sodir bo'lishi tufayli har doim galvanik zanjir EYUK dan ortiq bo'ladi.

Moddalarning parchalanish potentsiallari E_{parch} (ba'zi elektrolitlarning 1μ eritmaları uchun) jadvallarda keltiriladi.

Faqat elektrolitning parchalanish potentsialinigina emas, balki uni tashkil qiluvchi ayrim elektrodning yemirilish potentsiallarini ham aniqlashga imkon beradigan uslublar mavjud. Ayrim elektrodga oid ajralish potentsiallari — *ajralib chiqish* (yoki erish) *potentsiallari* deb ataladi. Ajralib chiqish potentsiali shu elektrodning galvanik elementdagi muvozanat jarayondagi potentsialidan kichik bo'la olmaydi. Elektrolizda qo'shimcha jarayonlar bo'lmagan taqdirda ajralib chiqish potentsiali elektrodning muvozanat potentsialiga teng bo'lishi mumkin. Lekin ko'pchilik hollarda u kattaroq bo'ladi. Bu hodisa elektrodlarda sodir bo'ladigan **o'ta kuchlanish** deb ataladi.

O'ta kuchlanish atamasi elektroliz jarayoniga batamom taalluqli bo'lib (bu holda uni elektrolizdagi o'ta kuchlanish deb ataladi), ayrim elektrodga ham taalluqlidir (bu holda uni elektrodga o'ta kuchlanish deyiladi). Bu qiymatlar o'ta kuchlanishning xarakteristikasi sifatida xizmat qiladi.

Elektrolizdagi o'ta kuchlanish tashqaridan elektrodga berilgan kuchlanish bilan shu moddalar ishtirokida ishlaydigan galvanik elementda sodir bo'ladigan reaksiya teskari yo'nalishda borganida hosil bo'ladigan EYUK orasidagi potentsiallar ayirmasiga teng. Tok zichligi juda kichik bo'lganida η_0 (ya'ni, o'ta kuchlanish) parchalanish potentsiali E_{parch} bilan muvofiq galvanik elementning EYUK orasidagi ayirmaga teng bo'ladi:

$$\eta_0 = E_{\text{parch}} - E. \quad (6.58)$$

Tok zichligi juda ham kichik bo'lganida elektrodga o'ta kuchlanish η_0 moddaning elektrodga ajralib chiqish (yoki erish) potentsiali bilan ayni elektrodning muvozanat potentsiali orasidagi ayirmaga teng:

$$\eta_0 = E_{\text{ajral}} - E \pm \quad (6.59)$$

$$E \pm, E + \text{ yoki } E.$$

Tajribalar ko'rsatishiga qaraganda, metall (Ag, Zn va boshqa)larning ajralib chiqish potentsiallari tok zichligi u qadar yuqori bo'lmagan sharoitda shu metallarning ayni konsentratsiyadagi eritmaga botirilgan holatlarida namoyon bo'ladigan elektrod potentsiallar qiymatiga juda yaqin bo'ladi. Bunga asoslanib, shu metallar uchun o'ta kuchlanish u qadar katta emas, degan xulosa chiqarish mumkin.

Ba'zi metallarning tuzlari eritmalarini tez elektroliz qilib, metallar olishda kuzatiladigan o'ta kuchlanish deyarli katta qiymatga ega bo'ladi.

Masalan, 1 H temir sulfat tuzi eritmasidan elektroliz tufayli temir ajralib chiqishi o'ta kuchlanish 0,23 V ga, kobalt uchun 0,28 V ga teng.

Tok zichligi U ortganida har doim o'ta kuchlanish ham anchagina ortadi. Masalan, vodorod uchun η bilan U orasida bog'lanish Tafel tenglamasi

$$\eta = a + b \ln J \quad (6.60)$$

bilan ifodalanadi, bunda: a va b — o'zgarimas temperaturada eritma tarkibi va elektrod materiali va uning sirti o'zgarimaganida o'z qiymatlarini saqlab qoladigan empirik konstantalar.

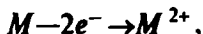
Galvanik element ishlash vaqtida ko'pincha metall korroziyaga uchraydi; bu hodisa — elektrokimyoviy xarakterdagi o'zaro ta'sirlardan kelib chiqadi. Metall suvga tekkanida, elektrolit eritmasiga tekkanida, metall nam havoda yoki nam gazda qolganida umuman, metall sirtida yuqqa nam qavat paydo bo'lganida metall korroziyaga uchrayveradi.

Lekin toza metall toza suvga tegib turganida korroziya bo'lmaydi. Ikki metall bir-biriga tegib turganida galvanik juft hosil bo'lishi sababli korroziya jarayoni yuzaga chiqib, keyinchalik u o'z-o'zicha davom etib ketadi. Bu jarayon hatto ikki metallning mikrokristallchalari bir-biriga tegib turganida ham (masalan, qotishmalarda ham) sodir bo'la oladi.

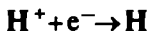
Metallarning korroziyasiga qarshi kurashish chorolari ma'lum, ular sanoatda keng qo'llaniladi. Bu choralar — metall sirtini — lak bo'yoq bilan moylash, metall sirtini boshqa metall bilan qoplash, anod va katod qoplashlar, maxsus legirlangan po'latlar yaratish, metall zanglashini yo'q qiluvchi — susaytiruvchi ingibitorlar ishlatishdan iborat.

Kimyoviy korroziya jarayonida metall elektr oqimini o'tkazmaydigan muhitlarda oksidlovchilar bilan bevosita o'zaro ta'sirlashadi. Elektrokimyoviy korroziya — ion o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan muhitlarda metallar orasida o'zaro kontakt borligidan kelib chiqadi. Elektrokimyoviy korroziyada oksidlovchi moddaning katodda qaytarilishi natijasida faolligi yuqoriroq metall faolligi pastroq metall sohasida anod korroziyaga uchraydi. Korroziya jarayonlarida eng ko'p tarqalgan oksidlovchilar jumlasiga vodorod ionlari hamda molekulyar holatidagi kislorod kiradi.

Vodorod ajralib chiqishi bilan sodir bo'ladigan korroziya bir necha bosqichlardan iborat — anod jarayon:



bunda: M — ikki valentli deb faraz qilingan katod jarayon:



dan iborat. Vodorod atomlaridan vodorod molekulari hosil bo'lishidan $H + H \rightarrow H_2$ va hokazolardan iborat.

Agar anod potentsiali (φ_M) katod potentsialiga qaraganda manfiy bo'lsa ($\varphi_M < \varphi_K$ yoki $\varphi_M < \varphi_V$), vodorod yoki kislorod chiqarish bilan sodir bo'ladigan korroziya amalga oshishi mumkin. Bir qator metallarning korroziyasi metallni passivlanishga olib keladi, chunki metall sirtida himoya parda hosil bo'lib, korroziya jarayon (anod jarayoni)ni to'xtatadi yoki sekinlashtiradi) va shu yo'l bilan metallning korroziyaga bardoshlilikini oshiradi.

Biologik korroziya — metallarning tirik organizmlar ta'siridan yemirilishi natijasida vujudga keladi.



Savol va topshiriqlar

1. Birinchi tur o'tkazgichlar bilan ikkinchi tur o'tkazgichlar orasida qanday farq bor?
2. Elektrolit eritmasining qarshiligini qanday qilib kamaytirish mumkin?
3. Kuchsiz elektrolitlarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi bilan kuchli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligi orasida qanday farq bor?
4. Eritmalarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi konsentratsiya o'zgarishi bilan qanday o'zgaradi?
5. Nima uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanligi temperatura ortishi bilan qanday o'zgaradi?
6. Eritmalarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi temperatura ortishi bilan qanday o'zgaradi?
7. Nima uchun 5%li H_2SO_4 eritmasining elektr o'tkazuvchanligi 5 %li NaCl nikidan katta?
8. Ionning harakat tezligi bilan harakatchanligi orasida qanday farq bor?
9. Elektr o'tkazuvchanlikni o'rganishning qanday ahamiyati bor?
10. 0,125 M CH_3COOH eritmasining 18°C dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $0,00054 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ ga teng. Uning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblab chiqaring.

VII BOB. KIMYOVIY KINETIKA

1- §. KINETIKA TO'G'RISIDA TUSHUNCHA

Kimyoviy kinetika kimyoviy reaksiyalarning vaqt mobaynida rivojlanish qonunlari haqida bahs etadi. Reaksiyalar tezligiga ta'sir ko'rsatuvchi omillarni tahlil qilish, shuningdek, reaksiya tezliklari konstantalarini hisoblash — kimyoviy kinetikaning poydevorini va barcha kimyoviy (elektrokimyoviy) hisoblashlar asosini tashkil qiladi.

Kimyoviy reaksiyalarda muhim e'tibor reaksiyaga kirishayotgan modda massasining o'zgarishiga qaratiladi. Shunga ko'ra, reaksiya tezligi vaqt birligi ichida qancha modda (necha mol) reaksiyaga kirishganligini ko'rsatishi kerak. Vaqt birligi ichida necha mol modda reaksiyaga kirishayotganligi reaksiya boshlangan fursatdan ayni fursatgacha o'tgan vaqtning funksiyasi hisoblanadi. Shu sababdan, reaksiyaning ayni fursatdagi o'rtacha tezligi modda konsentratsiyasining vaqt o'zgarishiga nisbatan o'zgarishi bilan aniqlanadi.

$$v = \pm (C_2 - C_1) : (t_2 - t_1),$$

bunda: C_1 va C_2 — moddalarning t_1 va t_2 vaqtlardagi konsentratsiyalari. Reaksiyaning haqiqiy tezligi, ya'ni reaksiyaning ayni fursatdagi tezligi

$v_{\text{haq}} \pm \frac{dc}{dt}$ bilan ifodalanadi, bunda «+» ishorasi modda miqdori vaqt

o'tishi bilan ortishini, «-» ishora esa kamayishini ko'rsatadi. $\frac{dd}{dt}$ o'miga

$\frac{dn}{dt}$ ni yozish (bunda n —reaksiyada moddaning mol sonlari o'zgarishini

ko'rsatadi). $\frac{dn}{dt}$ ning qiymati esa moddaning mol sonlari qanday hajm

uchun hisoblanayotganligiga bog'liq bo'ladi. Reaksiya tezligi bu reaksiya probirkada bajarilganida ham bir xil qiymatga ega bo'ladi. Shunga ko'ra,

$-\frac{dn}{dt}$ ni hajm birligida o'lchab, $\frac{dn}{dt}$ ni V ga bo'linadi. Agar dn modda

mol sonlari kamayishini ko'rsatsa, $\frac{dn}{dt}$ hosila manfiy ishoraga ega bo'ladi,

buni ifodalash uchun musbat sonlar oldiga minus ishorasi qo'yiladi.

Shu yo'sinda reaksiyaning haqiqiy tezlik ifodasi quyidagicha yozilishi mumkin:

$$v = - \frac{dn}{Vdt} \quad (7.1)$$

Agar sistemaning hajmi o'zgarmas qiymatga teng bo'lsa, $\frac{dn}{dt}$ konsentratsiya o'zgarishi dc ni ifodalaydi, u holda reaksiya tezligi quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$v = - \frac{dc}{dt} \quad (7.2)$$

Kimyoviy kinetikaning asosiy qonuni massalar ta'siri qonuni bo'lib, bu qonunga muvofiq reaksiya tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar stixiometrik koeffitsiyentlari darajalariga chiqarilgan konsentratsiyalarining ko'paytmasiga proporsional bo'ladi. Masalan: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ reaksiyaning tezlik ifodasi massalar ta'siri qonuniga ko'ra:

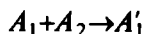
$$v_{\text{haq}} = - \frac{dc}{dt} \text{ yoki } v_{\text{haq}} = K C_A^a \cdot C_B^b \quad (7.3)$$

(chunki A va B orasida borayotgan reaksiya tezligi A molekularining B molekulari bilan ayni sharoitda to'qnashish soniga mutanosib bo'ladi. Agar A ning konsentratsiyasi n_1 marta, B ning konsentratsiyasi n_2 marta o'zgarsa, ular orasidagi to'qnashuvlar soni $n_1 \cdot n_2$ marta o'zgaradi. Shunga ko'ra, reaksiya tezligi ortadi yoki kamayadi). Bunda K — reaksiyaning tezlik konstantasi.

Moddalarning konsentratsiyalari, odatda, mol/l lar bilan ifodalanadi.

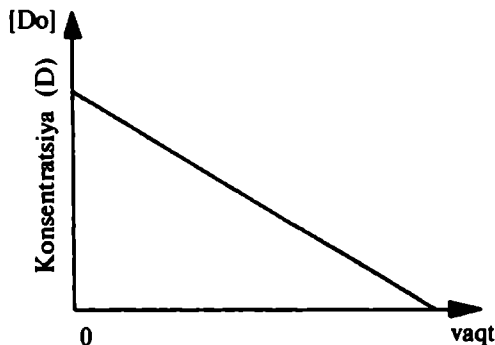
$A_1 \rightarrow A'_1$ reaksiya uchun massalar ta'siri qonuni quyidagicha:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = K[A_1]$$



reaksiya uchun quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = K[A_1] \cdot [A_2].$$

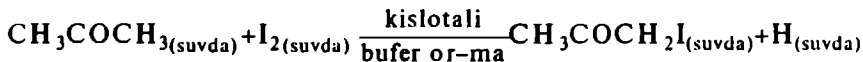


35- rasm. Nolinchi tartibli reaksiyaning vaqtga nisbatan grafigi.

Agar $A_1 = A_2$ bo'lsa, reaksiya $2A_1 \rightarrow A_1$ ning tezligi $\frac{d[A_1]}{dt} = k[A_1]^2$ shaklida ifodalanadi, bunda reaksiya tenglamasidagi stexiometrik koeffitsiyentlar modda konsentratsiyasi qanday darajaga chiqarilishi kerakligini ko'rsatadi. Reaksiya tezlik konstantasining son qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalardan har birining konsentratsiyasi 1 ga teng bo'lgan sharoitdagi tezlikka teng.

Reaksiyalar kinetik jihatdan sinflarga quyidagicha bo'linadi: 1. Nolinchi tartibli monomolekulyar reaksiyalar. 2. Biomolekulyar reaksiyalar. 3. Trimolekulyar reaksiyalar. 4. Polimolekulyar reaksiyalar (bular amalda deyarli uchramaydi).

Nolinchi tartibdagi reaksiyalar. Agar reaksiyaning tezligi reagent (ya'ni, dastlabki modda)lar konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmasa, bunday reaksiyaning tartibi nolga teng hisoblanadi. Bunday reaksiyaning vaqt bo'yicha tezligi 35- rasmda ko'rsatilgan. Nolinchi tartibdagi reaksiya uchun I_2 bilan atseton $(CH_3)_2CO$ orasidagi reaksiyani keltirish mumkin.



Bu reaksiya yodga nisbatan nolinchi tartibga ega. Gazlar orasidagi sodir bo'ladigan reaksiyada reagentlardan biri idish devorlariga adsorblangan bo'lsa, bunday reaksiyaning tezligi adsorblanmagan gaz molekularining idish devoriga kelib urilish tezligiga bog'liq bo'ladi. Bunday nolinchi reaksiyaning tezligi adsorblanmagan reagent konsentratsiyasigagina bog'liq.

2- §. MONOMOLEKULAR REAKSIYALAR

Bunday reaksiyalarda faqat bittagina zarra ishtirok etadi.

Moddaning molekulyar konsentratsiyasini C bilan belgilaylik, u holda I tartibdagi reaksiyalar uchun reaksiya tezligi:

$$-\frac{dc}{dt} = kl \quad (7.4)$$

bo'ladi, bunda: R — mutanosiblik konstantasi, uni reaksiyaning tezlik konstantasi deb ataladi; o'zgarmas p va T da o'zgarmas kattalik.

$-\frac{dc}{c} K dt$ tenglamani integrallab, $-\ln C = Kt + \text{const}$ hosil qilinadi.

Agar $t=0$ bo'lganida $C=C_0$ bo'lsa (bunda C_0 reaksiyaga kirishayotgan moddaning dastlabki konsentratsiyasi), $\text{const} = -\ln C_0$ yoki

$$\ln C_0 - \ln C = kt; \quad R = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C} \quad (7.5)$$

kelib chiqadi. Bu tenglama asosida reaksiyaning tezlik konstantasini hisoblash mumkin:

$$K = \frac{1}{Rt} \ln \frac{C_0}{C}$$

yoki

$$K = \frac{2,303}{t} \ln \frac{C_0}{C}.$$

Agar reaksiya boshlangan vaqtda a mol modda bo'lib, t vaqt o'tganidan keyin u moddaning qolgan miqdori $a-x$ ga teng bo'lsa (bunda x reaksiyaga kirishib ketgan moddaning mol sonlari), u holda:

$C_0 = \frac{a}{V}$ va $C = \frac{a-x}{V}$ (bunda: V — sistemaning hajmi).

Bundan: $kt = \frac{1}{RT} \ln \frac{a}{a-x}$ yoki $k = \frac{2,303}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ kelib chiqadi.

Reaksiya uchun olingan moddaning yarmi yemirilishi uchun ketgan vaqt moddaning yarim yemirilish davri deb ataladi. Unda x o'rniga $\frac{a}{2}$ vaqt t o'rniga $T_{1/2}$ qo'yiladi. Natijada:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{1,693}{k},$$

bunda: $T_{1/2}$ birinchchi tartibdagi reaksiyada yarim yemirilish davri.

3- §. BIOMOLEKULYAR REAKSIYALAR

Agar reaksiya tezligi $v = R[A_1][A_2]$ tenglama bilan ifodalansa, u holda reaksiya tartibi $\epsilon_{v_1} = 2$ bo'ladi, bundan ikkinchi tartibdagi biomolekulyar reaksiya hosil bo'ladi. Agar $v = R[A_1]$ bo'lsa, u holda $\sum v_i = 1$ va reaksiya – birinchi tartibli bo'ladi.

Amalda uchinchi tartibdan yuqori tartibli reaksiyalar deyarli uchramaydi. Faraz qilaylik, $A + B = C + D$ reaksiya sodir bo'layotgan bo'lsin. Reaksiya tezligini ifodalash uchun istagan modda A va B konsentratsiyasi hosilasidan foydalanish mumkin. Moddalar konsentratsiyalari $\frac{[A]}{C_1}$ va $\frac{[B]}{C_2}$

bilan ifodalansa, u holda quyidagicha bo'ladi:

$$-\frac{dc}{dt} = k' C_1 C_2. \quad (7.6)$$

Faraz qilaylik, sistemaning hajmi V bo'lib, dastlabki fursatda A moddadan a mol, B moddadan b mol olingan bo'lsin. t vaqt o'tgandan keyin A moddaning x moli B moddaning x moli bilan reaksiyaga kirishsin. U holda:

$$C_1 = \frac{a-x}{V}; \quad C_2 = \frac{b-x}{V} \quad -\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

va

$$\frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = R' \left(\frac{a-x}{V} \right) \left(\frac{b-x}{V} \right)$$

yoki

$$\frac{dx}{dt} = \frac{R'}{V} (a-x)(b-x)$$

bo'ladi. $\frac{k'}{V}$ ni k bilan belgilansa va bu kattalik hajmga bog'liq bo'lib, faqat $v = \text{const}$ bo'lganida o'zgarmas qiymat ekanligi nazarga olinsa:

$\frac{dx}{dt} = R(a-x)(b-x)$ bo'ladi, bu tenglikni quyidagi shaklda yozish mumkin:

$$k dt = \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right);$$

buni integrallab, quyidagi ifoda hosil qilinadi:

$$kt = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] + \text{const.}$$

Agar $t_1=0$ bo'lganida $x=0$ bo'ladi, u holda:

$$\text{const} = \frac{\ln b - \ln a}{a-b}.$$

Shunday qilib:

$$kt = \frac{1}{a-b} \ln \left[\frac{(a-x)}{a} - \ln \frac{(b-x)}{b} \right]$$

yoki

$$k_2 = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (7.7)$$

kelib chiqadi. Bu holda k konsentratsiyaga bog'liq bo'ladi. Agar dastlabki moddalarning konsentratsiyalari $C_1=C_2$ bo'lsa, K_2 uchun $K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ ifoda hosil bo'ladi.

$$\text{Yarim yemirilish davri } T_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}.$$

Uch molekulyar reaksiyalar uchun misol sifatida $2N+O_2=2NO_2$ ni olish mumkin. Uchinchi tartibdagi reaksiyalar uchun K_3 ning ifodasi quyidagicha yoziladi:

$$K_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a_2} \right],$$

bunda reaksiyaga kirishuvchi uchala moddaning dastlabki konsentratsiyalari bir-birinikiga teng bo'lishi shart.

Uchinchi tartibdagi reaksiyalar uchun yarim yemirilish davri

$$T_{1/2} = \frac{3}{2K_3 a^2}$$

4- §. REAKSIYA TARTIBINI ANIQLASH

Reaksiya tartibi reaksiya tezligining qaysi darajadagi konsentratsiyaga bog'liqligini ko'rsatadi, ya'ni reaksiya tezligi konsentratsiyaning qanday darajaga chiqarilganiga bog'liq bo'lsa, reaksiya tezligi o'sha darajani ko'rsatuvchi songa teng bo'ladi. Masalan, $\nu \text{KC}_2\text{O}_2^m$ bo'lsa, $n+m$ yig'indi reaksiyaning tartibini bildiradi. Reaksiyalar nol, bir, ikki, uch va yuqori tartibli bo'lishi mumkin. Reaksiyalarning tartibi hatto kasri ham bo'la oladi.

Reaksiya tartibini aniqlash uchun bir necha tur eksperimental usullar mavjud:

1. Yarim yemirilish vaqti bo'yicha reaksiya tartibini aniqlash. Bir necha dastlabki moddalardan har birining miqdori a ga teng sharoitda tajriba o'tkaziladi. Yarim yemirilish vaqtlari hisoblab chiqiladi.

Olingan natijalarni monomolekulyar $\frac{T_1}{2} = \frac{1}{k}$ ln 2 bimolekulyar:

$$\frac{T_1}{2} = \frac{3}{k \cdot a^2}$$

trimolekulyar hamda poli (ko'p) molekulyar $\frac{T_1}{2} = \frac{2^n - 1}{(n-1)k^{n-1}}$ (umumiy

tenglama) reaksiyalarning yarim yemirilish tenglamalariga qo'yib hisoblab chiqiladi. Bu natijalar qaysi birini qanoatlantirsa, reaksiya o'sha tartibga ega bo'ladi. Bu usulda grafikdan foydalanish ham mumkin. Agar ordinatalar o'qiga $T_{1/2}$ ning qiymati, absissalar o'qiga esa a ning muvofiq darajalarga ko'tarilgan qiymatlari qo'yilsa, to'g'ri chiziq hosil bo'lishi kerak. Masalan, reaksiya birinchi tartibli bo'lsa, absissalar o'qiga parallel to'g'ri chiziq hosil bo'lishi, ya'ni hamma dastlabki konsentratsiyalar uchun bir xil qiymat chiqishi kerak. Reaksiya ikkinchi tartibli bo'lsa, absissalar o'qiga a^{-1} ning qiymatlari qo'yilganda koordinatalar boshidan boshlangan to'g'ri chiziq hosil bo'ladi. Agar reaksiya uchinchi tartibli bo'lsa, absissalar o'qiga a^{-2} ning qiymatlari qo'yib chiqilganida to'g'ri chiziq hosil bo'ladi va hokazo.

2. Vant — Goff usuli. Bu usul bilan reaksiya tartibini aniqlash uchun reaksiya ikki xil a_1 va a_2 dastlabki konsentratsiyalarda olib boriladi. Reaksiya tezligi konsentratsiyaning darajasi (n) ga proporsional bo'lganligidan, bu ikki tajribada kuzatilgan tezliklar quyidagicha bo'ladi:

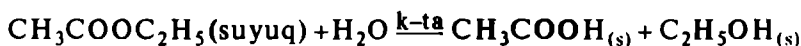
$$-\frac{da_1}{dt} = Ka_1^n; \quad -\frac{da_2}{dt} = ka_2^n, \quad (2)$$

bunda, n – reaksiyaning tartibi. Endi birinchi tenglamani ikkinchi tenglamaga bo'lib, logarifmlansa, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$n = \frac{\lg \frac{a_1}{dt} - \lg \frac{da_2}{dt}}{\lg a_1 - \lg a_2}.$$

5- §. BIRINCHI TARTIBDAGI REAKSIYALAR

Katalizator sifatida kislotaga qo'shilganida sodir bo'ladigan murakkab efirning gidrolizlanish reaksiyasi, masalan:



reaksiyasi uchun suv juda katta miqdorda olingan (qo'shilgan) bo'lsa, bu reaksiyada suvning juda oz miqdori sarflanadi. Binobarin, suvning konsentratsiyasi o'zgarmay qoladi, shunda suvning konsentratsiyasini doimiy qiymat deb qabul qilish mumkin, u holda murakkab efirning gidrolizlanish tezligi faqat etilatsetat konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi:

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5].$$

Bu reaksiya suvga nisbatan nolinch tartibga ega.

6- §. GETEROGEN REAKSIYALAR KINETIKASI

Agar reaksiya geterogen muhitda turli fazalardagi moddalar orasida sodir bo'lsa, gomogen reaksiyalarga oid oddiy qonunlardan foydalanib bo'lmaydi.

Geterogen reaksiyalarning kimyoviy kinetikasi massaning uzatilishi va diffuziya qonunlari bilan yaqin bog'lanishga ega.

Geterogen jarayonlarda statsioanar holat qaror topadi, chunki reaksiya mahsulotlari ortishi oqibatida diffuziya kuchayib, mahsulot reaksiyon muhitidan chiqib keta boshlaydi. Statsionar holatda reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar konsentratsiyalarning reaksiyon zona va tashqi muhit bo'yicha taqsimlanishi vaqt o'zgarishi bilan o'zgarmaydi. Statsionar holatda moddaning diffuzion oqimi moddaning tashqi muhitdagi va reaksiyon

zonadagi konsentratsiyalari orasidagi ayirmaga mutanosib bo'ladi.

Agar moddaning tashqi muhitdagi konsentratsiyasini C_0 bilan, reaksiya zonasidagi konsentratsiyasi C_x bilan belgilansa, u holda diffuziya oqimining tezligi:

$$\pi = \beta (C_0 - C_x) \quad (7.8)$$

ga teng bo'ladi. Tenglamadagi β koeffitsiyent *massa uzatilish koeffitsiyenti* deb ataladi. Bu koeffitsiyent — diffuziya koeffitsiyentining diffuziya sodir bo'ladigan qavat qalinligiga bo'lgan nisbatiga teng.

Reaksiya tezligi moddaning berilgan konsentratsiyasi bilan uning muvozanat holatidagi konsentratsiyasi orasidagi ayirmaga mutanosib bo'ladi. Agar dastlabki A modda reaksiyaning oxirgi B mahsulotiga o'tadigan bo'lsa, u holda reaksiya boshlanishida reaksiyaning tezligi A ning konsentratsiyasi C_x ga mutanosib bo'ladi:

$$v = R C_x. \quad (7.9)$$

Statsionar holat qaror topishi uchun A oqim ma'lum vaqt oralig'ida reaksiyon zonaga olib keltiradigan A moddaning miqdori ana shu vaqt oralig'ida reaksiya tufayli reaksiyon zonadan chiqib ketadigan A modda miqdoriga aynan teng bo'lishi kerak. Shunga ko'ra, quyidagi tenglamani yozish mumkin:

$$k C_x = \beta (C_0 - C_x). \quad (7.10)$$

Bu tenglamadan C_x ni topib, uni reaksiya tezligi tenglamasiga qo'yilsa, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$v = \frac{k\beta}{k - \beta} \cdot C_0 \quad (7.11)$$

$\frac{1}{\beta}$ diffuzion qarshilik deb ataladi, $\frac{1}{k}$ reaksiyaning kimyoviy qarshiligi deyiladi.

Umumiy qarshilik kimyoviy va diffuzion qarshiliklar yig'indisiga teng.

Geterogen jarayonning tezligi haqidagi masalani o'rganishda ayni reaksiya qaysi sohada diffuzion sohadagi yoki kinetik (kimyoviy) sohada sodir bo'lishini aniq bilish kerak. Jarayonning kinetik sohada borishiga ko'pincha past temperaturalar munosib keladi, chunki past temperaturada diffuziyaga qaraganda kimyoviy reaksiya tezligi ko'proq jarajada pasayadi. Shunday hollar ham uchraydiki, fazalar chegarasining bir qismida reaksiya kinetik sohada, ikkinchi qismida esa

diffuzion sohada sodir bo'lad. Kinetik sohada sodir bo'ladigan reaksiyalarning tezliklarini hisoblash uchun ko'pincha Lengmyur tenglamasidan foydalaniladi. Reaksiya tezligi (qattiq jism sirtida gaz absorpsiyasini hisobga olgan holda) quyidagi tenglama bilan tavsiflanadi:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k p_A}{1 + B_A B_A} \cdot \frac{p_A}{1 + B_b p_b} \quad (7.12)$$

7- §. KIMYOVIY REAKSIYANING MEXANIZMI HAQIDA NAZARIY TASAVVURLAR

Faollanish energiyasi. Ikkita molekula o'zaro reaksiyaga kirishishi uchun ular bir-biri bilan to'qnashishi lozim. Lekin to'qnashuvlar sonini hisoblash ko'rsatishicha, har qanday to'qnashuv oqibatida reaksiya sodir bo'lavermaydi.

Arrenius molekular orasidagi barcha to'qnashuvlar emas, balki faqat faol molekular orasidagi to'qnashuvlar reaksiyani amalga oshirish xususiyatiga ega, deb taxmin qildi. Bu iboraning ma'nosi shundaki, to'qnashuvda kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun to'qnashayotgan molekula sistemadagi barcha molekularning o'rtacha energiyalariga qaraganda ortiqroq energiyaga ega bo'lishi kerak. Bu ortiqcha energiya faollanish energiyasi deb ataladi. Faollanish energiyasi qanchalik katta bo'lsa, ayni temperaturada kimyoviy reaksiya shunchalik sekin boradi, faollanish energiyasining pasayishi natijasida reaksiya tezligi ortadi.

Odatda (ko'pincha) temperatura 10° ko'tarilganida (Vant — Goffning taxminiy qoidasiga muvofiq) reaksiyaning tezligi 2—4 marta ortadi. Agar $t+10$ dagi reaksiyaning tezlik konstantasi (k_{t+10}) ning t_0 dagi konstantasiga nisbati x bilan belgilansa, $\gamma = k_{t+10} / k_t$ holda Vant — Goff qoidasi $k_1 / k_2 = \gamma$ formula bilan ifodalanadi. Arrenius reaksiyaning tezlik konstantasi bilan temperatura orasidagi bog'lanishni

$$\ln k = \frac{A}{T} + B \quad (7.13)$$

tenglama bilan ifodalaydi, bunda A va B ayni reaksiya uchun xarakterli konstantalar.

Ikkinchi tomondan, to'g'ri va teskari reaksiyalar tezlik konstantalarining nisbatiga teng reaksiya muvozanati konstantasi ham temperatura o'zgarishi bilan quyidagi tenglamaga muvofiq o'zgaradi:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (7.14)$$

Bundan:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (7.15)$$

kelib chiqadi (bunda ΔH reaksiya issiqligi) o'zgarmas bosimdagi reaksiyaning issiqlik effektini to'g'ri va teskari reaksiyalarning faollanish energiyalari orasidagi ayirma deb qarash mumkin. Darhaqiqat, 36- rasmdagi diagrammaga

qarasak, $E_2 - E_1 = -a_p = \Delta H = (H_2 - H_1)$ va $\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}$ ekanligi ko'rinadi. Umuman, quyidagicha taxmin qilish mumkin:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + C \quad (7.16)$$

Arrenius $C = 0$ ekanligini isbotladi. Bunday holda (7.16) tenglama integrallansa, $\ln k = -\frac{E}{RT} + B$ hosil bo'ladi. Bunda, B – integrallash konstantasi.

Binobarin:

$$R = e^{-\frac{E-B}{RT}} = e^B \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7.17)$$

yoki

$$R = R_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

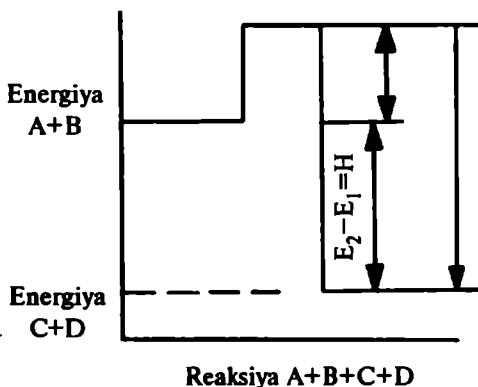
Bunda

$$R_0 = e^{\frac{B}{RT}}$$

(7.16) tenglama juda muhim bo'lib, reaksiyaning tezlik konstantasi bilan faollanish energiyasi va temperatura orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi.

Reaksiyaning faollanish energiyasini aniqlash uchun tezlik konstanta logarifmi $\ln k$ bilan temperaturaning teskari

qiymati $\frac{1}{T}$ orasida bog'liqlik



36- rasm. Arrenius tushunchasining grafik holatda ko'rinishi.

diagrammasi tuziladi. Agar tekshirilayotgan sistemada Arrhenius qonuni bajarilsa, to'g'ri chiziqli diagramma hosil bo'ladi: Darhaqiqat:

$$\ln k = \ln R_0 - \frac{E}{RT} = A - \frac{B}{T} \quad (7.18)$$

$\ln k - \frac{1}{T}$ koordinatalarida to'g'ri chiziq hosil bo'ladi.

(37- rasm). To'g'ri chiziq og'ish $\text{tg}\varphi$ burchagining tangensi:

$$\text{tg}\varphi = -B$$

yoki

$$\text{tg}\varphi = \frac{E}{R}; \quad E = -R\text{tg}\varphi \quad \text{yoki} \quad E = -2,303R\text{tg}\varphi$$

bo'lib, ordinatalar o'qida kesib o'tilgan nuqta turgan oraliq $\ln K_0$ ga teng. Faollanish energiyasini analitik usulda ham hisoblash mumkin. Buning uchun reaksiyaning tezlik konstantasini ikki xil temperatura T_1 va T_2 da o'lchanadi va $\ln K$ ga oid ifodaning algebraik yig'indisi hisoblanadi:

$$\ln k_1 = \ln R_0 - \frac{E}{RT_1};$$

$$\ln k_2 = \ln R_0 - \frac{E}{RT_2};$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right);$$

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (7.19)$$

Masalalar yechishda o'nli logarifmlardan foydalanib, (7.19) tenglama quyidagi shaklda yoziladi:

$$2,303 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{\text{akt}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (7.20)$$

bundan

$$E_{\text{akt}} = 2,303 \cdot R \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}.$$

Faollanish energiyasining fizikaviy tabiatini o'rganish natijasida quyidagi xulosa chiqarildi: molekulaning faolligi faqat uning ilgarilanish harakat tezligi katta bo'lishiga bog'liq emas, molekula o'z tarkibidagi atomlarning yuqoriroq tebranish darajaga ko'tarilganida ham, elektronlarning g'alayonlanishi natijasida yuqoriroq energiya darajasiga ko'tarilganida ham faollanish sodir bo'lishi mumkin.

Ko'pincha faollanish sababini faol to'qnashuvlardan kelib chiqadi, deyiladi; faol to'qnashuvlarda to'qnashayotgan molekulalarning yig'indi energiyasi oddiy to'qnashuvlarning o'rtacha energiyasidan ortiq bo'ladi.

Faollanishning boshqa sababi elektr uchquni, ultratovush ta'siri, valent bog'lanishlarning yemirilishi va hokazolar bo'lishi mumkin.

Faollanish energiyasi E kichik temperaturalar oralig'ida olib boriladigan hisoblashlarda E ni bog'liq bo'lmagan kattalik deb qabul qilinadi.

Faollanish energiyasini hisoblash uchun misol.

Bir reaksiya uchun tezlik konstantaning ikki qiymati berilgan, biri 447°C da $0,00670$, ikkinchisi 497°C da $0,0687$. Shu reaksiyaning faollanish energiyasini hisoblang.

Yechish. Misolni yechish uchun quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$E_{\text{faol}} = \frac{2,303R \cdot T_1 \cdot T_2 \lg \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}.$$

Kattaliklar o'rniga son qiymatlari qo'yib hisoblanadi.

$$T_1 = 716 \text{ K}; \quad T_2 = 770 \text{ K}.$$

$$E_{\text{faol}} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 716 \cdot 770}{770 - 716} \lg \frac{0,06857}{0,00670} = 197400 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

8- §. O'TAR HOLAT NAZARIYASI

1953- yilda Eyring va Polyani yaratgan o'tar holat nazariyasiga muvofiq reaksiyaga kirishuvchi molekulalar dastlab bir-biri bilan birlashib, faol kompleks deb ataladigan oraliq birikma hosil qiladi. So'ngra bu oraliq birikma reaksiya mahsulotlariga ajraladi. To'qnashish va o'tar holat usullarini bir-biriga qarama-qarshi qo'yish nomaqbuldir. Bu usullar bir hodisani nazariy hal qilishga intiladi va bir-birining kamchiligini to'ldiradi.

Agar BC va A moddalar reaksiyaga kirishib, AB va C moddalarni hosil qilsa, reaksiyaning borishini quyidagicha ifodalash mumkin:



Faol kompleks ko'p jihatdan oddiy molekulaga o'xshaydi, lekin ayirma shundaki, faol kompleksda uzluksiz ravishda parchalanish va barqaror zarralar hosil qilishga intilish harakati to'xtamaydi.

Kimyoviy reaksiya jarayoni shunday ravishda sodir bo'ladiki, bunda atom yadrolar elektronlarga qaraganda deyarli ancha sust harakatlanadi, shu sababdan elektronlar reaksiya mobaynida muvofiq yangi darajalarni egallab oladi.

Bu taxmin adiabatik shart deb ataladi. Bu nazariya hisoblashlarni yengillashtiradi va yadrolar harakatini tasavvur etishda klassik nazariyadan foydalanish imkonini yaratadi.

Faol komplekslarning hosil bo'lishi molekularning Maksvell Bolsman qonuniga muvofiq tezlik va impuls jihatidan taqsimlanishiga zid emas.

Oraliq holat nazariyasining eng muhim tomoni shundaki, uning yordami bilan reaksiyaning ehtimoli eng katta yo'li aniqlanadigan diagrammalar («topografik xaritalar») tuzish imkoniyati yaratiladi.

Kvantmexanik hisoblashlar, masalan, H—H va Br dan iborat sistemaning turli vaziyatlarida potensial energiyalarini taqribiy ravishda hisoblab topishga imkon beradi. Bundan kelib chiqadigan xulosa shundan iboratki, reaksiya E faollanish energiyaning eng kichik qiymatiga muvofiq keladigan yo'lda sodir bo'ladi, chunki bu yo'l sistemadagi «energetik g'ovni» yengishda eng yaqin yo'l hisoblanadi (ya'ni, u eng osonlik bilan reaksiya bora oladigan yo'lidir).

Maksvell — Boltzmannning statistik mexanikasiga asoslangan usuldan foydalanib, reaksiyaning o'rtacha tezligini va uning tezlik konstantasini hisoblash uchun zaruriy ifodalar hosil qilish mumkin bo'ldi. Masalan,

$A + B \rightarrow X \rightarrow C + D$ tipidagi bimolekulyar reaksiya uchun $k = x \frac{RT}{n} k^*$ ifodasi topiladi (bunda: x — transmission koeffitsiyent; k — universal gaz doimiysi; n — Avogadro soni; k^* — reaksiyaning tezlik konstantasi, dastlabki moddalar va faol kompleks orasidagi muvozanat konstantasi). k^* ni quyidagi tenglama asosida hisoblab topiladi:

$$k^* = \frac{f_x}{f_A \cdot f_B} e^{\frac{E_0}{RT}} \quad (7.21)$$

Buda E_0 temperatura $T=0$ bo'lgan holatdagi faollanish energiyasi. ΔH entropiya omilni hisobga oluvchi konstanta. Ko'pchilik jarayonlar uchun

reaksiyaning faollanish energiyasi 50—250 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ miqdorida bo'ladi.

Faollanish energiyasi atom va radikal orasida sodir bo'ladigan reaksiyalar

uchun $50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ dan ancha kichik bo'ldi, ionlar orasidagi o'zaro ta'sir uchun faollanish energiyasi 0 atrofida bo'ldi.

9- §. ZANJIR REAKSIYALAR

Valentliklari to'yinmagan faol zarralar (erkin atom, radikal va g'alayonlangan molekularlar) ishtirokida ketma-ket bosqichlar bilan boradigan reaksiyalar *zanjir reaksiyalar* deyiladi.

Yonish, portlash va juda ko'p fotokimyoviy reaksiyalar zanjir reaksiyalar jumlasidandir. Bu reaksiyalarning tezlik tenglamalari oddiy reaksiyalarnikiga qaraganda ancha murakkab bo'ldi.

Zanjir reaksiyalarning mavjudligini birinchi marta 1905- yilda N. A. Shilov, so'ngra 1913- yilda Bodenshteyn HCl ning yorug'lik ta'sirida hosil bo'lish reaksiyasi misolida ko'rsatdilar. 1923- yilda Xristiansen Kramerslar zanjir reaksiyalar haqidagi tasavvurni oddiy issiqlik reaksiyalar haqidagi tasavvur bilan almashtirishga urinib ko'rdilar. Zanjir reaksiyalarning umumiy nazariyasini XX asrning 30- yillarida akademik N. N. Semyonov yaratdi. Ularning mexanizmini N. N. Semyonov va S. N. Xinshevd mufassal tekshirishdi. Zanjir reaksiyalar tezligi idish diametriga, reaksiyon aralashmada boshqa moddalarning bor-yo'qligiga bog'liq. Zanjir reaksiyalar, ba'zan tez boshlanmay, bir oz vaqt o'tgach boshlanadi.

N. N. Semyonovning zanjir reaksiyalar nazariyasiga ko'ra, zanjir reaksiya boshlanishi uchun birinchi shart faol markazlarning hosil bo'lishidir. Faol markazlar vazifasini valentliklari to'yinmagan atom va radikallar bajaradi. Faol markaz (atom yoki radikallar)ning hosil bo'lishi zanjirning vujudga kelish reaksiyasi deb yuritiladi. Faol markazlar zanjirning uzilish, zanjirning tarmoqlanish va zanjirning davom etish reaksiyalariga kirisha oladi.

Zanjir reaksiyani uch qismdan iborat deb qarash mumkin: 1) zanjirning hosil bo'lishi yoki «boshlama reaksiya»; 2) reaksiyalar zanjiri (zanjirning davom etishi va tarmoqlanishi); 3) zanjirning uzilishi.

N. N. Semyonov nazariyasi bir qancha tajribalar bilan uzil-kesil isbotlandi. Misol tariqasida vodorod va xlordan vodorod xlorid hosil bo'lishini ko'rib chiqish mumkin. Bu reaksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi:

boshlama reaksiya: $\text{Cl}_2 - \frac{\text{energiya}}{2} \text{Cl}$

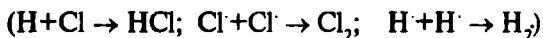
reaksiyalar zanjiri: $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^\circ$

$\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^\circ$

$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^\circ$ va hokazo.

Demak, dastlab xlor molekulari nur (yoki boshqa energiya) yutib, faol atomlarga ajraladi. Hosil bo'lgan faol atomlar vodorod molekulari bilan reaksiyaga kirishib, vodorod xlorid molekularini va faol vodorod atomlarini hosil qiladi. Reaksiyalar zanjirini tashkil etuvchi har qaysi reaksiyani «zanjirning bo'g'ini», ya'ni «zvenosi» deb qarash mumkin. Ular har birida bittadan faol zarra reaksiyaga kirishib, uning o'rniga bitta boshqa faol zarra va bir molekula HCl hosil bo'ladi. Bunda bitta faol zarra hosil bo'layotgani uchun tarmoqlanmagan zanjir reaksiya vujudga keladi. Agar «bo'g'in» reaksiyada bir faol zarra yo'qolib, uning o'rniga ikkita, uchta va hokazo faol zarra hosil bo'lsa, bu holda tarmoqlangan zanjirga ega bo'lamiz.

Zanjir reaksiyaning muhim xususiyatlaridan biri zanjir uzunligidir. *Zanjir reaksiyada bir faol markaz vujudga keltirgan oddiy reaksiya (zveno)larning soni zanjirning uzunligi deyiladi.* Faol zarralar bir-biri bilan birikkanida:

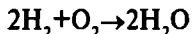


reaksiyalar zanjiri uzilishi mumkin. Faol zarralar idish devoriga urilganida ham zanjir uzila oladi. Lekin zanjirlar benihoya tarmoqlanganida va issiqlik reaksiyon muhitdan chetlanishga ulgura olmagan hollarda portlash ro'y beradi.

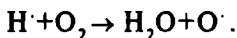
Portlash nihoyatda tez boradigan ekzotermik reaksiyadir.

10- §. TARMOQLANGAN ZANJIR REAKSIYALAR

Vodorodning oksidlanish tenglamasi



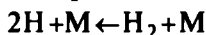
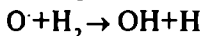
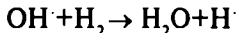
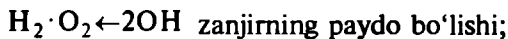
faqat reaksiyaning boshlanish va tugashinigina ko'rsatadi, lekin reaksiyaning mexanizmi (ya'ni, uning bosqichlar bilan borishi) haqida ma'lumot bermaydi. Ayni misolda zanjir reaksiya H_2 va O_2 larning valentlik jihatidan to'yingan molekulari orasidagi o'zaro ta'siridan boshlanadi, buni amalga oshirish uchun sistemani qizdirish yoki elektr razryad ta'sir ettirish qisqa to'liqinli nur yog'dirish kabi vositalar kerak bo'ladi. Bunday nur yog'dirilganida faol erkin OH^\bullet radikallar hosil bo'ladi: $H_2+O_2 \rightarrow OH^\bullet+OH^\bullet$ ular vodorod molekulariga ta'sir etib, faol vodorod atomlarini hosil qiladi: $OH^\bullet+H_2 \rightarrow H_2O+H$. Erkin vodorod atomlari kislorod molekulariga ta'sir etib, kislorodning erkin ikki valentli atomlarini hosil qiladi:



Demak, dastlabki ikkita OH radikalning bittasidan bitta O radikali hosil bo'ladi; ikkinchisining o'zi faolligicha qoladi; binobarin, bir bo'g'indan ikkita bo'g'in (OH va O radikallar) bunyodga keladi, jami bo'lib uchta radikal OH, OH va O xizmat qiladi. Hosil bo'lgan radikallar zanjir reaksiyani davom ettiradi. Faol markazlar soni nihoyatda ortib ketadi. Reaksiya yaxshi xarakterini kasb etadi, portlash ro'y beradi, idish devoriga urilishi va faol zarralarning o'zaro to'qnashishi natijasida zanjir uzilishi mumkin; yuqori bosim sharoitida bu hodisa tez yuz beradi. Idish devorida boradigan reaksiyalar portlashga qarshi reaksiyalardir. Portlashga qarshilik ko'rsatish maqsadida reaksiyon muhitga tetraetil qo'rg'oshin kiritiladi. Bu modda reaksiyon muhit ichida devor rolini o'taydigan mayda qo'rg'oshin changlarini hosil qiladi, qo'rg'oshin zarralari sirtida faol radikallar adsorblanishi tufayli portlashni yuzaga chiqaradigan zanjirlar uziladi. Ana shuning uchun ham benzini va havo aralashmasi o't olib ketmasligi maqsadida benzinga tetraetil qo'rg'oshin yoki temir karbonil qo'shiladi.

Faqat portlash reaksiyalari emas, balki boshqa reaksiyalar (uglevodlarning oksidlanishi, polimerlanish reaksiyalari, biologik jarayonlar, atom yadrolarining parchalanishi) ham zanjir reaksiyalar mexanizmiga ega.

Yuqorida aytilgan mulohazalar qisqa shaklda ifodalansa, quyidagi ko'rinish hosil bo'ladi:



Bunda: M — biror qattiq jism yoki idish devori. Zanjir hosil bo'lishi uchun yuqori temperaturada vodorod bilan kislorodning bevosita o'zaro ta'sirlanishi kifoya qiladi. Zanjirning rivojlanish xususiyati shundaki, bitta OH radikal yutilib, bir guruh reaksiyalarni bunyodga keltiradi, natijada uchta yangi radikal (OH, OH, O) hosil bo'ladi.

1. Eritmada 1 mol qalay (II)- xlorid 2 mol temir (III)- xlorid bilan reaksiyaga kirishadi. Reaksiya tenglamasi:



0,65 mol SnCl₂ reaksiyaga kirishib bo'lganida to'g'ri reaksiya tezligi necha marta kamayadi?

$$\text{Yechish: } V_1 = K [\text{SnCl}_2] \cdot [\text{FeCl}_3]^2$$

0,65 mol SnCl_2 sarflanganida uning 0,35 moli qoladi.

FeCl_3 ning konsentratsiyasi ham 0,35 molga teng bo'lib qoladi.

$$\text{Endi } V_2 = K [0,35 \cdot \text{SnCl}_2] \cdot [0,35 \cdot \text{FeCl}_3]^2 =$$

$$= K \cdot 0,35 [\text{SnCl}_2] \cdot 0,35 \cdot 0,35 [\text{FeCl}_3].$$

$$V_2 = K \cdot 0,042875 \cdot [\text{SnCl}_2] \cdot [\text{FeCl}_3]^2$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[\text{SnCl}_2] \cdot [\text{FeCl}_3]^2}{k \cdot 0,042875 [\text{SnCl}_2] [\text{FeCl}_3]^2} = \frac{1}{0,042875} = 23,3$$

Binobarin, chapdan o'ngga borayotgan reaksiya tezligi 23,3 marta kamayadi.

