

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIIY VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM
VAZIRLIGI
TOSHKENT TO‘QIMACHILIK VA YENGIL SANOAT INSTITUTI
“KIMYO” KAFEDRASI

A.S.Rafikov, I.I.Ismoilov

FIZIK VA KOLLOID KIMYO

DARSLIK

5320400 – Kimyoviy texnologiya (to‘qimachilik sanoati), 5320400 – Kimyoviy texnologiya (qog‘oz sanoati), 5320900 – Yengil sanoat buyumlari konstruksiyasini ishlash va texnologiyasi (teri va mo‘ynaga ishlov berish) ta‘lim yo‘nalishlari uchun.



Toshkent – 2020

A.S.Rafikov, I.I.Ismoilov. Fizik va kolloid kimy. T.: TTESI, 2020.

Ushbu darslik bilim sohasi: 300000 – Ishlab chiqarish-texnik soha; ta'lim sohasi: 320000 – Ishlab chiqarish texnologiyalari; ta'lim yo'nalishlari: 5320400 – Kimyoviy texnologiya (to'qimachilik sanoati), 5320400 – Kimyoviy texnologiya (qog'oz sanoati) 5320900 – Yengil sanoat buyumlari konstruksiyasini ishlash va texnologiyasi (teri va mo'ynaga ishlov berish) uchun “Fizik va kolloid kimyo” fan dasturi asosida tayyorlangan. Undan texnika oliy o'quv yurtlarining boshqa bakalavriat yo'nalishlari talabalari ham foydalanishlari mumkin. Darslik 7 bo'limdan iborat bo'lib, modda tuzilishi, kimyoviy termodinamika qonunlari, eritmalar to'g'risida ta'limot, elektrokimyo, kimyoviy kinetika va kataliz, dispers sistemalar va sirt hodisalarning turlari, olinishi, molekulyar-kinetik, optik, adsorbsion, elektrokinetik xossalari, barqarorligi bo'yicha nazariy materiallarni o'z ichiga oladi.

Taqrizchilar:

Nabieva I.A.	– TTYeSI, “Kimyoviy texnologiya” kafedrası professori, t.f.d., prof.
Maksumova O.S.	– Toshkent kimyo-texnologiya instituti professori, k.f.d., prof.

MUNDARIJA

	Bet
Soʻz boshi.	23
I MOLEKULA VA MODDA TUZILISHI	
1. “Fizik va kolloid kimyo” fanining mazmuni, predmeti, maqsad va vazifalari.	24
1.1. “Fizik va kolloid kimyo” fanining mazmuni, predmeti, maqsadi va vazifalari, usullari.	24
1.2. Hozirgi zamon fizik va kolloid kimyosining ahamiyati.	25
1.3. Fizik va kolloid kimyoning boʻlimlari.	26
Nazorat savollari.	27
2. Modda tuzilishi.	27
2.1 Atom tuzilishining kvant-mexanik taxlili.	27
2.2 Molekula tuzilishi va kimyoviy bogʻlarning kvant-mexanik taxlili. .	34
2.3 Kimyoviy bogʻning xossalari.	36
2.4 Modda tuzilishini aniqlash usullari: refraksiya va paraxor.	40
2.5 Spektroskopiya usullari.	41
Nazorat savollari.	45
II KIMYOVIY TERMODINAMIKA ASOSLARI	
3. Termodinamikaning birinchi qonuni.	47
3.1 Termodinamikaning asosiy tushunchalari.	47
3.2 Termodinamika birinchi qonunining postulatlar, ahamiyati.	50
3.3 Ichki energiya. Entalpiya.	52
3.4 Issiqlik va ish.	54
3.5 Termokimyo. Fizik-kimyoviy jarayonlarning issiqlik effektlari. ...	57
3.6 Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti. Gess qonuni. Issiqlik sigʻimi.	58
Nazorat savollari.	66
4. Termodinamikaning ikkinchi qonuni.	68
4.1 Jarayon turlari: oʻz-oʻzidan boradigan va bormaydigan, termodinamik qaytar va qaytmas jarayonlar.	68
4.2 Ikkinchi qonunning asosiy vazifasi va postulatlar.	69
4.3 Entropiya. Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan matematik ifodasi.	72
4.4 Xarakteristik funksiyalar va termodinamik potentsiallar.	77
4.5 Jarayonlarning borish imkoniyatlari va yoʻnalishining mezonlari. ...	79
4.6 Termodinamikaning uchinchi qonuni.	81

	Nazorat savollari.	82
5.	Kimyoviy reaksiyalar muvozanati.	83
5.1.	Massalar ta'siri qonuni. Muvozanat konstantasi.	83
5.2.	Muvozanat konstantasining turli ifodalari va ular o'rtasidagi bog'lanish.	84
5.3.	Kimyoviy potensial. Kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamalari.	86
5.4.	Muvozanat konstantasining temperaturaga bog'liqligi. Reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari.	90
5.5.	Kimyoviy muvozanatni siljishiga ta'sir etuvchi omillar.	91
	Nazorat savollari.	92
III	NOELEKTROLIT ERITMALARI VA FAZALAR MUVOZANATI	
6.	Noelektrolitlarning eritmalari.	93
6.1.	Eritmalarning umumiy tavsifi.	93
6.2.	Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash usullari.	94
6.3.	Eritmalarning tabiati va erish mexanizmi haqida zamonaviy tasavvurlar.	96
6.4.	Osmos va osmotik bosim. Vant-Goff qonuni.	98
6.5.	Eritmalarning bug' bosimi. Raul qonuni.	102
6.6.	Krioskopiya va ebulioskopiya.	104
	Nazorat savollari.	105
7.	Fazalar muvozanati.	107
7.1.	Asosiy tushunchalar. Gibssning fazalar qoidasi.	107
7.2.	Bir komponentli sistemalar: suvning holat diagrammasi.	110
7.3.	Ikki komponentli sistemalar. Suyuq holatda o'zaro cheksiz eriydigan, qattiq holatda o'zaro erimaydigan sistemalar. Termik analiz.	112
7.4.	O'zaro cheksiz eriydigan uchuvchan suyuqliklar sistemasi. Eritmalar bug'ining tarkibi.	114
7.5.	Rektifikatsiya.	119
7.6.	Chekli eriydigan va o'zaro erimaydigan suyuqliklar. Taqsimlanish qonuni. Ekstraksiya.	122
	Nazorat savollari.	124
IV	ELEKTROKIMYO ASOSLARI	
8.	Elektrolitlarning eritmalari.	126
8.1.	Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi, dissotsilanish darajasi. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar, dissotsilanish konstantasi.	126

8.2.	Elektrolit eritmalari xossalarining noelektrolitlarnikidan chetlanishi.	130
8.3.	Aktivlik. Eritmaning ion kuchi.	131
8.4.	Suvning ion ko'paytmasi, eruvchanlik ko'paytmasi. Vodorod ko'rsatkich, bufer eritmalari. Tuzlarning gidrolizlanishi.	132
8.5.	Elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi.	137
8.6.	Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik.	140
8.7.	Konduktometrik titrlash.	142
	Nazorat savollari.	145
9.	Elektrodlardagi jarayonlar va elektr yurituvchi kuch.	146
9.1.	Elektrodlarda potentsiallarning hosil bo'lishi.	146
9.2.	Galvanik elementlar, ularning elektr yurituvchi kuchi.	148
9.3.	Standart elektrod potentsiali, elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori. .	151
9.4.	Elektrodlarning turlari.	154
9.5.	Potensiometrik titrlash.	158
9.6.	Elektroliz.	159
9.7.	Faradey qonunlari. Elektrokimyoviy ekvivalent. Elektrolizning amaliy qo'llanilishi.	163
	Nazorat savollari.	166
V	KIMYOVIY KINETIKA	
10.	Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi.	168
10.1.	Formal kinetika. Reaksiya tezligi va tezlik konstantasi.	168
10.2.	Kimyoviy reaksiyalarning molekulyarligi va tartibi.	170
10.3.	Reaksiya tartibini aniqlash usullari.	175
10.4.	Reaksiya tezligini temperaturaga bog'liqligi. Vant–Goff, Arrenius tenglamalari.	177
10.5.	Murakkab reaksiyalar. Fotokimyoviy va zanjir reaksiyalar.	179
10.6.	Molekulyar kinetika, aktiv to'qnashishlar nazariyasi.	184
	Nazorat savollari.	187
11.	Kataliz.	189
11.1.	Katalizning umumiy xossalari va qonuniyatlari.	189
11.2.	Gomogen va geterogen kataliz.	191
	Nazorat savollari.	194
VI	DISPERS SISTEMALARNING SINFLANISHI, OLINISHI, MOLEKULYAR-KINETIK VA OPTIK XOSSALARI	
12.	Dispers sistemalarning asosiy tushunchalari va sinflanishi.	195
12.1.	Kolloid kimyo – sirt hodisalar va dispers sistemalar haqidagi fan. . .	195

12.2.	Zarrachalarning o'lchami bo'yicha dispers sistemalarning sinflanishi.	198
12.3.	Fazalarning agregat holatlari va ularning o'zaro ta'sirlashuvi bo'yicha dispers sistemalarning sinflanishi.	199
	Nazorat savollari.	201
13.	Kolloid eritmalarni olish va tozalash usullari.	202
13.1.	Disperslash (maydalash) usuli bilan kolloid sistemalar olish. Kolloid tegirmonlar.	203
13.2.	Kolloid sistemalar olishning fizik va kimyoviy kondensatlash usuli.	207
13.3.	Kolloid eritmalarni tozalash usullari.	211
	Nazorat savollari.	213
14.	Kolloid sistemalarning molekulyar–kinetik xossalari.	214
14.1.	Kolloid sistemalar Broun harakati, o'rtacha siljish kattaligi.	214
14.2.	Diffuziya va diffuziya tezligi.	216
14.3.	Kolloid eritmalarning osmotik bosimi.	218
14.4.	Dispers sistemalarning sedimentatsiyasi.	219
	Nazorat savollari.	222
15.	Dispers sistemalarning optik xossalari.	223
15.1.	Dispers sistemalar optik xossalarini o'ziga xosligi. Opalessensiya – yorug'lik nurining sochilishi.	223
15.2.	Yorug'lik nurining yutilishi.	225
15.3.	Zarrachalar dispersligini aniqlashning optik usullari.	227
	Nazorat savollari.	231
VII	DISPERS SISTEMALARDA SIRT HODISALAR, ELEKTROKINETIK HODISALAR, BARQARORLIK OMILLARI	
16.	Sirt hodisalar va adsorbsiya.	232
16.1.	Sirt qatlamining o'ziga hosligi. Sirt tarangligi. Gibbsning sirt energiyasi.	232
16.2.	Sirt aktiv moddalar. Sirt aktivlik. Dyukle-Traube qoidasi.	235
16.3.	Xo'llanish, adgeziya, kogeziya.	238
16.4.	Sorbsiya. Adsorbsiya.	241
16.5.	Suyuqlik–gaz va suyuqlik–suyuqlik chegara sirtidagi adsorbsiya. Gibbsning absorpsion izoterma tenglamasi.	243
16.6.	Qattiq adsorbent yuzasida adsorbsiya. Adsorbsiya nazariyalari. ...	246
16.7.	Elektrolitlarning adsorbsiyasi.	251
	Nazorat savollari.	252
17.	Kolloid sistemalarning elektrokinetik xossalari.	253

17.1.	Kolloid zarrachalarning tuzilishi.	253
17.2.	Qo'sh elektr qavatning tuzilishi. Elektrolitlarning qo'sh elektr qavatga ta'siri.	255
17.3.	Elektrokinetik hodisalar.	258
	Nazorat savollari.	260
18.	Dispers sistemalarning barqarorligi va koagulyasiyasi. ...	261
18.1.	Dispers sistemalar barqarorligini turlari. Barqarorlik omillari.	261
18.2.	Dispers sistemalar koagulyasiyasi va uning kinetikasi.	264
18.3.	Liofob dispers sistemalar barqarorligi va koagulyasiyasi asoslari. ..	267
18.4.	Elektrolitlar ta'siridagi koagulyasiya.	272
	Nazorat savollari.	275
19.	Dispers sistemalarning ayrim sinflari.	276
19.1.	Sirt aktiv moddalarning sinflanishi va umumiy tavsifi.	276
19.2.	SAMlarning mitselyar eritmalari. Mitsella hosil bo'lish kritik konsentratsiyasi. Solyubilizatsiya.	278
19.3.	Mikroeterogen sistemalar.	281
19.4.	Yuqori molekulyar birikmalarning eritmalari – kolloid eritmalar sifatida.	283
19.5.	Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalari.	288
	Nazorat savollari.	293
	GLOSSARIY.	295
	FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.	305

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ
КАФЕДРА «ХИМИЯ»

А.С.Рафиков, И.И.Исмаилов

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК

Для направлений образования 5320400 – Химическая технология
(текстильная промышленность), 5320400 – Химическая технология
(бумажная промышленность), 5320900 – Конструирование и технология
изделий легкой промышленности (выделка кожи и меха).



Ташкент – 2020

А.С.Рафиков, И.И.Исмаилов. Физическая и коллоидная химия. Т.: ТИТЛП, 2020.

Этот учебник подготовлен на основании учебной программы по дисциплине “Физическая и коллоидная химия” для сферы знаний: 300000 – Производственно-техническая сфера; область образования: 320000 – Технологии производства; направления образования: 5320400 – Химическая технология (текстильная промышленность), 5320400 – Химическая технология (бумажная промышленность), 5320900 – Конструирование и технология изделий легкой промышленности (выделка кожи и меха). Им могут пользоваться студенты бакалавриатуры других направлений технических высших учебных заведений. Учебник состоит из 7 разделов, включают теоретические материалы по строению веществ, законам химической термодинамики, учению о растворах, электрохимии, химической кинетики и катализу, разновидностям, получению, молекулярно-кинетическим, оптическим, адсорбционным, электрокинетическим свойствам, устойчивости дисперсных систем и поверхностных явлений.

Рецензенты:

Набиева И.А. – профессор кафедры “Химическая технология ТИТЛП, д.т.н., проф.

Максумова О.С. – Профессор Ташкетского химико-технологического института, д.х.н., проф.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр
Предисловие.....	23
I СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ И ВЕЩЕСТВА	
1. Содержание, предмет, цели и задачи дисциплины “Физическая и коллоидная химия”.....	24
1.1. Содержание, предмет, цели и задачи, методы дисциплины “Физическая и коллоидная химия”.....	24
1.2. Значение современной физической и коллоидной химии.	25
1.3. Разделы физической и коллоидной химии.	26
Контрольные вопросы.	27
2. Строение вещества.	27
2.1. Кванто-механический анализ строения атома.	27
2.2. Кванто-механический анализ строения молекулы и химической связи.	34
2.3. Свойства химической связи.	36
2.4. Методы определения строения вещества: рефракция, парахор.	40
2.5. Спектроскопические методы.	41
Контрольные вопросы.	45
II ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	
3. Первый закон термодинамики.	47
3.1. Основные понятия термодинамики.	47
3.2. Постулаты, значение первого закона термодинамики.	50
3.3. Внутренняя энергия. Энтальпия.	52
3.4. Теплота и работа.	54
3.5. Термохимия. Тепловые эффекты физико-химических процессов.	57
3.6. Тепловой эффект химических реакций. Закон Гесса. Теплоёмкость.	58
Контрольные вопросы.	66
4. Второй закон термодинамики.	68
4.1. Разновидности процессов: самопроизвольно протекающие и не протекающие, термодинамически обратимые и не обратимые процессы.	68

4.2.	Основные задачи и постулаты второго закона.	69
4.3.	Энтропия. Объединенное математическое уравнение первого и второго законов термодинамики.	72
4.4.	Характеристические функции и термодинамические потенциалы.	77
4.5.	Критерии возможности и направления процессов.	79
4.6.	Третий закон термодинамики.	81
	Контрольные вопросы.	82
5.	Равновесие химических реакций.	83
5.1.	Закон действия масс. Константы равновесия.	83
5.2.	Различные выражения константы равновесия и их взаимосвязь.	84
5.3.	Химический потенциал. Уравнения изотермы химических реакций.	86
5.4.	Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изохоры и изобары реакций.	90
5.5.	Факторы, влияющие на смещения химического равновесия. ...	91
	Контрольные вопросы.	92
III	РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ	
6.	Растворы неэлектролитов.	93
6.1.	Общая характеристика растворов.	93
6.2.	Способы выражения концентрации растворов.	94
6.3.	Современная теория о природе растворов и механизме растворения.	96
6.4.	Осмоз и осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.	98
6.5.	Парциальное давление растворов. Закон Рауля.	102
6.6.	Криоскопия и эбулиоскопия.	104
	Контрольные вопросы.	105
7.	Фазовые равновесия.	107
7.1.	Основные понятия. Правило фаз Гиббса.	107
7.2.	Однокомпонентные системы: диаграмма состояния воды.	110
7.3.	Двухкомпонентные системы. Не ограниченно растворимые в жидком состоянии, не растворимые в твердом состоянии системы. Термический анализ.	112