2. Agar toriy izotopi ${}_{90}^{231}\text{Th}$ ning 81 soatu 45 minutdan keyin 10% dastlabki miqdori qolgan bo'lsa, uning yemirilish konstantasi va yarim yemirilish davrini toping.

Yechish. Masalani yechish uchun $k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$ hamda $T_{1/2} = \frac{0,693}{k}$ formuladan foydalaniladi:

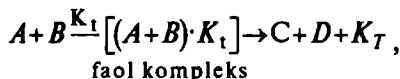
Avval k_1 topiladi: $a - x = 0,1a$, $t = 81,75$ soat.

$$k_1 = \frac{2,303}{81,75} \lg \frac{a}{0,1a} = \frac{2,303}{81,75} \lg 10 = 0,0282.$$

Endi $T_{1/2}$ hisoblaniladi: $T = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{0,0282} = 24,6$ soat.

11- §. KATALITIK JARAYONLAR VA KATALIZATORLAR

Kataliz. Reakcion sistemaga qo'shilgan ba'zi modda ta'sirida kimyoviy reaksiyaning tezlanishini kataliz deb ataladi, lekin o'sha qo'shilgan moddaning tarkibi va massasi reaksiya oxirida o'zgarmay qoladi. Reaksiyaning tezligini o'zgartiradigan, lekin o'zi reaksiya natijasida kimyoviy jihatdan o'zgarmaydigan modda katalizator deb ataladi, reaksiyani sekinlashtiruvchi modda esa inhibitor nomi bilan yuritiladi.



bunda: K_t — katalizator.

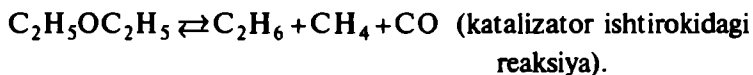
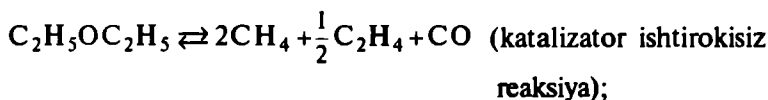
Katalitik reaksiyalar *tutash* yoki *induksiyalangan* (ya'ni, biri ikkinchisi bo'lmaganida bora olmaydigan) reaksiyalardan farq qiladi (tutash reaksiyalar asosini tashkil etgan hodisa — *induksiya* deb ataladi). Katalizatorning kimyoviy reaksiya tezligiga ta'siri, asosan, reaksiyani katalitik bo'lmagan reaksiyaning faollanish energiyasidan past faollanish energiyasiga ega bo'lgan jarayonga aylantirishdan (boshqacha aytganda, reaksiyaning faollanish energiyasini pasaytirishdan) va jarayonni past faollanish energiyali yo'lda borishini amalga oshirishdan iborat.

Ayni reaksiyaning katalizator ishtirokidagi va katalizator ishlatilmagan jarayondagi faollanish energiyalari E_2 va E_1 ma'lum bo'lsa, katalizator ta'sirida reaksiyaning tezligi v ni quyidagi tenglama asosida hisoblab topish mumkin:

$$v = \frac{\text{katalitik reaksiya tezligi}}{\text{nokatalitik reaksiya tezligi}} = \frac{e^{-\frac{E_2}{RT}}}{e^{-\frac{E_1}{RT}}}$$

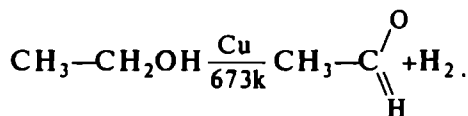
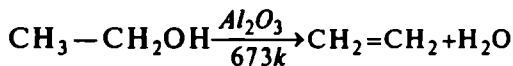
Katalizator termodinamik jihatdan borishi mumkin bo'lgan reaksiyani tezlashtiradi, lekin uning haqiqiy muvozanat holatiga ta'sir ko'rsatmaydi, ya'ni, muvozanat konstantasi qiymatini va termodinamik muvozanat konsentratsiyalarini o'zgartirmaydi. Ma'lumki, temperatura ko'tarilganida jarayon tezlashadi va muvozanat siljiydi. Katalizator faqat muvozanat qaror topishini tezlashtiradi, lekin uni siljitmaydi. Katalizator qanchalik faol bo'lsa, muvozanatning qaror topish vaqti shunchalik kichik bo'ladi.

Dietil efirning parchalanish reaksiyasi katalizator (yod) ishtirokida 10.000 marta tezlashadi; natijada mahsulot tarkibi ham o'zgaradi:



Har bir katalizator faqat ma'lum (o'ziga xos) reaksiyalarni tezlatadi, ya'ni katalizator tanlab ta'sir etadi.

Masalan:



Ayni katalizator bir moddadan boshqa-boshqa mahsulotlar hosil qilishi mumkinligi ma'lum.

Katalizatorning ishlash davri ikki omilga bog'liq: birinchisi, katalizatorning zaharlanishi bo'lsa; ikkinchisi, uning eskirishidir. Katalizatorning zaharlanishi katalitik zaharlar (H_2S , CS_2 , C_4H_4S (tiofen), HCN , CO galogenlar, simob va uning birikmalari — $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, fosfor birikmalari, mishyak birikmalari, qo'rg'oshin birikmalari va boshqa moddalar) ta'siridan kelib chiqadi. Zaharlar katalizatorning faol markazlari bilan mustahkam birikmalar hosil qilib, katalizatorni ishdan chiqaradi. Katalizator bir necha sabablarga ko'ra eskiradi. Bular jumlasiga nihoyatda yaxshi maydalangan, termodinamik jihatdan barqaror, faol kristallardan qayta kristallanish jarayonida barqaror yirik kristall tuzilishining hosil bo'lishi, katalizator sirtiga reaksiya mahsulotlarining yopishib qolishi, katalitik yoyuvchilar, tuzilishi va tarkibining o'zgarishi kabi hodisalar kiradi.

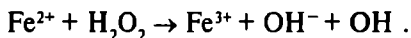
Katalitik yoyuvchi sifatida pista ko'mir, koks, silikagel, asbest, pemza, shisha, fosfor, bariy sulfat va boshqa moddalar ishlatiladi. Yoyuvchilar tufayli katalizator tejaladi, undan tashqari, yoyuvchi katalizatorning issiqdan qovjirab ketishiga yo'l qo'ymaydi (ya'ni, katalizator sirtini kamayib ketishdan saqlaydi).

12- §. KISLOTA-ASOSLI VA OKSIDLANISH-QAYTARILISHLI KATALIZATORLAR

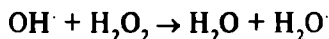
Kislota-asosli katalizda faol kompleksning kelib chiqishi — protonning katalizatoridan reagentga o'tishi tufayli yoki aksincha, protonning reagentdan katalizatorga ko'chishi natijasida sodir bo'ladi. Proton katalizatorning qayta tiklanishida, aksincha, reagentdan katalizatorga, ya'ni teskari yo'nalishda harakatlanadi. Masalan, murakkab efirlarning gidroliz jarayoni kislotalar ishtirokida kuchayadi, binobarin, bu holda kislotali katalizga ega bo'lamiz.

Oksidlanish-qaytarilish katalizatorlar ishtirokida reaksiyalarda faol kompleks elektronlarning katalizatoridan reagentga yoki reagentdan katalizatorga o'tishi tufayli hosil bo'ladi. Masalan, vodorod peroksidning yemirilishi temir ionlari ishtirokida tezlashadi. Bunda murakkab va bir necha bosqich bilan sodir bo'ladigan jarayon amalga oshadi.

Birinchi bosqich natijasida — o'zida bitta juftlashmagan elektroni bo'lgan nihoyatda reaksiyaga xususiyatli gidroksil radikal hosil bo'ladi:



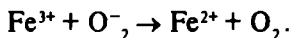
Bu radikal vodorod peroksidning boshqa radikali bilan reaksiyaga kirishib, yangi boshqa radikal HO_2° ni hosil qiladi:



Bu radikal esa parchalanib, proton va kislorod anioni radikaliga aylanadi:



Kislorod anioni radikali temir (III) — ionni qaytarib, o'zi kislorod molekulasiga aylanadi:

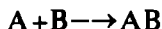


Shunday qilib, temir ioni oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining nihoyasi tufayli jarayon oqibatida o'zining dastlabki holatiga qaytadi.

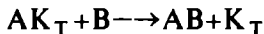
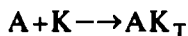
13-§. GOMOGEN VA GETEROGEN KATALIZ

Katalizator va reagentlarning qanday fazadagi holatiga qarab katalizni gomogen va geterogen turlarga bo'linadi. **Geterogen katalizda** kimyoviy reaksiya katalizator bilan reagentlar orasida hosil bo'lgan fazalar chegarasida sodir bo'ladi. **Gomogen katalizda** katalizator va reagentlar faqat birgina fazani tashkil qiladi. Eng ko'p tarqalgan gomogen katalizatorlar jumlasiga kislota va asoslar hamda oraliq metallarning ionlari, komplekslari, ferment (enzim)lar deb ataladigan biologik katalizatorlar kiradi.

Gomogen reaksiyalarda katalizator bir fazaning o'zida reaksiyaga xususiyatli faol oraliq mahsulot hosil qiladi. Masalan:

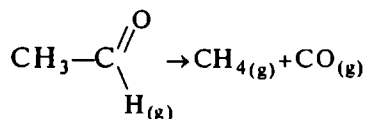


reaksiya katalizator (K_T) ishtirokida sodir bo'lsa, tezda faol kompleks ABK_T mavjudligi tufayli ikki bosqich bilan amalga oshadigan jarayon:



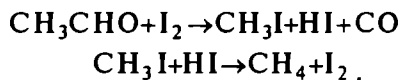
bunyodga keladi.

Bunday kataliz uchun misol tariqasida sirka aldegidning yemirilish reaksiyasi:



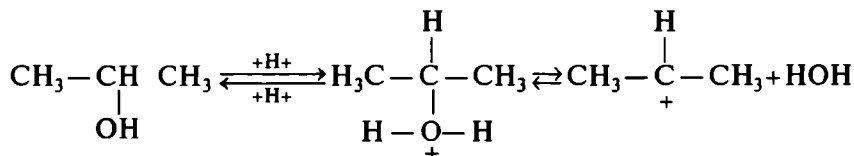
ni keltirish mumkin. Bu reaksiyaning faollanish energiyasi $E_a = 190 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Bu reaksiya katalizator yod bug'isi ishtirokida ikki bosqichda boradi:

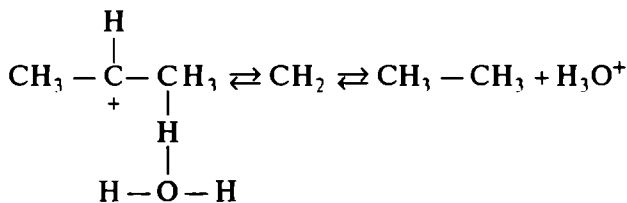


Reaksiyaning faollanish energiyasi $54 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ga qadar pasayadi (reaksiya 10^5 marta tezlashadi).

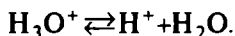
Gomogen katalizning eng ko'p tarqalgan turi kislotali katalizdir. Spirtlarning degidratlanish reaksiyasi sust boradi: agar sistemaga protonlar manbai ozgina kislota (masalan, H_2SO_4) qo'shilsa, reaksiya tezlashadi, agar proton spirt molekulasiga qo'shilsa, bu holda spirt tarkibidagi uglerod-kislorod bog'lanishning uzilishi tezda amalga oshadi:



Karbokation tezda neytrallanib, olefin hosil qiladi:



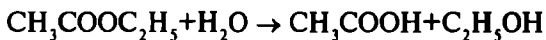
Katalizator rolini bajargan proton reaksiya oxirida gidroksoniy — ion H_3O^+ holida ajaralib chiqadi:



Avtokataliz. Agar reaksiya o'zining mahsulotlaridan biri ta'sirida tezlashsa, bu hodisa **avtokataliz** deb ataladi. Demak, ba'zi jarayonlarda katalizator reaksiya borishida hosil bo'lar ekan. Avtokatalizda reaksiya tezligi avval kichik bo'lib, keyin juda tezlashib ketadi.

Ko'pchilik katalizatorlar energetik g'ovni, $\lg K$ ya'ni faollanish energiyasini kamaytirib, reaksiyani tezlatadi (37- rasm).

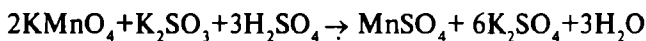
1- misol. Avtokataliz uchun etilsirka efirming neytral sovunlanish reaksiyasi:



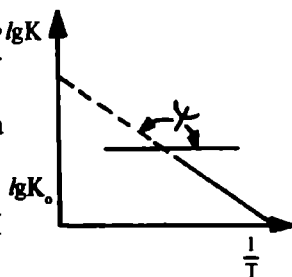
reaksiyani keltirish mumkin, bunda hosil bo'lgan CH_3COOH katalizatorlik vazifasini o'taydi.

2- misol. Moddalarning permanganat bilan oksidlanish reaksiyalarida hosil bo'ladigan Mn^{2+} ionlari katalizatorlik vazifasini o'taydi.

Masalan:



reaksiyadan hosil bo'lgan MnSO_4 avtokatalizator vazifasini o'taydi, chunki MnSO_4 dissosilanganida Mn^{2+} ionlar hosil bo'ladi.



37- rasm. Reaksiyaning faollanish energiyasini aniqlash.

14-§. GETEROGEN KATALIZ

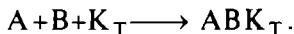
Bunday sistemada katalizator va dastlabki moddalar boshqa-boshqa fazalarni tashkil qiladi; ular turli agregat holatlarda bo'ladi. Masalan, katalizator qattiq holatda, dastlabki moddalar gaz yoki suyuq holatda bo'ladi. Bunday ishlatiladigan katalizatorlar jumlasiga erkin metallar, metallarning oksidlari, tuzlari va boshqa birikmalari kiradi. Katalizator bu hollarda adsorblanish jarayonlari bilan bog'langan bo'ladi. Geterogen katalizning samaradorligi katalizator sirtining katta-kichikligiga bog'liq. Faol modda — katalizator sirtini kattalashtirish maqsadida katalizator yoyuvchi (inert modda) sirtiga cho'ktiriladi. Ba'zan katalizatorni presslab, unga shar, silindr va tabletkalar shakllari beriladi.

Katalizatorni ko'proq faol qilish uchun uning faolligini tezda yo'qolib ketishdan himoyalash maqsadida unga katalitik faollikni oshiradigan modda (vanadiy va boshqa metal)lar qo'shiladi. Bunday moddalar *promotorlar* deb ataladi. Katalitik faollikni pasaytiradigan modda *katalitik zaharlar* deyiladi.

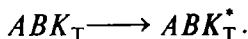
Katalizator ishtirok etmagan sharoitda boradigan biomolekulyar reaksiya $A + B \rightarrow AB^* \rightarrow$ mahsulotlar katalizator ishtirokida tezlashsa, lekin

mahsulotlari tarkibi o'zgaray qolsa, bunday jarayonning sodir bo'lishini quyidagicha tasavvur qilish kerak:

1. Dastlabki moddalar katalizator sirtiga adsorblanadi:

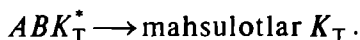


2. Adsorblangan holat faol holatga aylanadi:

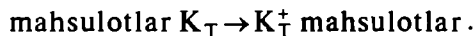


Bu jarayon ma'lum miqdor energiya sarf qilishni talab etadi. Bu energiya geterogen katalitik reaksiyaning haqiqiy faollanish energiyasi deb ataladi.

3. Adsorblangan holatda reaksiya sodir bo'lib, mahsulotlar adsorblangan holatda hosil bo'ladi:



4. Reaksiya mahsulotlarini desorblanib, katalizator o'zining eski holiga qaytadi:



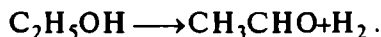
Geterogen kataliz murakkab va ko'p bosqichli jarayon bo'lganligi sababli u shu vaqtga qadar yagona nazariyaga ega emas. Lekin bu sohada quyidagi nazariyalar mavjud: faol markazlar nazariyasi (G. Teylor); multiplet nazariya (Balandin); faol ansambllar nazariyasi (Kobozev); elektron nazariya (Volkenshteyn va Pisarjevskiy, S. 3. Roginskiy) va boshqalar.

G. Teylorning faol markazlar nazariyasiga ko'ra, katalizator sirtida (atomlar kristall panjara bilan bo'shgina bog'langan joylarida) faol markazlar hosil bo'ladi, deb taxmin qilinadi. Bunday markaz kataliz sirtida kam joy olib, sirtning 0,1% ini tashkil qiladi.

A. A. Balandinning multiplet nazariyasi o'zgargan molekuladagi atomlararo masofa bilan katalizatoridagi zarralararo masofa (va bu zarralarning geometrik joylanishi) orasida qonuniy bog'lanishlar borligini nazarda tutadi. Bu nazariyada (1929- yilda) geterogen katalizatorning faol markazlari tarkibini o'rganishga birinchi marta e'tibor berilgan.

Har biri bitta metall atomi, deb faraz qilingan adsorbilovchi faol markazlar soni turli reaksiyalar uchun turlicha bo'ladi; katalizatorning har qaysi faol markazida ularning soni 2, 3, 4, 6 va undan ko'p bo'la oladi. Ana shunday faol markazlar dublet, triplet, kvadruplet va, umuman, multipletlar deb ataladi.

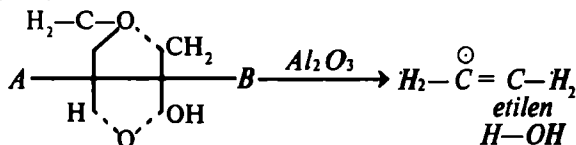
Masalan, etil spirtning degidratlanishi, multipletlar nazariyasiga ko'ra, dubletda sodir bo'ladi; bunda dubletning bir atomiga vodorod atomlari, CH₂ va OH guruhlar tortiladi, ikkinchi atomiga esa kislorod atomi, CH₂ guruhning uglerod atomi yopishadi. Shu jarayon natijasida C—H va O—H bog'lar uzilib, ularning o'rniga H—H va C=O bog'lar paydo bo'ladi; bu esa sirka aldegid hamda vodorod hosil bo'lishiga mos keladi:



Multipletlar nazariyasiga ko'ra, geometrik muvofiqlik qoidasi ko'rsatishicha, qattiq jism katalizator bo'lishligi uchun uning sirtida faol markazlarning joylanishi (reagentlar molekularida atomlarning joylashishiga) geometrik jihatdan muvofiq kelishi kerak.

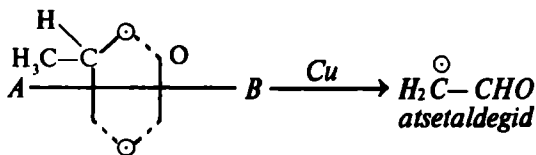
Masalan, etanol Al₂O₃ tarkibli katalizatorida H₂O chiqarish bilan parchalanadi; lekin Cu dan yasalgan katalizatorida parchalanganida H₂ hosil bo'ladi, chunki Al₂O₃ ning faol markazlari dubletlardan iborat.

C₂H₅OH₃ molekulari Al₂O₃ sirtiga adsorbilanganda, katalizator sirtida multiplet kompleks hosil bo'lib, ikkita C atomlarga dubletning ikkinchi atomiga yopishadi:



(A—B chizig'i bo'ylab CO va CH₂ bog'lanishlar uziladi).

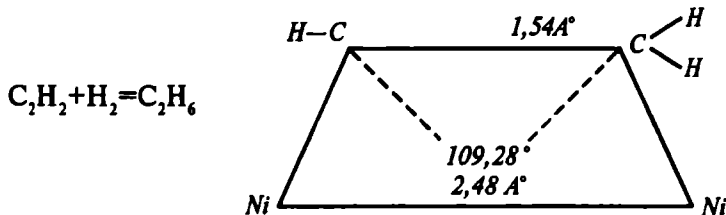
Mis katalizator sirtida ham dubletlar hosil bo'ladi, lekin uning kimyoviy xossalari va atomlararo masofalari boshqacharoq bo'ladi. Shunga ko'ra, mis katalizator sirtida boshqa tur multiplet kompleks kelib chiqadi:



Multipletlar nazariyasi katalizatorning saylab ta'sir etishini shu tarzda izoh qiladi.

Reagentlar molekularida kimyoviy bog'lanishlarning joylanishi bilan multiplet kompleksda atomlararo masofalar o'rtasida muvofiqlik bo'lishi

zarurligini etilening Ni katalizatori ishtirokida gidrogenlanish reaksiyasi



misolida ko'rib chiqiladi.

Multiplet kompleks hosil bo'lishida $H_2C=CH_2$ dagi qo'shbog' yakka bog'ga aylanadi; ikkita bo'shab qolgan valentliklarga ikkita uglerod atomi qo'shilib, Ni atomidagi ikkita dubletga yopishadi.

Sxemadan ko'rinib turibdiki, Ni — Ni ning uzunligi C—C ning uzunligidan 1,61 marta katta.

N. I. Kobozevning katalitik faol ansambllar nazariyasi, multiplet nazariyadan farqli bo'lib, katalizatorning kristallik panjarasi tarkibiga kirmagan atomlardan iborat faol markaz borligini e'tirof qiladi. Misol tariqasida silikagelga adsorbilangan Pt dan iborat katalizator qarab chiqiladi. Bunda ishlatilgan yoyuvchi qattiq kristall modda bo'lib, u ko'p miqdordagi uchastkalardan, ya'ni bir-biridan geometrik va energetik to'siqlar bilan ajralgan migratsiya sohalardan iborat. Yoyuvchi sirtiga juda kam miqdor metall n yotqizilganida uning har qaysi migratsiya sohasiga juda kam son metall atomlari kelib joylashadi. Issiqlik harakati tufayli metall atomlari migratsiya sohalari ichida bir joydan ikkinchi joyga ko'chishlari mumkin, lekin oradagi to'siqdan o'tolmaydi.

Migratsiya sohasi ichidagi bir necha metall atomlari $a n s a m b l$ nomi bilan ataladi. Faqat ma'lum son n ga teng metall atomlariga ega bo'lgan ansambllargina katalitik ta'sir ko'rsata oladi. Bunday ansambllar $f a o l a n s a m b l l a r$ deb ataladi.

Faol ansambllar nazariyasi kristall katalizatorlar uchun qo'llanila olmaydi.

15-§. FERMENTATIV KATALIZ

Fermentlar oqsil turidagi biologik katalizatorlar bo'lib, barcha tirik organizmlarda uchraydi. Fermentlar kimyoviy reaksiyalarga katalitik ta'sir qilib, ularni sun'iy katalizatorlar bilan tekshirishda amalga oshirish uchun mumkin bo'lmagan juda katta tezliklarda sodir bo'lishga majbur qiladi. Fermentlarning ta'siri nihoyatda o'ziga xos jarayon bo'lib, fermentlar bir

moddani parchalasa yoki unga boshqa ta'sir ko'rsatayotgan bo'lsa, boshqa jarayonlarga katalitik ta'sir ko'rsatmaydi. Demak, fermentlar nihoyatda tanlab ta'sir etadi.

Masalan, so'lakda bo'ladigan ferment amilaza— kraxmalni osongina parchalaydi, lekin saxaroza parchalanishiga katalitik ta'sir ko'rsatmaydi. Fermentlarning eng xarakterli xususiyati — ularning ta'siri reaksiya sodir bo'layotgan muhitdagi pH ga bog'liqligidir. Ko'pchilik fermentlar sistemadagi pH qiymati 7 atrofida bo'lganida maksimal faollik namoyon qiladi. Muhitdagi pH ning qiymati kattagina o'zgarganida ferment beqaror bo'lib qoladi. Fermentning yemirilishi pH qiymati ortib ketganida ham, pH kamayib ketganida ham sodir bo'laveradi.

Fermentlarning faolligiga sistemadagi pH kattaligining ta'sir etish sababi bir yoki bir necha moddaning (shu jumladan, fermentning ham) dissotsilanish darajasi o'zgarishidir, deb aytilsa to'g'ri bo'ladi. Ferment molekulasida turli kimyoviy guruhlar mavjud: ularning dissotsilanish darajasi muhitning kislotali yoki ishqorli bo'lishiga qarab o'zgarib turadi. Binobarin, ayni ferment bir necha ionlangan shakllarda mavjud bo'lishi mumkin va bu shakllar muhitdagi pH o'zgarishi bilan bir-biriga o'tib turadi.

Yuqorida aytib o'tilganidek, fermentlarning o'ziga xosligi ularning xarakterli xossalari. Faraz qilaylik, ferment E ning katalitik ta'siridagi biologik reaksiya substrati S reaksiya oqibatida mahsulot P ni hosil qilsin. Tajribada isbot qilinganki, agar ferment konsentratsiya o'zgarish sharoitida substrat konsentratsiyasi oshirilsa, reaksiya tezligi substratning konsentratsiyasiga mutanosib ravishda ortishi tajribada isbotlangan. Substrat konsentratsiyasi yanada orttirib borilganida shunday bir payt keladiki, bunda substrat konsentratsiyasi orttirilsa ham reaksiya tezligi o'zgarib qoladi. Buning sababi shundaki, ma'lum paytga kelib, fermentdagi barcha faol markazlar band bo'lib qoladi.

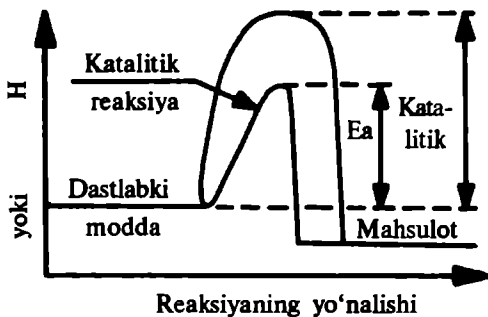
Kataliz mexanizmiga muvofiq, substrat S ferment E bilan o'zaro ta'sirlashganida ferment-substrat kompleks ES hosil bo'ladi:



Bu reaksiyaning tezligi v substrat konsentratsiyasiga bog'liqligi tenglama

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + K_s/m}$$

ga muvofiq keladi. Bunda: v_{\max} — substrat S katta miqdordagi bo'lgan holdagi reaksiyaning maksimal tezligi; K_m — Mixaelis konstantasi (ya'ni,



38- rasm. Katalitik va nokatalitik reaksiyalarning energetik o'zgarishi.

ferment — substrat kompleksning hosil bo'lish reaksiyasida kompleksning dissotsilanish konstantasi) (38-rasm).

$v = \frac{1}{2}$ bo'lganida, v_{\max} ning qiymati $S = K_m$ ga teng bo'ladi.

Mixaelis konstantasi muhim ahamiyatga ega, chunki u ferment bilan substrat orasidagi kimyoviy moyillikning o'lchami. Bu ikki modda orasida kompleks birikma ES ni hosil qilish xususiyati qanchalik katta bo'lsa, K_m shunchalik kichik bo'ladi va aksincha, Mixaelis konstantasi ferment tabiatiga (agar u bir necha substratga ta'sir etsa), substratlar konsentratsiyasiga ham bog'liq bo'ladi.

Fermentlar tabiatini o'rganish shuni ko'rsatadiki, fermentlar tarkibida oqsillardan tashqari yana boshqa birikmalar ham bor. Masalan, oksidlanish reaksiyalarini tezlatuvchi fermentlar tarkibida temirning organik birikmalari borligi aniqlangan. Agar temirning kompleks birikmasi (GEM) ni oqsildan ajratilsa, gem ham, oqsil ham fermentlik xossalarni yo'qotadi. Ba'zi fermentlarda temirdan boshqa metall (Su , Zn , Mn , Cr va boshqa)larning borligi aniqlangan.

Bunday fermentlar reaksiya yo'lidagi energetik g'ovni pasaytirib, reaksiyani sezilarli darajada tezlatadi.

Masalan, H_2O_2 ning temir Fe^{2+} ishtirokida faollanish energiyasi

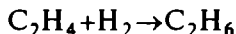
$42 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ga teng, lekin shu reaksiyaning — katalaza molekulari

ishtirokidagi faollanish energiyasi $7,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ga teng.

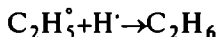
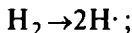
Hozirgi zamonda katalizator sifatida **kompleks birikmalardan fondalanishga** alohida ahamiyat berilmoqda.

Ma'lumki, oraliq metallarning tashqi qobiqlaridagi *S* va *p*-orbitalari shu metall atomlarining tashqi qavatdan oldingi *d*-orbitalariga o'z xossalari jihatidan yaqin turadi. Bu holat elektronlarning *S*- va *p*- orbitalardan *d*- orbitalarga ko'chishini yengillashtiradi. Oraliq metall atom (yoki ion)lari boshqa moddalarning ion (yoki molekulari) bilan birikib, metallning (bir yoki bir necha) ligandlarga ega bo'lgan komplekslarini hosil qila oladi, bunda ligandlarning orbitalari oraliq metall (yoki kompleksning markaziy atomi) orbitalari bilan o'zaro qoplanadi. Ayni ligandning metall atomi bilan bog'lanish quvvati (mustahkamligi) yana boshqa ligandlar borligiga ham bog'liq, ba'zi qo'shni ligand bog'lanishni kuchaytiradi, ba'zilari susaytiradi.

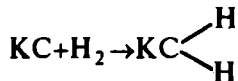
Masalan, etilen molekulasini o'ziga vodorodni qo'shib olish reaksiyasi:



katalizator ishtirok etmagan sharoitda sust boradi, chunki bu reaksiya amalga oshishi uchun uchta bosqich reaksiyalar:

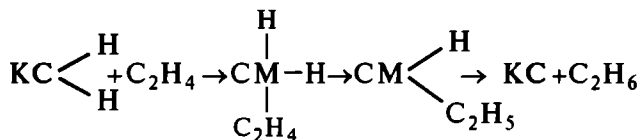


sodir bo'lishi kerak. Bu bosqichlarning birinchisi amalga oshishi uchun katta miqdor energiya talab qilinadi. Agar bu sistemaga katalizator sifatida rodiiy metallining kompleksi $Cl(PPh_3)_2 Rh(I)$ qo'shilsa, reaksiya tezlanib ketadi (bunda: *P* – fosfor atomi; *Ph* – fenol molekulasini; *Rh(I)*- bir valentli rodiiy ioni); bu katalizatorni *KC* shaklida belgilansa, I bosqich reaksiya quyidagi ko'rinishni oladi:



$KC \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown H \end{array}$ dagi *H-H* ning parchalanishi uchun kerakli energiya vodorod

atomlarining metallga birikish energiyasiga teng. Shu sababli, quyida yozilgan reaksiya osongina amalga oshadi:



Ma'lumki, vodorod atomlari etilenga qo'shib, C_2H_6 ni hosil qiladi. Kompleks katalizatorlarning eng muhim afzalligi shundaki, kompleks katalizatorlarda bir xil ligandlarni boshqa ligandlarga almashtirish natijasida zaruriy boshqa kompleks katalizator tayyorlash mumkin.



Savol va topshiriqlar

1. Katalizator qo'llanilganida reaksiyaning tezligi ortadi. Muvozanat konstantaga katalizator qanday ta'sir ko'rsatadi?
2. Nima uchun ishlab chiqarishda, masalan, ammiak sintezida katalizator ishlatiladi?
3. Turli zaharlar katalizator faolligiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
4. Geterogen katalizning xususiyatlari nimadan iborat? U bilan fermentativ kataliz orasida qanday ayirma bor?
5. Nima uchun reaksiyaning faollanish energiyasi 20 — 50 kJ/mol qadar kamayganida katalitik reaksiya tezligi 10^2 — 10^5 marta ortadi?
6. Promotorning faolligini oshirishda promotor ta'siri nimadan iborat?
7. Balandlikning multipliet nazariyasi nimadan iborat?
8. Geterogen katalizda hal qiluvchi bosqich nimadan iborat?
9. Kataliz haqida qanday nazariyalar sizga ma'lum?
10. Qaytar kimyoviy reaksiya tezligiga katalizator qanday ta'sir ko'rsatadi?
11. Turli katalizator (Al_2O_3 , mis va boshqa)lar ishtirokida sodir bo'ladigan reaksiyalar uchun misollar keltiring.

VIII BOB. FOTOKIMYOVIY REAKSIYALAR

1-§. KIRISH

Yorug'lik ta'sirida vujudga keladigan reaksiyalar *fotokimyoviy reaksiyalar* deyiladi. Fotokimyoviy reaksiyalarga fotosintez, fotokimyoviy polimerlanish, fotokimyoviy izomerlanish, fotokimyoviy oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari, rasm olishda bo'ladigan va boshqa reaksiyalar kiradi. Bulardan eng muhimi fotosintez reaksiyasidir. Chunki quyosh nuri ta'sirida o'simlikda fotosintez natijasida turli organik birikmalar — uglevodlar (kraxmal, saxaroza, glyukoza, kletchatka) hosil bo'ladi.

Fotokimyoviy reaksiyalar gaz, suyuqlik va qattiq holatdagi sistemalarda sodir bo'ladi. Fotokimyoning asosiy qonunlaridan birini litvalik kimyogar F. X. Grotgus kashf etgan. Bu qonunga ko'ra, *jismdan o'tgan va jism sirtidan qaytgan nurlar hech qanday kimyoviy reaksiyani yuzaga chiqarmaydi, faqat modda tomonidan yutilgan nurgina kimyoviy o'zgarishga sabab bo'ladi.*

Nemis fizigi Plank nazariyasiga muvofiq, yorug'lik yaxlit narsa emas, balki fotonlar yoki yorug'lik kvantlaridan iborat bo'lib, kvant energiyasi $E=h \cdot \nu$ tenglama bo'yicha hisoblanadi (bunda $h=6,623 \cdot 10^{-27}$ erg. s).

Fotokimyoviy jarayon vaqtida yorug'lik yutilib, molekulaning ichki energiyasi ortadi. Nurning yutilishi tufayli yuzaga keladigan fotokimyoviy reaksiyalar birlamchi reaksiya hisoblanadi va natijada modda qo'zg'algan holatga o'tadi. Modda zarralari o'zaro reaksiyaga kirishganda ikkilamchi fotokimyoviy jarayon sodir bo'ladi. Fotokimyoviy reaksiyalarga ammiakning H_2 va N_2 ra parchalanishi, H_2 va Cl_2 ning birikishi, ba'zi organik moddalarning polimerlanishi, o'simliklardagi fotosintez jarayoni va boshqa bir qator jarayonlar misol bo'lishi mumkin. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar tomonidan yutilmaydigan nurlar ta'sirida ham fotokimyoviy reaksiyalar boradi. Bunda reaksiyaga kirishuvchi moddalarga *sensibilizatorlar*— begona moddalar aralashgan bo'ladi. Sensibilizatorlar aralashmaga tushayotgan yorug'likni yutib, uning energiyasini reaksiyaga kirishuvchi moddalarga beradi. Masalan, xlorill zarralari o'simliklar barglaridagi fotokimyoviy reaksiyalarda sensibilizatorlik rolini o'taydi.

Fotokimyoviy ekvivalentlik qonuni. Yorug'likning necha kvanti yutilsa, o'shancha dona molekula yoki atomda birlamchi fotokimyoviy o'zgarish sodir bo'ladi.

Bu qonunni 1908- yilda A. Eynshteyn ta'riflagan. Agar yutilgan kvantlar sonini Q , birlamchi fotokimyoviy o'zgarishga uchragan molekular sonini N_1 bilan belgilansa, fotokimyoviy reaksiyaning kvant unumi quyidagi

formula bilan ifodalanadi: $\varphi = \frac{N_1}{Q}$, φ – birlamchi fotokimyoviy reaksiya-

ning kvant unumi deb yuritiladi. Ideal hol uchun $\varphi=1$ ga teng. Bu qonun faqat birlamchi jarayon uchun to'g'ri keladi. Ikkilamchi jarayonlar tufayli kvant unumi bu qonun ko'rsatadigan qiymatdan ortiq yoki kam bo'lishi mumkin. Lekin ko'pincha birdan ortiq bo'ladi. Reaksiyada kvant unumining 1 dan kam bo'lishini quyidagicha tushuntirish mumkin: faollangan molekular o'zlarining faollik holatini nihoyatda qisqa muddat (10^{-6} – 10^{-7} s) saqlab turadi; agar faol molekula ana shunday qisqa vaqt ichida reaksiyaga kirisha olmay qolsa, u o'zining faolligini yo'qotib, nofaol bo'lib qoladi.

Kvant unumining 1 dan ortiq bo'lishi shu bilan tushuntiriladiki, yorug'lik nuri ta'siridan yuzaga chiqqan faol markazlar boshqa molekularni ham faollab, ko'pincha uzluksiz (zanjir) jarayonni hosil qiladi.

Masalan, vodorod va xlordan iborat aralashma yoritilganida reaksiyaning kvant unumi 10^4 – 10^6 ga yetadi. Yana shuni aytib o'tish kerakki, ba'zi fotokimyoviy reaksiyalar oxiriga qadar boradi, ba'zilari esa muvozanat holatiga keladi.

2-§. YORUG'LIKNING YUTILISH QONUNLARI

Bir xil to'lqin uzunlikka ega bo'lgan (monoxromatik) yorug'lik oqimi biror moddaning bir jinsli qavatiga tushsa, yorug'likning bir qismi jismdan qaytadi, bir qismi jismga yutiladi va qolgan qismi jismdan o'tib ketadi. Jismga tushgan yorug'likning dastlabki intensivligi (ya'ni, bir sekundda 1 sm^2 kesma yuzadan o'tadigan yorug'lik energiyasi) I_0 jismdan qaytgan intensivlik I moddaga yutilgan intensivlik I_a va moddadan chiqib ketgan yorug'likning intensivligi I_t bo'lsin. Energiyaning saqlanish qonuniga muvofiq:

$$I_0 = I_r + I_a = I_t.$$

Lekin I_a va I_t ga nisbatan I_r qiymatini «yo'q» deb hisoblash mumkin. U holda $I_0 = I_a + I_t$ hosil bo'ladi.

Yorug'lik eritmalaridan o'tganida erigan rangli moddalarning molekula va ionlari yorug'likni yutadi, lekin rangsiz erituvchi (suv, spirt, benzol va boshqa)lar yutmaydi.

Yorug'likning yutilishi haqida ikkita qonun bor:

D. Lambert qonuniga muvofiq, *bir jinsli qavatdan o'tgan yorug'lik nuri intensivligining kamayish darajasi yorug'likni yutayotgan modda tabiatiga bog'liq va o'sha qavatning qalinligi h ga proporsional.*

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t} = \alpha \cdot h,$$

bunda: $\lg \frac{I_0}{I_t} = \alpha \cdot h$ — eritmaning optik zichligi yoki eritmaning optik yutishi yoki ekstinksiyasi nomi bilan yuritiladi va u D harfi bilan belgilanadi; α — ekstinksiya koeffitsiyenti deb ataladi.

A. Beyer qonuniga muvofiq, *yorug'lik eritmadan o'tganida ekstinksiya koeffitsiyenti erigan moddaning konsentratsiyasiga proporsional bo'ladi.* Bunda: ε — proporsionallik koeffitsiyenti; C — eritmaning konsentratsiyasi.

Bu ikkala qonunni umumlashtirib, Lambert — Beyer qonunini quyidagicha ta'riflash mumkin: *eritmaning optik zichligi yorug'likni yuta oladigan modda konsentratsiyasi bilan eritma qavatining qalinligi ko'paytmasiga proporsional:*

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot h \cdot C$$

Tenglamadagi proporsionallik koeffitsiyenti ε — yorug'likni yutayotgan modda tabiatiga va yorug'likning to'lqin uzunligiga bog'liq konstanta bo'lib, u moddaning molyar ekstinksiya koeffitsiyenti nomi bilan yuritiladi.

Lambert — Beyer qonuni kolorimetriyaning asosida yotadi; bundan foydalanib, kolorimetriyada konsentratsiyasi noma'lum eritmani ma'lum konsentratsiyali eritma bilan rang jihatdan solishtirib ko'rish orqali noma'lum konsentratsiya aniqlandi. Agar ikkala eritmaning ekstinksiya koeffitsiyentlari bir-biriga teng bo'lsa, bir xil rangga ega bo'lgan ikkita eritma qavatini uchun $C_1 \cdot h_1 = C_2 \cdot h_2$ bo'ladi, bunda: C_1 — birinchi eritma konsentratsiyasi; h_1 — birinchi eritma qavatining qalinligi; C_2 — ikkinchi eritma konsentratsiyasi; h_2 — ikkinchi eritma qavatining qalinligi.

3- §. FOTOSINTEZ

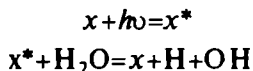
Uglerodning o'simliklar tomonidan assimilyatsiya qilinish jarayoni fotosintez-fotokimyoviy jarayonlar jumlasiga kiradi. Fotosintez quyosh energiyasi hisobiga sodir bo'ladi. O'simlikning yashil qismida quyosh energiyasi kimyoviy energiyaga aylanadi. K. A. Timiryazev tadqiqotlari yordamida

fotosintez jarayonida quyosh energiyasi va xlorofillning rolini aniqladi. U quyosh spektridagi nurlardan o'simlik qizil va zangori nurni yutishini va nurlar bilan yoritilgan o'simlikda fotosintez yaxshi borishini tajribada isbotladi.

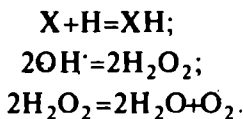
Tabiatda ma'lum bo'lgan fotokimyoviy jarayonlardan muhimi fotosintezdir. Fotosintez tufayli o'simliklar o'zida organik moddalarni to'playdi, bu organik moddalarni odam va hayvonlar iste'mol qiladi.

Butun yer sharidagi o'simliklar har yili 120 milliard tonna organik modda to'playdi. Buning 10 milliardini insoniyat (2,5 milliard gektar yerga ekin ekib) ishlab chiqaradi. K. A. Timiryazev birinchi marta fotosintez jarayoni energiyaning saqlanish va aylanish qonuniga bo'ysunishini aniqladi. Timiryazev yana xlorofillning sensibilizatorlik rolini ham ko'rsatib berdi. Fotosintez juda murakkab jarayon. Yashil rang yuzasida quyosh energiyasi ta'sirida bir qancha fotokimyoviy jarayonlar amalga oshadi, natijada suv va CO₂ mineral tuzlardan kraxmal, kletchatka, oqsillar, yog'lar va organik moddalar hosil bo'ladi. Fotosintez ko'p bosqich bilan boradigan murakkab hodisa bo'lib, bunda fermentlar ham ishtirok etadi.

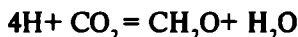
Fotosintez jarayonining bir qismi yorug'lik nuri ta'sirida, ikkirtchi qismi esa qorong'ilikda boradi. Yorug'lik ta'sirida xlorofill zarralari yorug'lik kvantini yutib, qo'zg'algan holatga o'tadi, suv molekulasini H· va OH· radikallariga parchalaydi:



X — xlorofill molekulasini, X* — xlorofillning faol holati. Xlorofill molekulasini H atomini birlashtirib, qaytariladi, OH· radikallari juftlashib, vodorod peroksid H₂O₂ hosil qiladi. H₂O₂ esa o'z navbatida:

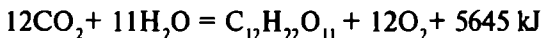


Keyingi jarayonlar qorong'ida boradi. Xlorofill molekulasini muvofiq fermentlar ta'sirida vodorodni CO₂ molekulasiga berib, uglevodlar hosil qiladi:



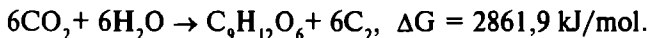
va nihoyat, fotosintez mahsuloti C₆H₁₂O₆ hosil bo'ladi.

Uglerod (IV) - oksidning assimilyatsiya reaksiyasini quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

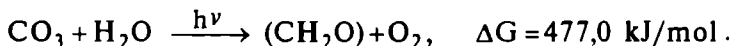


Bu reaksiya juda ko'p bosqichlar bilan amalga oshadi. Uning natijasida kislorod va uglevodlar hosil bo'ladi.

Uglevodlar hosil bo'lish reaksiyasi:



Agar fotosintez reaksiya tenglamasini umumiy tarzda yozsak, u quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:



Savol va topshiriqlar

1. Yorug'lik yutilishi (yoki adsorbsiyasi) nima?
2. Fotokimyoviy reaksiya deb qanday reaksiyalarga aytiladi?
3. Moddaning yorug'likni yutish xususiyati bilan ekstinksiya o'rtasida qanday bog'lanish bor?
4. Ekstinksiya koeffitsiyentining o'lchamini qayd eting.
5. Fotokimyoviy reaksiyalarni kataliz deb qarash mumkinmi?
6. Fotokimyoviy ekvivalent deb nimaga aytiladi? Fotokimyoviy ekvivalentlik qonuni qanday ta'riflanadi?
7. Qanday holda fotokimyoviy reaksiyaning kvant unumi 1 dan kichik bo'ladi?
8. Sensibilizator nima?
9. Molekulyar vodorod to'liq uzunligi 2537 \AA bo'lgan yorug'lik bilan yoritilganida atomlarga parchalanmaydi, vaholanki, bu nurning energiyasi vodorod molekularining parchalanish energiyasidan ortiq. Agar molekulyar vodorodga ozroq simob bug'lari aralashtirilsa, tezda parchalanish sodir bo'ladi. Bu hodisani qanday tushuntirish mumkin?
10. Fotosintezning yig'indi reaksiya tenglamalarini yozing.

IX BOB. SIRT HODISALAR VA ADSORBSIYA

1- §. ASOSIY TUSHUNCHALAR

Bir-biriga tegib turgan fazalar chegarasidagi holati uning o'sha fazalar ichkarisidagi holatidan farq qiladi; buning sababi shundaki, turli fazalarda molekularning kuch maydonlari turlicha bo'ladi. Bu farq tufayli fazalar chegarasidagi sirtida alohida sirt hodisalar paydo bo'ladi; masalan, suyuqlik bilan gaz yoxud suyuqlik bilan suyuqlik chegara sirtida sirt taranglik kuzatiladi.

Bu yerda asosiy tushunchalar jumlasiga sorbsiya, adsorbsiya, xemosorbsiya, kapillyar kondensatsiya tushunchalari kiradi. Ularning ta'riflari quyidagicha:

Gaz, bug' va erigan moddalarning qattiq jismga yoki suyuqlikka yutilishi *sorbsiya* deyiladi. Yutuvchi modda sorbent, yutiluvchi modda — *sorbktiv*, sorbsiyaga teskari jarayon — *desorbsiya* deb yuritiladi.

Adsorbsiya — sorbktivning sorbent sirtiga yutilishi, *absorbsiya* — sorbktivning butun sorbent hajmiga yutilishini ifodalaydi.

Agar sorbent bilan sorbktiv orasida kimyoviy o'zaro ta'sir sodir bo'lsa, bu jarayon *xemosorbsiya* deb ataladi. *Absorbsion xemosorbsiya* va *adsorbsion xemosorbsiya* degan tushunchalar ham mavjud. *Absorbsion xemosorbsiyada* kimyoviy reaksiya moddaning butun barcha hajmida, *adsorbsion xemosorbsiyada* — faqat sirtida sodir bo'ladi. *Absorbsiya* aslida bir moddaning boshqa moddada erishini ko'rsatadi. Masalan, zavod sharoitida HCl ning suvda eritilishini *absorbsiya* deb yuritiladi, gaz aralashmalaridagi gazlarni bir-biridan ajratishda ham *absorbsiya* atamasi qo'llaniladi.

Xemosorbsiya uchun misol tariqasida CO_2 (yoki SO_2) ning NaOH (yoki $\text{Ca}(\text{OH})_2$) eritmalariga yutilishini ko'rsatish mumkin. *Xemosorbsiyada* ham xuddi odatdagi kimyoviy reaksiyalardagi kabi issiqlik chiqishi yoki yutilishi mumkin. Kapillyar kondensatsiya bug'simon sorbktivlarning qattiq jism g'ovaklarida kondensatlanish hodisasidan iborat. Bu kondensatlanish temperaturaga, bug' bosimiga, kapillyar diametri katta-kichikligiga, qattiq moddaning (suyuq holatidagi) qo'llanilishiga bog'liq.

Adsorblanish — fazalar (qattiq — suyuq, suyuq — suyuq, qattiq — gazsimon, suyuq — gazsimon holatlardagi) chegaralarda moddalarning

konsentratsiyasini oshirishidan iborat. Qaysi modda sirtida adsorbilanish sodir bo'lsa, u modda adsorbent deb ataladi. Hajmiy fazadan adsorbentga yutiladigan modda esa adsorbat nomi bilan yuritiladi. Adsorbentning sirti qanchalik ko'p rivojlangan bo'lsa, u hajmiy fazadan shunchalik ko'p modda yutadi. 1 g adsorbentga muvofiq keladigan sirt kattaligi solishtirma sirt deb ataladi. Turli adsorbentlarning solishtirma sirtlari turlicha bo'ladi. Solishtirma sirt $\frac{m^2}{g}$ lar (ya'ni, 1 g adsorbentning sirti necha kvadrat metr ekanligi) bilan ifodalanadi. G'ovak bo'lmagan jismlarning solishtirma sirti bir necha $\frac{m^2}{g}$ dan to bir necha yuz $\frac{m^2}{g}$ qadar bo'ladi; ular jumlasiga pigmentlar va to'ldirgichlar kiradi.