7.4.	Системы не ограниченно взаиморастворимых жидкостей. Состав пара растворов.	114
7.5.	Ректификация.	119
7.6.	Ограниченно растворимые и не растворимые жидкости. Закон распределения. Экстракция.	122
	Контрольные вопросы.	124
IV	ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ	
8.	Растворы электролитов.	126
8.1.	Теория электролитической диссоциации, степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты, константа диссоциации.	126
8.2.	Отклонения свойств растворов электролитов от свойств неэлектролитов.	130
8.3.	Активность. Ионная сила раствора.	131
8.4.	Ионное произведение воды, произведение растворимости. Водородный показатель, буферные растворы. Гидролиз солей.	132
8.5.	Удельная электропроводность растворов.	137
8.6.	Эквивалентная электропроводность.	140
8.7.	Кондуктометрическое титрование.	142
	Контрольные вопросы.	145
9.	Электродные процессы и электродвижущая сила.	146
9.1.	Образование потенциала на электродах.	146
9.2.	Гальванические элементы, их электродвижущая сила.	148
9.3.	Стандартный электродный потенциал, ряд электрохимических напряжений.	151
9.4.	Разновидности электродов.	154
9.5.	Потенциометрическое титрование.	158
9.6.	Электролиз.	159
9.7.	Законы Фарадея. Электрохимический эквивалент. Практическое применение электролиза.	163
	Контрольные вопросы.	166
V	ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	
10.	Кинетика химических реакций.	168
10.1.	Формальная кинетика. Скорость реакции и константа скорости.	168

10.2.	Молекулярность и порядок химических реакций.	170
10.3.	Методы определения порядка реакции.	175
10.4.	Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнения Вант-Гоффа, Аррениуса.	177
10.5.	Сложные реакции. Фотохимические и цепные реакции.	179
10.6.	Молекулярная кинетика, теория активных столкновений.	184
	Контрольные вопросы.	187
11.	Катализ.	189
11.1.	Общие свойства и закономерности катализа.	189
11.2.	Гомогенный и гетерогенный катализ.	191
	Контрольные вопросы.	194
VI	КЛАССИФИКАЦИЯ, ПОЛУЧЕНИЕ, МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	
12.	Основные понятия и классификация дисперсных систем.	195
12.1.	Коллоидная химия – наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях.	195
12.2.	Классификация дисперсных систем по размеру частиц.	198
12.3.	Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию и взаимодействию фаз.	199
	Контрольные вопросы.	201
13.	Методы получения и очистки коллоидных растворов. .	202
13.1.	Получение дисперсных систем методом диспергации (измельчения). Коллоидные мельницы.	203
13.2.	Получение коллоидных систем методами физической и химической конденсации.	207
13.3.	Методы очистки коллоидных систем.	211
	Контрольные вопросы.	213
14.	Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем.	214
14.1.	Броуновское движение в коллоидных системах, величина среднеквадратичного смещения.	214

14.2.	Диффузия и скорость диффузии.	216
14.3.	Осмотическое давление коллоидных растворов.	218
14.4.	Седиментация дисперсных систем.	219
	Контрольные вопросы.	222
15.	Оптические свойства дисперсных систем.	223
15.1.	Особенности оптических свойств дисперсных систем. Опалесценция – рассеяние световых лучей.	223
15.2.	Поглощение световых лучей.	225
15.3.	Оптические способы определения дисперсности частиц.	227
	Контрольные вопросы.	231
VII	ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ, ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ФАКТОРЫ УСТОЙЧИВОСТИ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ	
16.	Поверхностные явления и адсорбция.	232
16.1.	Особенности поверхностного слоя. Поверхностное натяжение. Поверхностная энергия Гиббса.	232
16.2.	Поверхностно-активные вещества. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе.	235
16.3.	Смачивание, адгезия, когезия.	238
16.4.	Сорбция. Адсорбция.	241
16.5.	Адсорбция на границе жидкость-газ, жидкость-жидкость. Уравнение адсорбционной изотермы Гиббса.	243
16.6.	Адсорбция на поверхности твердого адсорбента. Теории адсорбции.	246
16.7.	Адсорбция электролитов.	251
	Контрольные вопросы.	252
17.	Электрокинетические свойства коллоидных систем.	253
17.1.	Строение коллоидных частиц.	253
17.2.	Строение двойного электрического слоя. Влияние электролитов на двойной электрический слой.	255
17.3.	Электрокинетические явления.	258
	Контрольные вопросы.	260
18.	Устойчивость и коагуляция дисперсных систем.	261

18.1.	Виды устойчивости дисперсных систем. Факторы устойчивости.	261
18.2.	Коагуляция дисперсных систем и ее кинетика.	264
18.3.	Основы устойчивости и коагуляции лиофобных дисперсных систем.	267
18.4.	Коагуляция под влиянием электролитов.	272
	Контрольные вопросы.	275
19.	Отдельные классы дисперсных систем.	276
19.1.	Классификация и общая характеристика поверхностно-активных веществ.	276
19.2.	Мицеллярные растворы ПАВ. Солюбилизация.	278
19.3.	Микрогетерогенные системы.	281
19.4.	Растворы высокомолекулярных соединений – в качестве коллоидных растворов.	283
19.5.	Структурно-механические свойства дисперсных систем.	288
	Контрольные вопросы.	293
	ГЛОССАРИЙ.	295
	ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.	305

THE MINISTRY OF THE HIGHEST AND CENTER VOCATIONAL
EDUCATION OF REPUBLIC UZBEKISTAN

THE TASHKENT INSTITUTE TEXTILE AND LIGHT INDUSTRY
CHAIR “CHEMISTRY”

A.S.Rafikov, I.I.Ismailov

PHYSICAL AND COLLOID CHEMISTRY

TEXTBOOK

For directions of formation 5320400 – Engineering chemistry (the textile industry),
5320400 – Engineering chemistry (the paper industry), 5320900 – Designing and
technology of products of light industry (leather and fur dressing).



Tashkent – 2020

A.S.Rafikov, I.I.Ismailov. Physical and colloid chemistry. T.: TITLI, 2020.

This textbook is prepared on the basis of the curriculum in the discipline “Physical and Colloidal Chemistry” for the field of knowledge: 300000 - Production and technical field; field of education: 320000 - Production technologies; areas of education: 5320400 - Chemical technology (textile industry), 5320400 - Chemical technology (paper industry), 5320900 - Design and technology of light industry products (leather and fur dressing). It can be used by undergraduate students in other areas of technical higher educational institutions. The textbook consists of 7 sections, which will include theoretical materials on the composition of substances, the laws of chemical thermodynamics, the study of solutions, electrochemistry, chemical kinetics and catalysis, varieties, production, molecular kinetic, optical, adsorption, electrokinetic properties, the stability of disperse systems and surface phenomena.

Reviewers:

- | | |
|----------------|--|
| Nabiyeva I.A. | – Professor of the Department of Chemical Technology
TITLP, Doctor of Technical Sciences, prof. |
| Maksumova O.S. | – Professor of the Tashket Institute of Chemical
Technology, Doctor of Chemical Sciences, prof. |

TABLE OF CONTENTS

	Page
Foreword.	23
I STRUCTURE OF THE MOLECULE AND SUBSTANCE	
1. The content, subject, goals and objectives of the discipline “Physical and colloidal chemistry”.	24
1.1. Content, subject, goals and objectives, methods of the discipline “Physical and colloidal chemistry”.	24
1.2. The importance of modern physical and colloidal chemistry.	25
1.3. Sections of physical and colloid chemistry.	26
Questions on the topic.	27
2. Substance structure.	27
2.1. Quantum-mechanical analysis of atomic structure.	27
2.2. Quantum-mechanical analysis of molecular structure and chemical bonding.	34
2.3. Chemical bond properties.	36
2.4. Methods for determining the structure of matter: refraction, parachor.	40
2.5. Spectroscopic methods.	41
Questions on the topic.	45
II BASES OF CHEMICAL THERMODYNAMICS	
3. The first law of thermodynamics.	47
3.1. Basic concepts of thermodynamics.	47
3.2. Postulates, the meaning of the first law of thermodynamics.	50
3.3. Inner energy. Enthalpy.	52
3.4. Warmth and work.	54
3.5. Thermochemistry. Thermal effects of physicochemical processes. .	57
3.6. Thermal effect of chemical reactions. Hess law. Heat capacity.	58
Questions on the topic.	66
4. The second law of thermodynamics.	68
4.1. Varieties of processes: spontaneously proceeding and not proceeding, thermodynamically reversible and not reversible processes.	68
4.2. The main tasks and postulates of the second law.	69
4.3. Entropy. The combined mathematical equation of the first and second laws of thermodynamics.	72
4.4. Characteristic functions and thermodynamic potentials.	77

4.5.	Criteria for the possibility and direction of processes.	79
4.6.	Third Law of Thermodynamics.	81
	Questions on the topic.	82
5.	Chemical reaction equilibrium.	83
5.1.	The law of mass action. Equilibrium constants.	83
5.2.	Different expressions of the equilibrium constant and their relationship.	84
5.3.	Chemical potential. The equations of the isotherm of chemical reactions.	86
5.4.	The dependence of the equilibrium constant on temperature. The equations of isochore and isobar reactions.	90
5.5.	Factors Affecting Chemical Equilibrium Shifts.	91
	Questions on the topic.	92
III	NON-ELECTROLYTE SOLUTIONS AND PHASE EQUILIBRIUM	
6.	Non-electrolyte solutions.	93
6.1.	General characteristics of solutions.	93
6.2.	Methods for expressing the concentration of solutions.	94
6.3.	The modern theory of the nature of solutions and the mechanism of dissolution.	96
6.4.	Osmosis and osmotic pressure. Van Goff Law.	98
6.5.	Partial pressure of solutions. Raoul's Law.	102
6.6.	Cryoscopy and ebullioscopy.	104
	Questions on the topic.	105
7.	Phase equilibrium.	107
7.1.	Basic concepts. Gibbs Phase Rule.	107
7.2.	One-component systems: water chart.	110
7.3.	Two-component systems. Unlimitedly soluble in the liquid state, insoluble in the solid state of the system. Thermal analysis.	112
7.4.	Systems are not limited to interchangeable fluids. The composition of the steam solutions.	114
7.5.	Rectification.	119
7.6.	Limited soluble and insoluble liquids. Law of distribution. Extraction.	122
	Questions on the topic.	124
IV	BASES OF ELECTROCHEMISTRY	
8.	Electrolyte solutions.	126
8.1.	Theory of electrolytic dissociation, degree of dissociation. Strong	

	and weak electrolytes, dissociation constant.	126
8.2.	Deviations of the properties of electrolyte solutions from the properties of non-electrolytes.	130
8.3.	Activity. Ionic strength of the solution.	131
8.4.	The ionic product of water, the product of solubility. Hydrogen indicator, buffer solutions. Hydrolysis of salts.	132
8.5.	The conductivity of the solutions.	137
8.6.	Equivalent conductivity.	140
8.7.	Conductometric titration.	142
	Questions on the topic.	145
9.	Electrode processes and electromotive force.	146
9.1.	Electrode potential building.	146
9.2.	Galvanic cells, their electromotive force.	148
9.3.	Standard electrode potential, a number of electrochemical voltages.	151
9.4.	Types of electrodes.	154
9.5.	Potentiometric titration.	158
9.6.	Electrolysis.	159
9.7.	The laws of Faraday. Electrochemical equivalent. The practical application of electrolysis.	163
	Questions on the topic.	166
V	CHEMICAL KINETICS	
10.	Kinetics of chemical reactions.	168
10.1.	Formal Kinetics. Reaction rate and rate constant.	168
10.2.	Molecularity and degree of chemical reactions.	170
10.3.	Methods of determine the degree of reaction.	175
10.4.	The dependence of the reaction rate on temperature. The equations of Van Hoff, Arrhenius.	177
10.5.	Complex reactions. Photochemical and chain reactions.	179
10.6.	Molecular Kinetics, Theory of Active Collisions.	184
	Questions on the topic.	187
11.	Catalysis.	189
11.1.	General properties and patterns of catalysis.	189
11.2.	Homogeneous and heterogeneous catalysis.	191
	Questions on the topic.	194
VI	CLASSIFICATION, PRODUCTION, MOLECULAR-KINETIC AND OPTICAL PROPERTIES OF DISPERSED SYSTEMS	
12.	Basic concepts and classification of disperse systems.	195

12.1.	Colloid chemistry - the science of disperse systems and surface phenomena.	195
12.2.	Classification of dispersed systems by particle size.	198
12.3.	Classification of dispersed systems by state of aggregation and phase interaction.	199
	Questions on the topic.	201
13.	Methods for the preparation and purification of colloidal solutions.	202
13.1.	Obtaining dispersed systems by the method of dispersion (grinding). Colloid mills.	203
13.2.	Obtaining colloidal systems by methods of physical and chemical condensation.	207
13.3.	Methods for cleaning colloidal systems.	211
	Questions on the topic.	213
14.	Molecular kinetic properties of colloidal systems.	214
14.1.	Brownian motion in colloidal systems, rms shift.	214
14.2.	Diffusion and diffusion rate.	216
14.3.	Osmotic pressure of colloidal solutions.	218
14.4.	Sedimentation of dispersed systems.	219
	Questions on the topic.	222
15.	Optical properties of disperse systems.	223
15.1.	Features of the optical properties of disperse systems. Opalescence - light scattering.	223
15.2.	Light absorption.	225
15.3.	Optical methods for determining particle dispersion.	227
	Questions on the topic.	231
VII	SURFACE PHENOMENA, ELECTROKINETIC PROPERTIES, STABILITY FACTORS IN DISPERSED SYSTEMS	
16.	Surface phenomena and adsorption.	232
16.1.	Features of the surface layer. Surface tension. Gibbs surface energy.	232
16.2.	Surfactants. Surface activity. Dyuklo-Traube Rule.	235
16.3.	Wetting, adhesion, cohesion.	238
16.4.	Sorption. Adsorption.	241
16.5.	Adsorption at the liquid-gas, liquid-liquid interface. Gibbs adsorption isotherm equation.	243
16.6.	Adsorption on the surface of a solid adsorbent. Theories of	

adsorption.	246
16.7. Electrolyte adsorption.	251
Questions on the topic.	252
17. Electrokinetic properties of colloidal systems.	253
17.1. The structure of colloidal particles.	253
17.2. The structure of the double electric layer. The effect of electrolytes on a double electric layer.	255
17.3. Electrokinetic phenomena.	258
Questions on the topic.	260
18. Stability and coagulation of dispersed systems.	261
18.1. Types of stability of disperse systems. Sustainability factors.	261
18.2. Coagulation of dispersed systems and its kinetics.	264
18.3. Fundamentals of the stability and coagulation of lyophobic dispersed systems.	267
18.4. Electrolyte Coagulation.	272
Questions on the topic.	275
19. Separate classes of disperse systems.	276
19.1. Classification and general characterization of surfactants.	276
19.2. Micellar surfactant solutions. Solubilization.	278
19.3. Microheterogeneous systems.	281
19.4. Solutions of macromolecular compounds - as colloidal solutions. ...	283
19.5. Structural and mechanical properties of disperse systems.	288
Questions on the topic.	293
GLOSSARY.	295
REFERENCES.	305

SO‘Z BOSHI

Assalomu alaykum aziz talabalar, pedagoglar, ilmiy tadqiqotchilar.

Ushbu darslik Toshkent to‘qimachilik va yengil sanoat instituti “kimyoviy texnologiya” bakalavriat yo‘nalishining “Fizik va kolloid kimyo” fan dasturi asosida yozildi.

Agar kimyoni matematika va fizika fanlari bilan bir qatorda insoniyat taraqqiyotini belgilovchi eng muhim fanlardan biri deb qaralsa, “Fizik va kolloid kimyo” fani kimyoviy fanlarning kulminatsion markazidir. Moddiy olamning tuzilishini, shakl, miqdor va sifat o‘zgarishlarining qonuniyatlarini, tabiatda, kundalik turmushda, ishlab chiqarishda sodir bo‘ladigan barcha jarayonlarning fizik-kimyoviy asoslarini o‘rganish, yaratish, rivojlantirish ushbu fanning vazifasidir. Ushbu fan nafaqat nazariy, balki texnik va texnologik fanlarning asosini yaratuvchi beqiyos amaliy ahamiyatga ham egadir, uni tabiiy fanlar bilan texnologik fanlar o‘rtasidagi ko‘prik deyish mumkin.