Qattiq jism sirtining kattalik sababi — qattiq jismda mayda-mayda g'ovaklar borligi bilan izohlanadi. Ana shunday yuqori darajadagi g'ovak ko'p moddalar uchun—faollangan ko'mir, silikagel, ko'zanakli seolit kristallari misol bo'la oladi; ularning solishtirma sirtlari bir necha yuz, ba'zan bir necha ming $\frac{m^2}{g}$ bilan o'lchanadi; g'ovak seolit kristallari molekulyar g'alvir (elak)lar sifatida ishlatiladi.

Adsorblanish hodisasi XVIII asrning ikkinchi yarmida Fransiyada Fontana tomonidan kashf etilgan. T. Ye. Lovis 1789- yilda ko'mirni adsorbent sifatida ishlatgan. N. D. Zelinskiy gaz niqob yaratish (1915-yil)da gazlarning faol ko'mirga adsorbilanishidan foydalangan, M. S. Svet esa 1903- yilda adsorblanishni analitik maqsadlarda qo'llagan.

Adsorbat molekullari bilan adsorbent orasidagi o'zaro ta'sir turli xarakterga ega. Adsorblanish vaqtida, ko'pincha, adsorbat molekullari bilan adsorbent sirtidagi atomlar guruhi yoki ionlar orasida vodorod bog'lanish hosil bo'ladi. Masalan, sirtida gidroksil guruhlari bo'lgan adsorbentlarga suv, spirt, efir va hokazo moddalarning molekullari adsorbilanganida vodorod bog'lanishga ega bo'lgan molekulyar komplekslar hosil bo'ladi. Donor-akseptor o'zaro ta'sirga qobiliyatli adsorbentlar sirtiga elektron-donor va elektron-akseptor markazlarga ega bo'lgan molekular adsorblanganida ko'pincha adsorbent bilan adsorbat orasida donor-akseptor bog'lanish yuzaga keladi. Bunday adsorbentlar uchun yarim o'tkazgichlar, aproton kislotali markazlari bo'lgan moddalar misol bo'la oladi. Adsorbsiya qaytar jarayonlar jumlasiga kiradi: adsorbsiya-desorbsiya.

Qattiq jism sirtida gazning adsorblanishini miqdor jihatdan xarakterlash uchun yo gaz bosimining kamayish yoki adsorbent massasining ortishi o'lchanadi.

Adsorbentning sirt birligi (1 m^2)ga yutilgan moddaning mol miqdori *solishtirma adsorbsiya* deyiladi. Solishtirma adsorbsiyani topish uchun adsorbsion muvozanat vaqtida yutilgan modda miqdorini (mol hisobida) adsorbent sirtiga bo'lish kerak:

$$G = \frac{x}{S}, \quad (9.1)$$

bunda: G —solishtirma adsorbsiya; x —yutilgan modda miqdori; S — adsorbent sirti.

Lekin qattiq g'ovak adsorbent (ko'mir, silikagel va hokazo)larning sirtini o'lchash juda qiyin bo'lgani uchun amalda solishtirma adsorbsiyani topishda yutilgan modda miqdori adsorbent massasiga bo'linadi:

$$G = \frac{X}{m} \quad (9.2)$$

bunda: x —yutilgan moddaning gramm hisobidagi massasi; adsorbentning grammlar hisobida olingan massasi. Har qanday adsorbent ma'lum (o'ziga xos) miqdordan ortiq moddani yuta olmaydi. Moddaning sirt birligi (1 m^2) ga yutilishi mumkin bo'lgan eng ko'p miqdori *maksimal solishtirma adsorbsiya* deyilib, $G \infty$ bilan belgilanadi.

Qattiq jismlarda bo'ladigan adsorbsiya hodisasini tekshirish natijasida qutblangan adsorbentlar qutblangan moddalarni va ionlarni yaxshi adsorblashi, qutblanmagan adsorbentlar esa qutblanmagan moddalarni yaxshi adsorblashi aniqlangan.

Qutblanmagan adsorbent sirtida COOH , OH , NH_2 va shular kabi qutblangan guruhi bo'lgan organik moddalar eritmalardan adsorblansa, bu molekulalarning qutblanmagan radikallari adsorbentga yo'nalgan holda molekulaning qutblangan guruhlari qutblangan suyuqlikka tomon yo'naladi. Agar yutiluvchi moddalarda adsorbent tarkibidagi atom yoki atomlar guruhi bo'lsa, u modda yaxshi adsorblanadi. Qutblangan va geterogen adsorbentlarning sirti suvni yaxshi, lekin benzolni yomon adsorblaydi, bular *gidrofil adsorbentlar* jumlasiga kiradi. Aksincha, adsorbent suvni yomon, lekin benzolni yaxshi adsorblagan bo'lsa, u *gidrofob* (yoki liofob) *adsorbent* deyiladi. Masalan, ko'mir gidrofob adsorbentlarning tipik vakili, silikagel esa gidrofil adsorbentlarning vakili bo'ladi.

2-§.FREYNDLIX FORMULASI

O'zgarmas temperaturada qattiq adsorbent sirtiga yutilgan gaz yoki erigan modda miqdori bilan adsorbent massasi orasidagi bog'lanish Freyndlixning adsorbsiya tenglamasi deyiladi va u quyidagi empirik formula bilan ifodalanadi:

$$\frac{x}{m} = KC^n, \quad (9.3)$$

bunda: x — yutilgan modda miqdori; m — adsorbentning massasi; C — eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi; K va n — tajribadan topiladigan o'zgarmas qiymatlar. K — adsorbsiyalanuvchi modda tabiatiga bog'liq. Agar $C=1$ vaqt $m=1$ bo'lsa, $K=x$ bo'ladi, n ning qiymati 1,5 bilan 5 orasida bo'ladi.

O'zgarmas temperaturada adsorblangan modda miqdorining konsentratsiya (C) ga yoki bosim (p) ga bog'liqligini ko'rsatuvchi grafiklar adsorbsiya izotermalari deyiladi.

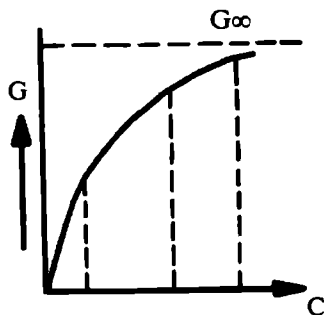
39- rasmda adsorbsiya izotermasining grafigi ko'psatilgan; bunda absissalar o'qiga eritmaning konsentratsiyasi, ordinatalar o'qiga tajribada topilgan solishtirma adsorbsiya qo'yilgan.

Eritma konsentratsiyasi past bo'lganda adsorbsiyaning tez ortishi grafikdan ko'rinib turibdi; konsentratsiya kattalashganida adsorbsiya kam ortadi, nihoyat, ma'lum bir konsentratsiyadan keyin garchi konsentratsiya ortib borsa ham, adsorbsiya o'zgarmay qoladi.

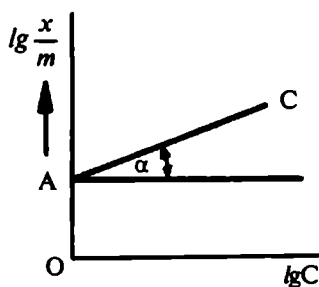
Freyndlix formulasi asosida adsorbsiyani hisoblashdan avval bu formulaga kirgan K va n — konstantalarning son qiymatlarini topish kerak. Ularni topish uchun ko'pincha grafik usuldan foydalaniladi. K va n ni grafik usulda topish uchun Freyndlix formulasi logorifmik shaklda quyidagicha yoziladi:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C. \quad (9.4)$$

So'ngra absissalar o'qiga $\lg C$ ni, ordinatalar o'qiga esa $\lg \frac{x}{m}$ ni qo'yilsa, Freyndlix formulasining logarifmik koordinatalarda chizilgan grafigi hosil bo'ladi: $\lg C$ va $\lg \frac{x}{m}$ tajriba yo'li bilan topiladi. Freyndlix formulasining logarifmik shakli



39- rasm. Adsorbsiya izotermasi.



40- rasm. Freyndlix formulasi-ning logarifmik koordinatalarda chizilgan grafigi.

birinchi darajali tenglama bo‘lganligi uchun $\lg \frac{x}{m}$ va $\lg C$ orasidagi bog‘lanish grafigida AC to‘g‘ri chizig‘i bilan ifodalanadi (40- rasm). Grafikda OA chizig‘i $\lg K$ ga teng bo‘ladi: grafikdan $\lg K$ topilgandan keyin K ni topish qiyin emas. Grafikdagi α burchakning tangensi $\frac{1}{n}$ ga teng. Shunday qilib, bir

necha konsentratsiyalarda $\frac{x}{m}$ ni aniqlab, $\lg C$ va $\lg \frac{x}{m}$ ning grafikdagi K va n ni topiladi.

Freyndlix formulasi o‘rtacha konsentratsiya uchungina to‘g‘ri natijalar beradi, lekin kichik va katta konsentratsiyalar, shuningdek, katta bosim uchun to‘g‘ri natijalar bermaydi.

3-§. LENGMYURNING ADSORBSIYA IZOTERMASI TENGLAMASI

1916- yilda Lengmyur adsorbsiya izotermasi uchun yangi nazariya taklif qildi. Uning nazariyasiga muvofiq:

1. Gaz yoki erigan modda molekullari qattiq jismning hamma joylariga emas, balki uning adsorbsion markazlariga adsorblanadi: boshqacha aytganda, adsorbsion markaz muvozanatlanmagan kuchga ega, barcha adsorbsion markazlar energetik jihatdan bir-biriga teng ta’sir ko‘rsatadi.

2. Adsorbsion kuchlar faqat bir molekula o‘lchamga teng masofada o‘z ta’sirini ko‘rsata oladi: shuning uchun bu atom gaz fazadan yoki eritmadan bitta atom bitta molekulani tortib olishi mumkin (monomolekulyar adsorbsiya).

3. Molekulalarning adsorbilanish tezligi uch omilga bog'liq:
 a) molekulalarning 1 sekundda sirtga kelib urilish soni;
 b) sirtida tasodifan ushlanib qoladigan molekulalar soni;
 d) sirtning molekulalar bilan band bo'lmagan qismi, desorbsiya tezligi esa molekulalarning band joylardan ketish tezligiga bog'liq; adsorb-sion muvozanat qaror topganida adsorbilanish tezligi desorbilanish tezli-giga teng bo'ladi.

4. Adsorbilangan molekulalar bir-biriga ta'sir ko'rsatmaydi. Adsorb-ent bilan adsorbilangan molekulalar orasida ta'sir etuvchi kuchlarning tabiati kimyoviy kuchlarga yaqin bo'ladi. Shu nazariya asosida chiqarilgan Lengmyur formulasi (qattiq jismga gaz adsorbilangan taqdirda) quyidag-icha yoziladi:

$$G = \alpha \cdot \frac{bp}{1+bp}, \quad (9.5)$$

bunda: G —adsorbilangan gaz miqdori; a va b —shu izotermaga xos o'zgarmas kattaliklar; p —gaz bosimi.

Lengmyur tenglamasi Freyndlix formulasidagi kamchiliklardan ho-lidir. Bu tenglama katta va kichik bosimlarda bo'ladigan adsorbsiyani to'g'ri aks ettiradi. Darhaqiqat, bosim juda kichik bo'lsa, Lengmyur formulasi-ning maxrajidagi qiymat birdan juda kichik bo'ladi, uni hisobga olmaslik mumkin, u holda Lengmyur formulasi $G = a \cdot b \cdot p$ shaklini oladi; bu formula adsorbsiyaning gaz bosimiga to'g'ri proporsional ravishda o'zgarishini ko'rsatadi. Diagrammaning $G = a \cdot b \cdot p$ qonuniga bo'ysunadigan qismi va adsorbsiyaning *Genri sohasi* deyiladi, chunki Genri qonuniga muvofiq, ma'lum hajm suyuqlikda erigan gazning og'irlik miqdori gaz bosimiga to'g'ri proporsional:

$$m = K \cdot p, \quad (9.6)$$

bunda: m — gazning og'irlik miqdori; p — gaz bosimi; K — proporsional-lik koeffitsiyenti.

Agar absissalar o'qiga gaz bosimi, ordinatalar o'qiga ayni hajm suyuqlikda erigan gaz miqdori qo'yilsa, to'g'ri chiziqdan iborat diagramma hosil bo'ladi. Adsorbsiyaning past bosimga tegishli sohasida ham adsorbilangan modda miqdori bosimga to'g'ri proporsional bo'ladi: $G = a \cdot b \cdot p$. Shu sababli, past bosim sharoitida sodir bo'ladigan adsorbsiya Genri sohasi-dagi adsorbsiya deb yuritiladi.

Tajribadan ham xuddi shu natija kelib chiqadi. Gaz bosimi katta bo'l-ganda, formulaning maxrajidagi bp ni hisobga olmay bo'lmaydi, chunki

u birdan katta; bu holda 1 ni nazarga olmaslak mumkin, shuning uchun Lengmyur formulasi bosim katta bo'lganida $G = a$ shaklini oladi. Bu ifoda adsorbsiyaning bosimiga bog'liq emasligini ko'rsatadi. Darhaqiqat, gaz bosimi katta bo'lganda adsorbsiya maksimumga yetgandan keyin bosim ortsa ham o'zgarmay qoladi.

Eritmalarda sodir bo'ladigan adsorbsiya uchun Lengmyur formulasi quyidagicha yoziladi:

$$G = G_{\infty} \cdot \frac{Ck}{1+kC}, \quad (9.7)$$

bunda: G —solishtirma adsorbsiya; G_{∞} — maksimal solishtirma adsorbsiya; C —eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi; k —konstanta.

Ba'zan bu formula quyidagicha yoziladi:

$$G = G_{\infty} \cdot \frac{C}{b+c}, \quad (9.8)$$

bunda : $b = \frac{2}{k}$.

Bu formuladagi b ning fizik ma'nosini topish uchun $G = \frac{1}{2} G_{\infty}$ bo'lgan hol aniqlandi. Bu hol uchun $G_{\infty} = 2G$. Bunda Lengmyur formulasi quyidagicha yoziladi:

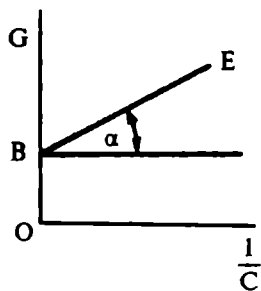
$$G = 2G \frac{C}{b+c}, \quad (9.9)$$

bunda: $b = C$ kelib chiqadi. Demak, solishtirma adsorbsiya maksimal adsorbsiyaning yarmiga teng bo'lganda (ya'ni, adsorbent sirtida barcha faol markazlarni yarmi band va yarmi bo'sh bo'lganda) b eritmaning konsentratsiyasiga teng bo'ladi.

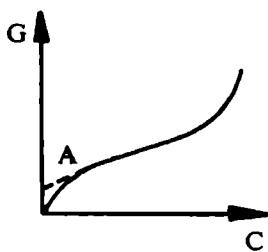
Lengmyur tenglamasidagi konstantalarni (ya'ni, b va G_{∞}) ni aniqlash uchun grafik usuldan foydalaniladi. Buning uchun Lengmyur formulasi quyidagicha yoziladi:

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G_{\infty}} + \frac{b}{G_{\infty}} \cdot \frac{1}{C}. \quad (9.10)$$

Tajribada topilgan $1/C$ qiymatlar absissalar o'qiga, $1/G$ qiymatlar ordinatalar o'qiga qo'yiladi. U vaqtda 41-rasmdagi grafik hosil bo'ladi. Bu



41- rasm. Lengmyur tenglamasining grafigi.



42- rasm. Polimolekulyar adsorbsiyani xarakterlovchi izoterma chizig'i.



43- rasm. Xarakteristik diagramma.

grafikdagi OB chizig'i $1/G_{\infty}$ ga teng: bundan G_{∞} ni topish mumkin.

Grafikdagi α burchakning tangensi $\frac{b}{G_{\infty}}$ ga teng. G_{∞} va $tg\alpha$ ma'lum bo'lgandan keyin b ni hisoblab chiqarish mumkin.

Lengmyur o'z formulasini tekis sirtli moddalardan (shisha, slyuda) iborat adsorbentlarga gazlarning yutilishi misolida tekshirib ko'rdi.

Lengmyur tajribalaridan olingan natijalar uning formulasi bo'yicha topilgan qiymatlarga teng bo'lib chiqdi. Lengmyur nazariyasi gazlarning adsorblanishi natijasida monomolekulyar qavat hosil bo'lishini ko'zda tutadi va sirtni tekis deb qaraydi. Lengmyur nazariyasi eritma bilan gaz orasida bo'ladigan adsorbsiya uchun yaxshi natijalar bergan bo'lsa-da, qattiq jism sirtida gazning adsorblanishini to'la talqin qila olmadi.

42- rasmdagi diagrammaning A nuqtasida Lengmyur izoterma keskin ravishda yuqori ko'tariladi. Binobarin, adsorbtiivning adsorbentga yutilishi monomolekulyar qavat hosil bo'lganidan keyin ham to'xtamaydi. Bunday izotermalarning shaklini faqat kapillyar kondensatlanish sodir bo'lishi bilan talqin qilib bo'lmaydi; g'ovak bo'lmagan adsorbentlar ishlatilganida ham (ya'ni, kapillyar kondensatlanish sodir bo'lmagan holdlarda ham) 43-rasmdagiga o'xshash adsorbsion izoterma (xarakteristik diagramma)lar hosil bo'laveradi.

Bu hodisani tushuntirish uchun 1926- yili Polyani polimolekulyar adsorbsiya nazariyasini ilgari surdi.

4-§. POLYANINING POLIMOLEKULYAR ADSORBSIYA NAZARIYASI

Lengmyur nazariyasiga ko'ra, birinchidan, adsorbsion kuchlar ma'lum atomlar atrofida uyushgan bo'lib, ularning tabiati kimyoviy kuchlar tabiatiga yaqin, ikkikchidan, adsorbent sirtiga yutilgan modda monomolekulyar qavat hosil qiladi. Lekin adsorbsion kuchlar bir molekula o'lchamidan katta masofalarda ham o'z ta'sirini ko'rsata olsa, unday hollarda polimolekulyar adsorbsion qavatlar hosil bo'lishi mumkin.

Polyanining polimolekulyar adsorbsiya nazariyasi quyidagilarga asoslanadi: 1. Adsorbsion kuchlar atomlar atrofida lokallangan Van-der-Vaals kuchlari kabi sof fizikaviy kuchlardan iborat. 2. Adsorbent sirtida faol markazlar yo'q, adsorbsion kuchlar adsorbent sirti yaqinida ta'sir etadi va o'z ta'sirini ko'rsata oladigan potensial maydon yuzaga chiqadi, lekin sirtidan juda uzoq masofada bu potensialning ta'siri nolga teng bo'lib qoladi. 3. Adsorbent sirtida adsorbsion kuchlar adsorbentning bitta molekulasi o'lchamlariga qaraganda kattaroq masofada ta'sir etadi va polimolekulyar qavat hosil qiladi; shu sababli adsorbent usti (adsorbsiya vaqti)da adsorbentiv molekulalar bilan band bo'ladigan adsorbent sirtiga tortilishi adsorbsion fazada boshqa molekulalarning bor-yo'qligiga bog'liq emas. 4. Adsorbsion kuchlar temperaturaga bog'liq emas, binobarin, temperatura o'zganganida adsorbsion hajm o'zgarmaydi.

Adsorbsion potensial 1 mol adsorbentivni maydonning ayni nuqtasidan gaz fazaga ko'chirish uchun sarflash zarur bo'lgan ishdan iborat. Adsorbsion potensial adsorbent va adsorbsion hajm orasidagi chegarada maksimal qiymatga ega adsorbsion hajm bilan gaz chegarasida nolga teng. Adsorbsion hajm kichiklashishi bilan adsorbsion potensialning kamayishi 45- rasmda keltirilgan. Bu diagrammaning ko'rinishi temperatura o'zgarishi bilan o'zgarmaydi, shuning uchun ham uni Polyani xarakteristik diagramma deb atadi.

Lengmyurning monomolekulyar adsorbsiya va Polyanining polimolekulyar adsorbsiya nazariyalari birinchi qarashda bir-biriga ziddek tuyuladi, aslida bu ikki nazariya bir-birini to'ldiradi, ba'zi moddalar uchun Lengmyur tenglamasi tajribaga to'g'ri keladigan natijalar bersa, boshqa moddalar uchun Polyani nazariyasi yaxshi natijalarga olib keladi. Polyani nazariyasi faqat sof fizikaviy adsorbsiya hodisasi sodir bo'ladigan hollar uchun tatbiq etila oladi. Lengmyur nazariyasidan esa ozgina hato bilan ham fizikaviy, ham kimyoviy adsorbsiya hodisalarida foydalanish mumkin. Lekin mayda g'ovakli adsorbentlarda g'ovaklarning ichki yuzasida sodir bo'ladigan

adsorbsiyani talqin qilish uchun Lengmyur nazariyasini qo'llab bo'lmaydi, chunki adsorbentning mayda g'ovaklarida polimolekulyar adsorbsiya sodir bo'ladi.

5- §. BET NAZARIYASI

Brunauer, Emmet va Teller (BET) 1935—1940- yillarda Lengmyur va Polyani tasavvurini umumlashtirib va kengaytirib, bug'larning adsorbi-
lanishiga doir yangi nazariya yaratdilar.

BET nazariyasiga ko'ra, adsorblangan faza alohida molekulalar zanjiri-
dan iborat komplekslardan tashkil topadi: birimchi qavatdagi molekula-
lar adsorbent bilan bevosita birikadi; bir molekulyar zanjir boshqa mole-
kulyar zanjirga energetik jihatdan ta'sir ko'rsatmaydi (44- rasm).

BET nazariyasining yuqorida keltirilgan barcha qoidalarini shartli
mulohazalar deb qarash mumkin. Undan tashqari, BET nazariyasiga mu-
vofiq suyuqlikning har bir molekulasi faqat ikki molekulaga—tepasidagi
va pastidagi qo'shni molekulaga ta'sir ko'rsatishi mumkin. Haqiqiy suyuq-
liklarda esa har bir molekulaga atrofidagi barcha molekulalar ta'sir ko'rsatadi.
BET nazariyasida xuddi Lengmyur nazariyasidagi kabi, adsorbsiya izoter-
masi xarakterlovchi tenglama chiqarishga muvaffaq bo'lingan.

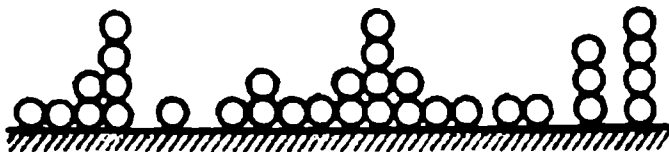
Gibbs tenglamasi. Suyuqlik sirtidagi adsorbsiya bilan suyuqlikning
sirt tarangligi orasidagi miqdoriy bog'lanish borligini 1876- yilda V. Gibbs
topdi. Gibbs tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$G = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (9.11)$$

bunda: G — erigan moddaning suyuqlik sirt birligiga yutilgan miqdori;
 C — eritma konsentratsiyasi; R — gaz konstantasi; T — absolyut temperatu-
ra;

$\frac{d\sigma}{dC}$ konsentratsiya o'zgariganda sirt tarangligining o'zgarishi.

$\frac{d\sigma}{dC}$ ni P. A. Rebender *sirt faollik* deb ataladi.



44- rasm. BET nazariyasida qabul qilingan polimolekulyar
adsorbsiya sxemasi.

Eritma konsentratsiyasi (C) o'zgariganda sirt tarangligi σ kamaysa, $\frac{d\sigma}{dC}$ manfiy, lekin adsorbsiya (G) bu hol uchun musbat qiymatga ega bo'ladi. Boshqacha aytganda, modda suyuqlik sirtiga adsorblanadi. Agar eritma konsentratsiyasining ortishi bilan suyuqlikning sirt tarangligi ortsa,

$\frac{\sigma}{dC}$ musbat qiymatga ega bo'ladi, unda adsorbsiya sodir bo'lmaydi, bunday eritmada erigan moddaning konsentratsiyasi suyuqlikning sirt qavatida uning ich qavatlaridagiga qaraganda kam bo'ladi. Juda kichik konsentratsiyalarda C va ΔC ga teng deb faraz qilib, $\frac{d\sigma}{dC}$ ni $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ ga almashtirilsa,

suyuq eritmalar Gibbs tenglamasi $\Delta\sigma = -RTG$ shaklida yoziladi. Masalalar

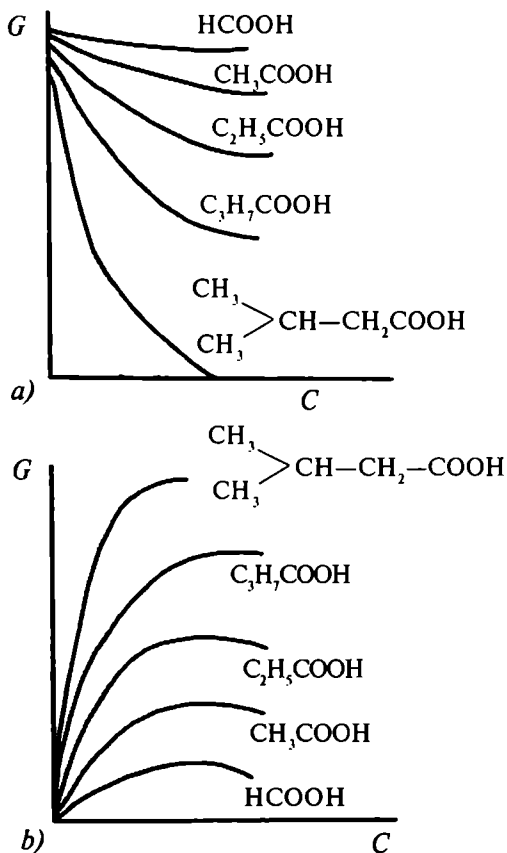
yechishda Gibbs formulasi taqribiy shakli $G = -\frac{(C_2/RT)(\sigma_2 - \sigma_1)}{C_2 - C_1}$

dan foydalanish mumkin. Sirt faol moddalar uchun manfiy ishorani chiqarib yuborish mumkin; agar G o'rniga $1/S$ ni qo'yilsa, quydagi tenglama hosil bo'ladi:

$$S \cdot \Delta\sigma = R \cdot T \quad (9.12)$$

Bu tenglama xuddi gazning holat tenglamasiga o'xshaydi. Lengmyur bundan foydalanib, turli sirt-faol moddalarning eritmaları bilan o'tkazgan tajribalari asosida gaz konstantasi R ni aniq hisoblay oldi. Demak, eritma konsentratsiyasi nihoyatda kichik bo'lganida sirt-faol moddaning molekullari eritmaning sirt qavatida «gaz» holatiga o'xshash holatda bo'ladi, deyish mumkin.

Suyuqlikka sirt-faol moddalar adsorбилanganda, suyuqlikning sirt tarangligi anchagina kamayadi. Masalan, suvga organik kislota HCOOH , CH_3COOH va hokazo qo'shilganda, suvning sirt tarangligi kamayadi. 44-rasmدا suvning sirt tarangligiga turli kislotalarning ta'sirini ko'rsatuvchi diagrammalar tasvirlangan: ulardan biri (45- a rasm) suvning sirt tarangligi (σ) kislota konsentratsiyasining ortishi bilan kamayishini ko'rsatadi, ikkinchisi (45- b rasm) kislota konsentratsiyasining ortishi bilan G ning o'zgarishini ko'rsatadi. Diagrammadan ko'rinishicha, chumoli kislota boshqa organik kislotalarga qaraganda suvning sirt tarangligini eng kam pasaytiradi. Chumoli kislota hamma kislotalarga qaraganda kam adsorblanadi, lekin valeriana kislota, aksincha, suvning sirt tarangligini eng kam pasaytiradi,



45- rasm. a — suvga turli kislotalar qo‘shganda suv-sirt tarangligining kislota tarkibiga qarab kamayishi; b — suvga turli kislotalar qo‘shganda kislota konsentratsiyasi ortishi bilan adsorbsiyaning o‘zgarishi.

demak, u eng ko‘p adsorbilanadi. Sirka kislota, propion kislota, yog‘ kislotalar adsorbsiya jihatidan olganda, bu ikkala kislota orasida turadi.

Eritmalarning sirt tarangligi bilan ularning konsentratsiyalari orasidagi bog‘lanish B. A. Shishkovskiy tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$\sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + A \cdot C) \quad (9.13)$$

bunda: σ_0 — toza erituvchining sirt tarangligi, σ eritmaning sirt tarangligi, A va B empirik konstantalar. Kiyevlik olim B. A. Shishkovskiy bu tenglamani empirik ravishda 1909- yilda Lengmyurdan 8 yil avval kashf etgan.

Lengmyur, Gibbs va Shishkovskiy formulalaridan foydalanib, Shishkovskiy tenglamasidagi B konstanta quyidagi ifodaga teng ekanligi topiladi:

$$B = RTG_{\infty} . \quad (9.14)$$

Bu formula eritmaning sirt tarangligini turli konsentratsiyalarda o'lchash yo'li bilan B topilgandan keyin cheksiz solishtirma adsorbsiya G_{∞} ni hisoblab chiqarishga imkon beradi. G_{∞} ma'lum bo'lgach, to'yingan eritma sirtida bitta molekula band qilgan joyni va adsorbsion qavatning qalinligini hisoblash mumkin.

Adsorbilangan molekullarga to'yingan 1 sm^2 sirtidagi molekular soni N_0 ni topish uchun G_{∞} ni (ya'ni, 1 sm^2 sirtga yutilgan moddaning gramm-molekular sonini) Avogadro soniga ko'paytirish kerak:

$$N_0 = G_{\infty} \cdot N.$$

Bunday adsorbsion qavatda bitta molekula egallagan sirt quyidagiga teng bo'ladi:

$$q = \frac{1}{G_{\infty} \cdot M} .$$

Agar G_{∞} va erigan moddaning solishtirma massasi (d) hamda uning molekulyar massasi (M) ma'lum bo'lsa, adsorbsion qavatning qalinligi (ya'ni molekular monomolekulyar qavat shaklida joylashganligi uchun har qaysi molekulaning uzunligi)ni hisoblab chiqarish mumkin. Agar adsorbsion qavat qalinligini d desak, 1 sm^2 sirtida adsorbsiyalangan moddaning miqdori $h \cdot d$ bo'ladi. Ikkinchi tomondan, bu miqdorni topish uchun G_{∞} ni moddaning molekulyar massasiga ko'paytirish kerak:

$$h \cdot d = G \cdot M,$$

bundan:

$$h = \frac{MG_{\infty}}{a} .$$

Bir qancha tekshirishlarning ko'rsatishicha, bu usulda topilgan q ayni sirt-faol moddadagi gidrofil guruhlarni xarakterlaydi, lekin molekulaning boshqa qismlardagi atomlar soniga bog'liq bo'lmaydi. Masalan, palmitin kislota $C_{15}H_{31}COOH$ va stearin kislota $C_{17}H_{35}COOH$ uchun topilganning qiymatlari bir-biriga teng, ya'ni $q = 22\text{A}$.

Lekin adsorbsion qavatning qalinligi (ya'ni, molekulaning uzunligi) kislota tarkibida CH_2 guruhning ko'payishi bilan ortib boradi. Kislota tarkibidagi CH_2 guruh bitta ortganda, adsorbsion qavatning qalinligi 1,3—1,5 Å ortadi.

Suyuqlikda ko'pik hosil bo'lgan vaqtda, masalan, suvga sovun qo'shilganda uning sirt tarangligi pasayadi.

6-§. IKKI SUYUQLIK CHERAGASIDA BO'LADIGAN ADSORBSIYA

Arap benzoil kislota erigan suvga benzol aralashtirilsa, benzoil kislota molekularining adsorbsion qavati hosil bo'ladi.

Bu vaqtda benzoil kislotaning qutblangan guruhi— COOH suvga tomon, qutblanmagan radikali C_2H_5 esa benzolga tomon qaragan bo'ladi. Natijada, ikki suyuqlik chegarasida benzoil kislota molekularining barqaror qavati hosil bo'ladi.

Agar suv va benzol aralashmasiga qutblanmagan radikali va COOH , OH , NH_2 (va hokazo) kabi qutblangan guruhlari bo'lgan organik moddalar qo'shilsa, bu modda molekularining qutblangan guruhlari suvga, uglevodorod radikallari esa benzolga tomon qarab joylashadi.

Adsorbilangan molekullardan iborat qavatning hosil bo'lish hodisasi emulsiyalar olishda va emulsiyalarning barqaror bo'lishida katta ahamiyatga ega. Bir-biri bilan aralashmaydigan ikki suyuqlikka ozgina sirt-faol modda (masalan, sovun) qo'shib chayqatilsa, har qaysi tomchi sirtida sirt-faol moddaning mustahkam adsorbsion qavati hosil bo'ladi va bu qavat tomchilarning bir-biri bilan birlashib, yirik tomchi hosil qilishiga yo'l qo'ymaydi, chunki har bir tomchi, sirtidagi adsorbsion qavatda sirt-faol modda molekulasining qutblangan suyuqlikka tomon, qutblanmagan qismi esa qutblanmagan suyuqlikka tomon qaragan bo'ladi.

Ionlar adsorbsiyasi. Eritmalardan faqat neytral molekullargina emas, ionlar ham adsorbilanadi. Kuchli elektrolitlarning qattiq va adsorbent sirtiga adsorbilinishi—ionlar adsorbsiyasi deb ataladi. Ionlar adsorbilanganida qisman xemosorbsiya jarayoni ham sodir bo'ladi. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotlar qattiq jismning sirt qavatida qolaveradi: qattiq faza hajmiga o'tmaydi. Ionlar adsorbsiyasi xuddi boshqa tur adsorbsiyalar kabi tanlab sodir bo'ladi, asosan, eritmadagi ionlarning biri tanlanadi; bu hodisa adsorbent sirti tabiatiga va elektrolit xossalari (ya'ni, ionlarning zaryadi va radiusi)ga bog'liq bo'ladi.

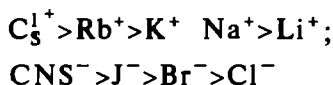
Ionlarning tanlab adsorblanishiga oid muhim qoidani Fayans va Peskovlar ta'riflashgan:

Biror sirtga asosan o'sha sirt tarkibi bilan umumiy atom guruhlariga ega bo'lgan ionlar ustivor ravishda adsorblanadi.

Masalan, $\text{AgNO}_3 + \text{KJ} \rightarrow \text{AgJ} + \text{KNO}_3$ reaksiya oqibatida AgJ cho'kma hosil bo'lgan bo'lsa, bu sirtga K^+ va NO_3^- ionlar emas, asosan Ag^+ yoki J^- ionlari adsorblanadi.

Fayans va Peskovning ikkinchi qoidasiga muvofiq: *agar ayni ionning zaryadi qattiq jism zaryadiga qarama-qarshi bo'lsa va yutilish jarayoni oqibatida shu ion bilan adsorbent sirtida kam eruvchan birikma hosil bo'lsa, asosan ana shu ion adsorblanadi.*

Kation va anionlarning adsorbsiyaga bo'lgan munosabati mukammal tekshirilib, ular bo'ysunadigan LIOTROP qatorlar tuzilgan. Misol tariqasida ana shunday ikkita qator keltiriladi:



adsorbentga kation va anionning yutilishi ionlarning radiusiga va gidratlanish darajasiga bog'liq bo'ladi. Ion zaryadi qanchalik katta bo'lsa, u ion shunchalik ko'p yutiladi. Bir xil zaryadli ionlar aralashmasidan radiusi eng katta bo'lgan ionlar eng ko'p yutiladi, chunki bunday ionning gidratlanish darajasi eng kichik qiymatga egadir.

Yuqorida aytilgan Fayans — Peskov qoidalariga muvofiq, eritmadagi ionlardan qaysi ion qattiq moddaning kristall panjarasi tarkibida bor bo'lsa yoki qaysi ion kristall panjaradagi biror ion bilan kam eruvchan birikma hosil qiladigan bo'lsa, o'sha ion ayni kristall qattiq jismga adsorblanadi. K.K.Geydroys (1933- yilda) tuproqdagi ionlar almashinish hodisasini tekshirib, ionlar almashinuvi aniq ekvivalent nisbatlarda sodir bo'lishini topdi; binobarin, tuproq o'ziga biror ionni yutsa (o'zidan ekvivalent miqdorda) boshqa ionni chiqarib yuboradi. Masalan, tuproq o'ziga o'g'itlardan K^+ hamda NH_4^+ ionlarini yutishi mumkin (chunki bu ionlar o'simlik uchun ovqat sifatida zarur); shu vaqtda tuproq o'zidan ekvivalent miqdorda Ca^{+2} va Mg^{+2} ionlarni chiqarib yuboradi. Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} kabi anionlarni tuproq o'ziga singitmaydi.

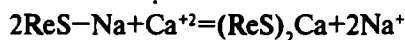
Ion almashtirish faqat tuproqdagina emas, boshqa tabiiy va sintetik silikatlarda ham sodir bo'ladi. XX asrning oxirgi o'n yilliklarida ion almashtiruvchi chirkalar — ionitlar sintezi amalga oshiriladi. Al-

mashinish jarayonida qaysi ion ishtirok etishiga qarab barcha ionitlar anionit va kationitlarga bo'linadi. Kationitlar kationlarni, shu jumladan, vodorod ionlarni ham almashtirish xususiyatiga ega, anionitlar esa anionlarni (shu jumladan, gidroksil ionlarni ham) almashtiradi. Ionitlar ishlab chiqarishda minerallardan ozod bo'lgan suv hosil qilishda, siyrak va tarqoq elementlarni, mis va boshqa metallarni ajratib olishda keng miqyosda ishlatiladi.

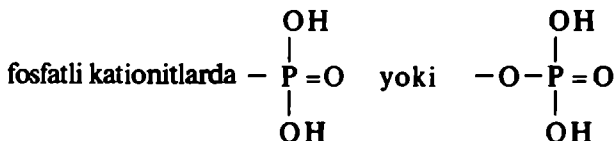
Ion almashtiruvchi chirkning o'zi suvda ham, ishqor, kislota va tuzlar hamda organik moddalar eritmasida ham erimaydigan qattiq moddalardir. Ular sun'iy va tabiiy ko'rinishlarda uchraydi. Masalan, $\text{ReS}-\text{H}$ (bunda, ReS — ionit o'zagi) quyidagi almashinish reaksiyasi bilan tasvirlanadigan tenglama bo'yicha o'zidagi vodorod ionni Na^+ ga almashtira oladi:



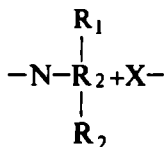
$\text{ReS}-\text{Na}$ dagi natriy ionlari esa boshqa metall ionlariga almashina oladi, masalan:



u yoki bu ionlarni suvdagi eritmalaridan ionitlar yordami bilan ajratib olishda dastlab ionit tarkibida bo'lgan ionlar eritmaga o'tadi; ularning o'zini ekvivalent miqdorda avval eritmada bo'lgan ionlar to'latadi. Kation almashtiruvchi ionitlar tarkibida kislotali ionogen guruhlar bo'ladi; masalan:

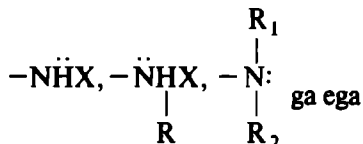


guruhlar bo'ladi. Anion almashtiruvchi ionitlar tarkibida esa ion almashtiruvchi guruh sifatida, masalan, to'rtlamchi ammoniy



bo'lishi mumkin.

Bunda: R_1 , R_2 , R_3 uglevodorod radikallar, X —tuz anioni yoki bir-lamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminoguruhlar:



Tarkibida to'rtlamchi azot atomi bo'lgan anionitlar o'z anionlarini hatto ishqoriy muhitlarda ham almashtira oladi.

7-§. GAZ XROMATOGRAFIYA

Gaz xromatografiya — xromatografiyaning turlaridan biri hisoblanadi. Uni aralash moddalarni bir-biridan ajratishda qo'llaniladi. Bu metodni 1903-yilda M. S. Svet kashf etgan bo'lib, rangli organik komponentlardan iborat suyuq eritmalarni qattiq adsorbent bilan to'latilgan nay (kolonka)dan o'tkazib, ulardagi komponentlarni bir-biridan ajratish mumkinligini ko'rsatdi. Eritmadagi turli rangga ega bo'lgan komponentlar qattiq adsorbentga turlicha yutilishi tufayli nay ichida turli rangdagi zonalar hosil bo'lishini ko'rish mumkin. Shunga asoslanib M. S. Svet bu yangi analiz metodini xromatografik ajratish metodi deb, qattiq adsorbent bilan to'latilgan nayni xromatografik kolonka va nay ichida hosil bo'lgan turli rangdagi komponentlar zonalarini — xromatogramma deb atagan.

Xromatografik ajratishni turli usullar bilan amalga oshirish mumkin. Birinchi usul—kolonkaga o'zgarmas konsentratsiyadagi gaz aralashma kiritishdan iborat. Bu holda adsorbentga eng qiyin yutiladigan komponent nay oxiridan birinchi bo'lib chiqa boshlaydi, undan keyin ana shu komponent bilan birga, sal yaxshiroq yutiladigan komponent chiqadi, bulardan keyin ikkinchi chiqqan komponent bilan birga, undan ko'ra adsorbentga ko'proq yutiladigan komponent aralashib chiqadi va hokazo. Eng oxirida dastlabki tarkibdagi gazlar aralashmasi chiqib ketadi. Xromatografik ajratishning bu metodi frontal analiz deb ataladi. Bu metodning kamchiligi

shundaki, uning yordami bilan faqat birgina komponentni toza holda ajratib olish mumkin.

Xromatografik ajratishning ikkinchi usuli yuvish yoki elyutsion metod deb ataladi. Uchinchi metodi esa siqib chiqarish analiz metodi nomi bilan yuritiladi.

Murakkab aralashmalarni komponentlarga ajratishda, texnologik jarayonlarni avtomatik boshqarishda va fizik-kimyoviy tekshirishlarda yuvish metodidan eng ko'p foydalaniladi. Gaz xromatografiyada sodir bo'ladigan asosiy fizik-kimyoviy jarayon adsorbsiya va desorbsiyadan iborat bo'lganligi uchun bu yerda kuchli yutish xossasiga ega bo'lgan adsorbentlardan foydalanib bo'lmaydi, chunki bunday adsorbentlar desorbsiya hodisasini bo'g'ib qo'yadi.

8- §. SIRT TARANGLIK. HO'LLANISH HODISASI

Geterogen sistemada sirtida turgan suyuqlik hajmning boshqa qismlaridagi suyuqlikka qaraganda boshqacharoq, o'ziga xos sharoitda bo'ladi. Suyuqlik ichidagi molekulani qurshagan boshqa molekulalar uni har tomondan bir xil kuch bilan tortib turadi. Bunda barcha kuchlar bir-birini muvozanatlaydi, molekula hamma tomondan barobar tortiladi. Lekin suyuqlik sirtidagi molekula gaz bilan suyuqlik chegarasida turganida bu molekulani suyuqlikning boshqa molekulalari kuchliroq, gaz fazadagi molekulalar uni kuchsizroq tortadi. Shu sababli, gaz bilan suyuqlik chegarasida turgan molekulalar mumkin qadar suyuqlik ichiga ko'proq kirishga intiladi: buning natijasida suyuqlik o'z sirtini mumkin qadar kamaytirishga harakat qiladi. Suyuqlik hajmi ichidagi molekulani hajmdan sirtga chiqarish uchun energiya (F) talab qilinadi. Bu energiya 1 molekulani suyuqlik hajmidan uning sirtiga chiqarish uchun sarf qilish kerak bo'lgan ish miqdori δ_1 ni hajmdan sirtga ko'chgan molekulalar soni n ga ko'paytmasiga teng:

$$F = n \cdot \delta_1.$$

Agar bu ish muvozanatli izotermik sharoitda amalga oshirilsa, u holda F kattalik *erkin sirt energiya* deb ataladi. Erkin sirt energiyaning suyuqlik sirt birligiga nisbatan olingan miqdori suyuqlikning sirt tarangligi deb ataladi:

$$\delta = F/S.$$

Bunda: δ — suyuqlikning sirt tarangligi $\left(\frac{J}{m}\right)$; F — sirt energiya, S — sirt yuzasi kattaligi.

Suyuqlikning sirt tarangligi suyuqlik sirt tekisligiga urinma bo‘ylab ta’sir etadigan (uzunlik birligiga taalluqli) kuch bo‘lib, bu kuch suyuqlik sirtining kattalashuviga qarshilik ko‘rsatadi.

Sirt taranglikni topish uchun suyuqlik tomchisi kapillyardan ajralayotgan vaqtdagi tomchi massasini o‘lchashdan foydalanish mumkin. Kapillyardan tomayotgan bir dona tomchining massasi kapillyar diametriga va sirt tarangligiga bog‘liq bo‘ladi. Bu usulda hisoblashni olib borish uchun:

$$\sigma = mg/(2\pi r)$$

tenglamadan foydalaniladi, bunda: r — kapillyar radiusi; δ —sirt taranglik; g — yer tortish kuchining tezlanishi.

Bir dona tomchining massasini topish uchun:

$$m = V \cdot d/n$$

tenglamadan foydalaniladi; bunda: n — hajmi V ga teng bo‘lgan suyuqlikdagi tomchilar soni; d — suyuqlik zichligi. U holda

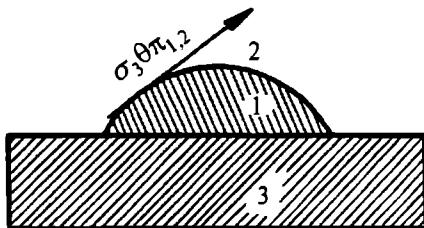
$$\sigma = V \cdot d \cdot g/(2\pi rU).$$

Hozirda sirt taranglikni o‘lchash uchun P. A. Rebinder usulidan keng foydalaniladi.

G. N. Antonov (1970- yil) qoidasiga muvofiq, o‘zaro muvozanat holatida turgan ikki suyuqliklaro sirt taranglik, o‘sha suyuqliklarning o‘zaro bug‘lari bilan chegaralangan holatidagi sirt tarangliklari ayirmasiga teng:

$$\sigma_{ab} = \sigma_a - \sigma_b,$$

bunda: σ_{ab} — ikki suyuqliklaro sirt taranglik; σ_a — suyuqlik a ning o‘z bug‘i bilan chegaralangan holatidagi sirt tarangligi; σ_b —suyuqlik b ning o‘z bug‘i bilan chegaralangan holatidagi sirt tarangligi. Uch faza chegarasida yuzaga chiqadigan sirt tarangliklar orasidagi bog‘lanish birmuncha murakkab manzaraga ega (46-rasm).



46-rasm. Uz faza chegarasida ho‘llash.

Agar qattiq jism sirti (3) ga bir tomchi suv (1) quyilsa va ikkala sirt gaz (2) bilan chegara sirtlar hosil qilsa, u holda, tomchi qattiq jism sirti bilan ho‘llanish chegara burchagini hosil qiladi. Saylanma ho‘llanish jihatidan barcha qattiq jismlar quyidagi uch asosiy guruhga bo‘linadi:

1) gidrofil yoki oleofob materiallar. Bular suv bilan yaxshi ho‘llanadi, masalan, kalsit, kvarts, ko‘pchilik silikatlar va oksid shaklidagi mineralar, ishqoriy metallarning galogenidlaridan iborat; 2) gidrofob (olefil) materiallar; ular qutbsiz suyuqliklar bilan yaxshi ho‘llanadi, ular jumlasiga grafit, teflon va bitumlar kiradi.

Uchinchi guruhga sirt tarangligi konsentratsiya ortishi bilan o‘zgaradigan moddalar kiradi. Erituvchiga qo‘shilganida erituvchining sirt tarangligini kamaytiradigan moddalar *sirt-faol moddalar* deb ataladi. Sirt taranglik qiymatiga ta’sir ko‘rsatmaydigan moddalar — *sirt nofaol moddalar* deb ataladi.

Bunday sirt nofaol moddalar jumlasiga anorganik elektrolitlar — kislotalar, asos va tuzlar kiradi. Sirt faol moddalar jumlasiga esa tarkibida qutbli guruhlari bo‘lgan ba’zi organik birikmalar— spirtlar, to‘yingan organik kislotalar, aminlar, sovunlar kiradi.



Savol va topshiriqlar

1. Nima uchun adsorbsiya adsorbentning faol markazlarida sodir bo‘ladi?
2. Fizik adsorbsiya jarayonlari qaytar jarayonlar jumlasiga kiradi. Adsorbsiya ko‘rinishlaridan qaysi birining adsorbsiyasi qaytmas jarayondan iborat?
3. Nima uchun sistemada yangi sirt hosil qilish uchun ish bajarish talab qilinadi?
4. Sirt-faol modda zarrasi eritmadan fazalar chegarasiga o‘tishi uchun qanday omil asosiy rolni o‘ynaydi?
5. Nima sababdan sirtning gidrofil va yoki gidrofob ekanligi sirtning suvda va benzolda ho‘llanishiga bog‘liq bo‘ladi?
6. Ion almashinish jarayonlariga adsorbsiya haqidagi nazariyalardan qaysi biri to‘g‘ri keladi?
7. Adsorbsiya miqdor jihatidan qanday birliklarda o‘lchanadi?
8. Freyndlax, Lengmyur, BET nazariyalariga ta’rif bering.
9. Gibbs tenglamasining taqribiy shakli asosida yechiladigan biror masala tuzing.