Tabiiy va texnika fanlarining metodologik asoslari, tadqiqot uslublari ushbu fanning predmeti hisoblanadi. Shuning uchun kimyo va texnika sohasida ilmiy tadqiqot bilan shug‘ullanuvchilar uchun “Fizik va kolloid kimyo” fanini etarli darajada o‘zlashtirilishi muvaffaqiyat kaliti bo‘lib hizmat qiladi.

Ushbu darslikni yozish uchun ustozimiz kimyo fanlari doktori, professor Isroil Ismoilovich Ismoilovning (Alloh raxmatiga olsin) Toshkent to‘qimachilik va yengil sanoat instituti talabalariga ko‘p yillar davomida o‘qigan ma‘ruzalari asos qilib olindi.

Kitobni yozishda ilg‘or horijiy adabiyotlardan foydalanildi. Matn iloji boricha soddaroq, talabalarga tushinarliroq bo‘lishiga, ko‘rgazmali rasmlar, tasvirlar va grafiklardan ko‘proq foydalanishga harakat qildik. Ilm-fanning fundamental asoslari bilan bir qatorda so‘nggi yangiliklarni ham kiritishga harakat qildik.

Ushbu formatda va mazmunda yozilgan darslikning birinchi nashri bo‘lganligi uchun kamchiliklardan holi emas deb o‘ylaymiz. Shu kamchiliklarning bayonini, darslik sifatini oshirish yuzasidan takliflaringizni asrafikov@mail.ru elektron manziliga yuborishingizni so‘raymiz. Biz ularni minnatdorchilik bilan qabul qilamiz.

Qadrli talabalar, “Fizik va kolloid kimyo” fanini o‘zlashtirishingizda, undan kelajak faoliyatingizda unumli foydalanishingizda muvaffaqiyatlar tilaymiz.

I MOLEKULA VA MODDA TUZILISHI

1. “Fizik va kolloid kimyo” fanining mazmuni, predmeti, maqsad va vazifalari

1.1. “Fizik va kolloid kimyo” fanining mazmuni, predmeti, maqsadi va vazifalari, usullari.

1.2. Hozirgi zamon fizik va kolloid kimyosining ahamiyati.

1.3. Fizik va kolloid kimyoning bo‘limlari.

1.1. “Fizik va kolloid kimyo” fanining mazmuni, predmeti, maqsadi va vazifalari, usullari.

Fizik va kolloid kimyo fani tabiiy fanlar jumlasidan bo‘lib fizikaviy va kimyoviy qonuniyatlarni umulashgan holda o‘rganadi. Kimyoviy hodisalar fizik jarayonlar bilan birgalikda sodir bo‘ladi: issiqlik uzatilishi, elektromagnit to‘lqinlarning yutilishi yoki chiqishi, elektr tokining paydo bo‘lishi va boshqalar. Ikkinchi tomondan fizik jarayonlar oqibatida kimyoviy hodisalar sodir bo‘ladi. Masalan, issiqlik ko‘tarilganda molekulalarning harakatlanishi tezlashadi, bog‘lar bo‘shashib, dissotsilanish yoki parchalanish jarayoni sodir bo‘ladi. Elektr toki o‘tkazilganda elektroliz, ya‘ni oksidlanish va qaytarilish jarayoni sodir bo‘ladi. Ko‘p reaksiyalar ultratovush yoki yorug‘lik nuri ta‘sirida initsiirlanadi va boshqalar.

Kimyoviy hodisalar turli-tumanligi bilan birgalikda, qandaydir umumiy qonuniyatlarga bo‘ysunadi. Bu qonuniyatlarni o‘rganish fizik va kolloid kimyoning *predmeti* hisoblanadi. Fizik kimyoni fizika kimyo fanlarining chegarasidagi fan deyish mumkin, chunki u materiya harakatlanishining fizik va kimyoviy shakllarini bir-biriga aylanishini o‘rganadi. Ikki fanning nazariy va eksperimental uslublaridan hamda o‘zining uslublaridan foydalangan xolda, kimyoviy jarayonlarning sodir bo‘lishi va muvozanatiga tegishli bo‘lgan qonuniyatlarni aniqlaydi. Shuning uchun fizik va kolloid kimyo kimyo va to‘qimachilik sanoatini rivojlanishida muhim ahamiyatga ega.

Kimyoviy jarayonlar ma'lum bosim, temperatura va hajmda sodir bo'ladi. Bu fizik kattaliklarning kimyoviy jarayonlardagi roli va ahamiyatini fizik kimyo fani o'rganadi. Fizik kimyo asosan ikki turdagi savollarni hal qilishga qaratilgan. Birinchisi, moddalarning xossalarini kimyoviy tarkibi, tuzilishi va mavjud bo'lish sharoitlari bilan bog'liqligini aniqlash. Ikkinchisi, fizik-kimyoviy jarayonlarning sodir bo'lish imkoniyatlari, yo'nalishi, chegarasi, muvozanati kabilarni moddalarning kimyoviy tarkibi, tuzilishi va mavjud bo'lish sharoitlari bilan bog'liqligini aniqlash. Kolloid kimyo bo'limi esa dispers sistemalar va sirt hodisalarni o'rganadi. *Fanning maqsadi* murakkab moddalarda va sistemalarda sodir bo'ladigan kimyoviy jarayonlarning borishini fizika qonunlari va tajribalari asosida tushuntirib berish, kimyoviy jarayonlarning umumlashgan qonunlari, ular orasidagi ichki bog'lanishlar, ularning mohiyatini ochib berishdir.

Fanning vazifalari. Fizik va kolloid kimyoning qonunlari va tushunchalariga asoslanib, jarayon va o'zgarishlarni o'rganishda kompleks fizik–kimyoviy yondoshish; kimyo va fizika fanlaridan olgan bilimlarni umumlashtirish, keyingi kurslarda o'z mutaxassisligi bo'yicha o'rganidan fanlarni o'zlashtirish uchun nazariy asoslarni shakllantirish; texnika fanlari bakalavrlari sanoatda boradigan kimyoviy jarayonlarning mohiyatini tushungan xolda, ongli ravishda va optimal sharoitda olib borishga qo'llanma bera oladigan nazariy ilm berish; fizik kimyoviy tadqiqot o'tkazish va olingan natijalarni mohiyatini tushuna olish imkoniyatlari bilan tanishtirish.

1.2. Hozirgi zamon fizik va kolloid kimyosining ahamiyati.

“Fizik va kolloid kimyo” fanini o'zlashtirish jarayonida kimyoviy termodinamikaning tushunchalari va qonunlari, kimyoviy potensial va sistema muvozanatining umumiy shartlari, fazalar muvozanati va eritmalarining xossalari, elektrokimyoviy jarayonlar, kimyoviy kinetika hamda kataliz, sirt hodisalari va dispers sistemalar haqida bilimlarga ega bo'linadi. Modda va molekula tuzilishining hozirgi zamon nazariyasini, termodinamik funksiyalar va ularning ahamiyatini, kimyoviy va fazalar muvozanatini, eritmalarining xossalarini, kimyoviy kinetika nazariyasini, dispers sistemalarning klassifikatsiyasini, molekulyar-kinetik va optik xossalarini, sirt hodisalari termodinamikasini, qo'sh elektr qavat hosil bo'lish mexanizmi va tuzilishini, elektrokinetik hodisalarni, dispers sistema barqarorligining termodinamik va kinetik omillarini, suyuq hamda gaz dispersimon muhitli sistemalarni o'rganiladi. Shuningdek modda tuzilishini

aniqlash usullarini, eritmalarning termodinamik xossalarini, noelektrolit va elektrolit eritmalarining xossalarini, dispers sistemalarning olinishi va tozalashni, gaz va eritmalarning qattiq modda sirtidagi va eritma yuzasidagi adsorbsiyasini, yuqori molekulyar birikmalarning eritmalarini tadqiq etish bo'yicha ham bilimlar beriladi.