X BOB. KOLLOID SISTEMALARNING UMUMIY XARAKTERISTIKASI. KOLLOID SISTEMALARNING OLINISH USULLARI

1- §. KOLLOID SISTEMALARNING SINFLARGA BO‘LINISHI

Kolloid kimyo kursida yuqori dispers geterogen sistemalar va yuqori molekulyar birikmalar o‘rganiladi. Barcha dispers sistemalar geterogen sistemalarning ko‘rinishidan iborat; ular eng kamida ikkita fazadan tashkil topgan. Ularni tashkil etuvchi uzluksiz faza — dispersion muhit, uzlukli faza esa dispers faza deb ataladi. Kolloid kimyo mazmunini tashkil etgan barcha dispers sistemalarni dispers fazaning kinetik xossalriga qarab yana ikki sinfga ajratiladi: ularning birida dispers faza zarralari erkin harakat qilsa, ikkinchilarining zarralari amalda harakatsiz bo‘ladi; birinchilarni «erkin dispers sistemalar», ikkinchilarni «bog‘langan dispers sistemalar» deb ataladi. Lekin kolloid kimyoda qo‘llaniladigan asosiy klassifikatsiya — dispers faza zarralarining katta-kichikligini asos qilib olgan klassifikatsiya hisoblanadi. Bu belgi bo‘yicha kolloid sistemalar ultramikrogeterogen (bular da dispers zarralarning o‘lchamlari 1—100 nm ni tashkil qiladi), ikkinchisi mikrogeterogen sistemalar bo‘lib, bular da dispers zarralarning o‘lchami 100—10000 nm (ya‘ni, 0,1—10,0 mnm) dan iborat, uchinchi dag‘al dispers sistemalar deb ataladi, ulardagi zarralarning o‘lchami 10 mnm dan katta bo‘ladi (1 mnm = 10^{-4} om yoki 10^{-6} m). SI sistemasida dispers sistema zarralarining o‘lchami quyidagicha ifodalanadi:

Haqiqiy eritmalarda zarra diametri 10^{-9} m dan kichik.

Kolloid sistemalarda 10^{-9} — 10^{-7} m oralig‘ida.

Dag‘al dispers sistemalarda 10^{-7} — 10^{-3} nm atrofida bo‘ladi.

Agar ultramikrogeterogen sistemada dispersion muhit suyuqlikdan iborat bo‘lsa, u sistema «lizozol» nomi bilan yuritiladi; dispersion muhit suv bo‘lsa «gidrozol», dispersion muhit efir bo‘lsa «eterozol», dispersion muhit spirt bo‘lsa «alkazol», agar dislersion muhit havo bo‘lsa u holda bu sistema «aerazol» deb ataladi. Ultramikrogeterogen sistemalarning zarralarini oddiy optik mikroskopda ko‘rib bo‘lmaydi. Ularning zarralarini ultramikroskopda va elektron mikroskopda ko‘rish mumkin.

Mikrogeterogen sistemalar (suspensiya va emulsiyalar)ni optik mikroskop bilan ko‘rish mumkin.

Haqiqiy eritmalarda zarra diametrlari 1 nm dan kichik bo'lganligi uchun ularni «dispers sistemalar» jumlasiga kiritilmaydi. Dispers sistema zarra diametrlari kattaligining pastki chegarasini taxminan 1 nm deyish mumkin. Agar disperslik daraja bundan ham yuqori (ya'ni, zarra diametri yanada kichik) bo'lsa, bu holda sistemada chegara sirt paydo bo'lib, sistemaning sirt energiyasi keskin kamayib boradi. Dispers sistemalar — dispers faza va dispersion muhitning agregat holatlariga qarab ham sinflarga bo'linadi. Shartlanishiga ko'ra, bu klassifikatsiyada birinchi o'ringa dispers fazaning agregat holati, ikkinchi o'ringa dispersion muhitning agregat holati qo'yiladi. Masalan, qattiq jism suyuqlik ichida mayda-mayda holatda tarqalgan bo'lsa, u Q — C bilan belgilanadi, agar suyuqlik zarralari gaz ichiga tarqalgan bo'lsa, u C—G bilan tasvirlanadi. Shu tarzda barcha dispers sistemalar uchun 8 ta sinf (shartli ishora) hosil bo'ladi.

2-§. KOLLOID KIMYO TARIXI HAQIDA QISQACHA MA'LUMOT

Kolloid kimyoning fan sifatida kelib chiqishiga ingliz olimi T. Grem asos solgan. Darhaqiqat, bu olim 1861- yildan boshlab kolloid eritmalarga doir tekshirishlar olib bordi va o'zidan oldin ishlagan olimlarning qo'lga kiritgan natijalarini umumlashtirdi. Kolloid kimyoning ro'yobga kelishida muhim ahamiyatga ega bo'lgan ilmiy tekshirishlari jumlasiga M. V. Lomonosovning rangli shishalar va yoqut hosil qilishga doir tekshirish ishlarini ham kiritish kerak, shuningdek, K. Sheyelye va F. Fontan tomonidan gazlarning ko'mirga adsorblanishiga doir ishlarini rus olimi T. Lovitsning moddalarni eritmalardan adsorblanishiga doyr (1885- yilda bajarilgan) ishlarini Moskva universitetining professori, fizik F. Reysning elektroosmos va elektroforez haqidagi kashfiyotini, I. Bertseliusning kolloid eritmalarning barqarorligi haqidagi ishlarini, M. Faradeyning oltin kolloid va kumush kolloid hosil qilishga doir ishlarini ham kiritish kerak.

T. Grem moddalarning suvdagi eritmaları diffuziyasini tekshirib, barcha moddalarni quyidagi ikki guruhga ajratish mumkinligini ko'rsatdi: qand, natriy xlorid, magniy sulfat kabi yaxshi kristallanadigan va katta tezlik bilan diffuziyalanadigan moddalarni birinchi guruhga, jelatin, tuxum oqsili kabi sust diffuziyalanadigan moddalarni ikkinchi guruhga kiritdi.

T. Grem yana bir muhim xulosaga keldi: yaxshi diffuziyalanadigan moddalar — hayvon pufagi va o'simliklardagi membranalardan tez o'tadi, ikkinchi guruhdagi (jelatina, tuhum oqsili, kraxmal, yelim kabi) moddalar pufak va membranada ushlanib qoladi. Bunday moddalarni T. Grem lotincha yelim so'zi «colla» — asosida kolloidlar deb atadi, birinchi guruhdagi moddalarga esa kristallidlar nomini berdi.

Rossiyada kolloid kimyoning asoschisi I. G. Borshov 1869- yilda kolloidlar ham kristall murakkab zarralardan iborat ekanligini ko'rsatdi. P. P. Veymarn XX asrning boshlanishi (Sankt-Peterburg) da katta eksperimental materialni tekshirib, har qanday modda sharoitga qarab ham «kolloid», ham «kristalloid» holatda bo'la olishini ko'rsatdi. Shunday qilib, moddaning «kolloid» yoki «kristalloid» holati haqida fikr yuritish mumkin, degan xulosa chiqarildi.

4- jadval

Dispers sistemalarning agregat holatlari bo'yicha sinflarga bo'linishi

Dispers faza	Dispersion muhit	Shartli ishorasi	Sistema turi	Misol
Qattiq	Qattiq	Qattiq/ qattiq	Qattiq kolloid eritmalar	Minerallar, rangli shishalar, yoqut tuproq, marvarid
Suyuq	Qattiq	Suyuq/ Qattiq	Kapillyar sistemalar, gel-l	Pemza, faollangan ko'mir
Gazsimon	Qattiq	G—Q	Ko'zanakli va kapillyar sistema (zollar, suspensiyalar)	Metallarning zollari, balchiq, pulpalar, muallaqlar sut, mayonez
Suyuq Gazsimon	Suyuq Suyuq	C—C G—C	Emulsiyalar ko'piklar, gazsimon emulsiyalar	Sovun ko'pigi, o't o'chirish ko'piklari
Qattiq	Gazsimon	Q—G	Aerozollar	Tamaki tutuwi, chang
Suyuq	Gazsimon	C—G	Tumanlar	Bulut, farmakologik aeroxollar

P. P. Veynarn va V. O. Ostvald dispers sistemalar xossalari ni faqat disperslik daraja nuqtai nazari asosida sinflarga bo'lish kerakligini ko'rsatdilar, lekin ular sistemaning geterojenlik xossasiga e'tibor bermadilar. Kolloid eritmalarining xossalari haqida to'liqroq (umumiyoq) tasavvur N. P. Peskov tomonidan yaratildi. U barcha kolloidlarni quyidagi ikki guruhga bo'lishni taklif qildi, birinchi guruhga erituvchida o'z-o'zicha disper holatga o'tib, kolloid eritma hosil qiladigan moddalarni kiritdi. Agar ana shunday sistemada koagulyatsiya sodir qilinsa, koagulyantda juda ko'p erituvchi bo'ladi.

N.P. Peskov ta'biricha, ikkinchi sinfga tipaviy kolloidlar kiradi, bu moddalar dispersion muhitga nisbatan inert bo'ladi. Taajjubki, dastlab fan tarixida «kolloidlar» nomini olgan moddalar (yelim, oqsil, kraxmal) aslida «haqiqiy» kolloid moddalar emas ekan. Ularning suvdagi eritmaları tipaviy kolloidlardan farqli bo'lib, ular yuqori molekulyar birikmalar (YUMB) makromolekulalarining haqiqiy eritmalaridan iborat ekan. Bu makromolekulalarning erituvchi bilan o'zaro ta'siri xuddi erituvchi bilan haqiqiy eritma hosil qiluvchi quyi molekulyar moddalarning molekullari kabi erituvchiga ta'sir ko'rsatar ekan.

Yuqori molekulyar moddalarni cho'kmaga tushirish uchun anchagina miqdorda elektrolit qo'shishga to'g'ri keladi. Bu elektrolitlarning ta'siri natijasida erituvchi elektrolit bilan bog'lanib, YUMB cho'kma holda ajralib chiqadi. Shu sababdan bu yerda «koagulyatsiya» atamasi o'rinda «tuzlanish» atamasi qo'llaniladi. Undan tashqari, YUMB makromolekulalari o'zlarining katta-kichikliklari jihatidan kolloid zarralarga o'xshash bo'ladi.

Makromolekulalar elektroforez, membranada ushlanib qolish, opadest-sentsiya hodisalarda xuddi kolloid eritma zarralari kabi qatnashadi. Binobarin, YUMB larning eritmaları haqiqiy eritmalarning xossalarini ham, kolloid eritma xossalarini ham namoyon qiladi. Shu tufayli YUMB eritmalar uchun kolloid kimyodan «makon» berish maqsadga muvofiq bo'ldi, shuning uchun ham ular kolloid kimyo kursida o'rganiladigan bo'ldi.

Fan tarixida YUMB eritmalar «liofil kolloidlar» nomi bilan yuritilib keldi; haqiqiy kolloid sistemalar esa (ya'ni, Peskov «ikkinchi guruhga kiritgan kolloid sistemalar») «liofob kolloidlar» deb atalib keldi. Biroq bu atamalar avval ko'p qo'llanilib kelgan bo'lsa-da, endilikda bu sistemalar xossalarini aniq aks etmaydi; shu sababdan endilikda bu atamalar qo'llanilmaydigan bo'ldi.

B. V. Kargin, P. A. Rebinder, B. V. Deryagin, I. I. Jukov, A. V. Dumanskiy va boshqalar kolloid kimyo rivojlanishiga katta hissa qo'shganlar.

Kolloidlar haqidagi fanning rivojlanishi biologiya, agrokimyo, tuproqshunoslik, meteorologiya, materialshunoslik kabi qo'shni fanlarning rivojlanishiga ham katta ta'sir ko'rsatdi. Oziq-ovqat, teri-charm ishlab chiqarish, to'qimachilik, rezina, farmatsevtika, anilin-bo'yoq, metallurgiya va kimyo sanoatining turli sohalarida kolloidlar haqidagi fanning rivojlaniishi katta foyda keltirdi.

3-§. KOLLOID ERITMALARNING XOSSALARI

Kolloid eritmalar Q—C turidagi ultramikrogeterogen sistemalar bo'lib, ular qattiq jismning suyuqlikda maydalangan (dispers faza holatiga kelirilgan) ko'rinishidir. Kolloid eritmadagi zarralar diametrlari 1—100

nm chegarasida bo'ladi. Kolloid eritmalarda disperslik daraja shu qadar yuqori bo'lganligi sababli, kolloid eritmadagi geterogenlikni oddiy optik mikroskop yordamida ko'rib bo'lmaydi. Kolloid eritmada geterogenlik mavjud bo'lganligi sababli ular yorug'likni yoyib yuborish xossasiga ega.

Agar kolloid eritmaning tikka tomondan nur berib uning ust tomondan qaralsa, tamomila boshqa manzarani ko'ramiz. Lekin nur eritmaning yon tomondan berilganida, qorong'u fonda yorug'lik izlarini ko'rishga muvaffaq bo'lindi. Yorug'lik nurlari kolloid eritma tomondan hamma tarafga yoyiladi, xususan kuzatuvchi kishi ko'ziga ham tushadi.

Agar to'rt qirrali shisha idish (kyuveta)ga kolloid eritma solinib, idishni qora parda oldiga qo'yilsa, yorug'lik manbai bilan kolloid eritmasi orasiga ikki sirti do'ng (qabariq) linza qo'yilib, linzaga parallel nurlar (masalan, proyeksion fonar yordamida) yog'dirilsa, sistemani yorug'lik nuri yo'nalishiga nisbatan biror burchak bilan qaraganimizda kolloid eritma ichida yorug' konusni ko'ramiz. Bu hodisa Tindal—Faradey effekti deb ataladi.

Kolloid eritmalarda elektroforez (ya'ni, dispers fazâ zarralarining elektr maydonida ko'chish) hodisasi ham uchraydi. Bu hodisaning mohiyati shundaki, tashqaridan kolloid eritmaga potentsiallar ayirmasi berilganida, kolloid eritmadagi zarralarning barchasi elektr qutblardan bittasiga tomon harakatlanadi. Bu tajriba ayni kolloid eritmadagi barcha dispers faza zarralari bir xil (yoki musbat, yoki manfiy) zaryadga ega ekanligidan darak beradi.

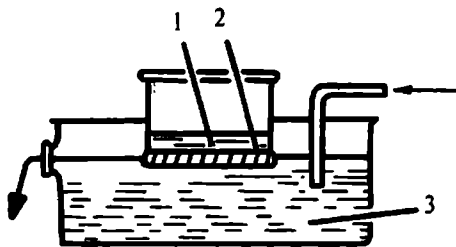
Barcha zarralarda bir xil elektr zaryad borligi tufayli zarralar bir-biriga yopishib ketmaydi, balki zarralar bir-biri bilan itarishib turadi. Agar itarilish kuchi o'zaro tortilish kuchidan ortiq bo'lsa, zarralar o'zaro birlashib yiriklasha olmaydi.

Natijada kolloid eritmaning agregativ barqarorligi ta'minlanadi. Kolloid zarrada zaryad paydo bo'lishining sababi shundaki, kolloid zarra eritmadan ionlarni adsorblaydi. Qaysi ion kolloid zarra tarkibiga kirgan element atomining ioni bo'lsa, o'sha ionning adsorblanishi ustun turadi. Kolloid zarra qisman dissotsilanganida ham zarralar zaryadga ega bo'lib qolishi mumkin.

Kolloid zarraning o'lchami (diametri) nihoyatda kichik bo'lganligi uchun kolloid zarralar filtr qog'ozdan tezda o'tib ketadi. Kolloid eritmalar huddi haqiqiy eritmalar kabi filtrlanadi. Lekin hayvonlardan olingan pufaklar — membranalar kolloid zarralarni ushlab qoladi.

Kolloid eritmalar nihoyatda kichik qiymatga ega bo'lgan osmotik bosim namoyon qiladi, hatto ko'pchilik hollarda kolloid eritmalarining osmotik bosimini o'lchab olish ham qiyin.

Kolloid eritmaga ozroq miqdorda elektrolit qo'shilsa, bu eritmada koagulyatsiya sodir bo'ladi; koagulyatsiya oqibatida kolloid eritmaning kinetik barqarorligi yo'qolib, nihoyat sedimentatsiya (idish tubiga cho'kish) kuzatiladi. Kolloid eritmaga elektrolit qo'shilganida kolloid zarralarning zaryadlari pasayadi, lekin elektrolit konsentratsiyasi kamaytirilganida tabiiy holda, kolloid eritmaning agregativ barqarorligi ortadi.

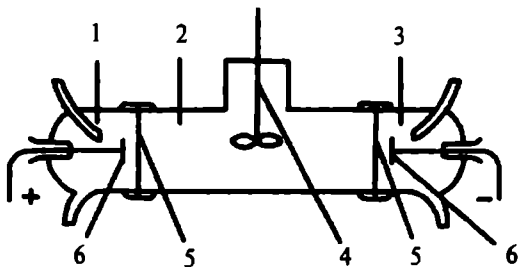


47- rasm. Dializlash sxemasi.

Kolloid eritmalarini elektrolitlardan tozalash uchun kolloid zarralarning membranalarda ushlanib qolish xossasidan foydalaniladi. Bu maqsadda ishlatiladigan asbobni dializator, tozalash jarayonining o'zini esa dializ deb ataladi. Bunday asbob sxemasi 47- rasmda ko'rsatilgan.

Yakka molekullar va ionlar membranada ushlanib qolmasdan, diffuziya tufayli erituvchiga o'tib ketadi. Erituvchini tez-tez yangilab turish kerak bo'ladi. Shu sababdan, dializator ichidagi kolloid eritmada ayrim molekula va ionlar bo'lmaydi. Ularning konsentratsiyasi idish 1 ichida nolga yaqin bo'ladi. Shu bilan diffuziyaning uzluksiz sodir bo'lishi ta'minlanadi.

Idishda kolloid zarralar konsentratsiyasi amalda o'zgarmay qoladi. Dializ tezligini oshirish maqsadida turli aralashtirgichlardan foydalaniladi. Kolloid eritmani elektrolitlardan tozalash tezligini oshirish maqsadida tashqaridan kuchlanish berib, eritmada elektr maydon yaratiladi; bunday maydon ta'sirida ionlarning ma'lum qutbga tomon harakat tezligi ortib, migratsiya sodir bo'ladi. Bunday jarayon elektrodializ, asbob esa elektrodializator deb ataladi (48-rasm).



48- rasm. Elektrodializlash sxemasi.

4- §. KOLLOID ERITMALARNI TAYYORLASH METODLARI

Kolloid eritmalar tayyorlashda ikki usuldan foydalaniladi. Bulardan biri yirikroq zarralarni maydalash (disperslash)dan, ikkinchisi — molekula yoki ionlardan yirikroq zarralar hosil qilish (kondensatlash)dan iborat. Ikki holda ham natijada kolloid dispers darajaga ega bo'lgan zarralar hosil bo'lishi lozim. Bundan tashqari, kolloid eritmalar peptizatsiya deb ataladigan usulda ham olinadi. Peptizatsiyani amalga oshirish uchun kolloid cho'kmaga biror elektrolit qo'shib, erituvchi bilan aralashtiriladi.

Dispersatsiya usulida qattiq zarralar mexanikaviy yoki elektrik vositalar yordamida maydalanadi. Laboratoriya sharoitida ba'zi qattiq materiallarni kolloid dispers darajaga qadar maydalash uchun yaxshi silliqlangan agat yoki po'lat hovonchalarda tuyib, ezg'ilab maydalanadi.

Ezg'ilash jarayonida mayda zarralar bir-biriga yopishib qolib, qaytadan yiriklashuvini to'xtatish maqsadida sistemaga qo'shimcha suyuq stabilizator qo'shishga to'g'ri keladi; bu modda zarralar sirtini ho'llab, zarralarning o'zaro yopishib qolishi (agregatsiyasi)ni ko'rsatadi. U qadar yuqori bo'lmagan disperslik darajasidagi (diametri 100—300 nm) mayda zarralar hosil qilish uchun sharhi tegirmondan foydalaniladi.

Elektrik usul bir vaqtning o'zida ham dispersatsiya, ham kondensatsiya metodlarini amalga oshira oladi. Undan foydalanib, asl metallarning (oltin, platina, kumush va hokazolar) kolloid eritmaları tayyorlanadi. Buning uchun kolloid eritmasi olinishi kerak bo'lgan metallardan yasalgan ikkita sim dispersion muhitga tushirilib, ularning biri elektr manbaning musbat qutbiga, ikkinchisi esa manfiy qutbga ulanadi; simlar bir-biriga tekkizilib elektr yoyi hosil qilinadi, so'ngra ular (elektrodlar) bir-biridan biroz uzoqlashtiriladi. Suyuqlik ichida yuqori temperatura paydo bo'lib, metall bug'lanadi, uning atomlari suyuqlikka o'tib aralashadi. Bu vaqtda kondensatlanish sodir bo'ladi. Oqibatda metallning kolloid dispers darajadagi mayda kristallari hosil bo'ladi.

Kondensatlanish usullari ikki xil bo'ladi. Ulardan biri — fizik, ikkinchisi — kimyoviy kondensatlanishdan iborat. Fizik kondensatlanishda gazsimon fazadan qattiq modda hosil bo'ladi. Kimyoviy kondensatlanishda esa qattiq faza kimyoviy reaksiya oqibatida hosil bo'ladi. Ikkala holda ham kondensatlanish jarayonini shunday sharoitda olib borish kerakki, oqibatda mayda zarralar paydo bo'lsin.

Kondensatlanishning ehtimolga sazovor mexanizmlaridan biri shundan iboratki, avval kristall kurtak hosil bo'ladi, keyin kristallning chiziqli o'lchamlari kattalasha boradi. Mayda o'lchamga ega bo'lgan kristallar hosil bo'lishi uchun kristall kurtaklarning hosil bo'lish tezligi katta bo'lishi, chiziqli o'lchamlarning o'sishi kichik bo'lmog'i lozim. Eritmaning o'ta to'yinish darajasi qanchalik yuqori bo'lsa (yoki kondensatlanuvchi gazsimon fazaning o'ta sovish darajasi qanchalik katta bo'lsa), kristall kurtaklar-

ning hosil bo'lish tezligi shunchalik yuqori bo'ladi. Kristallanayotgan moddaning konsentratsiyasi va temperaturasi qanchalik yuqori bo'lsa, kristallarning chiziqli o'sish tezligi shunchalik katta bo'ladi. Bundan, kolloid disperslik darajadagi kristallar hosil qilish uchun eritma katta to'yinish darajasiga ega bo'lishi zarur, degan xulosa kelib chiqadi. Amalda erimaydigan moddalar uchun bunday talabni qondirish qiyin emas.

Kondensatlanish usulida kolloid sistema hosil qilish uchun misol tariqasida kumush yodidning kolloid eritmasi hosil bo'lishi ko'rib chiqiladi.

Buning uchun AgNO_3 va KI (kaliy yodid) ning suyultirilgan (0,001n.) eritmalarini tayyorlab, ular bir-biri bilan aralashtiriladi. Kimyoviy reaksiya oqibatida yomon eruvchan birikma AgI hosil bo'ladi (uning eruvchanligi $3 \cdot 10^{-6}$ g/l ga teng). Bu vaqtda kristallanuvchi moddaning konsentratsiyasi juda kichik bo'lgan sharoitda yuqori darajadagi o'ta to'yinish amalga oshadi. Natijada AgI ning kolloid disperslik darajadagi mayda kristallari hosil bo'ladi. Agar AgI hosil qilish AgNO_3 dan KI ga qaraganda ko'proq qo'shilgan bo'lsa, AgI ning kolloid eritmasida Ag^+ ionlari ortiqroq bo'ladi, agar KI dan ko'proq qo'shilgan bo'lsa, I^- ionlari ortiqroq bo'ladi.

Birinchi holda kolloid zarra (Ag^+) kumush ionlarini o'ziga adsorblaydi, kolloid zarra musbat zaryadga ega bo'ladi; ikkinchi holda esa kolloid zarra (yod ionlarini adsorblagan uchun) manfiy zaryad kasb etadi. Binobarin, shu yo'l bilan kolloid zarraning musbat yoki manfiy ishoraga ega ekanligi aniqlanadi. Kondensatlanish usuli uchun misol tariqasida gazsimon fazadagi natriydan natriyning benzoldagi kolloid eritmasi hosil bo'lishi ko'rib chiqiladi. Bu misolda kondensatlanish vakuumda amalga oshiriladi. Benzol va natriy joylangan idishning pastki qismi 400°C gacha qizdiriladi, bunda natriy ham, benzol ham batamom bug'ga aylanadi. Idishning yuqori qismi suyuq azot bilan sovitiladi. Temperaturalar ayirmasi katta bo'lganligi tufayli juda tez kondensatlanish ro'y beradi, natijada benzol va natriyning juda mayda kristallari hosil bo'ladi. Sovitish to'xtatilganidan keyin benzol suyuqlikka aylanadi va natriyning mayda kristallari bilan birgalikda idishning pastki qismiga oqib tushadi. Shunday qilib, natriyning benzoldagi kolloid eritmasi tayyorlanadi.

Mayda kristallar qattiq faza hosil bo'layotgan paytda bevosita kelib chiqadi, degan nuqtai nazar ayni jarayon haqida yagona fikr emas. Chunonchi, A. V. Dumanskiy tahmin qilishiga muvofiq, avval amorf zarralar kelib chiqadi; bular asta-sekin tartibga tushib borishi natijasida kristallarga aylanadi. Metallarda oksid pardalarning hosil bo'lishini elektroorganik usul bilan tekshirish ko'rsatishiga qaraganda darhaqiqat ko'pchilik hollarda avval amorf oksid pardalar paydo bo'lib birmuncha vaqt o'tganidan keyin sistema kristall tuzilishga o'tadi. Ko'pchilik hollarda kolloid eritmalar hosil bo'lishida sistema amorf bosqichni bosib o'tadi.

Elektron mikroskop yordamida o'tkazilgan kuzatishlar ko'rsatishiga qaraganda avval deyarli katta (100—800 nm ga teng) diametrli zarralar hosil

bo'lad. Bu zarraning haqiqatan amorf zarralar ekanligi isbot qilingan. Birmuncha vaqt o'tganidan keyin elektronogrammalarda nuqtaviy reflekslardan iborat halqalar namoyon bo'lad, bu holat, atom yoki molekularning o'zaro batartib joylana borishi, ya'ni kristall agregatlarga aylanishi amorf zarra ichida sodir bo'lishidan darak beradi. Bu vaqtda sistemada mexanik kuchlanishlar paydo bo'lib, zarrada darzlanish yuz beradi; nihoyat zarra parchalanib, kolloid dispers darajadagi kristallchalarga aylanadi.

Kristallanishning dastlabki bosqichida qattiq fazaning kelib chiqishiga sabab, atom yoki molekularlarning bip-biri bilan tasodifan uchrashuvdir. Yana bunda shunday qo'shimcha kiritish kerakki, qattiq fazaning kelib chiqishi sistemada o'ta to'yinish mavjud bo'lgan sharoitda, ya'ni termodinamik muvozanat holatidan ancha uzoq sharoitda amalga oshadi. Bu vaqtda hosil bo'lgan zarralar o'zlaridagi erkin energiya (Gibbs energiyasi) ni kamaytirishga intiladi; aynan amorf holatdan kristall holatga o'tilganida zarralarning erkin energiyasi kamayadi. Molekula yoki atomlarning amorf zarrada tartibga tushish va kristall panjaraning hosil bo'lish tezliklari, asosan, modda tabiatiga bog'liq bo'lad. Masalan, oltin kristall panjalarining shakllanishi amorf zarralar hosil bo'lishidan bir necha sekund o'tgach sodir bo'lad, titan (IV)- oksidda 1—2 soatdan keyin, alyuminiy gidroksidda 1 sutka o'tganidan keyin, silikat kislotada esa 1 yil o'tgach namoyon bo'lad. Bu jarayonga temperatura ham katta ta'sir ko'rsatadi. Masalan, 80—90° C da alyuminiy gidroksid va titan (IV)-oksidda kristallanish shu qadar tez boradiki, amorf holatga mansub manzara qanday ekanligini aniqlab bo'lmaydi.



Savol va topshiriqlar

1. Kolloid sistemalar qatoriga nimalar kiradi?
2. Kolloid kimyoning mazmuni, maqsadi va ahamiyati nimalardan iborat?
3. Yuqori dispers geterogen sistemalar bilan yuqori molekulyar sistemalar orasida qanday farq va o'xshashlik bor?
4. Kolloid eritmalar qanday usullar bilan olinadi? Ular qanday tozalanadi?
5. Kolloid eritmalarining molekulyar-kinetik va optik xossalarini aytib bering.
6. Nima sababdan liofil kolloidlar ultramikroskopda yaxshi ko'rinmaydi?
7. Liofob va liofil kolloidlar nima; barcha kolloidlar shu tariqa ikki guruhga bo'linganda qanday kamchilik namoyon bo'lad?
8. Termodinamik barqarorlik nima va u qanday sistemalarda kuzatiladi?

XI BOB. KOLLOID ERITMALARNING MOLEKULAR-KINETIK XOSSALARI

Kolloid eritmalarda kimyo rivojlanishining dastlabki davrida kolloid diffuziya va osmos hodisalari sodir bo'lmaydi, deb qabul qilingan edi.

1903- yilda ultramikroskopning kashf etilishi ayrim kolloid zarralar harakatini kuzatishga, bu harakat intensivligining diffuziya koeffitsiyenti kattaligiga aloqador ekanligini ko'rsatishga imkon yaratdi. Alohida kolloid zarralarning xatti-harakatini kuzatish asosida molekulyar-kinetik nazariyadan kelib chiqqan hisob-kitoblar, diffuziya va sedimentatsiyaga oid formulalar tekshirildi va ularning to'g'ri ekanligi tasdiqlandi.

1-§. BROUN HARAKATI

Ingliz botanigi R. Broun 1827-yilda gul changini suvga qorib, mikroskop yordamida uning harakatini kuzatdi; natija shuni ko'rsatdiki, o'simlik changi sira to'xtamasdan murakkab trayektoriya bo'yicha uzluksiz harakat qiladi, bir lahza ham tinch turmaydi. Olimlar dastlab, gul changining bu harakatini tirik materiyaning xususiyati deb izoh qildilar. Keyin olib borilgan tekshirishlar ayrim zarra harakati boshqa zarralar harakatiga bog'liq emasligi ma'lum bo'ldi. Zarra o'lchami qanchalik kichik bo'lsa, u shunchalik tez harakatlanadi. Broun harakatining universal harakat ekanligi tasdiqlandi. Bu harakatning gazlar (havo)da ham sodir bo'lishi aniqlandi. Broun harakatini konvension oqimlar va yorug'lik nuri ta'sirida sistemaning isishi natijasida kelib chiqqan hodisa deb tushuntirish ham muvaffaqiyat qozonmadi. Faqat 1905- yilda A. Eynshteyn Broun harakatining aniq miqdoriy nazariyasini yaratdi.

Ma'lumki, L. Bolsmaning statistik fizikaga asos solgan juda puxta ilmiy tekshirish ishlari o'sha zamonning ko'pchilik yirik olimlari tomonidan rad qilinar edi. A. Eynshteyn yaratgan va tajribalarda tasdiqlangan Broun harakati nazariyasi L. Bolsman g'oyalarining to'g'ri ekanligini namoyish qildi. M. Smoluxovskiyning nazariy tekshirishlari ham bu borada katta ahamiyatga ega bo'ldi.

A. Eynshteyn suyuqlik ichida muallaq harakatlanuvchi kichik sharchalar (globulyar kolloid zarralarning modeli)ning diffuziya harakatiga

oid nazariy tekshirish olib borish natijasida quyidagi formulani chiqarishga muvaffaq bo'ldi:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{v\pi\eta r}. \quad (11.1)$$

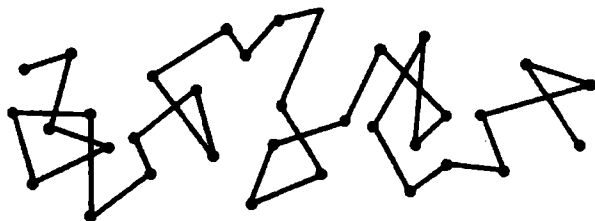
Bunda: D — diffuziya koeffitsiyenti; r — zarra radiusi; N — Avogadro soni; η — dispersion muhitning qovushoqlik koeffitsiyenti.

Bu formuladan ko'rinib turibdiki, diffuziya koeffitsiyenti temperaturaga, dispersion muhit qovushoqligiga, kolloid zarra o'lchamiga bog'liqdir. Suyuqlik molekulari tomonidan ko'rsatilgan ta'sir natijasida harakatlanayotgan kolloid zarra doimo o'zining harakat yo'nalishini va tezligini o'zgartirib turadi. Zarra havoda 1 sekundda 10^{16} ta turtki, suvda esa 10^{20} turtki yeydi. M. Smoluxovskiyning hisoblashlariga qaraganda, zarraning harakat tezligi

$10^2 - 10^4 \frac{\text{sm}}{\text{s}}$ ga yaqin bo'lishi kerak. Agar mikroskop kattalashtirishini

hisobga olsak, bu harakatning borishini ko'rishga bizning ko'zimiz ojizlik qiladi. Zarra o'zining harakat yo'nalishini 1 sekundda $10^{16} - 10^{20}$ marta o'zgartirib murakkab yo'l bosadi. Biz faqat barcha siljishlarning geometrik yig'indisi ma'lum qiymatga ega bo'lganidagina zarra siljishini ko'ra olamiz. Yana shu narsani hisobga olish kerakki, mikroskopda kuzatadigan harakat fazodagi siljishlarning tekislikka tushirilgan proyeksiyasidir. Zarraning ultramikroskopdagi tasvirlarni ma'lum fursat o'tganidan keyin to'g'ri chiziqlar bilan birlashtirilsa, siniq-siniq betartib chiziqlardan iborat manzara hosil bo'ladi (49-rasm). Bu rasmdagi har qaysi chiziq kuzatish vaqtida zarra siljishini ifodalaydi.

Tajriba o'tkazish vaqtida ultramikroskop stoli ustiga kolloid eritma solingan kyuveta (kosacha)ni qo'yib qo'yiladi. So'ngra zarra siljishini ultramikroskopdan ko'ra boshlaymiz. Ultramikroskop obyektivida kataklarga bo'lingan koordinatik to'r bor bo'lsa, biz T vaqt ichida zarra qancha joyga



49- rasm. Kolloid zarraning diffuzion harakatlanish sxemasi.

siljiganligi yozib olanadi. Hisoblash uchun siljishlarning o'rtacha kvadratik kattaligi aniqlaniladi: unda zarraning siljishini topish uchun quyidagi tenglamadan foydalaniladi.

$$\bar{x}_2 = \frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}. \quad (11.2)$$

bunda: $x_1^2, x_2^2, x_3^2, \dots, x_n^2$ —zarralarning kuzatilayotgan siljishlari; n — barcha siljishlar soni. Eynshteyn ayrim zarralarning tartibsiz siljishini nazariy jihatdan tekshirib, o'rtacha kvadratik siljish uchun quyidagi tenglamani yaratishga muvaffaq bo'ladi:

$$\bar{X} = \sqrt{2D\tau}. \quad (11.3)$$

(11.1) va (11.3) tenglamalarni bir-biriga taqqoslab:

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{\tau}{2\pi\eta r}} \quad (11.4)$$

ni, undan esa quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$N = \frac{1}{\bar{x}^2} \frac{RT}{2\pi\eta r} \tau. \quad (11.5)$$

Bu tenglama yordamida xususiy siljish kattaligi, diffuziya koeffitsiyenti va zarra o'lchami ma'lum bo'lsa, Avogadro soni N ni hisoblab topish mumkin. J. Perron va uning shogirdlari A. Eynshteyn formulasining to'g'ri formula ekanligini batamom tasdiqlashdi. Ular mikroskop yordamida gum-migutning alohida zarralari harakatini tekshirib ma'lum vaqt oralig'ida zarralarning qanday holatda ekanligini yozib bordilar. Ular o'zlari olgan natijalarni A. Eynshteyn (11.5) formulasiga ko'ra, Avogadro sonini hisoblab chiqdilar. Ularning hisoblashlari natijasida topilgan qiymat Avogadro soniga yaqin son ekanligi ma'lum bo'ldi. Keyinchalik T. Svedberg ham shunga o'xshash tekshiruvlar olib borib, u ham Avogadro sonini hisoblab chiqardi. T. Svedberg bundan tashqari A. Eynshteynning (11.4) formulasi to'g'ri ekanligini tajriba yo'li bilan isbotladi. Uning tajribalari, zarralarning radiusi $r = 27$ va 52 nm ga teng oltin kolloid eritmadagi siljishlarini aniqlab, A. Eynshteynning formulasi to'g'ri ekanligini isbotladi.

A. Eynshteynning $D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r}$ formulasi ham tajribada tekshirildi.

Dispersion muhitning o'zgarmas temperaturadagi qovushoqligini o'zgartirib

formula (11.1) ni $x^2 = \frac{\sigma}{\eta} R$ shaklida yozib (bunda: $R = \frac{RT}{3\pi r N}$) uni $\frac{\sigma}{z}$ turli qiymatlarga ega bo'lganida tekshirib ko'rishdi (ularning tajribalarida faqat T o'zgarib, boshqa kattaliklar o'zgarimas qiymatlarga ega bo'lgan). Barcha hollarda tajriba bilan nazariya orasida uyg'unlik borligi ma'lum bo'ldi. Tajribada topilgan ma'lumotlar temperaturani o'lchash, qovushoqlikni aniqlash, siljish kattaligini topish natijasida kolloid zarralarning diametrlari hisoblab chiqarildi.

M. Smoluxovskiy yaratgan tez koagulyatsiya nazariyasi ham tajribada sinab ko'rildi. Xususan, ayni fursatda, ayni hajmda bo'lgan zarralarning soni vaqt o'zgarishi bilan qanday o'zgarishi haqidagi nazariy hisoblash metodlari ham tajribada sinab ko'rildi.

2-§. DISPERS SISTEMALARNING KINETIK BARQARORLIGI VA SEDIMENTATSION MUVOZANAT

Har qanday dispers sistemaning kinetik barqarorligi issiqlik harakat intensivligiga va zarralarning yer tortishishiga bog'liq (ma'lumki, yerning tortishish kuchi jism massasiga proporsional bo'ladi:

$$F = mg.$$

Klassik termodinamik tasavvurlarga muvofiq, zichligi dispersion muhit zichligidan katta bo'lgan moddalarning hammasi kolloid eritmalarda idish tubiga cho'kishi kerak. Haqiqatda esa Brown harakati nazariyasiga ko'ra, fluktuatsiyalar mavjudligi tufayli bunday moddalar kolloid eritma balandligi bo'ylab gipsometrik (barometrik) qonunga muvofiq kolloid eritma ichida muallaq joylashadi (taqsimlanadi). Gaz molekula (yoki kolloid zarralar)ning balandlik bo'ylab taqsimlanishi issiqlik harakati intensivligiga va yerning tortishishiga bog'liq. Bu ikki omil orasida borib-borib statsionar holat qaror topadi. Bu vaqtda molekularning balandlik bo'yicha taqsimlanishi gipsometrik qonun, ya'ni:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \frac{RT \ln C_1 / C_2}{Nmg} \quad (11.6)$$

formulaga bo'ysunadi. Bunda: N —Avogadro soni; t —zarra massasi; g —yerning tortishish kuchi tezlanishi; C_1 va C_2 — molekularning h_1 va h_2 balandliklardagi konsentratsiyalari.

O'lchami 1 mkm bo'lgan monodispers gummigut holida zarralarning balandlik bo'yicha taqsimlanishini tekshirgan J. Perren ko'rsatishiga muvofiq, har 30 mkm balandga ko'tarilganda zarralarning soni ikki marta

kamayadi, ya'ni balandlik arifmetik progressiya bo'yicha o'zgarishida, zarralarning balandlik bo'yicha taqsimlanishi geometrik progressiyaga muvofiq o'zgaradi. Shunday qilib, J. Perren suyuqlikka aralashgan zarralarning suyuqlik ichida joylanishi (taqsimlanishi) gipsometrik qonunga bo'ysunishini isbotladi. Shunday sistemalar uchun (11.6) tenglamaga suyuqlikka botirilgan zarra massasi kamayishini hisobga oladigan tuzatma kiritish kerak bo'ladi. Arximed qonuniga muvofiq, bu tuzatma $(\rho - \rho_0)/\rho$ ga teng. Bunda: ρ — dispers faza zichligi; ρ_0 — dispersion muhit zichligi.

Kolloid eritmalar uchun (11.6) tenglamadagi $\frac{C_1}{C_2}$ nisbatni $\frac{n_1}{n_2}$ nisbatga almashtirish birmuncha yengillikka olib keladi (bunda: n_1 va n_2 — hajm birligidagi kolloid zarralar sonlari bilan ifodalangan konsentratsiya). Buning natijasida (11.6) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \frac{\rho RT \ln(n_1/n_2)}{Nmg(\rho - \rho_0)}. \quad (11.7)$$

(11.6) va (11.7) tenglamalar qanday balandlikda zarralarning konsentratsiyasi necha marta o'zgarishi mumkinligini hisoblashga imkon beradi. Havoda misolida bunday hisobni o'tkazilsa, havoda kislorodning konsentratsiyasi $h_2 = 5$ km balandlikda ikki marta kamayadi. 100 km balandlikda gaz konsentratsiyasi 10^6 marta kamayadi. Misol tariqasida oltinning suvdagi kolloid eritmasini olsak, zarralarining radiusi 1,86 nm bo'lgan oltin kolloid eritmasining konsentratsiyasi 215 sm balandlikda ikki marta, 4300 sm balandlikda esa 10^6 marta kamayadi. Agar zarralar radiusi 186 nm bo'lgan oltinning dag'al dispers sistemasini misol sifatida olinsa, uning konsentratsiyasi 0,2 mkm balandlikda ikki marta kamayadi; 4 mkm balandlikda esa 10^6 marta kamayadi. Bu qiymatlardan shunday xulosa chiqarish mumkin: amalda oltin zarralarining deyarli hammasi idish tubi yaqiniga joylanib, 4 mkm balandlikda toza dispersion muhitning o'zigina bo'ladi. Bunday sistema kinetik jihatdan beqaror sistema hisoblanadi. Zarralarining kattaligi 1,86 nm bo'lgan kolloid eritmaning kinetik barqarorligi yuqoriroq bo'ladi.

Dispers sistemalarning kinetik beqarorlik mezonini sifatida nisbatni qabul qilish mumkin (bunda: n — hajm birligidagi zarralar soni). Bu mezon balandlik ortgan sari zarralar konsentratsiyasining nisbiy o'zgarishi qanchalik tez kamayishini, ya'ni sistemaning kinetik beqarorligini ko'rsatadi. U qadar murakkab bo'lmagan matematik amallar o'tkazib, (11.7) tenglamani quyidagi shaklga keltirish mumkin:

$$\ln h_0 - \ln n = \frac{Nmg}{RT} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \cdot (h - h_0) \quad (11.8)$$

bunda: h_0 — ma'lum balandlik h_0 da hajm birligidagi zarralar soni. (11.8) tenglamani differensiallashdan keyin quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$-\frac{d\ln n}{dh} = \frac{Nmg}{RT} \cdot \frac{\rho \cdot \rho_0}{\rho}. \quad (11.9)$$

Zarra radiusi 100 marta kattalashganida $d\ln n/dh$ nisbati 10^6 marta ortadi. Binobarin, ayni kolloid dispers darajadagi sistemada zarra radiusi 1 nm dan 100 nm gacha o'zgarganida, uning kinetik barqarorligi million marta o'zgarishi mumkin.

(11.7) tenglama va (11.9) tenglama dispers sistemaning sedimentation muvozanati deb ataladigan stasionar holatini xarakterlaydi. Sistema bu holatga kelishi uchun ma'lum vaqt kerak bo'ladi. Bu vaqt zarralarning idish tubiga cho'kish (yoki suyuqlik sirtiga qalqib chiqishi)ga bog'liq bo'ladi. Zarralarning cho'kish tezligi SI quyida keltirilgan Stoke formulasiga muvofiq hisoblana oladi:

$$W = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho - \rho_0)}{\eta} g, \quad (11.10)$$

bunda: η — sistemaning qovushoqlik koeffitsiyenti; ρ — dispers faza zichligi; ρ_0 — dispersion muhit zichligi, agar ρ kattaligi ρ_0 suyuqlik zichligidan kichik bo'lsa (ya'ni, $\rho - \rho_0 < 0$ bo'lsa), $Cl < 0$ bo'ladi. Bu holda cho'kish o'rnida sirtga qalqib chiqish ro'y beradi; agar $\rho - \rho_0 > 0$ bo'lsa, u holda, kolloid zarralar cho'kadi, dispers faza zarralarining zichligi $\rho_0 = 1 \text{ g/sm}^3$ va dispersion muhit zichligi $\rho = 1 \text{ g/sm}^3$ hamda muhit qovushoqligi $\eta = 0,0015 \text{ Pa}$ bo'lganida, (11.10) tenglama bo'yicha bajarilgan hisoblashlar ko'rsatishiga qaraganda, radiusi 100 nm zarralar 5,86 s. da 1 sm, radiusi 10 nm bo'lgan zarralar 16 soatda 1 sm, radiusi 1 nm bo'lgan zarralar esa 19 yilda 1 sm yo'lni bosib o'tadi. Bu hisoblashlar muvozanat qaror topishi uchun uzoq vaqt kutib turish kerakligini ko'rsatadi. Undan tashqari, sistemani tinch holatda va o'zgarimas temperaturada tutib turish kerak bo'ladi, aks holda konvektiv oqimlar hosil bo'lib qoladi.

Zarralarning cho'kishini tezlatish maqsadida A. V. Dumanskiy tez harakatlanuvchi sentrifugalari ishlatish kerakligini taklif qildi (chunki faqat yerning tortish kuchidan foydalanilganida kolloidlar cho'kish uchun juda uzoq vaqt kerak). Sentrifuga ishlatilganida yerning tortish kuchi markazdan qochish kuchiga almashinadi. Keyinchalik T. Smoluxovskiy ultrasentrifuga yaratdi. Bu asbobda hosil bo'ladigan markazdan qochish kuchi yerning tortish kuchidan 900 000 marta ortiqdir. Bunday holda (11.6) va (11.7)

tenglamalar 900 000 marta kichik qiymatga ega bo'lishini ko'rsatadi, bino-
barin, bu sharoitda barcha kolloid zarralar idish tubiga yaqin balandlikka
joylashadi. (11.10) tenglamaga muvofiq, zarralarning cho'kish tezligi ham
o'shancha marta ortadi. Ultrasentrifugalardan va (11.6) (11.7) tenglama-
lardan foydalanib, bir qator masalalarni yechish, xususan, kolloid zarralar-
ning o'rtacha kattaligi, ularning kattaliklari bo'yicha taqsimlanishi va hatto
zarralarning shakli sferik shakldan qanchalik farq qilishini sifat jihatidan
baholash mumkin bo'ldi.

T. Svedberg ishlatgan sentrifugada disksimon rotor bo'lib, unga bir
necha chuqurchalar o'yilgan edi. Bu chuqurchalarga kolloid eritma solin-
gan kyuvetalar mustahkam joylashtirilgan edi. Sentrifuganing g'ilofida kolloid
eritmani yoritib turish, ularni kuzatish va rasmini olish uchun teshiklar
qilingan edi. Kolloid eritma bilan to'latilgan kyuveta tezlik bilan aylanib
turishiga qaramasdan, kuzatilganida va suratga olinganida harakatsiz bo'lib
ko'rinar edi. Chunonchi, kinopardada biror harakatsiz jism ko'rsatilganida
apparatdagi kinotasma harakatsiz qolmaydi, kinotasma apparatda harakatda
bo'ladi. Kinokadrlar almashinishi uchun 0,1 sekunddan kamroq vaqt
kerak bo'ladi. Bunday tezlikda harakat qilayotgani kadr xuddi tinch turganga
o'xshaydi. Ultrasentrifugada kadrlar almashinishi yana tez sodir bo'ladi.
Kolloid eritma bilan to'latilgan kyuveta harakatsiz bo'lib ko'rinadi. Sentrif-
uga ishlaganida kolloid zarralar kyuveta tubiga tushaveradi. Sedimentatsion
muvozanat qaror topganida zarralarning balandligi ortgan sari joylashuvi-
ni aniqlash va (11.7) tenglama bo'yicha zarra radiusini hisoblab topish
mumkin bo'ladi.

3- §. OSMOTIK BOSIM

Eritmaning osmotik bosimi erigan modda zarralari miqdoriga bog'liq,
lekin ularning tabiatiga, katta-kichikligiga bog'liq emas. Kolloid eritma-
ning hajm birligidagi molekulalar sonidan bir necha marta kichik bo'ladi.
A. Eynshteyn hisoblashlar natijasida shunday xulosaga keldiki, zarralar-
ning hajmiy konsentratsiyalari bir xil bo'lgan haqiqiy eritmada moleku-
lalar borligi tufayli hosil bo'lgan osmotik bosim xuddi shunday zarralar
konsentratsiyadagi eritmada mikrogeterogen va ultramikrogeterogen zarralar
hosil qilgan osmotik bosimga teng bo'ladi. Agar konsentratsiyalar massa
bo'yicha hisoblansa, kolloid eritmaning hajm birligidagi zarralar soni
haqiqiy eritmadagiga qaraganda kam bo'lganligi uchun, kolloid eritmaning
osmotik bosimi haqiqiy eritmadagi osmotik bosimdan bir necha marta
kichik bo'ladi.

Suyultirilgan (zarralar shar shakliga ega bo'lgan) haqiqiy eritmada osmotik bosim p quyidagi ifodaga ega:

$$\Pi = CRT = \frac{4}{3} \pi r^3 d \cdot n \cdot RT, \quad (11.11)$$

bunda: C — eritma konsentratsiyasi; n — zarralar soni; d — zarra zichligi, r — zarralarning o'rtacha radiusi, $\pi = 3,14$.

Ikki tur eritma uchun o'zgarmas temperaturada (11.8) tenglama quyidagicha yozilishi mumkin:

$$\Pi_1 = \frac{4}{3} \pi r_1^3 \cdot d \cdot n_1 RT_1; \quad \Pi_2 = \frac{4}{3} \pi r_2^3 \cdot d \cdot n_2 RT_2.$$

Agar temperatura bir xil bo'lsa, $r_1^3 \cdot n_1 = r_2^3 \cdot n_2$ bo'ladi.

Bundan:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\Pi_1}{\Pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{z_1^3}{z_2^3} \quad (11.12)$$

kelib chiqadi. Bunda: z — kolloid sistemaning disperslik darajasi.

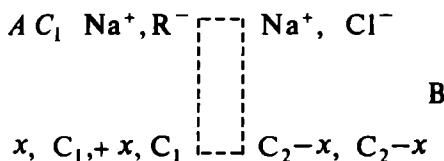
Kolloid eritmalarining osmotik bosimi zarra radiusi kubiga teskari proporsional, lekin disperslik darajasiga to'g'ri proporsional. Haqiqiy eritma bilan bir xil og'irlik konsentratsiyaga ega bo'lgan kolloid eritmaning hajm birligidagi zarralar soni haqiqiy eritmadagiga qaraganda 10^6 — 10^9 marta kichik bo'ladi. Kolloid eritmaning osmotik bosimi ham xuddi shuncha marta kichik bo'ladi.

Amalda faqat yuqori molekulyar birikmalar eritmalarining osmotik bosimlari o'lchanadi, chunki YUMB eritmalarining konsentratsiyasi bir-muncha kattaroq qiymatga ega bo'ladi; undan tashqari, YUMB eritmalarda elektrolitlar bo'lmaydi, chunki YUMB eritmalar elektrolit qo'shilmasa ham barqaror bo'laveradi. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, V_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 ning nisbatan konsentrlangan kolloid eritmalarini hosil qilishi mumkin (chunki bu moddalarning kolloid zarralari ip shaklga ega). Ular g'ovak strukturali (ichida suvi bor) agregatlar hosil qiladi. Shu sababli bunday kolloidlarining osmotik bosimini hisoblashda (11.11) tenglama quyidagi shaklda qo'llaniladi:

$$\chi = CRT = \frac{C_B}{M(1-NC)} RT \quad (11.13)$$

Bunda: C_v — og'irlik konsentratsiya; M — molyar massa; N_c — kolloid zarralar bilan bog'langan erituvchining molyar qismi.

holat qaror topmaguncha davom etadi; muvozanat qaror topganida quyidagi manzara yuz beradi:



Bunda: x — membrana orqali diffuziyalangan Na^+ va Cl^- ionlarining miqdori. Agar Na^+ va Cl^- ionlarining ikkala yo'nalishda diffuziya koeffitsiyentlari bir-biriga teng deb faraz qilinsa, muvozanat fursatida Na^+ va Cl^- ionlar uchun quyidagi tenglikni yozishimiz mumkin; natriy ionlar uchun:

$$K_1(C_1 + X) = K_1(C_2 - X). \quad (11.14)$$

Xlor ionlari uchun:

$$K_2X = K_2(C_2 - X) \quad (11.15)$$

Bunda: K_1 va K_2 — proporsionallik koeffitsiyentlari. Bunday muvozanat uchun (11.14) va (11.15) tenglamalarning chap qismidagi kattaliklarning o'zaro ko'paytmasi o'ng qismidagi kattaliklarning o'zaro ko'paytmasiga teng bo'ladi:

$$(C_1 + x)x = (C_2 - x)^2 \quad \text{yoki} \quad (C_1 + 2C_2) + C_1^2.$$

Bundan: X topiladi. Donnan tenglamasi tuziladi:

$$X = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} \quad \text{yoki} \quad \frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}, \quad (11.16)$$

bunda: $\frac{X}{C_2}$ — elektrolitning qancha qismi B tomondan A tomonga o'tganligini ko'rsatadi.

(11.16) tenglamadan ko'rinib turibdiki, agar elektrolitning konsentratsiyasi C_2 YuMB konsentratsiyasi C_1 dan katta (ya'ni, $C_1 \ll C_2$) bo'lsa, (11.16) tenglama maxrajidagi C_1 ni e'tiborga olmaslik mumkin, u holda

$X = \frac{C_2}{2}$ yoki B qismidagi elektrolitning yarmisi A qismga o'tadi. Bu holda elektrolit ikkala tomonga deyarli baravar tarqaladi. Agar, aksincha, YUMB

konsentratsiyasi C_1 elektrolit konsentratsiyasi C_2 dan katta bo'lsa, (11.16) tenglamaning maxrajidagi C_2 ni e'tiborga olmaslik mumkin, u holda $C_1 \gg C_2$ (Na^+ va Cl^-) nolga yaqin bo'ladi. Bu holda sistemaning B qismidan A qismiga elektrolit diffuziyalanmaydi:

$$X = \frac{C_2^2}{C_1} \approx 0.$$

Donnan muvozanati juda muhim biologik ahamiyatga ega. Biologik hujayralarda biopolielektrolitlarning (oqsil va nuklein kislotalar) konsentratsiyasi 8–10% ni tashkil qiladi. Qon plazmasida 7–9% oqsil bo'ladi. Biroq qon hujayralar bilan bevosita uchrashmaydi, ular bilan limfa uchrashadi, u hujayralararo va tolalararo fazolarni to'latadi. Limfadagi tuz tarkibi qondagi tuz tarkibidan deyarli farq qilmaydi. Lekin limfada polielektrolit (oqsil)lar miqdori jami bo'lib 0,01–0,03% ni tashkil qiladi. Aynan shu sababli, (11.16) tenglamaga muvofiq, qon plazmasiga elektrolit berilganida uning faqat ozgina qismigina hujayraga o'tadi (chunki hujayrada tuz tarkibi doimo o'zgarmay ushlanib turadi).



Savol va topshiriqlar

1. Kolloid eritmalarining molekulyar-kinetik va optik xossalarini aytib bering.
2. Donnan muvozanatini biolitic ahamiyatini aytib bering.
3. Liofob va miofil kolloidlar nima? Barcha kolloidlar shu tariqa ikki guruhga bo'linganida qanday kamchilik namoyon bo'ladi?
4. Termodinamik barqarorlik nima va u qanday sistemalarda kuzatiladi?

XII BOB. KOLLOID ERITMALARNING ELEKTR XOSSALARI

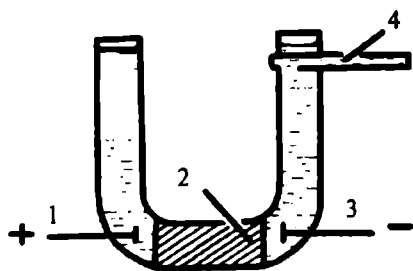
1- §. ELEKTROOSMOS VA ELEKTROFOREZ

Moddalar sirtida elektr zaryadning hosil bo'lishi dispers sistemalar va sirt hodisalarning fizikaviy kimyosida nihoyatda katta rol o'ynaydi. Elektr maydon bilan suyuqlik zaryadi orasidagi yoki dispers holatga o'tgan qattiq jism zarralari sirtidagi zaryad bilan elektr maydoni orasidagi o'zaro ta'sirga aloqador bo'lgan hodisalar *elektrokinetik hodisalar* deyiladi. Elektr maydon ta'sirida suyuqlikning qattiq jismga nisbatan harakati *elektroosmos* deb ataladi. Qattiq jism zarralarining elektr maydon ta'siridagi harakati *elektroforez* deyiladi (ba'zan uni «katoforez» deb ham ataladi).

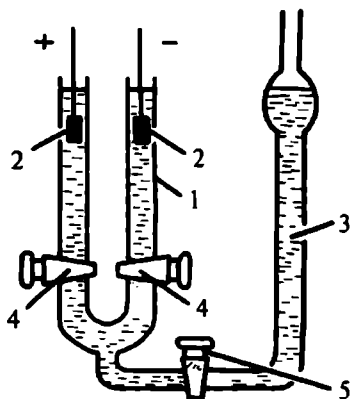
Elektroosmos va elektroforez hodisalarini dastlab Moskva universitetining professori F. F. Reys (1809- yilda) kashf etgan. Agar U- simon nayning pastki qismini biror g'ovak modda yoki mayda shisha kapillyar naychalar bilan to'latib, U-simon nayning ikkala qismiga biror elektrolitning suvdagi eritmasi solinganidan keyin sistema orqali doimiy elektr oqimi o'tkazilsa, suyuqlik nayning bir tomonidan ikkinchi tomoniga ko'cha boshlaydi (50- rasm). Bu paytda elektroosmos hodisasi sodir bo'ladi. Agar g'ovak modda sifatida shisha naychalar ishlatilgan bo'lsa, suyuqlik katod tomonga o'tish uchun harakat qiladi. Buning sababi shundaki, shisha sirti gidroksid ionlarni adsorblaydi. Suvdagi eritmada erkin gidroksoniy (H_3O^+) ionlar qoladi. Ular suvning qutbli molekularini o'ziga qo'shib olib, anod tomon harakat qiladi.

Reysning elektroforezga oid tajribasida g'ovak modda sifatida loy parchasi ishlatilgan edi. Bunda suv ta'sirida disperslangan loy zarralari (loyning suvdagi suspenziyasi) elektr maydonida anodga tomom harakatlangan edi, binobarin, loy zarralari manfiy zaryadga ega bo'lgan edi.

Elektroforez hodisasi kolloid eritmalarning eng xarakterli xususiyatlaridan birini tashkil qiladi. Disperslangan zarralar ionlarni tanlab adsorblaydi. Ayni ion zarraning kristall panjarasini to'lata olsa, u kuchli ravishda adsorbblanadi. Masalan, Ag^+ yoki I^- ionlarni $(AgI)_m$ tarkibli kolloid zarralar yaxshi adsorblaydi.



50- rasm. Elektroosmosni kuzatish uskunasi.



51- rasm. Elektroforezni kuzatish uskunasi.

Hozirgi zamonda elektroforez mashinasozlikda katta ahamiyatga ega. Keyingi yillarda metall va metallmaslardan tuzilgan aralashmalardan iborat materiallar keng qo'llaniladigan bo'ldi. Ular kompozitsion materiallar deyiladi. Kompozitsion materiallar metall sirtiga elektr yordamida yupqa qavat shaklida yotqiziladi. Bu paytda metall va metallmaslar bir-biri bilan birgalashib metall sirtini qoplaydi, metallmas modda diffuziya va elektroforez ta'sirida dispers zarralar holida elektrod sirtiga cho'kadi.

Elektroforez yordamida metall sirtini metallmas bilan qoplash mumkin. Bu yo'l bilan turli plastmassa qavatlar, lateks qavati (u keyin vulkanizatsiya qilinadi), siyak yer metallarning oksid qavatlarini hosil qilish ishlari ham bajariladi.

Elektroforezni kuzatish uchun ikkala nayi bo'lmalar bilan ta'minlangan U simon I naydan foydalaniladi. Uning ikkita jo'mragi (4; 4) bor (51-rasm). Naycha 3 ning yuqori qismi voronka shaklida yasalgan. Asbob naycha 3 orqali (odatda, rangli) kolloid eritma bilan to'latiladi; bu vaqtda uchala jo'mrak ochiq bo'lishi kerak. Asbobga kolloid eritma solinganidan keyin barcha jo'mraklar berkitiladi. Ortiqcha eritma ikkala naydan to'kib tashlanadi. Bundan keyin asbob 1 ni ikkita naychasiga tiniq (bo'yalmagan) elektrolit eritmasi quyiladi. Bu eritmaning elektro'tkazuvchanligi sinaladigan kolloid eritma elektro'tkazuvchanligiga teng bo'lishi kerak. So'ngra ehtiyotlik bilan 4- va 5- jo'mraklar ochiladi. Bu vaqtda kolloid eritma nay 3 dan nay 1 ga o'ta boshlab, nay 1 dagi suyuqlik sirtini balandga ko'taradi; bu hodisa elektrodlar (2; 2) botirilguncha davom etadi. Elektrodlar botirilishi

bilan tezda jo'mrak 5 berkitiladi. Elektrolit eritmasi bilan kolloid eritma orasida aniq chegara paydo bo'ladi; endi elektr ulanadi. Elektrod (2; 2) da elektr maydon paydo bo'lganidan keyin eritmalar orasidagi chegara surila boshlaydi; nay (4; 4) ning bir tomonida suyuqliklar chegarasi ko'tariladi, ikkinchi tomonida esa pasayadi. Rangdor chegaraning surilish tezligini kuzatish natijasida, suyuq fazaga nisbatan harakatlanayotgan kolloid zarralarning potensialini hisoblab topish mumkin.

2- ELEKTROKINETIK POTENSIAL

Kolloid eritmaning agregativ barqarorligi kolloid zarralarning zaryadiga bog'liq bo'ladi. Bu zaryadning kelib chiqishi kolloid zarraning eritmadan biror turdagi ionni adsorblashiga bog'liq. Ko'pincha zarralar o'zlarining xususiy dissotsilanishi natijasida zaryadlanadi. Masalan, volframat va stannat kislotalar, kisloata xarakterga ega bo'lgan bo'yoqlar suvda dissotsilanib, vodorod ionlarga ajraladi; bu vaqtda hosil bo'lgan manfiy zaryadli qoldiq sistema sirtidagi qo'sh elektr qavatning manfiy qavatini tashkil etadi. Lekin zaryadlarning miqdori va ularning zichligi kolloid sistemaning bevosita barqarorligini aniqlaydi. Kolloid zarralar uzluksiz harakatda bo'ladi, shu hodisada elektrokinetik potensialning hosil bo'lishiga sharoit yaratilad. Agar qattiq jism sirti (masalan, ionlarning adsorblanishi tufayli) biror ishorali zaryadga ega bo'lib qolsa, bunga qarama-qarshi ishorali ionlar kelib yopishib oladi. Buning natijasida qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi. Zaryadlangan qattiq sirt bilan suyuqlik orasida potentsiallar ayirmasi yuzaga chiqadi (ya'ni, potensial keskin o'zgaradi). Potensiallar ayirmasining qiymati zaryad zichligiga bog'liq; zaryad zichligi esa qattiq sirtga adsorblangan ionlar miqdori (yoki sirtning xususiy dissotsilanishi natijasida hosil bo'lgan ionlar miqdori)ga bog'liq bo'ladi. (Qarama-qarshi zaryadlangan ionlar iborasini «qarshi ionlar» iborasiga almashtirib, qisqaroq jumlar tuzamiz).

Qarshi ionlar qisman qo'sh elektr qavatdan, qisman eritmaning diffuzion qismidan o'rin oladi. Diffuzion qavatda potensialning pasayishi ψ_1 uning umumiy pasayishidan kichik bo'ladi; diffuzion qavatda qarshi ionlar miqdori kamaygan sari kichiklasha boradi. Suyuqlik qattiq jismga nisbatan (yoki, aksincha, qattiq jism suyuqlikka nisbatan) harakat qilganida har doim qattiq jism sirtida harakatsiz suyuqlik saqlanib turadi. Bino-barin, suyuq fazaning qattiq fazaga nisbatan ishqalanish harakati aslida bevosita suyuqlik bilan qattiq jism chegarasida sodir bo'lmasdan, balki qattiq fazadan Δ qadar narida suyuqlik ichida sodir bo'ladi. Bu masofa Δ ning kattaligi molekullar diametriga yaqin bo'ladi. Qarshi ionlarning bir

qismi ana shu harakatsiz suyuqlik sirtida qoladi, boshqa qismi esa harakatdagi suyuqlik qavatida bo'ladi. Sistemaning harakatsiz qismi bilan uning harakatdagi qismi orasidagi potentsiallar ayirmasi elektrokinetik potentsial nomi bilan yuritiladi.

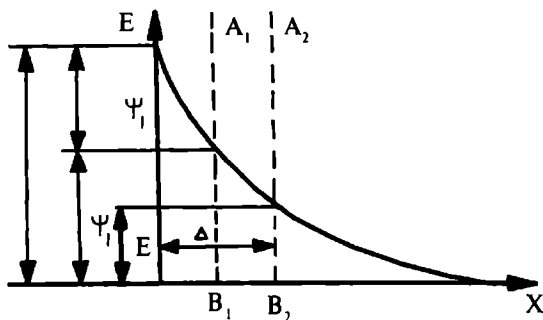
Elektrokinetik potentsial faqat suyuqlikning qattiq jisimga (va aksincha, qattiq fazaning suyuqlikka nisbatan) yo'nalgan harakati vaqtida hosil bo'ladi. Bu ikki harakat holati orasida prinsipial ayirma yo'q. Agar qattiq jism (masalan, kolloid zarra) harakatsiz suyuqlikka nisbatan siljisa, qattiq jisimga yopishgan harakatsiz suyuqlik qavat ham siljiydi. Ishqalanish harakati bu holda ham qattiq jism sirtidan Δ masofa uzoqlikda sodir bo'ladi.

Shunday qilib, elektrokinetik potentsial deganda, qo'sh elektr qavatning qattiq jisimga yopishgan harakatsiz suyuqlik qavati bilan qattiq fazaga nisbatan harakat qiluvchi suyuqlik (diffuziya qavati) orasidagi potentsiallar ayirmasini tushunish kerak.

Elektrokinetik potentsialning kattaligi yunoncha ζ (dzeta) harfi bilan belgilanadi va uni dzeta — potentsial deb yuritiladi. U potentsialning diffuz qavatidagi pasayishi ψ_1 dan farq qiladi. Buning sababi shundaki, ishqalanish chegarasi Gelmgols qavati chegarasi bilan ham, Gui qavati chegarasi bilan ham bir chiziqda yotmaydi. Ulardan (suyuqlik qavat tomon) bir oz nariroqda o'tadi. Binobarin, elektrokinetik potentsial kattaligi faqat qo'sh elektr va diffuz qavatlarda potentsialining pasayishi xarakterigagina bog'liq bo'lmasdan, suyuqlikning qattiq sirt yaqinidagi harakatiga ham bog'liqdir. Bu harakat esa, o'z navbatida, suyuqlikning qovushoqligiga bog'liq bo'ladi. Qattiq sirt va unga yopishgan o'zida ortiqcha qarshi ionlari bo'lgan harakatsiz suyuqlik zaryadlari yig'indisidan qattiq sirtning yolg'iz o'zining zaryadi va zaryad zichligi katta bo'ladi. Adsorbsion qavat deb ataladigan va qattiq fazaga yopishgan harakatsiz suyuqlik qavatda qarshi ionlar konsentratsiyasi qanchalik yuqori bo'lsa, qattiq zarraning (harakatsiz suyuqlik qavat bilan birligidagi) potentsiallari yig'indisi shunchalik kichik bo'ladi; binobarin, elektrokinetik potentsial ham shunchalik kichik bo'ladi.

Potentsialning pasayish sxemasi 52- rasmda keltirilgan. Bunda A_1, B_1 chizig'i Gelmgols qavati bilan Gui qavati (diffuzion qavat) orasidagi chegarani ko'rsatadi. A_2, B_2 chizig'i ishqalanish chegarasini tasvirlaydi. E — kattaligi — termodinamik potentsial; $E - \psi_1$ potentsialning Gelmgols qavatida pasayishi, ψ_1 — potentsialning diffuz qavatda pasayishi, G — elektrokinetik potentsial.

Kolloid zarralar uzluksiz harakatda bo'ladi. Ular bilan birlilikda zarraga yopishgan harakatsiz suyuqlik ham harakatlanadi. Bu suyuqlikda ma'lum



52- rasm. Elektroosmosni kuzatish uskunasi.

miqdor ortiqcha qarshi ionlar bo'ladi. Itarilish kuchni yuzaga keltirgan bunday harakatdagi sistemaning yig'indi zaryadi — yadro deb ataladigan qattiq kolloid zarra va harakatsiz suyuqlik qavatidagi qarshi ionlar zaryadlari yig'indisidan iborat. Yig'indi zaryad zichligi tufayli elektrokinetik potensial yuzaga chiqadi; elektrokinetik potensial o'rtacha ta'sir etadigan kattalik hisoblanadi. Shunday qilib, elektrokinetik potensial kattaligi kolloid zarralar orasidagi itarilish kuchlarini hosil qiluvchi kuchni ko'rsatadi.

ζ —potensialining qiymati eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Ionlar konsentratsiyasi qanchalik katta bo'lsa, Gelmgols qavatida qarshi ionlar shunchalik ko'p yig'iladi va diffuz qavatda shunchalik kam bo'ladi. Qarshi ionlarning qo'sh elektr qavatda va diffuz qavatda joylanishiga ularning valentligi (aniq aytganda, zaryadi) ta'sir ko'rsatadi.

Qarshi ionlarning zaryadi (valentligi) qanchalik katta bo'lsa, ular qattiq jism sirtiga shunchalik kuchli tortiladi, diffuz qavat shunchalik yupqa bo'ladi; binobarin, dzetapotensial ham shunchalik kichik bo'ladi. Qarshiionlarning qutblanuvchanligi va gidratlanishi ham muhim ahamiyatga ega. Qarshi ionlarning qutblanuvchanligi qanchalik yuqori bo'lsa, zaryadli sirtga ionlarning qo'shimcha yopishish kuchi shunchalik katta bo'ladi; binobarin, Gelmgols qavatida shunchalik yupqalashadi. Anionlarning radiuslari kationlar radiusidan ancha katta bo'lganligi tufayli anionlar osonlik bilan shakllarini o'zgartirib, qutblanish xususiyatini oshiradi. Agar o'z xossalari jihatidan bir-biriga yaqin galogenlar ionlarni ularning radiuslari (F^- dan I^- qadar) kattalashishiga muvofiq bir qatorga tersak, aynan shu tartibda, ularning Gelmgols qavatini pasaytirish va shunga muvofiq, dzeta-potensial qiymatini kamaytirish xususiyatlari ortib boradi.

Ionning gidrat qobig'i qattiq jism sirti bilan qarshi ionlar orasidagi o'zaro ta'sir kuchini kamaytiradi. Gidrat qobiq qanchalik pishiq bo'lsa,

diffuz qavat shunchalik qalin bo'ladi, binobarin, dzeta-potensial ham shunchalik katta qiymatga ega bo'ladi, Shu sababdan, masalan, davriy jadvalning birinchi guruh kationlari qatoridagi litiy, ioni (eng kichik radiusga ega bo'lganligi tufayli) pishiq, gidrat qavat hosil qiladi; shu sababdan u Na^+ va K^+ kationlarga qaraganda dzeta-potensialni ancha kam pasaytiradi, dzeta-potensialga I guruh elementlari qatorida oxirroqdagi joyni egallagan seziiy ioni nihoyatda katta ta'sir ko'rsatadi, chunki Cs^+ katta radiusga ega bo'lganligi sababli, gidrat qobiq bilan juda kuchsiz bog'langandir.

Elektrokinetik potensial qiymati $\xi=0,07$ V bo'lganda, kolloid eritma yetarli darajada barqaror bo'ladi. $\xi<0,03$ V bo'lganida, kolloid zarralarining ma'lum qismida itarilish kuchlari agregatlanishga qarshilik ko'rsatish uchun yetarli bo'lmaydi; bu holda zarralar bir-biriga yopishib, zarralar yiriklashadi, boshqacha aytganda, koagulyatsiyaga uchraydi; bu jarayon sedimentatsiya bilan nihoyasiga yetadi.

Elektrokinetik potensial kattaligini hisoblash uchun maxsus formuladan foydalanish mumkin. Unday formula quyidagi ko'rinishga ega:

$$K = \frac{\zeta ED}{4\pi\eta}, \quad (12.1)$$

bunda: K —kolloid—dispers zarra shakliga bog'liq bo'lgan o'zgarmas qiymat (mayda sferik zarralar uchun $K=6$, silindrik zarralar uchun $K=4$);

η — dispersion muhit qovushoqligi; D —dielektrik konstanta. $H = \frac{E}{e}$ — maydonning kuchlanishi, bunda: l — uzunlik; E — sistemaga tashqaridan berilgan potentsiallar ayirmasi; H — elektroforez tezligi.

$$\zeta = \frac{4\pi u\eta l}{ED} = \frac{4\pi u\eta}{HD}. \quad (12.2)$$

Elektroosmos asosida dzeta-potensialini topishda bir qancha murakkabliklar uchraydi. Shu sababli, bu yerda tajriba yo'li bilan oson topiladigan qiymatlardan foydalaniladi: asbob orqali o'tadigan tok kuchi D vaqt birligi ichida asbobdan o'tadigan suyuqlikning hajm tezligi aniqlanadi. $Q=S \cdot u$ bunda: S — membrana ko'zanaklarning effektiv kesmasi; u — elektroosmosning o'rtacha tezligi. Maydon kuchlanishi $U = E/e$ bunda: E — tashqi elektr manbaining kuchlanishi; e — kuzaklarning effekt uzunligi; $i = E/k$, k — elektr qarshilik; $R = \frac{l}{xS}$, bunda x solishtirma elektr o'tkazuvchanlik:

$$xS = \frac{iR}{l} \quad (12.3)$$

Nihoyat elektrokinetik potensialni hisoblash uchun quyidagi formulaga kelinadi:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta Qx}{EDS} = \frac{4\pi\eta Qx}{Di} \quad (12.4)$$

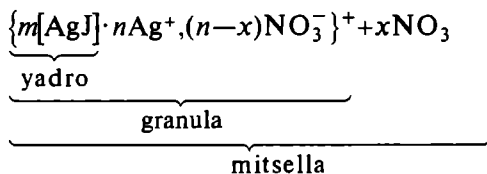
(12.4) formula Gelmgols—Smoluxovskiy tenglamasi nomi bilan yuritiladi. U dzeta-potensialni tajribadan osongina olinadigan kattaliklar asosida hisoblash uchun imkoniyat beradi.

3-§. KOLLOID ZARRALARNING TUZILISHI

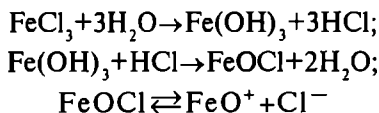
Kolloid zarralarning tuzilishini AgNO_3 va KI eritmalaridan (AgNO_3 dan mo'lj ishlatilganda) kumush yodidning kolloid eritmasi hosil bo'lishi misolida qarab chiqiladi.

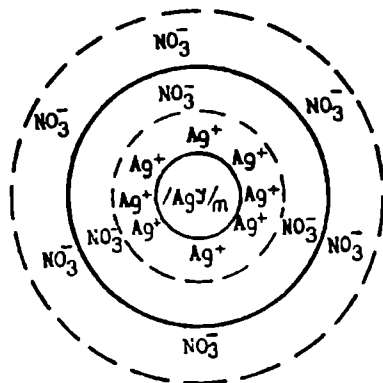
Kolloid zarra yadrosi kumush yodididan iborat qattiq jism (AgI)m (53-rasm). Yadro sirti o'z tarkibiga kiruvchi ionlarni, ayni holda, Ag^+ ionlarini afzal ravishda adsorblyaydi, chunki AgNO_3 ko'proq qo'shilgani deb faraz qilamiz. Natijada yadro musbat zaryadga ega bo'lib qoladi. Faraz qilaylik, yadro adsorblyab olgan kumush ionlar $[\text{Ag}^+]$ miqdori n ga teng miqdorda bo'lsin, n —ionlar yadro tarkibiga kiradi. Zaryadlangan yadroga qarshi ionlar sifatida NO_3^- ionlar adsorblyanib, qo'sh elektr qavatni tashkil qiladi. Qarshi ionlarning bir qismi $(n-x)$ adsorblyon qavatda qoladi, ular yadro bilan birgalikda kolloid zarrani hosil qiladi.

Qarshi ionlarning qolgan qismi (x) ishqalanish sirtidan tashqarida, ya'ni erkin eritma hajmida mavjud bo'ladi. Qarshi ionlar mavjud bo'lgan elektrolit eritmasining hajmi 53-rasmda punktir chiziq bilan tasvirlangan. Yadro adsorblyon qavat va qarshi ionlar mavjud bo'lgan erkin suyuqlik qavati bilan birgalikda *mitsella* deb ataladi. Kolloid kimyoda mitsella tuzilishini quyidagi ko'rinishda yozish qabul qilingan:



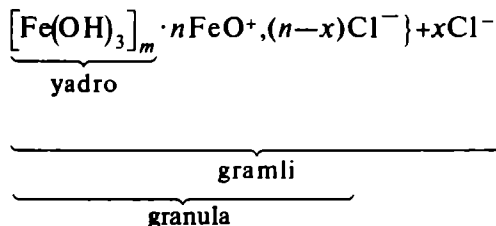
Yana bir misol tariqasida





53- rasm. Kolloid zarralarning tuzilish sxemasi.

jarayonlar natijasida hosil bo‘ladigan temir (III)-gidroksid kolloid zarrasi-ning tuzilish formulasi keltiriladi:



$[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$ — yadro, uning sirtiga n va FeO^+ ionlar adsorblangan, ular yadroni musbat zaryadga ega qiladi. Qarshi ionlar xlor ionlaridir, ularning $(n-x)$ tasi zarra bilan birga granulani tashkil qiladi, qolgan qarshi ionlar (ya’ni, $x\text{Cl}^-$) erkin eritma hajmida bo‘ladi.



Savol va topshiriqlar

1. Elektrokinetik va termodinamik potentsiallar orasida qanday farq bor?
2. Kolloid zarra nima? Uning adsorbsion qavati nima?
3. Elektrofarez va elektroosmos hodisalarini aytib bering.
4. Mitsella, granula, yadro va diffuzion qavat tushunchalari nimadan iborat?
5. Qarshi ionlar nima?
6. AgNO_3 ga KBr ta’sir ettirib AgBr zoli olishda AgNO_3 dan ortiq-roq miqdorda qo’shilganda zol qanday zaryadga ega bo‘ladi?
7. Kolloid eritmalarining barqaror bo‘lishiga sabab nima?

XIII BOB. KOLLOID ERITMALARNING AGREGAT BARQARORLIGI VA KOAGULYATSIYA

1- §. UMUMIY TUSHUNCHALAR

YUMB eritmalaridan tashqari barcha kolloid sistemalar termodinamik jihatdan beqaror sistemalar jumlasiga kiradi. Bunday eritmalar o'z-o'zicha hosil bo'la olmaydi, chunki qattiq jismning dispers faza holatiga o'tishida sirt energiya kattalashadi. Qattiq jism maydalanganida uning ichki energiyasi o'zgarishi noldan katta bo'ladi:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta_2 > 0.$$

Solvatlanish natijasida modda ichki energiyasining o'zgarishi manfiy qiymatga ega: ΔU kolloidlar uchun ΔS u qadar katta qiymatga ega emas, chunki kolloid holatdagi moddalar erituvchi bilan deyarli kuchli bog'langan bo'lmaydi. Shu sababdan ichki energiya o'zgarishi yig'indisi $\Delta U > 0$ noldan katta bo'ladi, deyish mumkin, u holda:

$$\Delta U = \Delta U_1 - \Delta_2 > 0.$$

Gelmgols energiyasining yig'indi o'zgarishi $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$. Ichki energiya ΔU ning ortishi qattiq, fazaning dispersion muhitda tekis tarqalish jarayonida entropiya ortishining o'rnini bosmaydi (aralashish jarayonida ΔS qiymati har doim noldan katta bo'ladi). Oqibatda Gelmgols energiyasi o'zgarishi noldan katta bo'ladi:

$$\Delta A > 0.$$

Shu sababdan, kolloid eritma o'z-o'zicha hosil bo'la olmaydi. Bundan kolloid eritma termodinamik jihatdan beqaror bo'lishi kerak, degan xulosa kelib chiqadi. YUMB eritmalar hosil bo'lganida makromolekulalar erituvchi bilan kuchli ravishda o'zaro ta'sirlashadi: bu jarayonda ichki energiyaning o'zgarishi $\Delta U < 0$ bo'ladi. Shunga ko'ra, Gelmgols energiyasi ham noldan kichik bo'ladi:

$$\Delta A < 0.$$

Shuning uchun YUMB eritmaları o'z-o'zicha hosil bo'la oladi; natijada termodinamik jihatdan barqaror sistemalar kelib chiqadi.

Kolloid eritmalarning va boshqa dispers sistemalar (suspensiyalar, emulsiyalar, aerozol va boshqalar) ning barqarorlik va koagulyatsiya muammolari kolloid kimyoning eng muhim muammolaridan birini tashkil qiladi.

Kolloid eritmalarning termodinamik jihatdan beqarorligi ba'zi kolloidlarning tezda yemirilib ketishiga sabab bo'ladi. Shunga qaramasdan, juda ko'p kolloid eritmada (masalan, oltinning kolloid eritmasi, kumush yodid zoli, mishyak (III)-sulfidning kolloid eritmasi va hokozolar ko'p yillar davomida o'zgarmay qoladi. Buning sababi shundaki, kolloid zarralarda koagulyatsiyaga yo'l qo'ymaydigan bir xil ishoradagi zaryadning mavjudligidir.

2-§. GIDROFOB KOLLOID ERITMALARNING BARQARORLIK NAZARIYASI

Kolloid zarralar bir-biriga yaqinlashganida elektrostatik tabiatga ega bo'lgan qarshilik kuchlar yuzaga chiqadi; ularning kelib chiqishiga sabab, kolloid zarrada qo'sh elektr qavatning borligi hamda London va Van-der-Vaals kuchlarining ta'siridir. London hamda Van-der Vaals kuchlari uch xil bo'ladi:

1. Dipol momentlarning o'zaro ta'sirlashuvi (oriyentatsion effekt).
2. Bir molekuladagi o'zgarmas dipolning boshqa molekulaga qutblanish kuchlari ta'sir ko'rsatuvi.

3. Kvant-mexanik tabiatga ega bo'lgan kuchlar (dispersion effekt).

Bu kuchlar atomlarda elektronlar harakati tufayli dipol momentlar hosil bo'lishi bilan aloqador kuchlar bo'lib, fazoda to'liqlanishni bunyodga keltiradi; bu to'liqlarning tebranish takrorligi $10^{15} - 10^{16}$ gersni tashkil qiladi. Bir atom dipolining tebranib turishi natijasida boshqa atom ham qutblanadi. Oqibatda ular orasida o'zaro ta'sir vujudga keladi.

Atomlararo vujudga kelgan London-Vander-Vaals kuchlar juda kichik (atomlar kattaligiga yaqin) masofalarda ta'sir ko'rsatadi. Kolloid zarralarning o'zaro ta'sirlashuvi (dispersion kuchlarning additivlik xossaga ega bo'lganliklari sababli) ancha katta masofalarda ham amalga oshishi mumkin.

Kolloid sistemalarning barqarorlik nazariyasi

1937—1941- yillarda moskvalik V. V. Deryagin, L. D. Landau hamda gollandiyalik E. Fervey va J. T. Oberbeklar bir-birlaridan bexabar holda kolloid sistemalarning barqarorlik nazariyasini yaratdilar. Bu nazariya (uning mualliflari familiyalaridan olingan birinchi harflardan to'planib) DLFO nazariyasi degan nom bilan yuritiladi. Bu nazariyada London-Vander-Vaalsning o'zaro tortilish kuchlari bilan elektrostatik itarilish kuchlarining (ikki qavatning o'zaro ta'siri haqida) birgalikda ta'sir etishi qarab chiqildi.

B. V. Deryagin tasavvurlariga ko'ra, bir-biridan suyuq qavat bilan ajralib turgan ikki zappa orasida «yoruvchi bosim» vujudga kelib, u tortilish va itarilish kuchlari orasidagi o'zaro nisbatga ko'ra, zarralarning o'zaro birlashishiga qarshilik ko'rsatadi (musbat bosim) yoki aksincha, ularning o'zaro birlashib, koagulyatsiyani vujudga keltirishiga yordam beradi (manfiy bosim). Yoruvchi bosimning mavjudligi tajribada tasdiqlandi. Kolloid zarralarning diffuz qavatlari bir-biri bilan qoplanganida vujudga keladigan elektrostatik itarilish kuchi termodinamik potensial E_0 ga to'g'ri mutanosib ekanligi aytib o'tiladi. Bu kuch zarralararo masofa ortganida tezda kamayib ketadi.

Kolloid zarralarning sirtlari bilan suyuqlik orasida kuchli o'zaro ta'sir bo'lmagan hollarda yoruvchi bosim (Π) ni topish uchun tortilish kuchlarining yoruvchi bosimi Π ga diffuz qavatlarining o'zaro qoplanishida vujudga keladigan itarilish kuchlarining yoruvchi bosimlari Π_M qo'shiladi: $\Pi = \Pi_e + \Pi_M$.

P_M manfiy (minus) ishora, Π_e esa musbat ishora bilan ko'rsatiladi. Turli ishoradagi (ya'ni, biri «+» ikkinchisi, «-» bo'lgan) sirtlar bir-biriga ta'sir etganida umumiy yoruvchi bosim har doim «minus» ishoraga ega bo'ladi; binobarin, bu holda faqat zarralararo tortishuv ustun turadi.

Bir-biridan juda kichik masofada turuvchi zaryadlangan ikkita plastinkaning o'zaro ta'sir energiyasi U ning sirt birligiga nisbatan miqdorini hisoblash uchun quyidagi tenglamadan topiladi:

$$U = U_e - U_M = \frac{64C_0RT}{x} v^2 e^{-x} x_0 - \frac{A}{12\pi x_0^2}. \quad (13.1)$$

Bunda: U_e — elektrostatik o'zaro ta'sir energiyasi; U_M — o'zaro tortilish energiyasi (London kuchlari hisobida); x — qo'sh elektr qavatning ko'rinma (effektiv) qalinligiga teskari kattalik; C_0 — qarshi ionlarning eritmada konsentratsiyasi; x_0 — plastinkalar oralig'ining o'rta qismidan boshlab hisoblangan koordinata; A — konstanta; γ — quyidagicha hisoblanadigan kattalik:

$$v = \frac{\exp(ZF_{E_0}/2RT) - 1}{\exp(F_{E_0}/2RT) + 1}, \quad (13.2)$$

bunda: Z — qarshi ionlar zaryadi; E_0 — termodinamik potensial kattaligi.

Nazariyadan kelib chiqadigan xulosalar 54-rasmdan foydalanib ta'riflanishi mumkin. Bu rasmda egri chiziq x — plastinkalar, orasidagi masofa ortganida tortishuv energiyasi U_M ning o'zgarishini ko'rsatadi. Bu rasmdan ko'rinib turibdiki, zarralar orasidagi masofa kichik bo'lganida tortishuv kuchlari ustun turadi (3-egri chiziqning a nuqtasi). Nisbatan katta masofada ham tortilish kuchlari ustun turadi. (3-egri, chiziqning d

nuqtasi). 100 nm ga yaqin o'rtacha masofalarda (3-egri chiziqning *b* nuqtasi) diffuz qavat qalin bo'lganida (suyultirilgan elektrolit eritmalarida) va termodinamik potensial E_0 katta qiymatga ega bo'lganida, itarilish kuchlari ustun turishi mumkin.

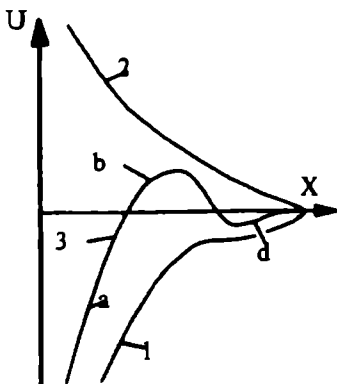
Nazariy hisoblash ko'rsatishiga qaraganda, agar potensial g'ov (3- egri chiziqning *b* qismi) kichik qiymatga ega bo'lsa, egri chiziq 3- ning zarradan uzoqdagi minimumida (*d* qismida), zarralar tortilish kuchlar ta'sirida (3- egri chiziqning *a* nuqtasiga) yaqinlashib, koagulyatsiyaga uchrashi mumkin.

Bunday holatdagi sistemalar beqaror bo'lib, sodir bo'lgan koagulyatsiya qaytmas xarakterga ega bo'ladi. Agar potensial g'ov baland bo'lib, zarradan uzoqdagi potensial g'ov minimumi chuqur bo'lmasa, zarralar g'ovni yengib o'tolmaydi; bunday holda koagulyatsiya sodir bo'lmaydi. Agar uzoqdagi minimum chuqur bo'lsa, zarralar potensial chuqurdan chiqib ketolmaydi (bunday chuqurning zarradan uzoqligi 10^3 nm ga yaqin bo'ladi). Bunday holat kolloid zarraning muvozanat holati hisoblanadi.

Bu holatda zarralar bir-biridan uzoqlashib ham ketmaydi, yaqinlashib ham qolmaydi: juft-juft bo'lib bir joydan ikkinchi joyga ko'chib yuradi. Bunday juftlarga ba'zan uchinchi zarra kelib qo'shilishi mumkin. Bunda birmuncha murakkab manzara yuz beradi. Bu holatda har bir zarra o'zining mustaqilligini saqlaydi, sistema esa koagulyatsiyaga uchramay, o'zining dispers darajasida qoladi. Ikki plastinkaning o'zaro ta'siri uchun taklif qilingan nazariyari tahlil etish natijasida ma'lum bo'ldiki, bu nazariya sferik shakldagi kolloid dispers sistemalar uchun ham qo'llanila oladi. DLFO nazariya oldindan aytgan hodisalar (masalan, zarradan uzoq masofada 3-egri chiziqning *d* nuqtasida) kichkina energetik minimumi mavjud bo'lishi kerak, deyilgan xulosa tajribada tasdiqlandi.

3-§. ELEKTROLITLARNING KOAGULYATSIYAGA TA'SIRI

Kolloidlarning koagulyatsiyasi bir qator omillar ta'sirida sodir bo'ladi; bu omil elektrokinetik potensial (φ) ni kamaytirib, zarralarning bir-biri bilan qo'shib ketishiga yordam beradi. Kolloidlarning barqarorligini pasaytiruvchi omillar jumlasiga elektrolit eritmalarini kiritish, temperatu-



54- rasm. Tortilish va itarilish energiyasining qattiq yuzagacha o'zgarishi.

rani oshirish, qarama-qarshi zaryadlangan kolloidlar kiritish, chuqur dializ o'tkazish kabi jarayonlar kiradi. Bu omillardan eng ta'sirchani va eng yaxshi o'rganilgani — kolloid eritmaga elektrolit qo'shishdan iborat. Ko'p o'tkazilgan tekshirishlar ko'rsatishiga qaraganda, amalda barcha elektrolitlar ham koagulyatsiyaning sodir bo'lishiga yordam beradi. Bu xulosa T. Grem, I. G. Barshov kabi kolloid kimyoning qad ko'tarishida xizmat ko'rsatgan izlanuvchilar tomonidan ham aytilgan edi.

Keyinchalik, faqat kolloid zarra zaryadiga qarshi zaryadli ionlarga koagulyatsion ta'sir ko'rsatishi aniqlandi. Koagulyatsiya boshlanishi uchun kolloid eritmaga kiritilgan elektrolit konsentratsiyasi koagulyatsiya chegarasi deb atalgan ma'lum kritik konsentratsiyadan yuqori bo'lishi kerak. Tajribalar ko'rsatishicha, koagulyatsiya chegarasi har qaysi kolloid eritma uchun yetarli darajada aniq topilishi mumkin. Lekin shuni esda tutish kerakki, kolloid eritmaning barqaror holatdan beqaror holatga o'tishi elektrolitning kichkinagina konsentratsiyalari oraliq'ida amalga oshadi.

Tajribada koagulyatsiya chegarasi kolloid eritmaga elektrolit qo'shilganida zolning loyqalanishi (ba'zan rang o'zgarishi)ga qarab aniqlanadi, rangning o'zgarishi esa kolloid zarralarning katta-kichikligiga bog'liq.

Koagulyatsiya jarayonini yashirin koagulyatsiya va ochiq koagulyatsiya deb ikki davrga bo'linadi. Dastlab zarralar yiriklasha boshlaydi, lekin bu jarayonni asbobsiz ko'z bilan ko'rib bo'lmaydi (bu vaqtda yashirin koagulyatsiya sodir bo'ladi). So'ngra kolloid zarralarning o'lchamlari ko'rinish chegaraga erishadi; bundan keyin yashirin koagulyatsiya ochiq koagulyatsiyaga aylanadi.

Elektrolitning koagulyatsiyalash kuchi kolloid zarra zaryadiga qarama-qarshi ishorali ionlar zaryadi kattaligiga bog'liq bo'ladi. Ularning zaryadi qanchalik katta bo'lsa, ular ishtirokida shunchalik kichik konsentratsiyada koagulyatsiya boshlanadi. Ionlarning koagulyatsiyaga ta'sirlari orasida katta tafovutlar kuzatiladi. Bir valentli ionlarning koagullash chegarasi (zolning tabiatiga, disperslik darajasiga va konsentratsiyasiga qarab)

$25-100 \frac{mmol}{l}$ ni, ikki zaryadli ionlar uchun $0,5-2,0$ mmol/l, uch zaryadli ionlar uchun $0,01-0,1$ m mol/l ni tashkil etadi. Bu qonuniyat Shulze—Gardi qoidasi nomi bilan yuritiladi. Koagulyatsiya chegarasi koagulyatsiyani yuzaga chiqargan ionlarning tabiatiga bog'liq emas, ionlar kolloid zarra sirtida alohida ravishda adsorblangan hollardagina koagulyatsiya chegarasi ion tabiatiga bog'liq bo'ladi. Agar koagulyatsiya uchun kolloid eritmaga qo'shilgan ionning zaryadi kolloid zarrasi zaryadi bilan bir xil bo'lsa, koagulyatsiya sodir bo'lmaydi. Yana shuni aytib o'tamizki, anionlarning koagulyatsiyalovchi ta'siri kationlarnikiga qaraganda ortiq bo'ladi.

B. V. Deryagin, L. D. Landau koagulyatsiya chegarasi qiymatini hisoblab topish uchun quyidagi formulani keltirib chiqaradilar:

$$\beta = C \cdot \frac{D^3 (RT)^5}{A^2 \cdot e^6 Z^6} \quad (13.3)$$

Bunda: C va A — konstantalar; e — elektron zaryadi; Z — koagulyatsiya qiluvchi (qarshi) ion zaryadi; D — dielektrik koeffitsiyenti; K — Bolsman konstantasi. Bu formula asosida bajarilgan hisoblashlar ko'rsatishiga qaraganda, ikki zaryadli ion koagulyatsiya chegarasining bir zaryadli ion chegarasiga nisbati 0,016 ga, uch zaryadli ionlarning ana shunday nisbati 0,0013 ga teng. Hisoblab topilgan qiymatlar ko'pincha tajribada topilgan qiymatlarga muvofiq keladi, ba'zan ko'p hollarda ancha chetga chiqishlar ham uchraydi.

Elektrolitlar ta'sirida sodir bo'ladigan koagulyatsiyada hal qiluvchi rol ni diffuz qavat qalinligining kichiklashuvi o'ynaydi. Kolloid eritmada elektrolit konsentratsiyasi qanchalik katta bo'lsa, adsorbsion qavatda qarshi ionlar shunchalik ko'p yig'ilib qoladi; diffuz qavat shunchalik ko'p kichiklashadi. Shunga muvofiq, elektrokinetik potensial ham shunchalik ko'p kichiklashadi. Katta zaryadga ega bo'lgan ionlar kolloid zarra yadrosiga kuchli ravishda tortiladi va kichik zaryadga ega bo'lgan qarshi ionlarni adsorbsion qavatdan siqib chiqaradi. Ionlarning ana shunday almashinishi bu qavat (ya'ni, Gelmgol's qavati)da potensialni ko'proq kamaytiradi va diffuz qavat qalinligini keskin ravishda qisqartiradi. Hisoblashlar shuni ko'rsatadiki, diffuz qavat qalinligining kamayishi bilan bir vaqtda zarradan uzoqdagi minimumning chuqurligi ortadi; bu esa zarradan uzoqda sodir bo'ladigan koagulyatsiyaning kuchayish ehtimolligini orttiradi. Yuqorida bayon etilgan koagulyatsiya *konsentratsion koagulyatsiya* deb ataladi.

Konsentratsion koagulyatsiyadan tashqari yana elektrolitlar ta'sirida neytralizatsion koagulyatsiya ham sodir bo'ladi. Uning mohiyati shundaki, elektrolit qo'shilganida kolloid zarra (yadro)ning elektr zaryadi kamayadi. Bunda zarra yadrosi sirtidagi ion bilan qarshi ion kimyoviy reaksiyaga kirishib, kam dissotsilanadigan birikma hosil qilishi mumkin. Bu holda ham qarshi ionning bir, ikki va uch valentli bo'lishi ahamiyatga ega. Qarshi ion zaryadi qanchalik katta bo'lsa, u shunchalik yuqori darajada kolloid yadro zaryadini kamaytiradi.