Fizik va kolloid kimyoni o'zlashtirish va tushuntirish uchun talabalar fizika va matematika hamda kimyoning hamma bo'limlaridan – noorganik, organik, analitik kimyolardan dastur bo'yicha bilimlarni o'zlashtirgan bo'lishlari lozim. Ushbu fanning qonuniyatlari umumiy kimyoviy texnologiya asoslari, polimerlar fizikasi va kimyosi, charm-mo'ynaga ishlov berish texnologiyasi va mutaxassislik fanlarini o'rganish uchun zamin bo'lib xizmat qiladi.

“Fizik va kolloid kimyo” fani bo'lg'usi mutaxassislarni ishlab chiqarishda mustaqil ishlash, texnologik jarayonlarning borish imkoniyatlari, sharoitlari va bu sharoitlarni qanday o'zgartirilganda jarayon kerakli tomonga borishini aniqlashga yordam beradi. Texnologik jarayonlarni boshqarish va maxsulotlar sifatini nazorat qilishda fizik va kolloid kimyoning uslublaridan foydalanish kerak bo'ladi.

Hozirgi sharoitda korxonalarni fizik–kimyo laboratoriyalarisiz tasavvur qilib bo'lmaydi, chunki bu laboratoriyalarda jarayonlarni nazorat qilish, ularni borish–bormasligini bilish, jarayon qanday yo'nalishda boradi, reaksiya unumi qanday bo'ladi kabi savollarga fizik va kolloid kimyo fanidan javob topish mumkin.

1.3. Fizik va kolloid kimyoning bo'limlari.

Fizik va kolloid kimyoning mazmun va mohiyatidan kelib chiqqan xolda bir necha bo'limlarga bo'lib o'rganiladi.

Fizik kimyoni beshta bo'limga ajratish qabul qilingan:

molekula va moddalar tuzilishi;

kimyoviy termodinamika;

eritmalar haqida ta'limot;

elektrokimyoviy jarayonlar;

kimyoviy kinetika va kataliz.

Kolloid kimyoning bo'limlari:

dispers sistemalar va sirt hodisalarning asosiy tushunchalari, sinflanishi va olinishi;

dispers sistemalarning molekulyar-kinetik va optik xossalari;

sirt hodisalar va adsorbtsiya;

dispers sistemalarning elektrokinetik xossalari va barqarorligi;

dispers sistemalarning ayrim vakillari, yuqori molekulyar birikmalarning eritmaları.

Boʻlimlar bir necha mavzularni oʻz ichiga olishi bilan birga oʻz uslub va usullariga ega. Har bir boʻlim boʻyicha fiziki va kolloid kimyoning asoslarini, qonuniyatlarini oʻrganishga bagʻishlangan nazariy mashgʻulotlar va bu qonuniyatlarni amalda qoʻllash va ulardan foydalanish koʻnikmalarini shakllantirishga qaratilgan laboratoriya ishlari rejalashtirilgan.

Nazorat savollari.

1. Fizik va kolloid kimyoning obʻekti nima?
2. Fizik va kolloid kimyoning predmeti nima?
3. Fizik va kolloid kimyoning boshqa fanlar bilan bogʻliqligi.
4. Fizik va kolloid kimyo fanining qanday boʻlimlari mavjud?
5. Fanning qanday tadqiqot uslublari mavjud?
6. Fizik va kolloid kimyo uslublarini ilmiy tadqiqot ishlaridagi oʻrni.
7. Fanning ishlab chiqarish texnologiyasidagi ahamiyati nimadan iborat?

2. Modda tuzilishi

- 2.1. Atom tuzilishining kvant-mexanik taxlili.
- 2.2. Molekula tuzilishi va kimyoviy bogʻlarning kvant-mexanik taxlili.
- 2.3. Kimyoviy bogʻning xossalari.
- 2.4. Modda tuzilishini aniqlash usullari: refraksiya va paraxor.
- 2.5. Spektroskopiya usullari.

2.1. Atom tuzilishining kvant-mexanik taxlili.

Molekulalarni va moddalarni tashkil etuvchi atomlarning tarkibi, oʻlchamlari, xossalari turlicha. Lekin barcha atomlarning oʻxshash jihatlari ham bor. Atomlar kimyoviy hodisalarda boʻlinmasdan qoladigan eng kichik zarracha, atomdan kattaroq zarrachalar kimyoviy jarayonlarda saqlanmaydi, atomlargacha boʻlinadi. Atomlar toʻplami moddani hosil qiladi. Atom va molekula tuzilishining zamonaviy nazariyasi *elektron* va boshqa *mikrozarrachalarning* harakatini ifodalovchi *kvant mexanikasi* qonunlariga asoslangan. Ular oddiy koʻz yoki mikroskop bilan koʻrinadigan zarrachalarning harakatini belgilovchi klassik mexanika qonunlaridan keskin farq qiladi.

Kvant mexanikada barcha mikroob`ektlar ikki xil tabiatga ega deb hisoblanadi – ular zarracha sifatida va to‘lqin sifatida bir vaqtda ham korpusulyar, ham to‘lqin xossalarni namoyon qiladi. Birinchi marotaba ikki yoqlama xossa yorug‘lik nurlari uchun aniqlangan, keyinchalik barcha moddiy mikrozarachalar shunday xossaga ega ekanligi ma’lum bo‘lgan.

Kvant mexanik nazariya borliqni anglash, modellashtirishning mutlaqo yangicha yondoshividir. Bu nazariya moddiy olamni atom va molekula darajasida tushunish, tasvirlash, uning o‘zgarishlarini bilish uchun eng yaxshi asos bo‘ladi. Bu nazariya ko‘plab tajribalar natijasida ta’riflangan postulatlar shaklida ifodalanadi. Asosiy postulatlar quyidagichadir¹:

to‘lqin xossalarga ega bo‘lgan elektronlarning harakati to‘lqin funksiyasi deb nomlanuvchi matematik ifoda orqali talqin etilishi mumkin;

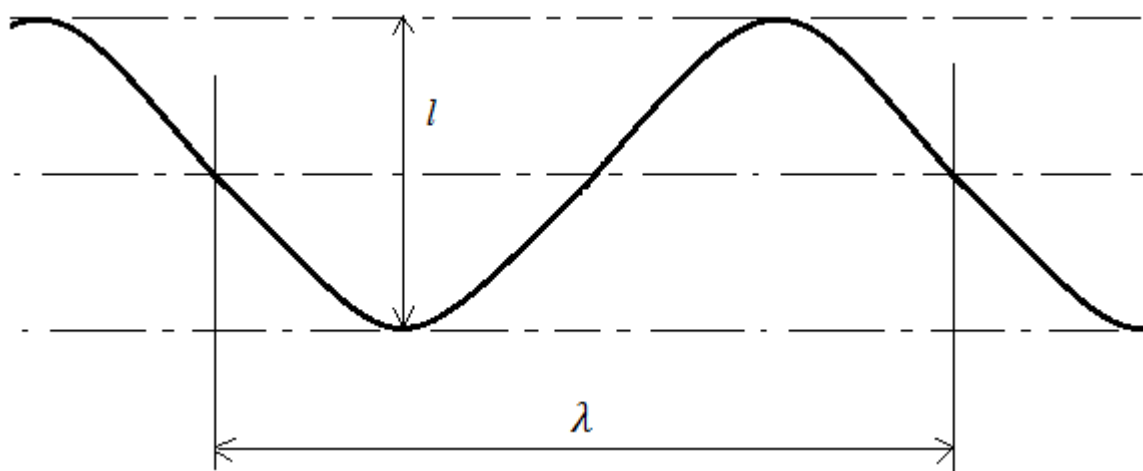
to‘lqin funksiyasi sistema haqidagi ma’lumotni o‘zida saqlaydi;

to‘lqin funksiyasi ixtiyoriy matematik funksiya emas, ma’lum bir sodda shartlarni qanoatlantiradi. Masalan ular uzluksiz bo‘lishi kerak;

to‘lqin funksiyasining eng muhim sharti Shredingerning nostatsionar tenglamasini qanoatlantirishidir. Vaqtning to‘lqin funksiyasidan ajratib, Shredinger tenglamasi vaqtga bog‘liq emas deb qabul qilinadi;

real sistemalarga shunday shartlarning qabul qilinishi to‘lqin funksiyasi sistema to‘g‘risida tajriba bilan mos keluvchi ma’lumotlarni olish imkonini beradi.