Neytralizatsion koagulyatsiyada maxsus (shaxsiy) adsorbsiya muhim rol o'ynaydi. Agar qarshi ionlar yadro sirtiga adsorblansa, bu jarayonda yadro zaryadi, binobarin, uning termodinamik potentsiali E_0 kamayadi.

Oqibatda kolloidlarning himoyalaniş xususiyati pasayib, kolloid zarralarning bir-biri bilan qo‘shilishiga qarshilik ko‘rsatuvchi potensial g‘ov yo‘qoladi.

Bu holda ham, xuddi konsentratsion koagulyatsiyalar kabi ko‘p valentli ionlarning ta‘siri bir valentli ionlar ta‘siriga qaraganda ancha kuchli bo‘ladi. Masalan, agar kolloid zarra manfiy zaryadga ega bo‘lsa va eritmaga kiritilgan kationlarning adsorbsion xususiyatlari ion zaryadi qanday bo‘lishidan qat‘i nazar, bir xil bo‘lsa, neytralizatsion koagulyatsiyada bir xil samara hosil bo‘lishi uchun bir valentli kationlarning sirtidagi molyar konsentratsiyasi ikki valentli kationlarnikidan ikki marta, uch valentlilarnikidan uch marta katta bo‘lishi kerak. Bir valentli ionlarning sirtidagi konsentratsiyasi ikki va uch marta katta bo‘lishligi uchun bu ionlarning eritmadagi konsentratsiyalari, ikki va uch valentli ionlar konsentratsiyalaridan ancha yuqori qiymatga ega bo‘lishi kerak (55-rasm).

Agar sirtga eritmadan yadro zaryadi bilan bir xil ishorali ionlar adsorblansa, u holda, yadroning zaryadi ortadi va qarshi ionlarning koagulyatsiya qilish ta‘siri pasayadi; oqibatda kolloidning koagulyatsiya chegarasi kattalashadi.

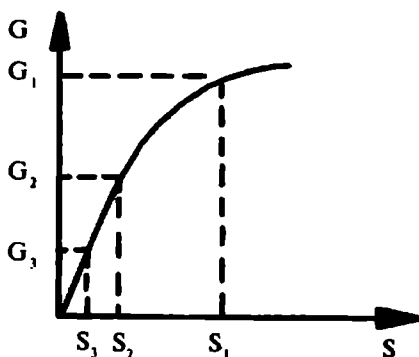
Elektrolitlar aralashmasi qo‘shilganida, koagulyatsiyani yuzaga chiqaruvchi ion tabiatiga qarab, uch xil bo‘lishi mumkin:

1) agar elektrolitlar o‘z xossalari jihatidan bir-biriga yaqin bo‘lsa, bir elektrolitning koagulyatsiyalash xususiyati ikkinchisidikiga qo‘shiladi. Bu hodisa elektrolit ta‘sirining additivligi deb ataladi;

2) agar koagulyatsiyani vujudga keltirayotgan katta valentli qarshi ionlarga kichik valentli boshqa ion qo‘shilsa, birinchi ionning koagulyatsiyalovchi ta‘siri kamayib ketadi.

Bu hodisa ionlar «antagonizmi» deb ataladi; uning nimadan kelib chiqishini hamma vaqt ham tushuntirib bo‘lavermaydi. Ba‘zan ionlar orasidagi o‘zaro kimyoviy ta‘sir sababli qarshi ionlarning koagulyatsiyalash ta‘siri kamayib ketadi, chunki bu reaksiyalar oqibatida koagulyatsiyalovchi ta‘sirga ega bo‘lmagan kompleks birlikmalar hosil bo‘lishi mumkin;

3) bir elektrolitga ikkinchi elektrolit qo‘shilganida birinchi elektrolitning koagulyatsiyalash



55-rasm. Tanlab adsorbsiyalanishda yadro zaryadining kamayishiga qarab bir, ikki va uch qarshi ionlarning ta‘siri.

ta'siri additivlikka qaraganda ancha ko'p kuchayadi. Bu hodisa *ionlar sensibilyatsiyasi* yoki *sinergizm* deb ataladi; bu hodisa antagonizmga qaraganda ham kam uchraydi.

Shuni ham aytib o'tish kerakki, ko'pchilik hollarda dzeta-potensial bilan koagulyatsiya orasida uyg'unlik mavjud. Dzeta-potensial qiymati bilan kolloid sistemalarning barqarorligi orasida muvofiqlik uchraydi. Biroq dzetapotensial qiymati hamma vaqt ham kolloid eritmaning barqarorligini aniq ifodalayvermaydi. Ba'zan koagulyatsiyada dzeta-potensial kichik qiymatga o'zgariganda ham koagulyatsiya sodir bo'laveradi; ba'zan dzetapotensial kattalashganida ham koagulyatsiya ro'y beradi; ba'zan $\zeta=0$ ga teng bo'lganida ham koagulyatsiya sodir bo'lmaydi.

Kolloid zarraning yadrosi sirtiga adsorblangan ionlar gidratlanadi; bu jarayonda suv molekullari zaryadli sirt qarshisida terilib qoladi, lekin bu holat elektrolitning koagulyatsiyani vujudga keltiradigan, qarshi ionlar ta'siridan tezda o'zgarib ketadi.

Agar kolloid zarra sirti gidrofillik xossaga ega bo'lsa, hatto dzeta-potensialni kritik qiymatidan past holatga qadar kamaytirilganida ham koagulyatsiya sodir bo'lmaydi. Masalan, $Al(OH)_3$ yoki H_2SiO_3 zoli gidrofil zollar bo'lganligi uchun yadro bilan molekulyar tortishish kuchlar orqali birikkanligi tufayli hatto dzeta-potensial nolga yaqinlashganida ham koagulyatsiyaga uchramaydi. Gidratlangan qavatlar molekulyar tortishuv kuchlar orqali yadro bilan o'zaro tortishib, kolloid zarralarning bir-biri bilan birlashib ketishiga yo'l qo'ymaydi. Solvat (gidrat) qavat qarshiligini yengish uchun zarralar ma'lum ish bajarishi kerak. Bu qarshilik 10^{-7} sm masofagacha saqlanadi, undan keyin masofa kamaygach, o'zaro tortishuv kuchlar solvat qavatni yengib, zarralar bir-biriga yopishib ketadi.

4- § TEMPERATURA VA CHUQUR DIALIZNING KOAGULYATSIYAGA TA'SIRI

KOLLOIDLARNING KOLLOIDLAR TA'SIRIDA KOAGULYATSIYASI

Temperaturaning ko'tarilishi kolloid eritmalarning barqarorligiga ta'sir ko'rsatadi. Bu ta'sir bir taraflama emas. Bir tomondan, temperaturaning ko'tarilishi ionlarning kolloid yadro sirtidan qisman adsorblanishiga sabab bo'ladi; bunda yadroning zaryadi kamayadi. Buning natijasida sistemaning umumiy potentsiali kamayadi; binobarin, dzeta-potensial ham kamayadi. Ikkinchi tomondan, temperatura ko'tarilganida eritmada ionlarning tartibsiz harakat intensivligi ortadi. Ionlar kolloid zarra sirtiga yaqin suyuqlikda

joylana boradi. Buning natijasida adsorbsion qavatda ionlar kamroq miqdorda qoladi, diffuz qavat qalinligi ortadi; binobarin, dzeta-potensial kat-talashadi. Yana shuni ham aytib o'tamizki, temperatura ko'tarilganida kolloid zarralarning kinetik energiyalari ortadi; buning natijasida kolloid zarralar baland potensial g'ovni yengib, tortilish kuchlar ustun turgan qismga o'tadi. Shunday qilib, temperaturaning ko'tarilishi, bir tomondan, koagulyatsiya sodir bo'lishiga yordam bersa, ikkinchi tomondan, koagulyatsiyaning sodir bo'lishiga qarshilik ko'rsatadi.

Shu sababdan, temperaturaning ortishi ma'lum kolloid eritmaning barqarorligiga qanday ta'sir ko'rsatishini oldindan aytish qiyin. Shunga qaramasdan, tajriba ko'rsatadiki, ko'pchilik hollarda temperaturaning ko'tarilishi kolloidlarning koagulyatsiyasini vujudga chiqaradi.

Kolloid eritmaga qarama-qarshi zaryadga ega bo'lgan boshqa kolloid eritma kiritilganida ham koagulyatsiya vujudga kelishi mumkin. Tabiiyki, kolloid zarralarning qarama-qarshi zaryadi London-Vander-Vaals kuchlarga qarshilik ko'rsatmaydi, aksincha, bu kuchlar bilan bir yo'nalishda ta'sirlashib, koagulyatsiyani vujudga keltiradi.

Agar turli zaryadga ega bo'lgan (ya'ni, biri «+», ikkinchisi «-») kolloid eritmalar bir-biri bilan aralashtirilganida kolloid zarralar qayta zaryadlanib, o'zining disperslik holatini saqlab qoladi. Bu misol bilan tushuntiriladi. Faraz qilaylik, biror zarralari manfiy zaryadli (AgI_m) ning kolloid eritmasi musbat zaryadli kumush yodid kolloid eritmasiga qo'shulgan bo'lsin. Kumush yodid (AgI_m) ning musbat zaryadli bo'lishining sababi, unga Ag^+ ionlar adsorblanganligidir. Xuddi o'shanday (AgI_m) manfiy zaryadli bo'lishining sababi, unga yod ionlar adsorblangan bo'lishidan, chunki ikkinchi kolloid eritmada yod ionlar ortiqcha miqdorda mavjud bo'ladi. Agar olingan eritmalarda Ag^+ ionlar miqdori I^- ionlar miqdoriga taxminan teng bo'lsa, bu eritmalar bir-biri bilan aralashtirilganida eritmada Ag^+ ionlar ham, I^- ionlar ham qolmaydi. Natijada bu holda yadrolar sirtidagi Ag^+ va I^- ionlar desorbsiyaga uchraydi, zarralarning zaryadlari keskin ravishda kamayadi, oqibatda koagulyatsiya sodir bo'ladi. Tabiiyki, (desorbsiya jarayonidan qat'i nazar), qarama-qarshi zaryadga ega bo'lgan zarralarning o'zaro uchrashishi natijasida ham koagulyatsiya kelib chiqadi.

Agar masalan, (Ag^+) ning ikki xil konsentratsiya kolloid eritmalaridan (ular aralashtirilganida) kumush ionlar Ag^+ ortib qoladigan miqdorlarda olingan bo'lsa, ular aralashtirilganida hosil bo'lgan kolloid eritmada zarralar sirtidagi musbat ishora deyarli o'zgarmay qoladi. Manfiy ishorali zarralarning zaryadi ikki sababga ko'ra kamayadi; bulardan biri — adsorbsion muvozanat buzilishi natijasida kelib chiqqan desorbsiya bo'lsa,

ikkinchisi — sirtida Ag^+ ionlar bo'lgan zarralarning eritmadagi I^- ionlar bilan reaksiyaga kirishuvdir. Natijada zarralarning manfiy zaryadi nolga qadar kamayadi. So'ngra zaryadsiz zarra sirtlariga eritmadagi mo'l kumush (Ag^+) ionlari disorblana boshlaydi. Oqibatda barcha kolloid zarralar musbat zaryadga ega bo'lib qoladi, boshqacha aytganda, kolloid zarralarda qayta zaryadlanish sodir bo'ladi; sistema barqaror holat kasb etadi. Kolloid zarralarning qayta zaryadlanishi ma'lum vaqt talab qiladi. Shu sababdan kolloidlarda qayta zaryadlanish tezligi kolloidlarning koagulyatsiya tezligidan katta bo'lgan taqdirdagina amalga oshadi.

Kolloid eritmada ishtirok etuvchi elektrolitlar dzeta-potensialni kamaytirib, mos ravishda kolloid eritmaning barqarorligini pasaytiradi. Aynan ana shu sababdan, kolloid eritma barqarorligini oshirish maqsadida eritmadagi elektrolitlar miqdorini kamaytirish uchun *dializ jarayoni* qo'llaniladi. Lekin chuqur dializ salbiy natijaga olib kelishi mumkin, chunki bu jarayon paytida koagulyatsiya sodir bo'ladi. Tarkibida mo'l miqdor kumush Ag^+ ionlar va qo'shimcha natriy nitrat eritmasi bo'lgan $(\text{Agl})_m$ ning musbat zaryadli kolloid eritmasini ko'zdan kechiraylik. Maqsadimiz, eritmadagi natriy nitratdan qutilish bo'lsin. Buning uchun dializdan foydalanaylik. Ma'lumki, dializ vaqtida eritmadagi barcha ionlar konsentratsiyasi kamaya boradi; shu vaqtda Na^+ , NO_3^- va Ag^+ ionlar miqdori kamayadi. Lekin adsorbsion muvozanatni saqlab qolish uchun (ya'ni, $(\text{Agl})_m$ tarkibli kolloid zarralarning zaryadlari barqaror holatda saqlanishi uchun) Ag^+ ionlar eritmada bo'lishi kerak. Eritmada natriy nitrat (Na^+ va NO_3^- ionlar)ning miqdori kamayishi dastlabki paytlarda Ag^+ ionning kolloid zarra sirtida, adsorblanishiga kam ta'sir ko'rsatadi; yadroning zaryadi va sistemaning termodinamik potentsiali deyarli o'zgarmaydi; eritmadagi NO_3^- ionlar miqdori kamaygan sari, dzeta-potensial kattalashib, kolloid eritmaning barqarorligi ortadi.

5- §. KOLLOID ERITMALAR BARQARORLIGINING YUMB YORDAMIDA HIMOYA QILINISHI

Kolloid eritmaga YUMB qo'shilganda, kolloid eritma koagulyatsiyadan himoya qilinib, uning barqarorligi ortadi. Kolloid zarra sirtiga YUMB yutilishi (adsorblanishi) natijasida zolning liofob zarrasi liofil bo'lib qoladi. YUMB larning kolloidlarni himoya qilishi aynan ana shu jarayonga asoslangan.

YUMB lar ta'sirida kolloidlar himoya qilinishining miqdoriy jihatdan ifodalash kerakligini dastlab R. Zigmondi taklif qildi. Bunga ko'ra, YUMB-

ning himoyaviy ta'sirini miqdoriy jihatdan xarakterlash uchun oltinning 0,006 % li zoliga (qizil rang zangori tusga o'tguncha) NaCl ning 10% li eritmasidan 1 ml qo'shilganida bu kolloid eritmani koagulyatsiyadan saqlaydigan quruq holatdagi YUMB ning hisobidagi eng kichik miqdori qabul qilingan. Bu son oltin son nomi bilan yuritiladi. U himoya ta'siriga teskari qiymatni ko'rsatadi. YuMBning tabiatiga qarab oltin son 0,005 ml dan 25 ml gacha bo'lgan keng chegarada o'zgaradi.

Masalan, dekstrin (yelim) uchun oltin son 20 mg ga teng dekstrinning himoyalash xususiyati juda kichik. Jelatina va natriy, kazeinat uchun oltin son 0,01 mg ga teng (bular kolloid eritmani yaxshi himoya qiladi).

YUMBni adsorblangan diofob kolloid, yadrosi qaytaruvchan xossaga ega bo'lib qoladi. Bu hodisa, xususan, farmatsevtik sanoatda keng qo'llaniladi. Masalan, kumush, oltin va simobning kolloid eritmalariga jelatina qo'shilganida bu kolloid eritmalar termodinamik jihatdan barqaror qaytar kolloidlarga aylanib qoladi. Shuning natijasida, bu kolloid eritmalaridan suv bug'lantirib yuborilgandan keyin hosil bo'lgan quruq moddaga suv qo'shilsa, u disperslanib kolloid eritmaga o'tadi.

YUMB eritmaları ta'sirida kolloid eritmaların barqarorianishiga sabab shundaki, YUMBning elastik makromolekulalari, kolloid eritma bilan qisman birikadi; bu sistemalar bir-biridan (itarilishi) qochishi natijasida kolloid zarralar o'zaro birika olmaydi, shu sababli ular koagulyatsiyadan himoya qilinadi.

6-§. KOAGULYATSIYA TEZLIGI

Kolloid zarralarning dzeta-potensialni ma'lum kritik qiymatga qadar pasaysa, koagulyatsiya boshlanadi. Biroq dzeta-potensialning zarralararo o'rtacha qiymatinigina o'lchay olamiz. Shu sababdan, dzeta-potensialning biror o'rtacha qiymatida koagulyatsiya boshlansa-da, ma'lum miqdordagi zarralarning dzeta-potensiallari koagulyatsiyaga qarshilik qiladigan darajada yuqori qiymatga ega bo'lishi mumkin. Dzeta-potensial qanchalik kichik qiymatga ega bo'lsa, bu sistemada koagulyatsiyaga qarshi turadigan kolloid zarralar soni shunchalik kam bo'ladi, unday kolloid eritmada o'zaro to'qnashib, koagulyatsiyaga yo'liqadigan zarralar soni ko'p bo'ladi.

Agar kolloid eritmaga elektrolit qo'shilsa, uning qiymati ma'lum konsentratsiyaga yetganida (koagulyatsiya chegarasida) kolloid zarralarning koagulyatsiyasi boshlanadi. Ayni kolloid eritmaga qachalik ko'p elektrolit qo'shilgan bo'lsa, koagulyatsiya tezligi shunchalik yuqori bo'ladi. Qo'shilgan elektrolit konsentratsiyasi ma'lum kattalikka ega bo'lganida dzeta-potensial

pasayib nolga tenglashadi. Bu konsentratsiyada barcha to'qnashuvlar koagulyatsiyaga olib keladi; koagulyatsiya tezligi maksimumga yetadi. Elektrolit konsentratsiyasining yana ortishi koagulyatsiyaga ta'sir ko'rsatmaydi. Dzeta-potensial noldan katta bo'lgan kolloid eritmalarda sodir bo'ladigan koagulyatsiyani shartli ravishda *sust koagulyatsiya* deb ataladi. Agar dzeta-potensial $\zeta=0$ bo'lsa, bunday koagulyatsiyani *tez koagulyatsiya* deyiladi. Smoluxovskiy tez ($\xi=0$ bo'lgandagi) koagulyatsiya nazariyasini rivojlantirdi. To'qnashish vaqtida birlamchi (yagona ibtidoiy) zarralar yiriklashadi, kattaroq o'lchamdagi — ikkilamchi zarralar hosil bo'ladi. Zarralarning umumiy soni kamayadi. M. Smoluxovskiy fikriga ko'ra, τ vaqt o'tganidan keyin umumiy zarralar soni Σn quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\Sigma n = \frac{n_0}{1 + 4\pi r D n_0 \tau}, \quad (13.4)$$

bunda: n_0 — birlamchi zarralar soni; D — diffuziya koeffitsiyenti; r — ikkita zarra o'rtasida yiriklashish yuzaga chiqishi uchun birinchi zarra bilan ikkinchi zarra orasidagi masofa, uni sfera radiusi deb ataladi. (13.4) formula sfera shaklidagi monodispers sistemalar uchun o'z kuchiga ega.

Agar diffuziya koeffitsiyenti D ning sfera radiusi r ga ko'paytmasi D_n ni doimiy kattalik $D_{ch} = \text{const}$ deb qabul qilinsa va $4\pi n_0 r$ ($\alpha = 4\pi D_{ch} n_0 r$) ni ham o'zgarmas kattalik ekanligiga e'tibor bersak, (13.4) formula quyidagicha yoziladi:

$$n = \frac{n_0}{1 + \alpha n_0 \tau} \quad (13.5)$$

M. Smoluxovskiy D ni tajribada o'lchash qiyinligini va r ni butunlay o'lchab bo'lmasligini e'tiborga olib, dastlabki (birlamchi) zarralarning soni 2 marta kamayadigan vaqt $\tau_{1/2}$ tushunchasini kiritdi. U holda (13.5) formula quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$\frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{1 + \alpha n_0 \tau_{1/2}} \quad (13.6)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{\alpha - n_0} \quad (13.7)$$

(13.7) formula yordami bilan tajribada aniqlash qiyin emas (buning uchun zarralar soni o'lchanadi). α kattaligi esa koagulyatsiya tezligiga teng; agar diffuziya koeffitsiyenti D ma'lum bo'lsa, r ni ham hisoblab topish mumkin.

M. Smoluxovskiy sust koagulyatsiyani hisoblash uchun quyidagicha faraz qildi: tez va sust koagulyatsiya orasidagi ayirma shundaki, birinchi holda hamma zarralar orasidagi to'qnashuvlarning barchasi koagulyatsiyaga olib keladi; ikkinchi holda faqat ularning bir qismi β gina koagulyatsiyaga olib keladi. Bunda (13.4) tenglama quyidagi shaklni oladi:

$$\sum n = \frac{n_0}{1 + 4\pi\beta r D n_0}. \quad (13.8)$$

Liofob kolloidlarning sust koagulyatsiyasi haqidagi nazariya N. A. Fuksning ilmiy ishlarida rivoj topdi. N. A. Fuks β ni (ya'ni, sust koagulyatsiyaning tezligi tez koagulyatsiya tezligidan necha marta kichikligini ko'rsatuvchi koeffitsiyentni) hisoblab oldi. Kolloid zarralarda koagulyatsiyadan keyin qolgan zaryadlar miqdori energetik g'ov hosil qiladi va bu g'ov dzeta-potensial qanchalik katta bo'lsa, shunchalik baland bo'ladi.



Savol va topshiriqlar

1. Kolloid sistemalarning barqarorligi nimaga bog'liq?
2. Koagulyatsiya hodisasi nima?
3. Koagulyatsiyani yuzaga chiqaruvchi omillar nima?
4. Koagulyatsiyaga elektrolitlarning ta'siri nimadan iborat?
5. Koagulyatsiyaga temperaturaning ta'sirini aytib bering.
6. Oltin soni deb nimaga aytiladi?
7. Sust va tez koagulyatsiyalarni sodir bo'lishi haqida aytib bering.

XIV BOB. DISPERS SISTEMALARNING REOLOGIK XOSSALARI

1- §. DISPERS SISTEMALARNING REOLOGIYASI HAQIDA UMUMIY TUSHUNCHA

Har qanday kondensatlardan (qattiq yoki suyuq dispersion muhitga ega bo'lgan) sistema tashqi tomondan berilgan yukka qarshi o'z ta'siriga ega, boshqacha aytganda, uning mexanik xossalari — elastiklik, plastiklik, oqish xususiyati bilan xarakterlanadi. Sistemaning mexanik xossalari uning ichki tuzilishiga bog'liq; shuning uchun ularni struktur-mexanik yoki reologik xossalar deb ataladi. Reologiya mexanikaning har qanday material sistemadagi deformatsiya va oqish jarayonlarini o'rganuvchi qismidir.

Kolloid va dispers sistemalarning ichki tuzilishi, binobarin, mexanik xossalari dispers faza zarralari bilan dispersion muhit molekullari orasidagi va ularning o'zaro ta'sirlari asosida kelib chiqadi. Materiallarning ichki strukturasi va tuzilishi kolloid kimyoning fizik-kimyoviy mexanika deb ataladigan qismida o'rganiladi. Dispers sistemalarning fizik-kimyoviy mexanikasi — ularning reologik xossalari ichki tuzilishiga qanday bog'liq ekanligini va yangi materiallar hosil qilish maqsadida ularni boshqarish masalalarini o'rganadi. Kolloid kimyodagi bu qismning amaliy ahamiyati nazariya jihatidan olganda ham muhimdir. Sement qorishmalari, polimerlarning eritmalari, gilsimon suspenziyalar, laklar, bo'yoq pastalar, qog'oz massalari, tuproq, biologik sistemalar alohida strukturaga ega, shunga ko'ra ma'lum struktur-mexanik xossalar bilan xarakterlanadi.

Reologiyada moddalarni suyuq va qattiq holatdagi moddalar deb agregat holatlarga ajratish — ularga tashqi kuch berilganda ular qanday ta'sirotn olishiga, boshqacha aytganda, tashqi kuch ta'sirida ularning deformatsiyalanishiga asoslanadi. Suyuqliklar tashqi kuch ta'sirida oqadi yoki qovushoq holatda oqib tushadi. Qovushoq oqish vaqtida deformatsiya sodir bo'lishi uchun ozgina tashqi kuch talab qilinadi. Bu deformatsiya qaytmas deformatsiya hisoblanadi (chunki tashqaridan berilgan yuk olib tashlanganida, sistema o'zining eski holatiga qaytmaydi, deformatsiya yo'qolib ketmaydi), bu deformatsiya yuk qancha vaqt ta'sir etganiga bog'liq

bo'ladi. Kichik yuk ta'sir etganida deformatsiyalanuvchi jismlar qovushoq moddalar deb ataladi.

Qattiq jismlarda qaytar deformatsiya uchraydi: Barcha deformatsiyalar ikki asosiy turga bo'linadi: biri cho'zilish (qisqarish), ya'ni, jism sirtiga perpendikulyar (tik) ta'sir etgan kuchlanish natijasida; ikkinchisi tashqi kuchlanish burchak bo'ylab ta'sir etishining natijasi; uning o'zi ikki ko'rinishda bo'ladi: birida jismning hajmi o'zgarmaydi, ikkinchisida hajmi o'zgaradi.

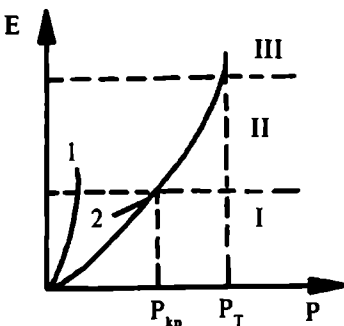
Guk qonuniga muvofiq, nisbiy deformatsiya (ya'ni, uzunlik birligiga yoki sirt birligiga to'g'ri keladigan deformatsiya) kuchlanishga to'g'ri mutanosibdir:

$$\epsilon = P/E \text{ va } Q = PG.$$

Bunda: ϵ — cho'zilish deformatsiyasi; Q — siljish deformatsiyasi; g — elastiklik moduli; E — siljish moduli deb ataladi.

Tabiatta ideal elastik jism uchramaydi. Har qaysi jism o'ziga tegishli chegara kuchlanishdan tortib, to kichik kuchlanishlargacha Guk qonuniga bo'ysunadi, uni kritik kuchlanish deyiladi va P_{kr} bilan belgilanadi. Jismga P_{kr} dan ortiq kuchlanish berilganida mutanosiblik yo'qoladi. Agar jism mo'rt bo'lsa, uning ichki strukturasi buziladi. Boshqa jismlarda ichki kuchlar tashqi kuchlanish ta'sirida bo'shashadi, bog'lanishlar qayta joylanadi va bu deformatsiya qaytmas deformatsiyalar jumlasiga kiradi; boshqacha aytganda, tashqi kuchlanish chetlatilganida, jismda doimiy qoldiq deformatsiya saqlanib qoladi.

Yuk olinganida qaysi jismda qoldiq deformatsiya kuzatilsa, bunday jismni *plastik jism* deb ataladi. Plastik jismlar chegaradan ortiq kuchlanish ta'sirida oqib tushish xossasiga ega. Bu kuchlanish P_1 bilan belgilanadi va oquvchanlik chegarasi deb ataladi (56-rasm).



56- rasm. Kuchlanish va deformatsiya orasidagi bog'lanish.

Bir jismning o'zi temperatura, bosim va tashqaridan qo'yildigan kuchlanishga qarab ham elastik, ham plastik bo'lishi mumkin. Agar jismda qaytar deformatsiya ustun tursa, u qattiq jismga, agar qoldiq deformatsiya ustun tursa, u suyuqlikka yaqin hisoblanadi.

Har qanday sistemaning molekullari yoki boshqa struktur elementlari is-siqlik harakati natijasida bir-biriga nis-

batan o'zaro siljish xususiyatiga ega. Shu sababdan jismda deformatsiya tufayli hosil bo'ladigan kuchlanish ichki kuchlar bo'shshuvi oqibatida kamayishi, «yo'qolib ketishi» ham mumkin. Bunday jarayon relaksatsiya deb ataladi; jismlarning relaksatsiyaga o'tish xususiyati ularning muhim struktura-mexanik xarakteristikasi hisoblanadi. Uning o'lchami relaksatsiya davri (τ) bilan ifodalanadi. Relaksatsiya davri deganda, jismdagi dastlabki kuchlanish e marta kamayishi uchun zaruriy vaqtni tushunish kerak. Suyuqliklarning relaksatsiya davri juda kichik $3 \cdot 10^{-6}$ sekundga teng; suyuqlik qovushoqligi ortganida uning relaksatsiya davri ham ortadi. Qattiq jismlar uchun relaksatsiya davri qatta qiymatga ega. Ideal kristallarda relaksatsiya cheksiz sust ravishda sodir bo'ladi. Ayni bir jism $t \ll \tau$ bo'lganida suyuqlik xossa namoyon qiladi va $t \gg \tau$ bo'lganida qattiq jism xossasiga ega bo'ladi (bunda t tashqaridan berilayotgan kuchlanishning ta'sir etish vaqti). Masalan, muzga tez fursatli kuchlanish ta'sir etganida muz xuddi mo'rt modda xossasiga ega bo'ladi (τ muz kristallari uchun 13 000 sekundga teng). Muzga uzoq vaqt kuchlanish ta'sir etganida u qovushoq suyuqlik xossasini ko'rsatadi; bu sharoitda u oqa boshlaydi; muzliklarning harakati qovushoq suyuqliklarga oid qonuniyatlarga bo'ysunadi.

Shunday qilib, qattiq jism bilan suyuqlik orasida tashqi sharoitlarga bog'liq bo'lgan qator bir-biriga uzluksiz o'tishlar mavjud.

Dispers sistemalarning reologik xossalari deyarli katta darajada ularning agregat holatiga va dispersion muhitning xossalariga bog'liq bo'ladi. Lekin dispers faza ishtirokida, dispers faza zarralari bilan dispersion muhit zarralari orasida tutinish kuchlari ta'sir etishi tufayli bu xossalarga o'zgarishi mumkin.

Yuqorida aytilgan dispersion muhitning dispers sistemalarga o'zaro ta'sirining intensivligiga qarab, barcha dispers sistemalarni ikkita asosiy guruhga ajratish mumkin: bulardan biri erkin dispers sistemalar bo'lib, ikkinchisi bog'liq dispers sistemalardir. Erkin dispers sistemalarda dispers faza zarralari bir-biriga bog'langan emas: ular dispersion muhitda mustaqil harakat qila oladi. Ana shunday strukturasiz sistemalar qovushoq suyuqlik kabi oqish xususiyatiga ega bo'lib, ularning xossalari xuddi sof dispersion muhit (suyuqlik va gaz) xossalariga o'xshaydi; bular jumlasiga suyultirilgan emulsiya, suspenziyalar va kolloid eritmalar kiradi.

Bog'liq dispers sistemalarda dispers faza zarralari uzluksiz fazoviy to'r (struktura)lar hosil qiladi. Ularda ilgariharakat harakatga qobiliyat yo'q; ular faqat tebranish harakatini saqlab qoladi. Ular jumlasiga gellar, iviqlar, konsentrlangan suspenziyalar, suyultirilgan emulsiya (pasta)lar, shuningdek,

ko'pik va kukunlar ham kiradi. Bunday sistemalar ba'zi qattiq jismlarning xossalariga ega, ular u qadar katta bo'lmagan tashqi kuchlanishlar ta'sirida o'zining shakllarini saqlab qoladi, pishiq bo'ladi, ko'pincha ular elastik ham bo'ladi. Ular hosil qilgan to'rlardagi elementlararo bog'lanishlar u qadar kuchli bo'lmagani tufayli ular osongina qaytar tarzda yemiriladi (bunda ular oqish xususiyatiga ega bo'ladi), ba'zan ular qaytmas tarzda yemiriladi (ya'ni, mo'rt modda xossasini namoyon qiladi).

Yana bir qator oraliq sistemalar mavjud bo'lib, ular «strukturlangan suyuqliklar» deb ataladi. Strukturlangan suyuqliklarda dispers faza zarralari o'zaro kuchli ta'sirlashuvga ega, lekin ular yagona fazoviy to'r hosil qilishga qodir emas, chunki ularning konsentratsiyasi buning uchun kifoya qilmaydi. Bu sistemalarda oqishga qobillik mavjud. Ularning elastiklik moduli ham katta emas. Lekin ularning oqish tezligi ideal suyuqliklarning oqish qonuniga bo'ysunmaydi: ularning relaksatsiya davri katta va bu jihatdan ular qattiq jismlarga yaqinlashadi.

2- §. DISPERS VA KOLLOID SISTEMALARNING QOVUSHOQLIGI

Suyuq holatni xarakterlovchi deformatsiyaning asosiy ko'rinishi oquvchanlikdir. Agar tashqi kuchlanish kichik bo'lib, suyuqlikning oqim tezligi ham kichik bo'lsa, suyuqlik o'zaro aralashib ketmaydigan parallel qavatlar bilan harakatlanadi. Bunday harakat *laminar oqim* deb ataladi. Bunda qavatlar orasida suyuqlik harakatiga qarama-qarshi yo'nalgan va suyuqlik molekulalarining o'zaro ta'sirlashuviga bog'liq bo'lgan ishqalanish kuchi ro'yobga chiqadi.

Ideal qovushoq jism (suyuqlik)larning oqishi 1729- yildan beri Nyuton qonuni ko'rinishida tavsiflanadi. Bu qonunga muvofiq, ichki ishqalanish kuchi F ayni harakat tezligi v ning nisbiy gradiyenti $\left(\frac{dv}{dx}\right)$ ga va

qavatlar sirti S ga proporsional:

$$F = \eta \frac{dv}{dx} S. \quad (14.1)$$

Bunda: η — proporsionallik koeffitsiyenti; u ayni temperaturadagi suyuqlik uchun xarakteristik kattalik hisoblanadi. Uni *ichki ishqalanish koeffitsiyenti* deb ataladi. Uning o'lchamliligi SI bo'yicha $N \cdot s/m^2$ yoki $Pa \cdot s$ bilan ifodalanadi. J. Puazel sharafini abadiylash maqsadida, $0,1 Pa \cdot s$ ni 1

puaz deb ataladi. Suvning 20°C dagi qovushoqligi taxminan $0,01$ puazga teng; 1 santipuz $10^{-3} \cdot N \cdot s/m^2$ ga teng.

Suyuqlikning laminar oqimi Puazel qonuni bilan tavsiflanadi. U quyidagicha ta'riflanadi: kapillyarda suyuqlikning oqish tezligi berilgan bosimga to'g'ri proporsional bo'lib, suyuqlikning qovushoqligiga teskaridir.

$$\frac{V}{\tau} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8\eta \cdot l} \quad (14.2)$$

Bunda: Δp — suyuqlik oqayotgan sharoitdagi bosim (suyuqlikka ta'sir etuvchi bosim); V — oqib chiqqan suyuqlik hajmi; r — oqish vaqti; r va l — kapillyarning radiusi va uning uzunligi.

Ko'pchilik quyi molekulyar suyuqliklar (va ular aralashmalari) ning, shuningdek, juda ko'p suyultirilgan dispers sistema eritmalarining, zol va suspenziyalarning qovushoqligi Nyuton va Puazel qonunlariga bo'ysunadi. Agar suyuqlikning qovushoqlik koeffitsiyenti η suyuqlikka berilgan siljituvchi kuchga bog'liq bo'lmay o'zgarmas kattalik bo'lsa, bunday suyuqliklarni Nyutoncha suyuqliklar deb ataladi.

Nyutoncha suyuqliklar Nyuton qonuniga bo'ysunmaydi, ularning qovushoqligi tashqi kuchga bog'liq bo'ladi. Dispers sistemaning qovushoqligi dispersion muhit, ya'ni erituvchi qovushoqligi η_0 dan katta bo'ladi; uning qiymati dispers faza konsentratsiyasiga bog'liq. Nyuton va Puazel qonunlariga bo'ysunadigan strukturasisiz suyuqliklarning qovushoqligi η ning erituvchi qovushoqligi η_0 ga va konsentratsiyaga bog'liqligi Eynsh-teyn tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$\eta = \eta_0 (1 + R\psi) \quad (14.3)$$

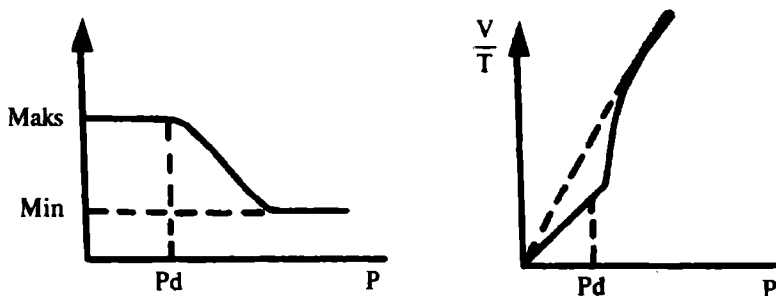
Bunda: ψ — dispers fazaning hajmiy konsentratsiyasi; $\psi = \frac{V}{V_0} \cdot K$ — esa sferik shakldagi zarralar uchun $2,5$ ga teng koeffitsiyent; V_0 — dispersion muhit hajmi; V — dispers faza egri zarralarining hajmi. Binobarin, kolloid sistemalarining qovushoqligi dispers faza konsentratsiyasiga mutanosibdir. Misol tariqasida inson qonining 37°C dagi qovushoqligi suvning qovushoqligidan $3-4$ marta katta ekanligi aytib o'tiladi, bunchalik katta bo'lishining sababi, qonda qon zarralarining mavjudligidir.

Strukturlangan suyuqliklarning qovushoqligi ko'pchilik hollarda yuqori bo'ladi va konsentratsiya ozgina ortishi bilan tezda ko'tarilib ketadi. Bunday sistemalarga Eynsh-teyn tenglamasi qo'llanilmaydi; bu suyuqlik-

lar uchun η ning φ ga bog'liqligi to'g'ri chiziq bilan ifodalanmaydi. Anizodiametrik (ya'ni, zarralari sferadan ko'p farq qiladigan ko'rinishdagi) suyuqliklarning qovushoqliklari ham xuddi ana shu kabi bo'ladi. Bunday zarralar Broun harakatiga va suyuqlikning aylanma harakatiga katta qarshilik ko'rsatib, suyuqlik oqishini normal holatdan chetlatadi. Bu sistemalar Nyuton va Puazel qonunlariga bo'ysunmaydi. Strukturlangan erkin dispers sistemalarning qovushoqlik koeffitsiyenti o'zgarmas qiymat emas; uning kattaligi tashqaridan berilgan kuchlanishga bog'liq bo'ladi: η ning p ga bog'liqligining anomal ekanligi 57- rasmda ko'rsatilgan. Strukturlangan dispers sistemalarning va anizodiametrik (assimmetrik) zarralarning qovushoqligi bilan tashqi kuchlanish orasidagi bunday bog'lanishning sababi balki sistemadagi pishiqligi kam strukturalarning o'zgarishidan yoki oqimda zarralar vaziyatining o'zgarishidan kelib chiqsa, ehtimoldan holi emas. N. A. Rebinder va uning hamkorlari ko'rsatishicha, eritmaning qovushoqligi kichik kuchlanish berilganida eng yuqori qiymatga (η_{maks} ga) ega bo'ladi; bu qiymat batamom yemirilib ketmagan strukturali holatga muvofiq keladi. Suyuqlikning oqish vaqtida bu qovushoqlik η (minimal) qiymatga qadar kamayadi.

Strukturaning miqdoriy xarakteristikasi sifatida Pd (ya'ni, siljituvchi kuchlanish chegarasi) qabul qilingan. Puazel qonuniga bo'ysunmaslik natijasida suyuqlikning oqish tezligi (ya'ni, $\frac{V}{T}$) bilan tashqaridan berilgan kuchlanish (R) orasidagi bog'lanishda o'zgarish ro'y beradi (57- rasm).

Strukturlangan dispers sistemalarning reologik xossalardagi o'ziga xos holatlar yuqorida keltirilgan qovushoqlik anomalialari bilan nihoyasiga yetmaydi.



57- rasm. Strukturlangan dispers sistemalarda qovushoqlikning anomalligi.

Ko‘rinishi jihatidan odatdagi suyuqliklarga o‘xshash dispers sistemalar, siljish moduli va relaksatsiya davrining qiymati jihatidan qattiq jismlarga yaqinlashadi. Masalan, 0,5% li jelatina eritmasining relaksatsiya davri $8 \cdot 10^2$ s ga teng; kanifolning 55°C dagi relaksatsiya davri $\tau = 5 \cdot 10^{-1}$ s ga teng (bu temperaturada kanifol qattiq jism bo‘lib, hali unda tashqi ko‘rinish sira o‘zgarmagan bo‘lsa-da, uning relaksatsiya davri 0,5% li jelatina eritmasining relaksatsiya davridan ancha kichik bo‘ladi). Shunday qilib, quyidagicha xulosani chiqarish mumkin: dispers faza hatto kichik konsentratsiyada bo‘lganida ham dispers sistemalarni suyuqlikdan qattiq jismga o‘tiladigan oraliq holatlar, deb tasavvur qilish mumkin.

3-§. ICHKI TUZILISHI BOG‘LIQ DISPERS SISTEMALAR

Ichki strukturalar hosil bo‘lishi natijasida o‘zining oquvchanligini yo‘qotgan kolloid sistemalar gellar (bu so‘z lotincha gelate—*muzlash* so‘zidan kelib chiqqan) yoki iviqlar deb ataladi; ularda sodir bo‘ladigan struktura hosil bo‘lish jarayoni esa gel hosil bo‘lish jarayoni deyiladi (shuningdek, uni jelatinlanish iviq hosil bo‘lish yoki ivish deb ham yuritiladi). Gellar — ikki uzluksiz fazadan iborat geterogen sistemalaridir. Birinchi uzluksiz faza dispers faza zarralaridan tuzilgan fazoviy to‘rdan iborat, u mexanik jihatdan pishiq va sistemani qattiq jism xossalariga ega qiladi. Ikkinchi faza — fazoviy to‘rni to‘latuvchi suyuqlik (dispersion muhit) dir. Iviq atamani ko‘proq YUMBning eritmaları uchun qo‘llaniladi, YUMBlarning haqiqiy (gomogen) eritmalaridan hosil bo‘ladigan iviqlar gomogen sistemalar jumlasiga kiradi. Agar dispersion muhit (suyuqlik) yo‘qotilib, sistema quritilsa, bu jarayon oqibatida fazoviy to‘r saqlanib qoladi va kserogel (*ksero* — lotincha quruq so‘zidan olingan) hosil bo‘ladi.

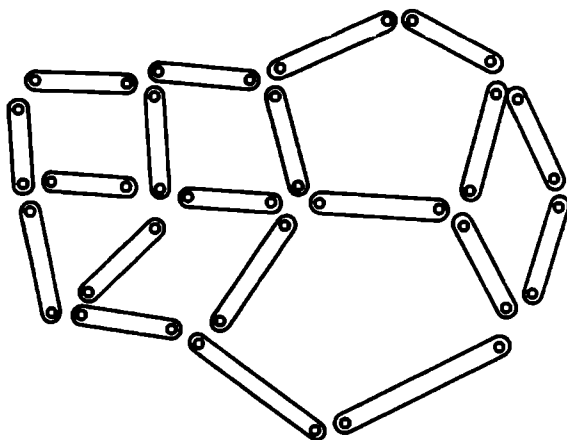
Gellar jumlasiga, xususan, jelatina, yelim, o‘simlik va hayvon a‘zolaridan tayyorlangan tolalar kiradi. Ko‘pchilik g‘ovak va ion almash-tiruvchi adsorbentlar (silikagel, faol holatdagi alyuminiy oksid) tipaviy kserogellarni tashkil qiladi. Gel va iviqlarning xossalari gel hosil bo‘lish jarayonida fazoviy to‘rga kirib qolgan dispersion muhit miqdoriga nihoyatda bog‘liq bo‘ladi; bu bog‘liqlik, o‘z navbatida, kolloid eritma zarralarining o‘zaro yoki polimer makromolekulalari bilan qanday bog‘lanishda ekanligidan kelib chiqadi.

Kolloid zarralararo tortishuv kuchlar taxminan 100 nm uzoqlikda ham o‘z ta‘sirini ko‘rsata oladi (bu masofa bir necha qo‘sh elektr qavat qalinligini tashkil etadi), bu potensial minimum asimmetrik zarralarga

ega bo'lgan zollar va YUMB eritmalari uchun katta ahamiyatga ega. Agar bu minimumda o'zaro tortilish energiyasi issiqlik harakat energiyasidan katta bo'lsa, u holda zarralarni bir-biridan uzoq masofalarda saqlash termodinamik jihatdan afzallikka ega bo'ladi. Bunday hollarda g'ovak gellar hosil bo'ladi; g'ovak gel (qatiq, kisel, V_2O_5 geli) tarkibida dispers faza moddasi 1–2% dan kam bo'ladi.

Agar potensial minimumi sayoz bo'lib, elektrostatik itarilish g'ovi baland bo'lmasa, zarralar bir-biriga yaqinlashib, sistema koagulyatsiyaga uchrashi mumkin. Ba'zi ($Fe(OH)_3$, silikat kislotasi kabi) kolloid eritmalarining koagulyatsiyasi natijasida hosil bo'ladigan sistemalarda dispersion muhit juda kichik miqdorda bo'ladi. Ularni koagellalar deb ataladi. Agar zoldagi zarralar o'zaro simmetrik bo'lsa, pishiqroq koagel (koagulyat) hosil bo'ladi.

Zarralar keskin ravishda asimmetrik bo'lsa, koagelning ayrim sirtlari (ko'pincha cheti)da barqarorlik omillari (solvat qavat yupqa va dzeta-potensial kichik bo'lishi sababli) kuchsiz bo'lishi mumkin. Shuning uchun bunday zarralar koagulyatsiya jarayonida o'zining chet qismlari orqali birlashadi, natijada deyarli katta hajmga ega bo'lgan va ko'proq dispersion muhitni sig'iradigan pishiq karkas (sinch) hosil bo'ladi. Bunday gellar zich bo'lib, ularda dispers faza konsentratsiyasi g'ovak gellardagiga qaraganda yuqori bo'ladi. Shunga o'xshash sistema 58-rasmda ko'rsatilgan. Bu rasmda kolloid zarralar tayoqchalar shaklida chizilgan; zarra chekkasida barqarorlik omili past bo'ladi. Ularning boshqa qismlari dzeta-potensial yoki solvat qobiq bilan himoya qilingan. Zarraning asimmetrik shakli gel



58-rasm. Strukturlangan dispers sistemalarda gellar hosil bo'lishi.

hosil bo'lishiga yordam beradi. Gel hosil bo'lishida zarralarning bir-biriga tegishgan qismlarida kimyoviy o'zaro ta'sir bo'lishi ham mumkin. Bunday jarayon ro'y berganida gellarning xossalari keskin ravishda o'zgarib ketadi.

P. A. Rebinder taklif qilgan klassifikatsiyaga muvofiq, barcha kolloid va mikroeterogen sistemalaridagi strukturalar ikki guruhga bo'linadi: birinchi — koagulyatsion (elastik, qaytar-tiksotropik) strukturalar, ikkinchi — kondensatsion — kristallizatsion (mo'rt, qaytmas) strukturalardir. Kondensatsion strukturalar Vander-Vaals kuchlari ta'sirida o'zaro tortilish natijasida vujudga keladi. Ular asimmetrik zarralari kuchli ravishda solvatlangan zollar (H_2O , $Fe(OH)_3$ zolidan va boshqalar)dan kelib chiqadi.

YUMBIning eritmalaridan ham iviqlar hosil bo'ladi. Bunda zarralararo ta'sir yupqa suyuq qavatlar orqali amalga oshadi. Shunday suyuq qavatlar borligi tufayli YUMB iviqlarida zarralararo bog'lanish bo'sh bo'ladi, sistema u qadar pishiq bo'lmaydi. Lekin bunday iviqlar plastik, ba'zan elastik sifatlarga ega bo'ladi.

Konsentratsiya ortganida iviq hosil bo'lish tezligi ortadi, gellarning mexanik xossalari o'zgaradi (masalan, konsentratsiya 0,5% dan 2% ga qadar ortganida jelatina gelining elastiklik moduli 400 marta ko'payadi). Har qaysi sistemaning o'ziga xos minimal konsentratsiyasi bo'lishi mumkin; minimal konsentratsiyadan past konsentratsiyalarda iviq hosil bo'la olmaydi (masalan, jelatina eritmasi uchun bu konsentratsiya 0,7—0,9% ga, V_2O_3 zoli uchun 0,005% ga teng).

Temperatura ko'tarilganida zollarning gel hosil qilish xususiyati kamayadi; mavjud gellar temperatura ortganida ko'pincha suyilib ketadi. Gel hosil bo'lishiga zoldagi qo'shimcha elektrolitlarning konsentratsiyasi, eritmadagi pH qiymati ham ta'sir ko'rsatadi. Masalan, eritmadagi pH qiymati bitta ortganida, $Fe(OH)_3$ zolining iviqqa aylanish vaqti 100 marta ko'payadi.

Mexanik ta'siro (masalan, chayqatish, aralashtirish), gel hosil bo'lishiga qarshilik ko'rsatadi. Tayyor gel aralashtirilsa (chayqatilsa), uning tuzilishi yemirilib, qaytadan kolloid eritma hosil bo'ladi. Lekin zol ma'lum vaqt mobaynida tinch qoldirilsa, gelga aylanib ketadi.