Kvant mexanikasida moddiy zarrachaning harakati to‘lqin xossa sifatida to‘lqin uzunligi, amplitudasi, chastotasi va uning massasi, harakatlanish tezligi bilan bog‘liqligi ifodalanadi (2.1-rasm).



2.1-rasm. Mikrozaracha to‘lqini: λ – to‘lqin uzunligi (nm), l – to‘lqin amplitudasi (nm), ν – tebranishlar chastotasi (sm^{-1} , 1 sm dagi to‘lqinlar soni).

¹ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 273.

To‘lqin jarayoni uchun quyidagi ifoda amal qiladi:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.1)$$

bu yerda λ – to‘lqin uzunligi; m va v – mikrozarrachaning massasi va harakatlanish tezligi; h – Plank doimiysi; $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s.

To‘lqin uzunligi λ tebranishlar chastotasi ν bilan quyidagi munosabat orqali bog‘langan:

$$\lambda\nu = c \quad (2.2)$$

bu yerda c – yorug‘lik tezligi; $c = 3 \cdot 10^8$ m/s. (2.2) tenglikka asosan, to‘lqin uzunligi qancha kichik bo‘lsa, tebranishlar chastotasi shuncha katta bo‘ladi.

Atomlar qandaydir energiyaga ega va harakatlanishi natijasida energetik o‘zgarishlar sodir bo‘ladi deb hisoblanadi. 1900 yilda M.Plank atomlar tomonidan energiya uzluksiz emas, balki juda kichik ko‘rinmas ulushlar (porsiyalar) – kvantlar tarzida tarqaladi degan fikrni aytdi. Kvant kattaligi nurlanayotgan yorug‘likning tebranishlar chastotasiga bog‘liq:

$$E = h\nu \quad (2.3)$$

bu yerda E – kvant energiyasi.

Shunday qilib, mikrozarrachaning energiyasi $h\nu$ kattalikka karrali tarzda o‘zgaradi. Kvant mexanikasida mikrozarrachalarning harakatlanish qonuniyatlari Shredinger tenglamasi orqali ifodalanadi. U esa xususiy ko‘paytuvchilarning differensial tenglamasidir. Shredinger tenglamasining yechimi murakkab matematik masala bo‘lib, to‘lqin funksiyasi Ψ va energiya qiymati E ni topishga qaratilgan.

Shredinger tenglamasi kvant mexanikasining eng muhim g‘oyalaridan biridir, chunki u sistemaning eng muhim xossasi bo‘lmish energiyaga bag‘ishlangan. Atom yoki molekulyar sistemadagi energiya o‘zgarishini aniqlash orqali kvant mexanikasi makroolam energiyasining o‘zgarishini baholay olishi kerak. Shredinger tenglamasi sistema to‘liq energiyasi ko‘rsatuvchi Gamilton tenglamasiga asoslangan²:

$$E_{um} = K + V \quad (2.4)$$

bu yerda: K – kinetik energiya, V – potensial energiya. Klasssik mexanikada kinetik energiya, harakatlanish energiyasi chiziqli impuls p_x orqali ifodalanadi:

$$K = \frac{p_x^2}{2m}$$

² David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 285, 286.

Biroq, Shredinger to‘lqin funksiyasiga ta’sir etuvchi kattaliklar orqali gamilton funksiyasiga o‘zgartirish kiritdi. Potensial energiya sistema holatining funksiyasi (x) ekanligini hisobga olib impuls operatorini quyidagicha yozdi:

$$\widehat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Shredinger to‘liq energiya ifodasiga Gamilton operatori $\widehat{H}$ deb nomlangan qo‘yidagi kattalikni kiritdi:

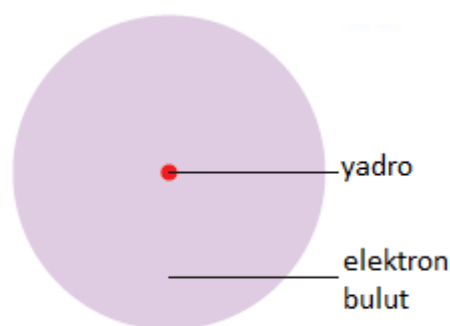
$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \widehat{V}(x) \quad (2.5)$$

(2.5) tenglamadagi $\widehat{H}$ to‘lqin funksiyasi Ψ ga ta’sir etadi, sistema to‘liq energiyasi E ning qiymati quyidagicha aniqlanadi:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \widehat{V}(x) \right] \psi = E\psi \quad (2.6)$$

(2.6) tenglama kvant mexanikasidagi juda muhim tenglama bo‘lib, Shredinger tenglamasi deb nomlanadi. To‘lqin funksiyasi uchun ma’lum bir cheklovchi shartlar qabul qilingan bo‘lsa ham, uni aniq kattaliklarga bog‘liqligini ifodalaydigan tenglama hosil qilindi. Ridberg, Balmer va Bor tomonidan eng sodda vodorod atomi uchun Shredinger tenglamasining echimi topilgan. Undan boshqa atomlar uchun Shredinger tenglamasini yechimi murakkab matematik hisoblashlarni talab etadi.

Atom musbat zarayadlangan yadro va manfiy zaryadlangan elektronlardan iborat elektroneytral zarracha (2.2-rasm). Yadro atrofida elektronlar orbitallar bo‘ylab bulutsimon harakatlanadi. Orbital – elektron bo‘lishi ehtimoli yuqori bo‘lgan yadro atrofidagi fazo. Yadroning o‘lchami atomning o‘lchamidan 10^5 marta kichik, lekin atomning massasi asosan yadroda to‘plangan.



2.2-rasm. Atom tuzilishi.

Yadro tarkibida 2 xil zarracha bor: *proton* va *neytron*, ular birgalikda *nuklon* deyiladi. Protonning haqiqiy massasi $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg, nisbiy massasi esa 1 ga teng. Neytronning massasi protonning massasi bilan deyarli bir xil. Elektronning massasi protonning massasidan 1836 marta kichik bo‘lgani uchun nisbiy massasi $1/1836$ ni tashkil etib, uni 0 deb qabul qilingan. Protonning haqiqiy zaryadi

$1,6 \cdot 10^{-19}$ Kl (Kulon), elektronning haqiqiy zaryadi ham shunday, ularning nisbiy zaryadlari +1 va -1 deb qabul qilingan. Neytron zaryadsiz zarrachadir.

Neytral atomda elektronlar soni yadroning musbat zaryadiga teng. Elektronlar soni va ularning yadro atrofida taqsimlanishi atomning kimyoviy reaksiyalardagi faolligini belgilaydi. Yadro va elektronlar zaryadli zarrachalar sifatida o'z atrofida elektr maydonini hosil qiladi. Maydon – yadro, elektron va boshqa zarrachalar kabi moddiy tuzilmadir.

Mikrozarrachalar fazoning ma'lum sohasida (masalan, elektronlar orbitallarda) harakatlenganda to'liq funksiyasi har doim energiyaning ulushlariga mos keluvchi butun qiymatlarda ifodalanadigan qandaydir o'lchovsiz kattaliklarga ega bo'ladi. Bu kattaliklar kvant sonlari deb nomlanadi. "Kvant soni" so'zining ma'nosini "energiyaning ulushi" deb tushunish mumkin. Elektronlarning energiyasi 4 xil kvant sonlar bilan ifodalanadi:

1. *Bosh kvant son (n deb belgilanadi).* Elektron joylashgan energetik pog'onaning tartib raqamini ko'rsatadi. Masalan, 1, 2, 3, 4, 5,

2. *Orbital kvant son (l deb belgilanadi).* Elektron harakatlanuvchi orbitalning fazoviy shaklini ko'rsatadi. SHarsimon shakldagi s orbital uchun $l = 0$; p orbital uchun $l = 1$; d orbital uchun $l = 2$; f orbital uchun $l = 3$; g orbital uchun $l = 4$ va h.k.

3. *Magnit kvant son (m_l).* Elektron harakatlanayotgan orbitalning fazoviy yo'nalishini ko'rsatadi.

s – elektron orbitali sharsimon, u fazoviy yo'nalishga ega emas, uning uchun $m_l = 0$; p – elektronlar fazoda uchta yo'nalish bo'yicha harakatlanadi, shunga mos ravishda bunday elektronlar uchun $m_l = -1, 0, 1$; d – elektronlar fazoda beshta yo'nalish bo'yicha harakatlanadi: $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$; f – elektron fazoda yettita yo'nalish bo'yicha harakatlanadi: $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$;

4. *Spin kvant son (m_s).* Elektronning o'z o'qi bo'ylab harakatlanish yo'nalishini ko'rsatadi. Har bir orbitalda qarama–qarshi yo'nalishda 2 ta elektron harakatlanishi mumkin. Shunga mos ravishda spin kvant sonining qiymati $-\frac{1}{2}$ va $+\frac{1}{2}$ bo'ladi.