Zol \rightleftharpoons gel sistemasining bir-biriga qaytar ravishda aylanish jarayoni tiksotropiya deb ataladi (bu so'z grekcha «tikso» — tegmoq, «tropos» — o'zgarimoq so'zlaridan kelib chiqqan). Tiksotropiya hodisasi tabiatda tez-tez uchrab turadi va undan sanoatda ham keng foydalaniladi. Ba'zi tuproqlar mexanik ta'sir ko'rsatilganida yumshab ketadi; bu hodisaning sababi ham tiksotropiyaga kelib taqaladi.

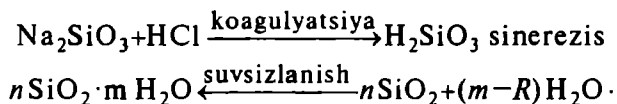
Qidiruv-tog' ishlari (masalan, neft qidirish)da yer burg'ilanganida burg'i loy, kvars va boshqa tog' jinslari qavatidan o'tishida yer quyuq massaga aylanib burg'ilashni qiyinlashtiradi. Agar tiksotrop loy (masalan, bentonit suspenziyasi) solinsa, bu eritma tog' jinsi bilan aralashib, tiksotrop sistema hosil qiladi va burg'ilash osonlashadi.

Yog'li bo'yoqlarning sifati ham ularning tiksotropik xossalari bilan xarakterlanadi: bo'yoq chayqatilganida (cho'tka bilan aralashtirilganida) yumshashi kerak, lekin oqib tushib ketmasligi lozim. Agar bo'yoqda tiksotrop xossalar bo'lmaganda edi, bo'yoq oqib tushar va bo'yalgan sirt g'adir-budur bo'lib qolardi.

Koagulyatsion strukturaga ega bo'lgan sistemalarda sinerezis hodisasi uchraydi; bu xildagi gellar bir qancha vaqt o'tganidan keyin o'z-o'zicha hajmini kichraytirib, dispersion muhitni siqib chiqaradi. Sinerezisning kelib chiqish sababi shundaki, gel hosil qiluvchi zarralar o'zaro uchrashuvni sekin-asta oshira borib, o'zaro tez-tez to'qnashib jipslashadi. Koagulyatsiyaga yordam ko'rsatadigan barcha omillar sinerezisga ham yordam ko'rsatadi.

Pishloqning pishishi, ionning qotib qolishi, qatiqning zardob chiqarishi, turli mahsulotlarning namiqib qolishi sinerezis jarayoni uchun misol bo'la oladi. Sinerezis tirik organizmlarda ham sodir bo'ladi. Qari hayvonlarning go'shti qattiq va payi ko'p bo'ladi, chunki oqsil gellari qari hayvonda sinerezisga uchragan bo'ladi. Sinerezis mahsuloti («sinerezis quyqasi»), odatda, dastlabki gel shaklini saqlab qoladi; faqat uning o'lchamlari qisqaradi. Elastik gel (iviq)lar o'ziga erituvchi yutib, bo'kish xossa namoyon qiladi. Binobarin, bunday sistemalarda sinerezis hodisasi qaytar tarzda sodir bo'ladi.

Kondensatsion-kristallizatsion strukturalarda zarra o'zaro kimyoviy kuchlar hisobiga birikadi. Bu sistemalar uchun tipaviy misol tariqasida silikat kislota gelini ko'rsatish mumkin. Bu modda polimerianganida kimyoviy bog'lanishlar koagulyatsiyaga uchragan silikat kislota bilan uning suv chiqarib yuborishdan ortib qoldiqlari orasida amalga oshadi:



Strukturalar hosil bo'lish jarayonining tezligi va hosil bo'lgan strukturaning zichligi tashqi omillarga: temperaturaga, eritmaning pH qiy-

matiga, konsentratsiyaga bog'liq bo'ladi. Hosil bo'lgan strukturalar qaytmas strukturalar bo'lib, plastiklik, elastiklikka ega emas; ular tezda mo'rt bo'lib qoladi, ularda tiksotropik xossalari uchramaydi. Bu sistemalarda sodir bo'ladigan sinerezis qaytmas xarakterga ega.



Savol va topshiriqlar

1. Kritik kuchlanish nima?
2. Relaksatsiya jarayoni sodir bo'lishini tushuntirib bering.
3. Dispers sistemalarning realistik xossalari nimalarga bog'liq?
4. Gellarning mexanik xossalari o'zgarishi nimaga bog'liq?
5. Tiksotropiya hodisasi qanday sodir bo'ladi?
6. Sinerezisning kelib chiqish sabablari nima?

XV BOB. YUMB ERITMALARINING XOSSALARI

1-§. YUQORI MOLEKULAR BIRIKMALARNING TUZILISHI

Yuqori molekulyar birikmalar eritmalarining xossalarini o'rganish kolloid kimyoning rivojlanishida katta rol o'ynaydi.

Yuqori molekulyar birikmalar (YUMB) qatoriga nisbiy molekulyar massalari 10—15 mingdan kam bo'lmagan tabiiy va sintetik moddalar kiradi. Tabiiy YUMBlarning nisbiy molekulyar massalari 500—700 mingga (ba'zan bir necha millionga ham) yetishi mumkin. Ko'pchilik organik YUMBlar uzunchoq yoki zanjirsimon tuzilishga ega. Ularning makromolekulalari uzun zanjirlardan iborat bo'lib, atomlari bir-biri bilan xuddi ip (yoki zanjirlar) kabi ketma-ket bog'langan bo'ladi. Bunday makromolekulalarning uzunligi enidan bir necha o'n, yuz, hatto ming marta katta bo'ladi.

Agar zanjirlarida yonaki tarmoqlar mavjud bo'lsa, ularni *tarmoqlangan* yoki *ikki o'Ichamli zanjirlar* deb ataladi. Makromolekulalarning zanjirlari polimerlarda kimyoviy bog'lar bilan birlashishlari (masalan, vulkanlangan kauchukdagi oltingugurt «ko'prigi» kabi) ham mumkin; u holda bu bog'lanishlar «fazoda tikilgan strukturalar» deb ataladi.

YUMBlarning nisbiy molyar massasi katta bo'lganligi uchun ular faqat kondensatlangan holatlarda mavjud bo'la oladi. Egiluvchanlik jihatidan makromolekulalar uch xil amorf holatda bo'ladi: 1- qovushoq-oquvchan, 2- elastik va 3-shishasimon (mo'rt) holatlarda bo'ladi. Makromolekulalardagi atom va atomlar guruhlar har qaysi C—C bog'lanish atrofida aylanma-tebranma harakatda bo'ladi. Bu harakatning intensivligiga qarab, makromolekulaning xossasi go'yo qattiq ip yoki ideal egiluvchan mayin holatlardagi modda xossasiga o'xshab ketadi.

Bir moddaning o'zi temperatura qanday ekanligiga qarab plastik yoki mo'rt bo'lishi mumkin. Bu yerda moddaning kimyoviy tarkibi ham katta ahamiyatga ega. Eng mayin (egiluvchan makromolekulalar uglevodorod zanjirlaridan tuzilgan qutbsiz molekulalardan iborat. Makromolekulada —COOH, —OH, —Cl, —NH₂ guruhlar mavjud bo'lsa, bunday makromolekulalar qattiqroq bo'lib qoladi; bu holda polimerning o'zi mo'rt bo'ladi. Fazoviy strukturaga ega bo'lgan moddalar noelastik, mo'rt va yomon eriydigan moddalar jumlasiga kiradi.

2-§. YUMB ERITMALARINING UMUMIY XARAKTERISTIKASI

YUMB eritmalarining fizik-kimyoviy xossalari eritmadagi makromolekulaning katta-kichikligi, shakli, makromolekulalarning o'zaro ta'sirlashish intensivligi va ayni birikmaning erituvchiga nisbatan moyilligiga bog'liq; keyingi belgi jihatidan erituvchilarni «yaxshi» (moyilligi yuqori bo'lgan), «yomon» (moyilligi past) erituvchilar deb ikki guruhga bo'linadi.

Yaxshi erituvchilarda polimerlar haqiqiy eritmalar hosil qilish xususiyatga ega. Bunday eritmalarda YUMB lar mitsella yoki tutamlar holida emas, ayrim-ayrim makromolekulalar holatida bo'ladi. YUMB larning haqiqiy eritmaları Gibbsning fazalar qoidasiga bo'ysunadi. Xususan, buni shunday tushunish kerakki, masalan, ma'lum chegaragacha eruvchanlikka ega bo'lgan moddalarning to'yingan eritmaları konsentratsiyasi faqat temperaturaga bog'liq, ayni eritma qanday yo'li, qizdirish yoki sovutish yo'li bilan hosil qilinganiga bog'liq emas.

YUMB eritmalarning kolloid eritmalariga o'xshashligining sababi shundaki, makromolekulalarning massasi nihoyatda katta; ular massa jihatidan kolloid eritma mitsellasining massasiga yaqin keladi. Eritmalarning erigan modda o'lchamlariga bog'liq xossalari bu ikki tur (YUMB va kolloid dispers) sistemalarda bir-biriga juda yaqin. Xuddi kolloid eritmalaridagi kabi YUMB eritmasida ham diffuziya juda sust sodir bo'ladi; ikkalisida ham osmotik bosim p ning qiymati kichik, Broun harakatining intensivligi ham ikkala sistemada bir-biriningiga juda yaqin. Eritmadagi makromolekulalar membranalar orqali o'tmaydi, ultrafiltrlarda ushlanib qoladi. YUMB eritmaları o'zlarining optik xossalari jihatidan kolloid eritmalariga yaqin turadi. YUMB eritmalarida juda ravshan bo'lmasa ham, Tindal effekti kuzatiladi.

YUMB eritmaları bir qancha o'ziga xos xususiyatlar bilan ajralib turadi. Masalan, YUMB eritmaları o'z-o'zicha hosil bo'ladi; ular avval bo'kadi, keyinchalik bu bo'kishdan erishga o'tadi. O'z-o'zicha erish jarayonida sistemadagi Gibbs erkin energiyasi kamayadi ($\Delta G < 0$), lekin modda kolloid holatga o'tishi uchun erkin energiya talab qilinadi ($\Delta G > 0$). Ko'pchilik kolloid eritmalar termik jihatdan beqaror bo'ladi, ularni stabilizatorsiz hosil qilib bo'lmaydi; hatto stabilizator ishtirokida ham kolloid eritmalar eskiradi. YUMB eritmalar esa tashqi sharoit o'zgarishida juda uzoq vaqt stabilizatorsiz termodinamik jihatdan barqarorligicha qolaveradi. Shunga ko'ra, YUMB eritmalarida temperatura, bosim va konsentratsiya o'zgarishida sodir bo'ladigan jarayonlar qaytar xarakterga ega. YUMB eritmalar xossalari qaytarligi va ularning fazalar qoidasiga bo'ysunishi ham ularning termodinamik jihatdan barqarorligini tasdiqlaydi. Lekin yana shuni aytib o'tish kerakki, YUMB eritmalarida muvozanat nihoyatda sust (bir necha hafta, bir necha oy va undan ko'p vaqtdan so'ng) qaror topadi.

YUMBlar xuddi quyi molekulyar birikmalar kabi ma'lum sharoit yaratilganida, faqat haqiqiy eritmalarigina emas, balki kolloid eritmalarini ham hosil qila oladi (masalan, lateks — kauchukning suv muhitidagi kolloid eritmasidan iborat). Ko'pincha YUMB eritmaları qisman kolloid eritmalar xossalarini namoyon qiladi.

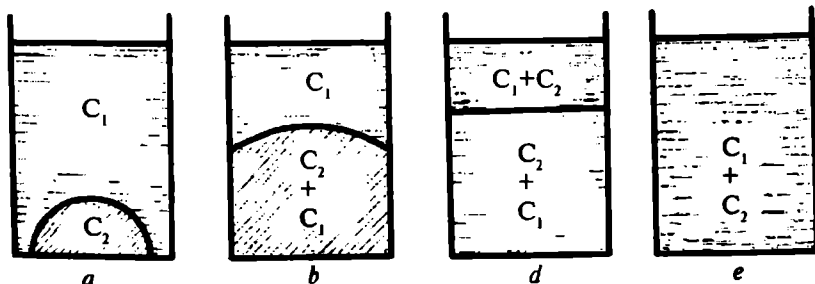
Mayin makromolekulalar issiqlik harakati oqibatida o'zining eritmadagi shakllarini o'zgartirish xususiyatga ega. Ana shunday shakllari jihatidan bir-birlariga o'tib turadigan makromolekulalar *konformatsiyalar* deb ataladi. Makromolekulalar yaxshi erituvchilarda yoyilib mayinlashib ketadi; yomon erituvchilarda esa YUMBlar qattiqlashadi va qisqaradi (ba'zan kulcha shakliga o'tadi). YUMB eritmalarining ko'p xossalari kolloid eritmalar xossalariga o'xshashi sababli, YUMB eritmalarini kolloid kimyo kursida bayon qilish maqsadga muvofiqdir.

3-§. YUMBLARNING BO'KISHI VA ERISHI

YUMBlarning erishi o'ziga xos jarayon bo'lib, quyi molekulyar moddalarning erishidan farq qiladi: Quyi. molekulyar moddalar eriganida molekularining katta-kichikligi va diffuziya tezliklari jihatidan bir-biriga yaqin ikki modda: eruvchi va erituvchi o'zaro aralashadi.

YUMB eriganida avval modda bo'kadi, ya'ni erituvchining harakatchan molekulari polimer ichiga kira boshlaydi. Erituvchi molekulari makromolekularni u yoq bu yoqqa surib, ular orasidagi bog'lanishni zaiflashtiradi, binobarin, makromolekulalarning o'zi eritmaga o'tishini yengillashtiradi.

Polimer eriganida to'rt bosqich vujudga keladi (59-rasm). Dastlabki paytda sistema ikkita alohida moddadan: eruvchi va erituvchidan iborat bo'ladi (I bosqich); so'ngra polimer bo'kib, quyi molyar erituvchining polimerdagi iviqsimon eritmasi (E_1/E_2) ni hosil qiladi; bu eritma sof erituvchi E_1 ga ko'milib ketadi.



59- rasm. YUMB ketma-ket erish sxemasi.

Shunday qilib, dastlabki II bosqichda bo'kish, ya'ni bir tomonlama erish sodir bo'ladi. Bundan keyin makromolekulalar orasidagi masofaning kattalanishi va ular orasidagi bog'lanishning kuchsizlanishi tufayli polimerdan makromolekulalar ajralib, eritmaga o'tadi. Bu paytda ikkita

eritma hosil bo'ladi: biri suyuq, u $\frac{E_1}{E_2}$ polimerning erituvchidagi eritmasi;

ikkinchisi iviqsimon, bu — erituvchining polimerdagi eritmasi $\frac{E_1}{E_2}$ dir (III bosqich).

Bo'kish jarayoni III va IV bosqichlarda tugashi mumkin. Bu holda ma'lum chegarali bo'kish kuzatiladi. Jarayonning nihoyasida YUMB molekulari quyi molekulyar erituvchining barcha hajmiga bir tekisda tarqalib, haqiqiy eritma hosil qiladi (IV bosqich). Endi chegarasiz bo'kish sodir bo'ladi.

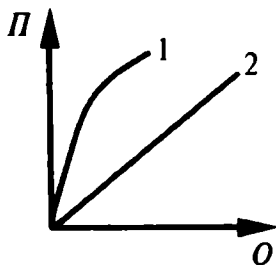
Polimerning bo'kish xususiyati bo'kish darajasi α bilan o'lchanadi. Bo'kish darajasi (α) deganda, polimerga yutilgan quyi molekulyar suyuqlik massasining polimer massasiga nisbatini tushunish kerak:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

Bunda: m_0 — polimerning bo'kishdan avvalgi massasi; m — polimerning bo'kishdan keyingi massasi. Ko'pincha bo'kishni hisoblashda massa o'zgarishidan foydalanilmasdan, hajm o'zgarishidan foydalaniladi. 60-rasmda chegarali (1, 2) va chegarasiz (3) bo'kishning kinetik egri chiziq-lari ko'rsatilgan. Bunda 2-chiziq polimerning qisman erishini ko'rsatadi.

Ko'pincha bunday chegarali bo'kish jarayoni qizdirilganda, chegarasiz bo'kishga aylanib ketadi (masalan, jelatin suvda 30°C ga qadar chegarali bo'kadi, bundan yuqori temperaturalarda chegarasiz bo'kadi).

Bo'kish darajasi va uning tezligi polimerning ayni erituvchiga nisbatan moyilligiga, makromolekularning shakl va tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Mayin makromolekulalardan tuzilgan qutbsiz polimerlar qutbsiz suyuqlik (masalan, kauchuk uglevodorod)larda chegarasiz eriydi. Agar polimerda ko'ndalang bog'lanishlar mavjud bo'lsa, u chegarali bo'kadi (masalan, vulkanlangan kauchuk — rezina uglevodorodlarda chegarali bo'kadi). Agar polimerda ko'ndalang bog'lanishlar ko'p bo'lsa, bo'kish sira sodir bo'lmaydi (masalan, ebonit ko'p tarmoqlangan fazoviy to'rdan tashkil topgan kau-



60- rasm. Bo'kishning tipik kinetik egrilari.

bo'kish sira sodir bo'lmaydi (masalan, ebonit ko'p tarmoqlangan fazoviy to'rdan tashkil topgan kauchuk hech qanday erituvchida bo'kmaydi.

Pishiq (qattiq) zanjirlarga ega bo'lgan kuchli qutbli modda-sellyuloza qutbsiz suyuqliklar bilan o'zaro ta'sirlashmaydi, qutbli suyuqliklarda esa faqat ma'lum chegaraga qadar bo'kadi. Agar bo'kadigan polimerni pishiq devorli idishga joylab qo'yilsa, u bo'kkanida idish devorlariga bo'kish bosimi deb ataladigan bosim ko'rsatadi. Bo'kish bosimi bo'kish jara-yonining dastlabki bosqichlarida maksimal qiymatga ega bo'lib, uning bosimi bir necha megapaskallarga teng bo'ladi.

YUMBlarning erishi termodinamik jihatdan Gibbs energiyasining kamayishi bilan sodir bo'ladi ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$). Pishiq (qattiq), odatda, qutbli zanjirlarga ega bo'lgan polimerlar eriganidan namoyon bo'la oladigan konformatsiyalar soni eritmada keskin kamayib ketadi. Shu sababdan, aralashish entropiyasi katta qiymatlarga ega bo'lmaydi. Bunday polimerlar eriganida issiqlik ajralib chiqadi.

4- §. YUMB ERITMALARINING TERMODINAMIK XOSSALARI

YUMB eritmalarining xossalari makromolekulalarning tuzilishiga, katta-kichikligiga, eritmadagi mayinligiga va ularning erituvchi bilan o'zaro ta'sirlashish energiyasiga bog'liq bo'ladi. Bu o'zaro ta'sir, ayniqsa, katta ahamiyatga ega, chunki polimerning erituvchiga moyilligi molekulyar kulchalarning shaklini aniqlaydi (ya'ni, kulchalarning shakli polimer bilan erituvchi orasidagi kimyoviy moyillikka bog'liq).

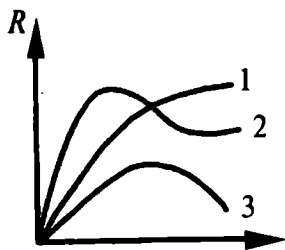
YUMBlarning eritmaları ham osmotik bosimga ega bo'ladi. Polimerlarning suyultirilgan ideal eritmalaridagi osmotik bosim Vant—Goffning quyi molekulyar moddalar eritmalariga oid tenglamasi quyidagi ifodaga bo'ysunadi:

$$\Pi = CRT = \frac{C}{m} \cdot RT \quad (15.1)$$

Bunda: C — hajmiy molyar konsentratsiya; erigan moddaning massa birligidagi konsentratsiyasi. YUMB eritmasining osmotik bosimi ham kolloidativ xossalari (ya'ni, zarralarning eritmadagi konsentratsiyasiga bog'liq xossalari) jumlasiga kiradi.

YUMB eritmalarning osmotik bosimi juca kichik absolyut qiymatlarga ega, makromolekulalarning nisbiy molyar massasi juda katta bo'lganligi uchun eritmaning hajm birligida bo'lgan makromolekulalari soni xuddi ana shunday konsentratsiyadagi quyi molekulyar moddalarning hajm birligidagi molekularlari soniga nisbatan juda kichikdir. Lekin

YUMB larning deyarli suyultirilgan eritmalaridagi osmotik bosim qiymatlari Vant—Goff tenglamasi bo'yicha hisoblab topilgan osmotik bosim qiymatidan yuqori bo'ladi. (61-rasmdagi 1-chiziq YUMB eritmasining osmotik bosimini; o'sha rasmdagi 2-chiziq Vant—Goff tenglamasi bo'yicha hisoblab topilgan osmotik bosimni ko'rsatadi).



61-rasm. Eritma konsentratsiyasining osmotik bosimga bog'liqligi.

Agar YUMB yaxshi erituvchida erigan bo'lsa, bu ayirma, ayniqsa, katta bo'ladi. Eritmadagi makromolekula qanchalik mayin va qanchalik asimmetrik bo'lsa, tajribada topilgan qiymatlar (15.1) tenglama bo'yicha hisoblab chiqarilgan qiymatlardan shunchalik katta farq qiladi. Osmotik bosimning konsentratsiyaga bog'liq ekanligini hisoblash uchun quyidagi formula taklif qilingan:

$$\Pi = \frac{C}{m} RT + \beta C^2 \quad (15.2)$$

Bunda: β — eritmadagi makromolekula shaklini va polimer bilan erituvchi orasidagi o'zaro ta'sirni hisobga oluvchi koeffitsiyent.

Osmotik bosimni o'lchash asosida polimerlarning nisbiy massasini aniqlash metodi polimerlarni tekshirishning muhim metodlaridan biri hisoblanadi.

YUMB eritmaları fazalar qoidasiga bo'ysunadigan haqiqiy eritmalar jumlasiga kiradi, shunga ko'ra, ularda erituvchi bug' bosimining pasayishi kuzatiladi; polimerlarning eritmaları Raul qonunidan manfiy ravishda chetga chiqadi. Binobarin, polimer eritmalarining termodinamik xarakteristikalarini o'rganish asosida ularning xossalari va tuzilishi haqida fikr yuritish mumkin.

5-§. YUMB ERITMALARINING QOVUSHOQLIGI

YUMB molekularining katta-kichikligi va ularning shaklini aniqlashga oid juda ko'p tekshirishlar bu moddalar eritmalarining qovushoqligini o'lchash metodi asosida bajarilgan. Sistemaning qovushoqligi bilan dispersion muhit qovushoqligi η_0 orasidagi bog'lanishni xarakterlash

uchun nisbiy qovushoqlik $\eta_{\text{nisb}} = \frac{\eta}{\eta_0}$, solishtirma qovushoqlik

$\eta_{\text{sol}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \eta_{\text{nisb}} = -1$ nisbatan keltirilgan qovushoqlik $\eta_{\text{kel}} = \frac{\eta_{\text{sol}}}{c}$, (ya'ni, solishtirma qovushoqlikning konsentratsiyasi C ga nisbati)dan

foydalaniladi. Cheksiz suyultirish sharoitga qadar ekstrapolatsiya qilingan nisbatan keltirilgan qovushoqlik $[\eta]$ xarakteristik qovushoqlik deb ataladi:

$$[\eta] = \lim_{G \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{kel}}}{c}$$

Bunda cheksiz suyultirilgan sharoitga qadar ekstrapolatsiya qilinganlikning sababi shundaki, cheksiz suyultirilgan eritmada dispers faza zarralarining o'zaro ta'sirlashuviga o'rin qolmaydi.

Faqat juda ko'p suyultirilgan YUMB eritmaları ideal qovushoq suyuqlik xossalari ega bo'ladi. Ularning qovushoqligi Nyuton va Puazel qonunlariga bo'ysunadi, ya'ni oqish tezligiga bog'liq bo'lmaydi. Polimerlarning bir-muncha konsentrlangan eritmalarida qovushoqlikka doir bir qator anomalialar uchraydi: I anomaliya — oqish tezligi o'zganganida qovushoqlik o'zining doimiyligini saqlab qolmaydi; II anomaliya konsentratsiya ortganida qovushoqlik nomutanosib tarzda ortadi.

Dispers sistemalarning anomalialari dispers faza zarralarining nosimetrik shakliga ega bo'lganligiga bog'liq. YUMB eritmalarida makromolekulalarning keskin asimmetrik shakli, ularning ortiq darajada mayinligiga va shunga aloqador segmentlar shakldagi issiqlik harakatiga bog'liq. Agar molekullarning eritmada shakli sferik shaklga yaqin bo'lsa, qovushoqlik anomalialar ancha kam bo'ladi. Binobarin, yaxshi erituvchida polimerlarning qovushoqligi yomon eritmada qaraganda ancha katta qiymatlarga ega bo'ladi va ularning anomalialari juda kichik konsentratsiyalarda namoyon bo'ladi.

Yaxshi erituvchida polimerning solvatlanishi yuqori bo'lganligi uchun erituvchi hajmining muhim qismi makromolekulalarning solvat qobiqlariga kirishadi. Shu sababdan, erituvchi molekullari o'zining harakatchanligini yo'qotadi; bu jarayon ham qovushoqlikni orttiradi.

Polimerlarning suyultirilgan eritmaları qovushoqligini o'rganish natijasida polimerning molekulyar massasi kattaligi haqida bevosita ma'lumot (konformatsiya) olish mumkin. Qovushoqlikning konsentratsiyaga bog'liqligini ifodalovchi Eynshteynning formulasi (15.3) dagi K ning qiymati YUMB eritmaları YUMB ning polimerlanish koeffitsiyentiga bog'liq ekanligi aniqlandi.

Turli nisbiy molyar massaga ega bo'lgan bitta polimer gomologik qator-dagi YUMB larning ayni erituvchidagi eritmalarining solishtirma qovushoqligi

$$\eta_{\text{sol}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \text{ nisbiy molekulyar massa } M \text{ ortishi bilan ortib boradi.}$$

E. Shtaudinger bu bog'lanishni quyidagi tenglama shaklida ifodaladi:

$$\eta_{\text{sol}} = RMC, \quad (15.3)$$

bunda: C — massa hisobidagi molyar konsentratsiya, uni zanjirning l l eritmadagi mol sonlari bilan ifodalanadi. R — ayni gomologik qatorni xarakterlovchi konstanta; u YUMB ning erituvchi bilan o'zaro ta'sirlashuviga bog'liq. Mukammal tekshirishlar shuni ko'rsatadiki, Shtaudinger tenglamasi faqat kichik molyar massalar oralig'ida to'g'ri natijalar beradi; bunda makromolekulalarning uzun-qisqa va qattiqligi ham ahamiyatga ega. Qisqa, juda uzun va qattiq makromolekulalarga ega bo'lgan YUMB eritmalari Shtaudinger tenglamasiga bo'ysunadi. Makromolekulaning bo'yi uzunlashganida, uning mayinligi va asimmetrikligi ortganida η_{sp} ning M ga bog'liqligi o'zgarib ketadi. Bu omillarning hammasi hisobga olinganida Shtaudinger-ning umumlashgan formulasi qabul qilindi. Bu formula quyidagi tenglamadan iborat:

$$[\eta] = RM^\alpha,$$

bunda: $[\eta]$ —eritmaning xarakteristik qovushoqligi; α — makromolekulalarning bukilib o'ralishi (ya'ni, zanjirning mayinligi)ni xarakterlovchi kattalik, uning qiymati yomon erituvchi uchun 0,5 ga teng; agar makromolekulalarning shakli sferaga yaqin bo'lsa, α ning qiymati tayoqchasi-mon shakldagi qattiq makromolekulalar uchun 1 ga qadar bo'ladi.

6-§. POLIMER ELEKTROLITLAR ERITMALARI. IZOELEKTRIK NUQTA

YUMBlar qatorida oqsillar alohida o'rin tutadi. Oqsillar barcha hayotiy jarayonlarda, ularning qayta ishlangan mahsulotlari esa texnika va ishlab chiqarishda muhim rol o'ynaydi. Oqsillar polimer elektrolitlar jumlasiga kiradi, chunki ularning molekularida ionogen guruhlar bor. Shu sababdan oqsillarning eritmalari boshqa polimerlarning eritmalaridan butun bir qator xossalari bilan farq qiladi.

Oqsillarning molekulari tarkibiga turli α aminokislotalar kiradi, bu kislotalarning umumiy tuzilish formulasini $\text{NH}_2\text{—R—COOH}$ ko'rinishida yozish mumkin. Suvdagi eritmada aminokislotalarning makromolekulasi amfoter ion $[\text{+NH}_3\text{—R—COO}^-]$ dan iborat. Agar dissotsilangan amino va karboksil guruhlar soni bir xil bo'lsa, oqsil molekulari butunlay elektroneytral bo'ladi. Oqsilning ana shunday holati izoelektrik nuqta (i. e. n.) deyiladi.

Ko'pchilik hollarda oqsillarning kislotali xossalari asosli xossalaridan ustun turadi; unda i. e. n. uchun $\text{pH} < 7$ bo'ladi. Turlicha pH qiymatlarda eritmada makromolekulaning shakli o'zgaradi. Izoelektrik nuqtada makromolekulalar kulcha shaklida o'ralib oladi.



Savol va topshiriqlar

1. YUMB ning egiluvchan va mo'rt bo'lishini izohlab bering.
2. YUMB eritmalarining kolloid eritmalarga o'xshashligining sababi nimada?
3. Bo'kish darajasi qanday ta'riflanadi va o'lchanadi?
4. YUMB eritmalarida T_1 , P_1 va konsentratsiya o'zgarganda qanday jarayon sodir bo'ladi?

XVI BOB. QATTIQ DISPERSION MUHITGA EGA BO'LGAN KOLLOID SISTEMALAR HAQIDA TUSHUNCHALAR

Qattiq dispersion muhitga ega kolloidlar va mikroeterogen sistemalar, ya'ni qattiq zollar juda katta amaliy ahamiyatga ega. Bu sistemalarning xossalari ko'pchilik hollarda uzluksiz qattiq faza dispersion muhit xossalaridan kelib chiqadi. Shu sababli, bunday sistemalar nihoyatda xilma-xil bo'ladi.

Qattiq zollar fazalari chegarasida xuddi miozollardagi kabi katta sirt energiyaga ega bo'ladi. Shuning uchun qattiq zollar, xuddi miozollar kabi dispers faza zarralarini yiriklashtirishga intiladi. Biroq qattiq dispersion muhitning qovushoqligi nihoyatda katta bo'lganligi uchun bu intilish faqat yetarli darajadagi temperaturalardagina namoyon bo'ladi.

Shu sababdan, qattiq zollarning xossalari temperaturaga va ular qancha vaqt termik shakllanganligiga bog'liq bo'ladi. Bu sistemalarning termodinamik jihatdan beqarorigi shundan iboratki, ularda struktur qayta qurilishlar mumkin bo'lgan temperatura qattiq dispersion muhitning suyuqlanish temperaturasidan past bo'ladi. Dispersion muhitning qovushoqligi 10^{13} pauz qadar kamayganida strukturada qayta qurilish mumkin bo'lib qoladi: shunda dispers faza moddasi dispersion muhitga diffuziyalana boshlaydi.

Yuqorida ko'rib o'tilgan dispers sistemalarning o'ziga xos xususiyatlaridan faqat optik xossalari eng ravshan ko'rinadigan—yorug'likning bu sistemalarda diffuzion yeyilishi — opalessensiyadir. Opalessensiya atamasining o'zi «opal» degan mineral nomidan olingan (opalsilisiy (IV)-gidroksid bo'lib, xuddi sut kabi oq tusga ega). Opalning rangi unga tushadigan nur yo'nalishga qarab o'zgara oladi. Ultramikroskopning dastlab kashf qilinishi ham qattiq zollar borligi bilan aloqador bo'lgan. Ultramikroskop bilan o'tkazilgan dastlabki tajribalarda yorug'likni yoyuvchi modda sifatida yoqut shishadan foydalanilgan, bu yoqut metall holdagi oltinning silikat shishadagi kolloid eritmasidan iborat bo'lgan.

Tarkibida dispers faza sifatida tarkibida metallar bo'lgan qattiq zollarning rangi (xuddi muvofiq liozollar rangi kabi) sistemaning dispersligiga bog'liq bo'ladi. Masalan, yoqut shisha temperatura ko'tarilganida

o'zining qizil rangini avval binafsha rangga, keyin zangori rangga almashtirishi mumkin. Tarkibida kolloid misli bor shishalar qizdirilganida o'zining qizil rangini sariq rangga o'zgartiradi.

Qattiq dispersion muhitga ega bo'lgan kolloid sistemalar dispers fazaning agregat holatlari bo'yicha quyidagi turlarga bo'linadi. Dispers fazasi gazsimon (g/q), suyuq (s/q) va qattiq (q/q) bo'lgan qattiq zollar mavjud. G/q turdagi sistemalarga (g'ovak) qattiq jismlar kiradi. Ular dag'al dispers sistemalar (qattiq ko'piklar) bo'lib, ular jumlasiga pemza, penobeton, turli qurilish materiallari, izolyatsion materiallar, keramika, yuqori dispers g'ovak adsorbentlar (silikagel, ko'zanaklarining diametri 1–100 nm bo'lgan faollangan ko'mir va katalizatorlar) kiradi. Bu materiallarning zichliklari kichik bo'lib, ular issiqlikni yomon o'tkazadi. Tabiiyki, ularning pishiqligi g'ovaklar hajmiga bog'liq bo'ladi.

Qattiq zollarning termodinamik xususiyatlari g'ovak katalizatorlardan foydalanishda muhim ahamiyatga ega. Ularning yuqori dispers strukturasi katalitik reaksiyalar, ya'ni katalizatorlar ishlatiladigan temperaturalarda ko'pincha beqaror bo'ladi; ularda solishtirma sirtni kamaytirishga intilish kuzatiladi. Unda katalizatorning rekristallizatsiyasi sodir bo'ladi. Katalizatorlarni pishib ketishidan himoya qilish uchun (ayniqsa, platina yoki palladiy kabi qimmatbaho katalizatorlarni himoya qilish uchun) hamda iqtisodni tejash uchun g'ovak yoyuvchi sirtiga termik barqarorligi juda katta bo'lgan materialdan Al_2O_3 , SiO_2 va sirkoniy oksid ZrO_2 dan iborat qavat hosil qilinadi.

S/q turidagi sistemalar deyarli kam ishlatiladi. Misol tariqasida yuqorida aytib o'tilgan mineral «opal» nima ekanligini aytib o'tamiz: opal qumtuproqda (q/q da) disperslangan suvdan iborat.

Eng ko'p uchraydigan va eng ko'p ishlatiladigan qattiq kolloidlar uchinchi (q/q) turga kiradi. Bulardan birinchi navbatda mikroeterogen qavatlardan iborat shishalarni ko'rib chiqamiz. Shisha sovigan suyuqlik deb tasavvur qilinadi. Bu ibora avval suyuq holatda bo'lgan moddaning kristallanmasdan qattiq holatdagi mahsulotga aylanganligini bildiradi. Qotganida o'zining amorf strukturasi saqlab qoladigan moddalar — suyuq holatda kattagina (10^5 – 10^7 puaz) qovushoqlikka ega moddalardir. Eng mashhur shisha hosil qiluvchi moddalar jumlasiga SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 va ularning aralashmalari, shuningdek, As—S, R—Se, Be—Se turidagi (va boshqa) qo'sh xalkogenid sistemalar kiradi. Aralash sistemalarda komponentlar ma'lum chegaraga qadar bir-birida erigan bo'lishi ham mumkin.

Bunday sistemalar suyuq qotishmaga o'tkazilganda turli tarkibdagi ikkita suyuq qavatga aylanadi. Fazalarning ana shu tarzda ajralishi, ya'ni

qavatlanishi likvatsiya deb ataladi. Ana shunday qavatma-qavat shishalar katta qovushoqlikka ega bo'lgan mikroeterogen sistemalar jumlasiga kiradi. Bu shishalarda turli tarkibdagi sohalar hajm jihatidan katta emas; ular sistemaning barcha hajmiga bir tekisda tarqaladi; binobarin, bunday shishalar qattiq zollardan iborat.

Likvatsiya shishalarda ikki ko'rinishda namoyon bo'ladi. Agar fazalardan biri shisha tarkibida oz miqdorda bo'lsa, bu faza tomchilar shaklidagi kichik-kichik berk sohalarga ajraladi; bu sohalar dispersion muhit materialidan iborat o'zaro devorlar bilan ajralgan dispers faza qismlaridir.

Bu jarayon tomchilanish likvatsiya deb ataladi. Shisha tarkibiga fazalardan birida eriydigan rangli oksidlar yoki metallar oz miqdorda qo'shilsa, rangli shishalar hosil bo'ladi. Agar dispers fazaning hajmiy miqdori katta bo'lsa, ikkala faza uzluksiz va bir-birini qoplab oladigan panjara (to'r)lar hosil qilib, dispers faza va dispersion muhit bir-biri bilan batamom aralashib ketadi; birini dispers faza, ikkinchisini— dispersion muhit deb atashga o'rin qolmaydi. Bu holda ikkala faza ham uzluksiz yuqori dispers sistemalarni tashkil qiladi. Bunday jarayon uzluksiz likvatsiya deb ataladi.

Bunday shishalarning termodinamik beqarorligi ular tarkibidagi mikrofaza zarralariniki yiriklashishiga, fazalararo chegara sirtini kamaytirishga qaratilgan intilishlar ko'rinishida namoyon bo'ladi. Bu jarayon izotermik qaytar kondensatlanish deb ataladi. Shishalarning qovushoqligi nihoyatda katta bo'lganligi sababli bu intilish faqat yuqori temperaturalardagina namoyon bo'ladi. Shishalanish qovushoqligi 10^{13} puazga yetadigan temperaturalar silikat shishalar uchun $500-700^{\circ}\text{C}$ ga teng. Shisha qanchalik yuqori temperaturada termik ishlangan bo'lsa, undagi zarralar qayta kondensatlanish jarayoni tufayli shuncha tez kattalashadi. Binobarin, bunday shishalarda opalessensiya hodisasining intensivligi va keyinchalik shishaning xiralashib qolishi shishadagi temperaturaga va shishaning, qancha vaqt termik ishlanishiga bog'liq bo'ladi. Shishaning opalessensiya intensivligi — shishadagi ko'p jinsli sohalarning bivosita xarakteristikasi hisoblanadi. Qachonki, ko'p jinslilikning kattaligi yorug'likning to'liq uzunligiga baravarlashsa, shisha o'zining shaffoqligini yo'qotib, xira bo'lib qoladi.

Natriy, bor va silitsiy oksidlari ($y \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{B}_2\text{O}_3 \cdot z \text{SiO}_2$) va boshqa uzluksiz likvatsiyaga moyil sistemalar asosida maxsus material — g'ovak shisha tayyorlanadi. Sistemada qavatlanish sodir bo'lishi tufayli hosil bo'lgan qumtuproq faza deyarli sof SiO_2 dan iborat bo'lib, tarkibida ozgina Na_2O hamda B_2O_3 ga ega bo'lgan shisha kislotalarda erimaydi. Bunday

shishani kislotada ishlash natijasida uni ishqorlardan tozalab, g'ovak shisha olinadi. G'ovak shishalar xromatografiyada adsorbent sifatida ishlatiladi. G'ovak shishani plastinka, naycha, kapillyar ko'rinishida tayyorlanadi.

G'ovak shisha yuqori dispers sistemalar jumlasiga kiradi. Agar uni yuqori temperaturaga qadar qizdirilsa, u pishadi; natijada deyarli sof SiO_2 tarkibli kvarssimon shisha (kvarsoid) hosil bo'ladi. Kvarsoidning pishish temperaturasi 900—1000°C dan ortmaydi, kvarsning yumshalish temperaturasi 1400°C yuqoridir. Bu hodisa texnologik ahamiyatga ega.

Q/q turidagi sistemalar jumlasiga emallar ham kiradi. E m a l notiniq rangsiz yoki rangli shisha bo'lib, u bilan metall buyumlar sirtini yupqa qavat shaklida qoplanadi. Emal olish uchun dala shpati, ya'ni metallarning alyuminiy-silikatlar: qum, kalsiy, florid, soda, selitra, bura yoki borat kislotasi, kriolit va boshqa moddalar kerak bo'ladi. Binobarin, emallar tarkibiga SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 , Al_2O_3 va floridlar kiradi. Emal ishlab chiqarish kolloid kimyodagi qonuniyat va jarayonlar bilan yaqin munosabatda bo'ladi. 1150 — 1300°C da suyuqlantirilgan shishasimon massani suvga quyiladi.

Hosil bo'lgan granulalar sharli va kolloid tegirmonda maydalanib, suv va loy qo'shib, mayda emal suspenziyasi olinadi. Bunday suspenziya shlik deb ataladi. Shlikerni bevosita metall sirtiga yoyib (masalan, pulvizator bilan sepib), buyumni pishirish pechiga kiritiladi. Pishirish 750—1000°C da olib boriladi.

Hozirgi zamon texnikasida kermetlar nomli modda (keramik metall material)lar keng qo'llanilmoqda. Kermet tayyorlash uchun metall va metall bo'lmagan turli komponentlar xomashyo sifatida ishlatiladi. Nometall komponentlar sifatida qiyin suyuqlanadigan oksidlar, metallsimon qo'shimchalar sifatida karbidlar, boridlar va boshqa (yuqori temperaturada suyuqlanadigan va kimyoviy jihatdan nihoyatda turg'un) moddalar ishlatiladi. Metall komponentlar sifatida yana temir guruhchasi metallari (Fe, So, Ni) yoki VI guruh metallari (Cr, W, Mo) ham ishlatiladi.

Kermetlarni kukunsimon metallurgiya metodlari asosida hosil qilinadi. Buning uchun yuqori dispers darajada maydalangan keramik zarralar metall zarralar bilan birga katta bosim ostida yuqori temperaturada zich aralashmaga aylantiriladi. So'ngra bu materialni dastlab eriguncha qizdiriladi. Yuqori sifatli kermetlar olish uchun yuqori darajada maydalangan aralashmani ma'lum texnik talabga javob beradigan sharoitda pishiriladi.

Q/q turdagi sistemalar turli qotishmalar ham kiradi. Tabiiy q/q sistemalar jumlasiga tabiiy mineral topas ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), yoqut Al_2O_3

rangli xrom oksidlari), sapfir ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$) va zangori toshtuz kiradi. Bu tuzning zangori rangi uning tarkibida ozgina ($1 \cdot 10^{-4}\%$) metallda natriy dispers holatda bo'lmaganligidan kelib chiqadi.



Savol va topshiriqlar

1. Yuqori molekulyar moddalarning eritmalar fazalar qoidasiga bo'ysunishini isbotlaydigan misollar keltiring.
2. Yuqori molekulyar moddalarning erish termodinamikasi nimalar haqida bahs etadi?
3. Energetik omil va entropiya omili nima?
4. Yuqori molekulyar modda eritmalarining asosiy xossalarini aytib bering.
5. «Tuzlanish» hodisasi nimadan iborat?
6. A. Eynshteynning qovushoqlik formulasi nimani ifodalaydi?
7. Qaytar va qaytmas kolloidlar nima?
8. Himoya hodisasi nima va u qanday tushuntiriladi?
9. Plastmassalarga ta'rif bering.

XVII BOB. EMULSIYA, SUSPENZIYA, KO'PIK VA AEROZOLLAR

1- §. EMULSIYALARNING UMUMIY XARAKTERISTIKASI

Emulsiyalar bir-biri bilan aralashmaydigan ikki suyuqlikdan iborat mikrogeterogen s/s sistemalardan iborat: ularda dispers faza ham suyuqlik, dispersion muhit ham suyuqlikdir.

Dispers faza sharchalarining kattaligi emulsiyalarda katta chegarada bo'ladi; ular oddiy ko'z bilan ko'rish mumkin bo'lgan kattaliklardan dispers darajada mayda zarralarga qadar kichik bo'lishi mumkin. Emulsiyalarda ko'pchilik dispers faza zarralarining diametrlari 0,1—10,0 mkm (10^{-7} — 10^{-5} m) atrofida bo'ladi. Ularni oddiy optik mikroskop bilan ko'rish mumkin. Emulsiyalar tabiatda va texnikada keng tarqalgan. Sut, tuxum sarig'i, neft kabi moddalar emulsiyalar jumlasiga kiradi.

Neftda suv disperslangan holatda bo'ladi. Kauchuksimon o'simliklarning sut kabi zardobi ham emulsiyadir. Metallarni sovuqda qayta ishlash uchun qo'llaniladigan sovutuvchi suyuqliklar ham emulsiyalar jumlasiga kiradi. Polimerlar ishlab chiqarishda polimerlanishning emulsion metodidan foydalaniladi.

Agar polimerlanish jarayoni faqat monomerdan katalizator ishtirokida sodir bo'la olsa, katalizatorni boshqa (ikkinchi komponent) suyuqlikda eritib aralashiriladi. Natijada ikki suyuqlikdan bitta emulsiya hosil qilinadi.

Eng ko'p tarqalgan emulsiyalarda dispersion muhit rolini suv, dispers faza rolini esa yog'lar bajaradi. Dispers faza sifatida mineral moylar, toluol va boshqa moddalar bo'lishi mumkin. Bu moddalar suvda yaxshi erimaydigan moddalar bo'lib, ularni «yog'» deb atash qabul qilingan va ularni *M* harfi bilan belgilanadi. Suv *B* harfi bilan ifodalanadi. Dispers faza nomi suratga, dispersion muhit maxrajiga yozilgan bo'ladi. Masalan, sut *M/B* shaklida belgilanadi. Benzolning suvdagi emulsiyasi ham *M/B* shaklida yoziladi. Suvning neftdagi emulsiyasi *B/M* ishora bilan ko'rsatiladi.

2-§. EMULSIYALARNING BARQARORLIGI

Emulsiyalarning barqarorligiga oid juda ko'p ilmiy tekshirishlar olib borilgan.

Sutni saqlashda, mayonez ishlab chiqarishda emulsiyalarning barqaror bo'lishiga e'tibor berish kerak, aks holda emulsiya o'zining tarkibidagi

komponentlarga ajralib ketadi. Ba'zi hollarda emulsiyalarni tezda yo'qotish talab qilinadi, ba'zan emulsiyani tashkil etgan fazalarni bir-biridan ajratish zarur bo'lib qoladi.

Emulsiyalarning ularning disperslik darajasiga bog'liq sedimentatsion holatga o'tish tezligi kolloidlarning sedimentatsiya tezligiga qaraganda ancha katta bo'ladi. Sedimentatsiya tezligi quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$v_c = \frac{d \ln n}{dh} . \quad (17.1)$$

Bunda: n — zarralar soni; h — balandlik. Emulsiyalarda zarralarning o'lchami va massasi kolloid eritmadagi zarralarnikidan ancha katta bo'lganligi sababli sedimentatsiya tezligi ham katta bo'ladi. Binobarin, ya'ni sistemaning kinetik beqarorligini xarakterlovchi kattalik $\frac{d \ln n}{dn}$ emulsiyalar uchun ancha yuqori qiymatga ega.

Yana shuni aytib o'tish kerakki, ko'pchilik emulsiyalarda dispers fazaning zichligi, dispersion muhit zichligidan kichik bo'ladi. Shu sababdan, emulsiyalarda dispers faza zarralari cho'kmaydi, balki suyuqlik sirtiga qalqib chiqadi. Bu holda sistemaning yuqori qismida dispers faza zarralari ning konsentratsiyasi past qismidagiga qaraganda katta qiymatga ega bo'ladi.

Emulsiyalar katta yoki kichik agregativ beqarorlik namoyon qiladi. Sistema o'z sirtini mustaqil ravishda kamaytirishga intiladi; buni amalga oshirish uchun dispers faza sharchalari bir-biri bilan qo'shilib ketishi kerak. Ana shunday dispers zarralarning o'zaro birlashuvini koalesensiya deb ataladi. Agar bir probirkaga suv solib, ustiga benzol qo'shilsa va yaxshilab chayqatilsa, emulsiya hosil bo'ladi. Lekin chayqatish to'xtatilsa, teskari jarayon sodir bo'lib, benzolning mayda-mayda tomchilari koalesensiyaga uchraydi; buning natijasida suyuq fazalar bir-biridan ajraladi, ya'ni emulsiya yemirilib ketadi.

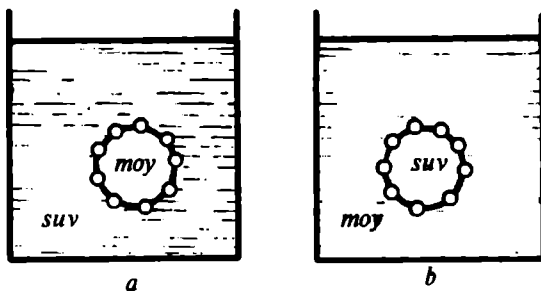
Fazalar chegarasida sirt taranglik qanchalik katta bo'lsa, bu ikki modda bir-biridan qutblanish jihatidan ko'p farq qiladi. Sistemaning agregativ beqarorligi shunchalik yuqori bo'ladi. Lekin shunday ikkita suyuqlik olish mumkinki, agar ularning chegara sirtida sirt taranglik juda kichik bo'lsa, boshqa manzara kuzatiladi. Masalan, bir-birida ma'lum chegaraga qadar eriydigan ikki suyuqlik, fenol va suv olib aralashdirilsa (18–20°C da), ular ikkita qavat hosil qiladi: biri fenolning suvdagi eritmasini, ikkinchisi suvning fenoldagi eritmasini tashkil qiladi. Temperatura ko'tarilganida bu ikki qavatning tarkiblari bir-biriga yaqinlasha boradi;

binobarin, ular chegarasidagi sirt taranglik kamayadi. Nihoyat, temperatura $65,5^{\circ}\text{C}$ ga yetganida, ya'ni sistemaning yuqori kritik erish temperaturasida ikkala eritma deyarli bir xil tarkibga ega bo'ladi; ularning chegara sirtidagi sirt taranglik nolga yaqin bo'lib qoladi. Shu yo'l bilan hosil qilingan emulsiya deyarli termodinamik muvozanat holatiga juda yaqin bo'lib qoladi, bunday emulsiya barqaroriik kasb etadi. Ko'pchilik emulsiyalarda fazalar chegarasidagi sirt taranglik noldan katta farq qiladi. Shuning uchun bunday sistemalar termodinamik jihatdan beqaror bo'ladi.

Emulsiyalarni ularning agregativ barqarorligiga muvofiq ikkita katta guruhga bo'lish mumkin: biri suyultirilgan emulsiyalar, ikkinchisi konsentrlangan emulsiyalardir. Birinchi guruhga kirgan emulsiyalarda dispers fazaning hajmi umumiy hajmning $0,1\%$ ni tashkil qiladi. Bular jumlasiga, masalan, bug' mashina kondensatida mineral moyning suvdagi emulsiyasi kiradi. Dispers faza va dispersion muhit tomchisi sirtida ionlar adsorblangan bo'lsa, bunday emulsiyalar koalesseksiya yo'liqishdan saqlanadi. Agar sistemaning elektrokinetik potentsiali yetarli qiymatga ega bo'lsa, koalesseksiya sodir bo'lmaydi.

Konsentrlangan emulsiyalarda dispers faza umumiy hajmning kattagina qismini band etishi mumkin. Monodispers emulsiyalarda nazariya jihatidan olganda, dispers fazaning eng yuqori hajmi umumiy hajmning 74% ni tashkil qiladi. Lekin polidisperslik va asosan dispers faza tomchilarning deformatsiyasi tufayli dispers faza hajmi umumiy hajmning $99,0$ va hatto $99,9\%$ ni tashkil etishi mumkin. Konsentrlangan emulsiyalarning barqarorligi zarralarda katta zaryad bo'lganida ham ta'minlana olmaydi. Koalesseksiyaning yo'q qilib yuborish uchun bunday emulsiyalarga emulgator deb ataladigan mahsus qo'shimcha moddalar kiritishga to'g'ri keladi. Emulgator sifatida YUMB yoki sirt faol modda (molekulari tarkibida aniq ifodalangan qutbli va qutbsiz guruhlar bo'lgan birikmalar) xizmat qilishi mumkin. YUMB, masalan, oqsil suyuq fazaning tomchisi sirtiga adsorbilanib, solvat qobiq bilan birlashgan pardasimon ikki o'lchamli iviq hosil qiladi. Emulsiyani himoya qilinmagan sharchalar bir-biri bilan to'qnashganida koalesseksiya yuz beradi. Lekin ikki o'lchamli iviq va solvat qobiq koalesseksiya qarshilik ko'rsatadi.

Sirt-faol moddalarning molekulari emulsiya sharchalariga adsorbilanib, o'zlarining qutbli guruhlarini qutbli suyuqlik tomonga, qutbsiz guruhlarini qutbsiz suyuqlik tomonga qaratadi. Tomchi sirtida bunday oriyentatsiya sodir bo'lganligi natijasida ikki o'lchamli pardasimon kristallga o'xshash strukturalar hosil bo'ladi. Bunday strukturaning borligi pardalarning mexanik pishiqligini ta'minlaydi. Pishiq parda uchun misol sifatida sovun ko'pigini ko'rsatish mumkin. Suvga sovun (sirt-faol modda)



62- rasm. Suv va moy emulsiyasining hosil bo'lishi.

solib qo'yilsa, suyuqlikni naycha yordamida puflab, katta ko'pik (parda sharcha) hosil qilish mumkin. Bu vaqtda hosil bo'lgan sharcha ma'lum miqdor yuk ko'tarishga qobil bo'ladi.

Odatda, moyning suvdagi emulsiyasi $\left(\frac{C}{M}\right)$ gidrofil emulgatorlar qo'shish bilan barqaror holatga o'tkaziladi. Suvning moydagi emulsiyasi $\left(\frac{C}{M}\right)$ esa oleofil emulgatorlar ta'sirida barqarorlashadi. Barqarorlashish mexanizmini qattiq kukun emulgator ta'sirida aniq ko'rsa bo'ladi.

Bir probirkaga suv solib, uning ustiga suvda yomon eriydigan suyuqlik qo'shilsa, ikki suyuqlik orasida chegara parda hosil bo'ladi. Agar ana shu sistemaga gidrofil modda kukuni tashlansa, bu kukun suv bilan ho'llana olishi tufayli u suvga joylanadi.

Agar bu kukun gidrofob bo'lsa, u yog' bilan yaxshi ho'llanishi sababli yog' qavatga joylanadi.

62- rasmdagi sxemadan ko'rinib turibdiki, gidrofil kukunlar fazalari chegarada moy sharlarini koalesensiyadan himoya qiladi (62- a rasm). Bunday gidrofil kukunlar suv sharchalarini koalesensiyadan himoya qilmaydi (62- b rasm). Suv sharchalari bir-biri bilan to'qnashganida, ularning sirtlari bevosita bir-biriga tegadi va koalesensiya ro'y beradi. Gidrofob kukunlar $\frac{C}{M}$ turidagi emulsiyalarni himoya qiladi.

3-§. EMULSIYALARNING YEMIRILISHI VA EMULSIYA FAZALARINING ALMASHINISHI

Emulgator ta'sirida mustahkamlanmagan emulsiyalarni yemirish uchun sistemaga o'zroq elektrolit qo'shish kifoya qiladi. Qo'shilgan elektrolit elektrokinetik potensialni kamaytirib, sistemani koalesensiyaga olib

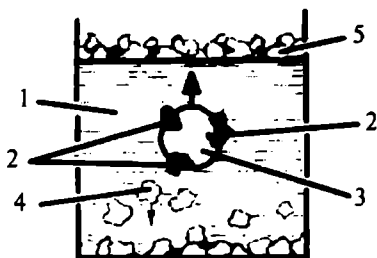
keladi. Masalan, bug' mashinalarda hosil bo'ladigan kondensatga mineral moy emulsiyasini yemirilish uchun emulsiyaga $Al_2(SO_4)_3$ qo'shiladi.

Bunda eritmaga o'tgan Al^{3+} va SO_4^{-2} ionlar yog' zarralari bilan ta'sirlashib, ular musbat yoki manfiy bo'lishidan qat'i nazar, emulsiyani yemiraveradi. Mustahkamlangan emulsiyalarni yemirish uchun emulsiyaga deemulgator qo'shiladi, deemulgator sirt-faol modda. U chegara sirt-dan emulgatorni siqib chiqaradi. Deemulgatorda aniq ifodalangan qutbli va qutbsiz guruhlar bo'lmagani uchun, u emulsiyani barqarorlashtirmaydi. Uning ta'siridan koalesensiya sodir bo'lib, emulsiya yemiriladi.

Suvga pista moyi hamda gidrofil stabilizator — osh tuzi qo'shib,

yaxshilab chayqatilsa, oq tusli oquvchan suyuqlik ko'rinishida $\frac{M}{C}$ turdagi emulsiya hosil bo'ladi. Agar sistemaga osh tuzi o'miga gidrofob stabilizator — kalsiy xlorid qo'shilsa, u holda $\frac{M}{C}$ turdagi qovushoq emulsiya hosil bo'ladi (u och sariq rangga ega). Agar natriy xlorid qo'shib tayyorlangan emulsiyaga NaCl ga mol hisobidagi miqdori 5 marta ko'p $CaCl_2$ qo'shilsa, emulsiya fazalarida almashinuv sodir bo'ladi.

$\frac{M}{C}$ — turdagi emulsiya $\frac{M}{C}$ turdagi emulsiyaga aylanadi. Agar kalsiy xlorid bilan natriy xlorid orasidagi molyar nisbati 4:1 ga teng bo'lsa, beqaror emulsiya hosil bo'ladi. Bu holda juda ko'p xil emulsiyalar hosil bo'lishi mumkin. Kichkina moy sharchasiga bir necha suv sharchalari joylashadi. O'z navbatida kichkina suv sharchasiga moy sharchalari joylanadi (63-rasm).



63- rasm. Ko'pikli flotatsiya hosil qilish sxemasi. 1—suv; 2—moy sharchalarining yiriklashishi; 3—suv sharchasi; 4—moy sharchalari; 5—ko'pik.

Emulsiya turini aniqlash uchun bir necha usullardan foydalaniladi.

Emulsiyadan namuna olib, unga suvda eruvchan bo'yoq, masalan, metilenzangori qo'shiladi. Agar emulsiya (M/C) turga oid bo'lsa, namunani mikroskop bilan qaralganida zangori suv fonida rangsiz moy sharchalari ko'rinadi. Bu holda suvning hamma sharchalari rangli bo'lmastigi mumkin. Har bir suv sharchasi rangli bo'lishi uchun u bo'yoq bilan bevosita ta'sirlanishi kerak; bunga hamma suv sharchalari erishavermaydi.

Emulsiya turini aniqlash uchun sistemaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchashdan ham foydalaniladi, M/C turdagi emulsiyalar elektrni yaxshi o'tkazadi; chunki ularda uzluksiz faza rolini suv bajaradi. $\frac{C}{M}$ turdagi emulsiyalarda esa uzluksiz faza rolini moy bajaradi. Bunday muhitdan elektr o'tmaydi.

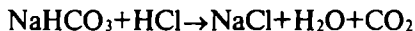
4- §. KO'PIKLAR

Ko'pik — dispers sistema bo'lib, unda dispers faza rolini gaz, dispersion muhit rolini suyuqlik (bu holda suyuq ko'pik) yoki qattiq jism bajaradi; bu holda qattiq ko'pik hosil bo'ladi. Dispers faza hajmi V_c ko'pincha suyuq faza hajmi V_c dan katta bo'ladi.

$V_{\text{gaz}}/V_{\text{suyuq}}$ nisbati 500—1000 ga yetishi ham mumkin. Bunday ko'pikda gaz pufakchalari kuchli ravishda shaklini o'zgartirib yuboradi. Ular egri chiziqli ko'p qirrali ko'rinishga ega bo'ladi. Agar ko'pikda V_g/V_l nisbat 1—10 atrofida bo'lsa, ko'pikdagi gaz pufakchalari sfera shakliga ega bo'ladi.

Ko'pik termodinamik jihatdan beqaror sistemalar jumlasiga kiradi. Ko'pikning barqarorligi ma'lum balandlikka ega bo'lgan ko'pikning yarim yemirilib ketadigan vaqt oralig'i bilan o'lchanadi.

Suyuqlikni chayqatish yoki hajmining bir qismi havo bilan band bo'lgan idishga suyuqlik quyib idish og'zini yaxshilab berkitilganidan keyin idishni qattiq silkitish bilan ko'pik hosil qilish mumkin. Aralastirish vaqtida suyuqlik havoni o'ziga qamrab oladi; buning natijasida uning sirtida ko'pik hosil bo'ladi. Ko'pik hosil qilishda yana barbotaj usulida ham foydalaniladi; buning uchun uch tomonidagi teshigi kattalashtirilgan nay orqali yoki to'siq orqali suyuqlikdan havo o'tkazib turiladi yoki chilcho'pdan foydalaniladi. Bu usul flotatsiya jarayonida qo'llaniladi. Kondensatlash yo'li bilan ham ko'pik hosil qilinishi mumkin. Bu usulda kimyoviy reaksiya natijasida suyuqlik ichida gaz hosil bo'ladi. Masalan, o't o'chirgichlarda:



reaksiyasi sodir bo'lib, uning oqibatida kelib chiqqan gaz (CO_2) ko'pikka aylanadi.

Ko'pchilik hollarda toza suyuqlikda hosil qilingan gaz pufakchalar tezda yemiriladi yoki yorilib ketadi, shu sababdan amalda ko'pik hosil bo'lmaydi. Ko'pikni barqarorlash maqsadida suyuqlikka YUMB (oqsil va tannin) qo'shiladi; bular gaz-suyuqlik chegara sirtida adsorbilanib, mexanik jihatdan pishiq iviqlar hosil qiladi.

Ko'piklarni barqaror qilishda yana sirtfaol moddalar, asosan, yarim-kolloidlardan ham foydalaniladi; bu moddalarning molekularida bo'lgan

qutbli va qutbsiz guruh (masalan, natriy stearat yoki natriy palmitat, ba'zi bo'yoq)lar suyuqlik-gaz chegara sirtida adsorblanib, mexanik jihatdan pishiq kristallar hosil qiladi. Ko'pikni barqaror qiluvchi moddalar ko'pik hosil qiluvchilar deb ataladi. Ko'piklarni barqaror qilish uchun kuchsiz ko'pik hosil qiluvchilardan foydalaniladi. Ular gaz-suyuqlik chegarasida mexanik jihatdan pishiq strukturalar hosil qilmaydi; faqat sirt taranglikni pasaytirib, shu bilan ko'pikning termodinamik beqarorligini kamaytiradi.

Ko'piklar juda katta amaliy ahamiyatga ega, xususan, ko'pikli flotatsiyada ularning muhim roli bor. Ko'pikli flotatsiya moyli flotatsiyadan o'zining katta tezlikka ega bo'lganligi va mineral moyni kam xarajat qilishi bilan farqlanadi.

Moyli flotatsiyada mayin ravishda maydalangan rudani suvga qorib, uning ustiga ozgina mineral moy quyib, yaxshilab aralashiriladi va emulgator — flotoreagent qo'shiladi. Bunda bekorchi jins (loy, silikat va karbonat)lar gidrofil moddalar bo'lganligi sababli suv bilan ho'llanib, idish tubiga yig'iladi. Qimmatbaho jinslar (masalan, metallarning sulfidlari) flotoreagentlarni adsorblaydi; natijada ular gidrofob xossaga ega bo'lib qoladi. Buning oqibatida qimmatbaho jinslarning zarralari suyuqlik sirtiga qalqib chiqib, bekorchi jinslardan ajraladi. Ko'piklik flotatsiyada maydalangan rudani ko'pik hosil qiluvchi moddalar ishtirokida suv bilan aralashirib, suvga flotoreagent qo'shiladi; bu modda qimmatbaho jins sirtiga adsorblanib, ular gidrofob xossaga ega qiladi.

Gidrofob zarralar gaz pufakchalariga ilashib, flotoreagent (moy) qavatiga yig'iladi. Qimmatbaho jins zarralari moy bilan birga havo oqimidagi pufakchalar qurshovida ko'pik shaklida yuqoriga ko'tariladi. Havo past tomondan uchi kengaytirilgan nay orqali yuboriladi. Gaz (havo) pufakchalari katta tezlik bilan yuqoriga ko'tarilib, o'zi bilan birga qimmatbaho jins zarralarini yuqoriga olib chiqadi.

Ko'pik hosil qiluvchi moddalar minerallangan ko'pik qavatini bir tekisda mustahkamlaydi. Keyin bu qimmatbaho jinsni maxsus qirg'ichlar bilan qirtishlab olinadi. Qimmatbaho jins bilan birga, bekorchi jinslar ham ko'pikka ilashib chiqishini bartaraf qilish uchun sistemaga bekorchi jins gidrofilligini oshiradigan reagentlar qo'shiladi.

O'tga qarshi ko'piklar o't tushganida va ayniqsa, neftga yong'in ketganida o'tni o'chirish uchun ishlatiladi.

Turli yuvish vositalarining ta'siri ham deyarli darajada ko'pik hosil bo'lishiga asoslangan. Kir yuvganda barcha iflos narsalar ko'pik bilan

birga (ko'pik pufakchalari sirtiga adsorblangan holda) chiqib ketadi. Qand zavodlarida diffuzion eritmani tozalashda ham, to'qimachilikda matolar-ni oqartirishda ham ko'pik hosil bo'lish jarayonidan foydalaniladi. Ko'-pik hosil qiluvchi moddalar oziq-ovqat sanoatida, krem tayyorlash, qaymoqni bo'rttirish, sutdan kokteyl tayyorlash ishlarida ham qo'llaniladi.

Ko'pik hosil bo'lish hodisasi ba'zi jarayonlarda salbiy hollarning kelib chiqishiga sabab bo'ladi. Masalan, bug' qozonlarda ko'pik hosil bo'lganida bug'ni o'ta qizdirish qismga suyuqlik kirib qolishiga sabab bo'ladi. Buning natijasida bug' mashinaga nam bug' kelib, bug' mashinaning foydali ish koeffitsiyentini pasaytiradi va mashina ishlaydigan qismlarining zanglab yemirilishiga sabab bo'ladi. Kimyoviy apparatlarda ko'pik hosil bo'lishi ko'ngilsiz voqealarni keltirib chiqaradi. Ba'zan ko'pik hosil bo'lishi tufayli agressiv (hujumkor) suyuqlik apparatdan chiqib ketadi. Bu hodisa qimmatbaho materiallarning yo'qolishiga, ba'zan poydevor va aloqa vositalarining buzilib ketishiga sababchi bo'ladi. Ko'pik hosil bo'lishiga barham berish uchun mahsus moddalar — ko'pik o'chirgichlar qo'llaniladi. Ular ko'pikni yemirib tashlaydi. Ko'pik o'chirgichlar ta'siri shundan iboratki, ular ko'pik hosil qiluvchi (stabilizator)lar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishib, bularni yemiradi yoki stabilizatorlarni fazalar chegarasidan haydab chiqarib, ko'pikning barqarorligini pasaytiradi.

Qattiq ko'piklar keng ravishda qo'llaniladi. Qattiq ko'piklarda dispersion muhit miqdor jihatidan ustun turadi. Qattiq ko'piklar jumlasiga ko'pik shisha (penoshisha), penobeton, penoplastlar kiradi. Ularning massa hajmi kichik bo'lib, ovoz va issiqlikni juda yomon o'tkazadi. Shu sababli penoshisha, penobeton sovutkich (xolodilnik)larda issiq o'tkazmaydigan qismlar uchun va turar joylarda ovoz hamda issiqlikni o'tkazmaslik uchun ishlatiladi.

Penoshisha o'ziga xos texnologik sifatlarga ega. Uni arralash, randalash, egovlab teshish qiyin emas. Qattiq ko'piklar (masalan, penoshisha) tayyorlash uchun qattiq shishani gaz hosil qiluvchi modda (karbonatlar) bilan shishalanish temperaturadan bir necha daraja yuqori temperaturaga qadar qizdiriladi. Bu vaqtda issiqlik ta'siridan karbonatlar parchalanib, karbonat angidrid CO_2 va ko'piklanuvchi shisha hosil bo'ladi. Penoplast ham shunga o'xshash usulda olinadi. Qattiq termoplast polimer qattiq va suyuq ko'pik hosil qiluvchi moddalar bilan birga (shishalanish temperaturasidan bir necha daraja yuqori temperaturaga qadar) qizdiriladi. Bu vaqtda gaz hosil qiluvchi moddalar polimerni ko'pikka aylantiradi. Oqibatda, asosan, biri bilan aloqada bo'lmagan va qisman bir-biri bilan aloqada bo'lgan

sohalar hosil bo'ladi. Penoplastlar tayyorlashda yana polimerlar (masalan, penopoliuretan) hosil bo'lish jarayonida ajralib chiqadigan qovushoq suyuq aralashmalardan ham foydalaniladi.

5-§. SUSPENZIYALAR

Suspenziyalar Q/S sistemalarni tashkil qiladi. Suspenziyalarda qattiq zarralarning radiusi $0,1 \text{ mkm} < r < 10 \text{ mkm}$ (yoki $10^{-7} - 10^{-5} \text{ m}$ yoki $10^2 - 10^4 \text{ nm}$) ni tashkil qiladi. Disperslik darajasi kichik bo'lgan zarralar ko'pincha tezda cho'kadi. Suspenziyalarning disperslik darajasini mikroskopik analiz (optik mikroskop, elektron mikroskop) yoki sedimentatsion analiz yordamida aniqlash mumkin. Suspenziyalar, xuddi kolloid eritmalar kabi kondensatsion yoki agregatsion usullar bilan olinishi mumkin. Ularni olish jarayonida kerakli suspenziyaning disperslik darajasiga muvofiq (yoki qo'sh) kristallar hosil bo'lishiga ahamiyat beriladi.

Suspenziyalar xuddi kolloid eritmalar singari yorug'likni yoyish va yutish xossalariga ega; lekin kolloidlardan farqli o'laroq, ular o'tuvchi yorug'likda ham loyqa bo'ladi. Suspenziyalarning elektrokinetik xossalari kolloid eritmalarining elektrokinetik xossalariga o'xshaydi. Suspenziyaning dzeta-potensial kolloid eritmaning dzeta-potensialiga yaqin qiymatga ega. Suspenziyaga elektrolitlar kiritilganida suspenziya zarralari koagulyatsiyaga uchraydi. Xuddi kolloidlardagi kabi suspenziyalarni sirtfaol moddalar yoki YUMBlar yordamida barqaror holatga o'tkazish mumkin. Suspenziyalar xuddi kolloidlarga o'xshab, fazoviy strukturalar hosil qiladi. Suspenziyalarda tiksotropiya kolloidlardagiga qaraganda kuchliroq sodir bo'ladi.

Suspenziyalar tabiatda katta ahamiyatga ega. Ko'pchilik geologik va tuproqdagi jarayonlar suspenziyalar mavjudligiga bog'liq; chunonchi, daryolarning dengizga quyiladigan qattiq sohillarining yuvilishida suspenziyalar cho'kishi oqibatida cho'kindi jinslar hosil bo'ladi; shuningdek, daryolar qattiq zarralarni quruqlikka chiqarib tashlashi oqibatida ham koagulyatsiya ro'y berib, cho'kindi jinslar hosil bo'ladi. Suspenziyalarining texnikada ham katta ahamiyati bor. Masalan, rezina ishlab chiqarishda avval oltingugurtning kauchukdagi suspenziyasi tayyorlanadi. Bo'yash va chop etish uchun ishlatiladigan bo'yoqlar suspenziyalarning olif moydagi yoki boshqa bog'lovchi organik suyuqliklardagi stabil sistemalaridan iborat. Ohak va sementning qurilishda qo'llaniladigan qorishmalari ham suspenziyalardan iborat. Gilning suvdagi suspenziyasi kulolchilik uchun dastlabki material sifatida xizmat qiladi. Nihoyat, suspenziyalar mikroeterogen sistemalariga oid ekanligini aytib o'tamiz.

6-§. AEROZOLLAR

Dispers fazasi suyuqlik yoki qattiq jismdan, dispersion muhiti gazdan, odatda, havodan iborat dispers sistemalar aerozollarni tashkil etadi. Dispers fazasi suyuqlik bo'lgan aerozol uchun tuman, dispers fazasi qattiq jism bo'lgan aerozol uchun tutun va chang misol bo'la oladi. Aerozollarning disperslik darajasi kolloid zarralarning disperslik darajasidan ancha past bo'ladi. Lekin aerozollarda o'lchami bir necha millimetrga teng zarralar bilan birga, juda kichik zarralar ham bo'ladi. Tamaki tutuni zarralarining o'lchami 0,1—1,0 mkm (yoki 10^{-7} — 10^{-6} m yoki 100—1000 nm) ni, yoqilg'i tutuni uchun 0,1—100,0 mkm, tuman uchun 0,5 mkm ni tashkil qiladi.

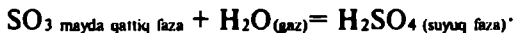
Aerazol zarralarining cho'kish tezligi sedimentatsion formula bilan ifodalanadi; bu tezlik aerozollarda dispersion muhit — havo juda kichik qovushoqlikka ega bo'lganligi uchun juda katta bo'ladi. Suvda cho'kkanida 1 sm yo'lni 10 minutda bosadigan zarra havoda shu yo'lni 1 sekundda o'tadi.

Aerazol, ko'pchilik hollarda, agregativ beqaror sistemadan iborat, chunki aerozolda qattiq jism (yoki suyuqlik) zarralari sirti bilan gazsimon muhit orasida o'zaro ta'sir amalida yo'q darajada kichikdir. Aerazol zarralari gazsimon faza ionlarini adsorblash natijasida elektr zaryadga ega bo'lishi mumkin, chunki gazsimon faza radiatsiya (kosmik nurlar, gamma-nurlar, ultrabinafsha nurlar) ta'sirida ionlana oladi. Lekin aerazol zarralari zaryadining miqdori juda kichik bo'lganligi sababli, bu zaryad zarralarning agregatlanishi (birlashib ketish)ga qarshilik ko'rsata olmaydi. Liozollardan farqli o'laroq, aerazol diffuz qavatga ega emas. Tumandagi suyuq zarra sharsimon shaklga ega, lekin tutun va changdagi zarralar kristallardan yoki ularning parchalaridan va turli shakldagi amorf moddalardan iboratdir.

Aerazol kondensatsiya yoki dispergatsiya jarayonlar natijasida hosil bo'la oladi. Kondensatsiya metodi yuqori dispers va nisbatan bir xil disperslik darajaga ega bo'lgan aerazol olishga imkoniyat yaratadi. Masalan, qattiq ammoniy xlorid zoli — gazsimon vodorod xlorid bilan gazsimon ammiakning aralashtirilishi natijasida hosil bo'ladi:



Oltinugurt (VI)-oksidni suv buri bilan aralashtirish natijasida suyuqlik holiday aerazol hosil qilish mumkin:



Aerозollar hosil bo'lishida sistemaning sirt energiyasi ortadi, binobarin, sistema deyarli katta energetik g'ovni yengib o'tadi. Shuning uchun kondensatsiya usuli bilan aerозol hosil qilishda nomuvozanat sharoit yaratish uchun o'ta to'yingan holat talab qilinadi. Bunday sharoit yaratilganida bug'larning to'g'ridan-to'g'ri kondensatlanishi natijasida aerозol hosil bo'ladi. Aynan shu yo'l bilan tabiatda tuman hosil bo'ladi.

Sistemada kurtak, ya'ni kondensatlanish yadrosi mavjud bo'lsa, aerозolning hosil bo'lishi yengillashadi. Havoda bunday kurtak vazifasini natriy xlorid kristallchalari, ultramikroskopik chang zarralari bajarishi mumkin. Aerозollar qattiq moddani maydalash, suyuqliklarni tuyish natijasida ham hosil bo'lishi mumkin. Ular portlash jarayonlarida ham hosil bo'ladi.

Aerозollar yorug'likni yoyadi va Reley qonuniga taqriban bo'ysunadi. Aerозollar amalda katta ahamiyatga ega. O'simliklarni kasallik va zararkundandalardan himoya qilish uchun insektisidlar aerозol holatida qo'llaniladi. Turli tibbiy va parfyumeriya vositalari, dori-darmonlar aerозollar holida ishlatiladi.

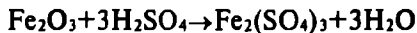
Ba'zan aerозollar salbiy holatlar namoyon qiladi. Metallurgiya korxonalarida juda ko'p qimmatbaho va ayni fursatda zaharli mahsulotlar aerозol holatda chiqarib tashlanadi. Masalan, mis eritish zavodlarida bir sutkadagi ish hajmi taxminan 10 ming tonna rudani qayta ishlashdan iborat, har kuni shu zavoddan 26 kg As_2S_3 , 1,9 tonna Sb_2S_3 , 1,9 tonna mis, 2,2 tonna Pb, 2,8 tonna Zn va 0,4 tonna Bi havoga chang ko'rinishida chiqib ketadi.

Toza havo uchun kurashish muammolaridagi tarkib qismlardan biri inson salomatligiga zarar yetkazadigan changni yo'qotishdan iborat. Masalan, sement zavoddan 2 km uzoqdagi yerlarda chang borligi tufayli quyosh nuri 29% kam tushadi. Ultrabinafsha nurlarning 65% ga yaqin qismi yo'qolib ketadi. Katta shaharlarda yorug'likning ravshanligi chang ko'pligidan shahar chegarasidagi ravshanlikning 60—70% ni tashkil qiladi.

Chang mexanizmlarga ham salbiy ta'sir ko'rsatadi. Chang mashinalarning bir-biri bilan ishqalanadigan qismlariga tushganida harakat tezligini oshiradi; buning natijasida mashina qismlari yeyilib ketadi, foydali ish koeffitsiyenti kamayadi.

Organik moddalar (ko'mir, qand, un, qog'oz)ning aerозollari portlash xavfiga ega bo'lgan aerозollardir. Ular yuqori darajada rivejlangan

bo'lib, bu aerozollar havo kislorodi bilan juda katta tezlikda reaksiyaga kirisha oladi. Bu reaksiyaning issiqlik effekti katta bo'lganligi uchun portlash xavfi borligi muqarrar. Zararli aerozollar bilan kurash olib borishda birinchi navbatda ana shu aerozollarni keltirib chiqaradigan sabablarni yo'qotish kerak. Po'latni oksidlardan kislotaga yordamida tozalash sexlarida asosiy reaksiya:

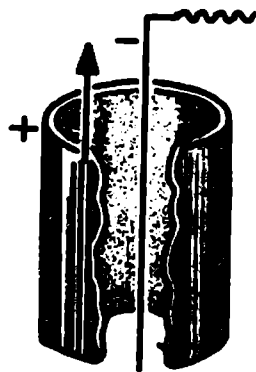


temirning sulfat kislotaga bilan vodorod hosil qilish reaksiyasi ham sodir bo'ladi: bu reaksiya natijasida metall isrof bo'ladi, ajralib chiqayotgan vodorod yoki o'zi bilan birga suyuqlik tomchilarini sex fazasiga yoyadi, sexda tuman hosil bo'ladi. Bu tuman po'latning kislotaga bilan yuvilish tumani deb ataladi. Bu tuman tomchilari inson sog'lig'iga katta zarar yetkazadi. Yuvilish tumani yo'qotish uchun kislotaga ingibitor qo'shishga to'g'ri keladi. Ingibitor qo'shilganida reaksiyaning tezligi 1—2 tartib (ya'ni, 10^{-1} — 10^{-2}) marta kamayadi, binobarin, vodorodning chiqish tezligi ham 10—100 marta kamayadi.

Zavodlarda changdan qutilish uchun xonalar ventilyatsiya sistemasi bilan ta'minlanadi. Changni atrof-muhitga tarqatmaslik maqsadida ventilyatsiya sistemalari tola va yung solingan chang yutuvchi filtrlar bilan ta'minlangan bo'ladi. Bundan tashqari, siklonlar deb ataladigan maxsus apparatlar ham qo'llaniladi; bu apparatlarda havo oqimi vintli yo'l bo'ylab harakat qiladi. Shu paytda hosil bo'ladigan markazdan qochuvchi kuch qattiq zarralarni apparat devorlariga yuborib turadi. Bu vaqtda ular o'z tezligini yo'qotib, maxsus bunkerga yig'iladi.

Changdan qutilish uchun sanoat binolari atrofiga suv purkashdan ham foydalaniladi. Suv tomchilari chang zarralarini ho'llab, ularda sedimentatsiya hodisasini ro'yobga chiqaradi. Lekin bunda juda zaharli silikat chang suv bilan ho'llanmay qoladi. Buni bartaraf qilish uchun suvga sirt-faol moddalar qo'shish kerak bo'ladi.

Chang zarralarini batamom yo'qotish uchun elektr filtrdan foydalanishga to'g'ri keladi. Buning uchun aerozollarni katta elektr potentsiallar gradiyenti ($0,5$ — 1) 10^3 V/sm ga ega bo'lgan elektr maydonidan o'tkaziladi



64- rasm. Elektrofiltr sxemasi.

(64-rasm). Bunday elektr maydonda molekularlar ionlashadi. Chang zarralari ionlarni adsorblab, o'zi zaryadli bo'lib qoladi. Elektr maydon ta'sirida ular katta tezlik bilan apparat devorlariga kelib uriladi va bu vaqtda ular zaryadsizlanib, tezliklarini yo'qotadi; oqibatda chang apparat tubiga yig'iladi.



Savol va topshiriqlar

1. Emulsiya deb nimaga aytiladi. Misollar keltiring.
2. Emulsiyalarni turlarini aytib bering. Ulardagi dispers faza zarralari o'lchami qanday bo'ladi?
3. Emulsiyalarda fazalarni qanday almashtirish mumkin?
4. Emulgator rolini tushuntirib bering.
5. Emulsiya va ko'piklarning barqarorligi nimaga bog'liq?
6. Ko'pik hosil bo'lish jarayoniga misollar keltiring.
7. Suspenziyalarni qanday usullar orqali barqaror holatga o'tkazish mumkin?
8. Aerezollarning ishlatilishi haqida gapirib bering.

Kolloid kimyodan misol va masalalar

1- misol. Agar 1 g oltinugurtni maydalash natijasida quyidagi:

- a) qirrasining uzunligi 10^{-5} sm ga teng bo'lgan kub shaklidagi zarralar;
 b) ko'ndalang kesimi $2 \cdot 10^{-6}$ sm ga teng bo'lgan shar shaklidagi zarralar hosil bo'lsa, zarralar sirtining yig'indisini aniqlang. Oltinugurtning zichligi $2,07 \text{ g/sm}^3$ ga teng.

Yechish. a) quyidagi formuladan foydalanib:

$$S = \frac{6}{l} = \frac{10}{10^{-5}} = 6 \cdot 10^5 \text{ sm}^{-1}$$

1 g oltinugurt $\frac{1}{2,07} = 0,4831$ sm hajmini egallaydi.

Oltinugurtning solishtirma sirti—bu 4 sm^3 moddaning sirti. 1 g oltinugurt hajmini hisobga olinsa, zarra sirtining yig'indisi hosil bo'ladi:

$$S_1 = 6 \cdot 10^5 \cdot 0,4831 = 2,9 \cdot 10^5 \text{ sm}^2 = 29 \text{ m}^2;$$

b) shar shaklidagi zarralar uchun:

$$S = \frac{3}{r} = \frac{3}{10^{-6}} = 3 \cdot 10^6 \text{ sm}^{-1}$$

Oltinugurt hajmini hisobga olib, hamma zarralarning umumiy sirti topiladi:

$$S_2 = 3 \cdot 10^6 \cdot 0,4831 = 1,45 \cdot 10^6 \text{ sm}^2 = 145 \text{ m}^2.$$

2-misol. $0,2 \text{ sm}^3$ simob muntazam kub shaklida bo'lingan. Simobning zichligi $13,546 \text{ g/sm}^3$ ga teng ekanligini nazarda tutib, zarralar sonini toping.

Yechish. $0,2 \text{ sm}^3$ simobning massasini topamiz:

$$m_{\text{H}_0} = 0,2 \cdot 13,546 = 2,706 \text{ g.}$$

Bitta sharchaning hajmi aniqlaniladi:

$$v = l^3 = (8 \cdot 10^{-6})^3 = 5,12 \cdot 10^{-13} \text{ sm}^6.$$

Bitta zarraning massasi

$$5,12 \cdot 10^{-16} \cdot 13,546 = 6,94 \cdot 10^{-15} \text{ g ga teng.}$$

Zarralar soni

$$N = \frac{2,709}{6,94 \cdot 10^{-15}} = 3,9 \cdot 10^{14}$$

3- misol. Formulani $C_2H_{17}COOH$ bo'lgan kislotaning 50 mg/l konsentratsiyadagi eritmasi berilgan. Bu eritmaning $10^\circ C$ dagi sirt tarangligi $57,0 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, suvning $10^\circ C$ dagi sirt tarangligi $74,22 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. Eritma sirtidagi ortiqcha kisloata miqdorini toping (kmol/m^2 hisobida):

$$G = \frac{C_2}{TR} (\sigma_2 - \sigma_1). \quad (2)$$

Yechish: (2) formuladan foydalaniladi.

$$G = -\frac{C_2}{TR} (\sigma_2 - \sigma_1). \quad (3)$$

Kisloata konsentratsiyasi kilogramm-molekula taqsim metr kublarda ifodalanadi.

$$M_{\text{K-ta}} = 158$$

1 l da 0,05 g kisloata bo'ladi. Bu eritmaning 1 m^3 da 0,05 kg kisloata, ya'ni, $\frac{0,05}{158} \text{ kmol/m}^3$ bo'ladi, $c_1 = 0$,

$$G = \frac{0,05}{158 \cdot 8,313 \cdot 10^3 \cdot 283} \left(\frac{57,10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{\frac{0,05}{158}} \right).$$

$$G = \frac{(17,22) \cdot 10^{-3}}{8,313 \cdot 10^3 \cdot 283} = 7,318 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^2$$

$G > 0$ va $\sigma_2 < \sigma_1$ bo'lgani uchun adsorbsiya kuzatiladi.

4-misol. Har xil konsentratsiyalardagi sirka kisloata eritmalarida $20^\circ C$ da 100 sm^3 dan 3 ta namuna olib, ularning har biriga 3 g kattalikdagi faollangan ko'mir parchasi solindi. Adsorbsiyadan avval va adsorbsiyadan keyin bu eritmalarining har biridan 50 sm^3 dan olib, 0,1 n NaOH eritmasi bilan fenolftalein ishtirokida titrlandi. Quyidagi ma'lumotlardan

foydalanib, har bir kisloata uchun $\frac{x}{m}$ nisbatini toping.

Yechish. Adsorbsiyadan avval sirka kislotaning 100 sm³ eritmaning normalligi, titri va gramm hisobidagi miqdorlarini topamiz.

Adsorbsiyagacha:

$$H_1 = \frac{5 \cdot 5 \cdot 0,1}{50} = 0,011; \quad T_1 = \frac{H_1 \cdot 60}{1000} = 0,00066 \text{ g/sm}^3;$$

$$C_1^0 = T_1 \cdot 100 = 0,0660 \text{ g (100 sm}^3 \text{ eritmada);}$$

$$H_2 = \frac{10 \cdot 6 \cdot 0,1}{50} = 0,0212; \quad T_2 = \frac{H_2 \cdot 60}{1000} = 0,001272 \text{ g/sm}^3;$$

$$C_2 = T_2 \cdot 100 = 0,1272 \text{ g};$$

$$H_3 = \frac{23 \cdot 0,1}{50} = 0,0460; \quad T_2 = \frac{H_3 \cdot 60}{1000} = 0,00276 \text{ g/sm}^3;$$

$$C_3 = T_3 \cdot 100 = 0,2760 \text{ g}$$

Adsorbsiyadan keyin:

$$H_1' = \frac{1,2 \cdot 0,1}{50} = 0,0024; \quad T_2' = \frac{H_1 \cdot 60}{1000} = 0,000144 \text{ g/sm}^3;$$

$$C_1 = T_1 \cdot 100 = 0,0144 \text{ g (100 sm}^3 \text{ eritmada).}$$

$$H_2' = \frac{3,65 \cdot 0,1}{50} = 0,0073; \quad T_2' = \frac{H_2 \cdot 60}{1000} = 0,000438 \text{ g/sm}^3;$$

$$H_3' = \frac{10,2 \cdot 0,1}{50} = 0,0204; \quad T_3' = \frac{H_3 \cdot 60}{1000} = 0,001224 \text{ g/sm}^3;$$

$$C_3 = T_3' \cdot 100 = 0,1224 \text{ g}$$

$$C_2 = T_2' \cdot 100 = 0,0438 \text{ g.}$$

1 g faollantirilgan ko'mirga yutilgan kislotaning miqdorini topamiz:

$$x_1 = c_1^0 - c_1, \quad \frac{x_1}{M} = \frac{c_1^0 - c_1}{3} = \frac{0,0660 - 0,0144}{3} = 0,0172 \text{ g};$$

$$x_2 = c_2^0 - c_2, \quad \frac{x_2}{M} = \frac{c_2^0 - c_2}{3} = \frac{0,1272 - 0,0438}{3} = 0,0278 \text{ g};$$

$$x_3 = c_3^0 - c_3, \quad \frac{x_3}{M} = \frac{c_3^0 - c_3}{3} = \frac{0,2760 - 0,1224}{3} = 0,0512 \text{ g}.$$

MUNDARIJA

So'zboshi	3
Kirish	4

I bob. Kimyoviy termodinamika asoslari

1-§. Termodinamikaning asosiy qonunlari	7
2-§. Termodinamikaning asosiy tushunchalari	9
3-§. Ideal gazning kengayish ishi. Qaytar va qaytmas jarayonlar	15
4-§. Termokimyo	18
5-§. Termokimyoning asosiy tushunchalari	22
6-§. Erish issiqligi	23

II bob. Termodinamikaning ikkinchi qonuni va uning kimyo fanida qo'llanilishi

1-§. O'z-o'zicha boradigan va bormaydigan jarayonlar	31
2-§. Aylanma jarayon yoki Karno sikli	32
3-§. Termodinamikaning ikkinchi qonuni uchun turli ta'riflar	34
4-§. Termodinamikaning ikkinchi qonunining matematik ifodalari	34
5-§. Entropiya va uning ahamiyati	35
6-§. Kimyoviy reaksiyalar yo'nalishini belgilovchi omillar	38
7-§. Qaytar va qaytmas kimyoviy jarayonlar yo'nalishi	40
8-§. Standart izobar potentsiallar	41
9-§. Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan tenglamasi	44
10-§. Xarakteristik funksiyalar	45
11-§. Kimyoviy reaksiyaning izotermik tenglamalari (Vant—Goff tenglamalari)	47
12-§. Kimyoviy moyillik	48
13-§. Gibbs — Gelmgo's tenglamasi	49

III bob. Termodinamikaning uchinchi qonuni

1-§. Nernstning issiqlik nazariyasi	52
2-§. Termodinamikaning biologiyadagi ahamiyati	54

IV bob. Kimyoviy muvozanat

1-§. Kimyoviy potentsial	56
2-§. Fazalar muvozanati	59
3-§. Fazalar qoidasi	61

4-§. Vir komponent sistemalar	63
5-§. Klauzpus — Klapeyron tenglamasi	63
6-§. Ikki komponentli sistemalar	66
7-§. Fizik-kimyoviy analiz	67
8-§. Ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi	72
9-§. Kimyoviy birikmalarning hosil bo'lishi	73
10-§. Kimyoviy muvozanat	77
11-§. Uchuvchanlik	77
12-§. Massalar ta'siri qonuni	79
13-§. Reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari	84
14-§. Geterogen sistemalardagi kimyoviy muvozanatlar	86
15-§. Kimyoviy muvozanatga temperaturaning ta'siri	87
16-§. Muvozanatlarni hisoblashda issiqlik nazariyasining ahamiyati	88

V bob. Eritmalar

1-§. Elektrolitmas (noelektrolit)lar eritmaları	100
2-§. Eritmalarning sinflarga bo'linishi	105
3-§. Gazlarning suyuqliklarda erishi va Genri qonuni	106
4-§. Suyuqliklarning suyuqliklarda erishi	108
5-§. Taqsimlanish qonuni	110
6-§. Uch komponentli suyuq sistemalarda sodir bo'ladigan muvozanatlar	111
7-§. Qattiq moddalarning suyuqliklarda eruvchanligi	112
8-§. Raul qonuni	113
9-§. Eritmalarda sodir bo'ladigan diffuziya va osmos hodisalari	114
10-§. Osmotik bosim qonunlari	116
11-§. Eritmalarning kristallanish va qaynash temperaturasi	118
12-§. Suyultirilgan eritmalarning qaynash temperaturasi	120
13-§. Qattiq moddaning suyuqlikda eruvchanligi	122
14-§. Krioskopik formula	123
15-§. Ikki komponentdan iborat suyuq sistemalarning fizik-kimyoviy analizi	124
16-§. Rektifikatsiya, ekstraksiya	129
17-§. Aralashmalar bug'ining tarkibi	134
18-§. Eruvchanlikning temperaturaga bog'liqligi	137

VI bob. Elektrokimyo

1-§. Elektrolitlarning eritmaları	143
2-§. Kuchli elektrolitlar	146
3-§. Elektrolitlar eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi	151
4-§. Elektr yurituvchi kuchlar. Elektr oqimining kimyoviy manbalari	158

5-§. Elektrod potentsiallar va galvanik elementlarning EYUKi	162
6-§. Elektroliz	175

VII bob. Kimyoviy kinetika

1-§. Kinetika to'g'risida tushuncha	181
2-§. Monomolekulyar reaksiyalar	184
3-§. Bimolekulyar reaksiyalar	185
4-§. Reaksiya tartibini aniqlash	187
5-§. Birinchi tartibdagi reaksiyalar	188
6-§. Geterogen reaksiyalar kinetikasi	188
7-§. Kimyoviy reaksiyaning mexanizmi haqida nazariy tasavvurlar	190
8-§. O'tar holat nazariyasi	193
9-§. Zanjir reaksiyalar	195
10-§. Tarmoqlangan zanjir va reaksiyalar	196
11-§. Katalitik jarayonlar va katalizatorlar	198
12-§. Kislota-asosli va oksidlanish-qaytarilishli katalizatorlar	200
13-§. Gomogen va geterogen kataliz	201
14-§. Geterogen kataliz	203
15-§. Fermentativ kataliz	206

VIII bob. Fotokimyoviy reaksiyalar

1-§. Kirish	211
2-§. Yorug'likning yutilish qonunlari	212
3-§. Fotosintez	213

IX bob. Sirt hodisalar va adsorbsiya

1-§. Asosiy tushunchalar	216
2-§. Freyndlix formulasi	219
3-§. Lengmyurning adsorbsiya izotermasi tenglamasi	220
4-§. Polyanining polimolekulyar adsorbsiya nazariyasi	224
5-§. BET. nazariyasi	225
6-§. Ikki suyuqlik chegarasida bo'ladigan adsorbsiya	229
7-§. Gaz xromatografiya	232
8-§. Sirt taranglik. Ho'llanish hodisasi	233

X bob. Kolloid sistemalarning umumiy xarakteristikasi.

Kolloid sistemalarning olinish usullari

1-§. Kolloid sistemalarning sinflarga bo'linishi	236
2-§. Kolloid kimyo tarixi haqida qisqacha ma'lumot	237
3-§. Kolloid eritmalarning xossalari	238
4-§. Kolloid eritmalarini tayyorlash metodlari	242

XI bob. Kolloid eritmalarning molekulyar-kinetik xossalari

1-§. Broun harakati	246
---------------------	-----

2-§. Dispers sistemalarning kinetik barqarorligi va sedimentatsion muvozanat	249
3-§. Osmotik bosim	252
4-§. Donnan muvozanati	254

XII bob. Kolloid eritmalarining elektr xossalari

1-§. Elektroosmos va elektroforez	257
2-§. Elektrokinetik potensial	259
3-§. Kolloid zarralarning tuzilishi	263

XIII bob. Kolloid eritmalarining agregat barqarorligi va koagulyatsiya

1-§. Umumiy tushunchalar	265
2-§. Gidrofob kolloid eritmalarining barqarorlik nazariyasi	266
3-§. Elektrolitlarning koagulyatsiyaga ta'siri	268
4-§. Temperatura va chuqur dializning koagulyatsiyaga ta'siri. Kolloidlarning kolloidlar ta'sirida koagulyatsiyasi	272
5 §. Kolloid eritmalar barqarorligining YUMB yordamida himoya qilinishi	274
6-§. Koagulyatsiya tezligi	275

XIV bob. Dispers sistemalarning reologik xossalari

1-§. Dispers sistemalarning reologiyasi haqida umumiy tushuncha	278
2-§. Dispers va kolloid sistemalarning qovushoqligi	281
3-§. Ichki tuzilishi bog'liq dispers sistemalar	284

XV bob. YUMB eritmalarining xossalari

1-§. Yuqori molekulyar birikmalarning tuzilishi	289
2-§. YUMB eritmalarining umumiy xarakteristikasi	290
3-§. YUMBlarning bo'kishi va erishi	291
4-§. YUMB eritmalarining termodinamik xossalari	293
5-§. YUMB eritmalarining qovushoqligi	294
6-§. Polimer elektrolitlar eritmaları. Izoelektrik nuqta	296

XVI bob. Qattik dispersion muhitga ega bo'lgan kolloid sistemalar haqida tushunchalar

XVII bob. Emulsiya, suspenziyalar, ko'pik va aerezollar

1-§. Emulsiyalarning umumiy xarakteristikasi	303
2-§. Emulsiyalarning barqarorligi	303
3-§. Emulsiyalarning yemirilishi va emulsiya fazalarining almashinishi	306
4-§. Ko'piklar	308
5-§. Suspenziyalar	311
6-§. Aerezollar	312
Ilova	316

OLIMOV NE'MAT

FIZIK VA KOLLOID KIMYO

Maxsus muharrir: *H. Rahimov*

Muharrir: *X. Po'latxo'jayev*

Badiiy muharrir: *U. Solihov*

Komp'yuterda sahifalovchi: *K. Hamidullayeva*

Musahhih: *M. Usmonova*

Nashriyot raqami M-232. Chop etishga 10.03.2006 yilda ruxsat berildi. Bichimi 60X84¹/₁₆. «Tayms» harfida terilib, ofset usulida chop etildi. Bosma tabog'i 20,0. Nashriyot hisob tabog'i 17,65. 400 nusxa. Buyurtma № 40.

O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi «Fan» nashriyoti: 700047, Toshkent, akademik Yahyo G'ulomov ko'chasi, 70.

«YUNAKS-PRINT» MCHJ bosmaxonasida bosildi. Toshkent sh. Talabalar shaharchasi, 54-uy Tel: 396-15-86; 338-17-23.