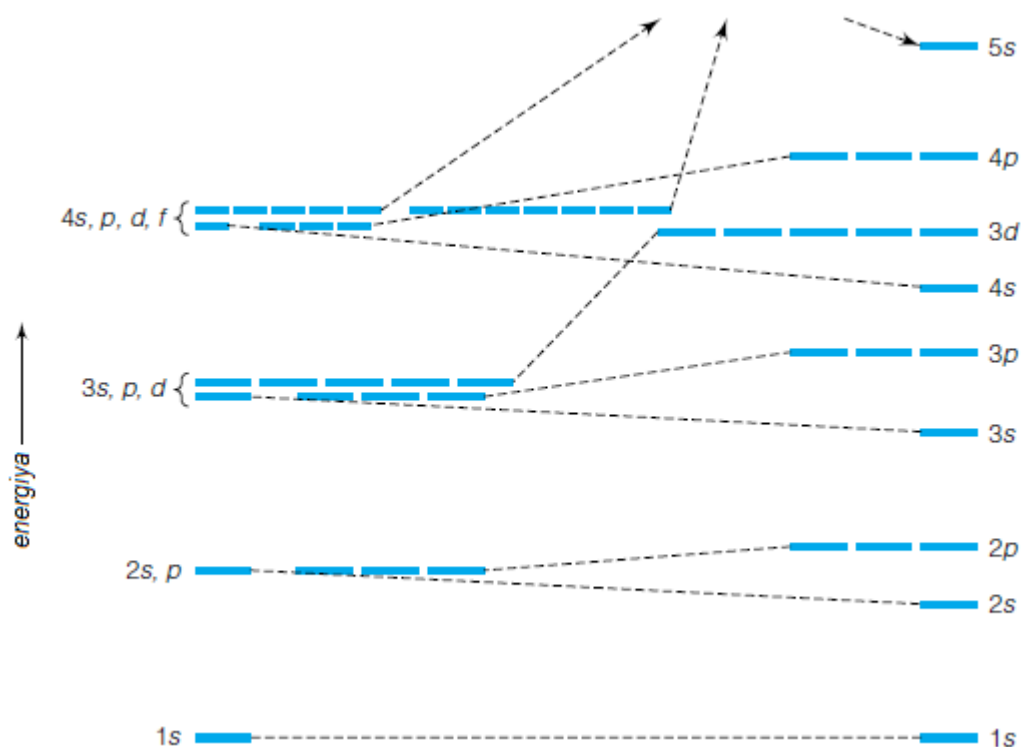
Masalan 2p pog'onachada joylashgan 6 ta elektronning kvant sonlari 2.1 jadvalda keltirilgan.

2.1 jadval. $2p$ pogʻonacha elektronlarining kvant sonlari.

Kvant soni	Qiymati		
n	2		
l	1		
m_l	-1	0	+1
m_s	+1/2 yoki -1/2	+1/2 yoki -1/2	+1/2 yoki -1/2

Koʻp elektronli atomlardagi elektronlarning holati V.Pauli tomonidan taʼriflangan kvant-mexanik qonunga (*Pauli prinsipiga*) toʻgʻri keladi: atomda barcha toʻrtta kvant sonlari bir xil boʻlgan ikkita elektron boʻlmaydi.

Energiyaning asosiy ulushini bosh (n) kvant soni tashkil etadi, uning qiymati ortib borganda elektron energiyasi ham ortib boradi (2.3 rasm). Energiyaning ozroq ulushini esa orbital (l) kvant soni tashkil etadi.



2.3 rasm³. Koʻp elektronli atomda bosh kvant soni ortib borishi bilan elektron energiyasining ortib borishi.

³ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 383.

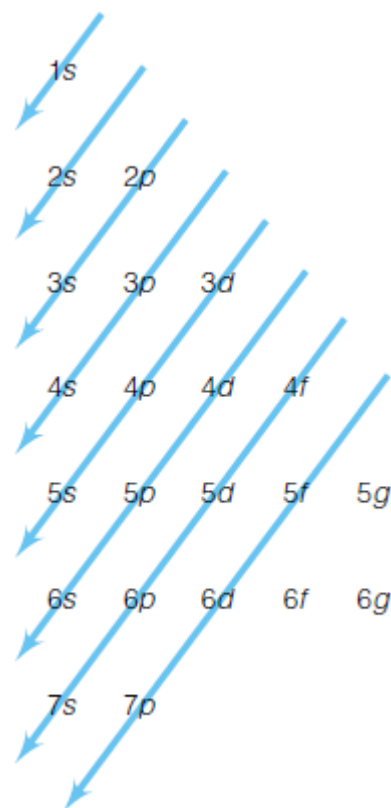
Klechkovskiy qoidasi:

1. Elektronlar yadro atrofida *bosh* va *orbital kvant sonlar* yig'indisining ortib borish tartibida joylashadi.

2. Agar bu yig'indi teng bo'lsa, *bosh kvant soni* ortib borish tartibida joylashadi.

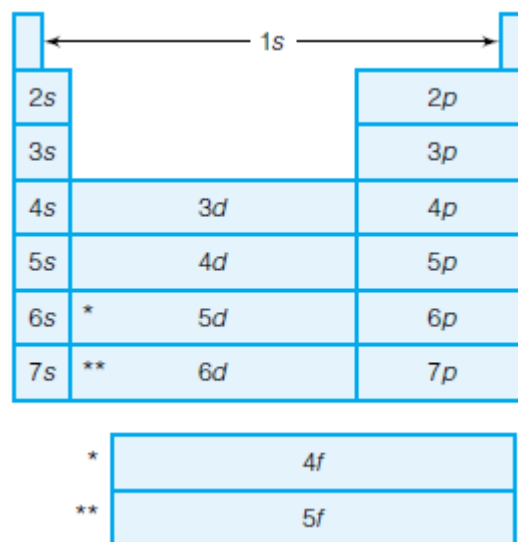
Qoidani 2.4 rasmdagi sodda sxema orqali izohlash mumkin. Strelkalarning yo'nalishi bosh va orbital kvant sonlari yig'indisining ortib borishiga mos keladi va atomdagi elektronlar yadro atrofida shu tartibda joylashadi.

Gund qoidasi. Pog'onachalarda elektronlar *spin kvant sonlari yig'indisining* minimal yoki maksimal qiymati bo'yicha joylashadi, ya'ni bo'sh orbitalga bittadan elektron joylashadi. Barcha orbitallar band bo'lgandan keyin, keyingi elektronlar birinchisiga juft bo'lib joylashadi.



2.4 rasm. Klechkovskiy qoidasi sxemasi⁴

Kimyoviy elementlar davriy jadvalining zamonaviy strukturasi elektronlarning bosh va orbital kvant sonlari asosida tuzilgan (2.5 rasm). Har bir davrdagi 2 ta s-elementlari 1 va 2 guruhni, 10 ta d-elementlari 3-12 guruhlarini, 6 ta p-elementlari 13-18 guruhlarini tashkil etadi. 4f-elementlar 6-davrning 3-guruhida, 5f-elementlar esa 7- davrning 3-guruhida joylashtirilgan.



2.5 rasm. Davriy jadvalning zamonaviy strukturasi⁵.

⁴ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 386.

⁵ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 386.

Elektronlar energiyasining o'zgarishi N.Bor nazariyasi bilan izohlanadi. Bor nazariyasi quyidagi postulatlar orqali ta'riflanadi:

1. Elektron o'z orbitali bo'ylab harakatlanganda uning energiyasi o'zgarmaydi.
2. Elektron o'z orbitali o'zgartirganda uning energiyasi ham o'zgaradi. Elektron yadroga yaqinroq orbitalga ko'chganda uning energiyasi kamayadi, yadrodan uzoqroq orbitalga ko'chganda esa energiyasi ortadi.
3. Elektron energiyasining o'zgarish qiymati uning dastlabki va keyingi holatdagi energiyalarining ayirmasiga teng.

2.2. Molekula tuzilishi va kimyoviy bog'larning kvant-mexanik taxlili.

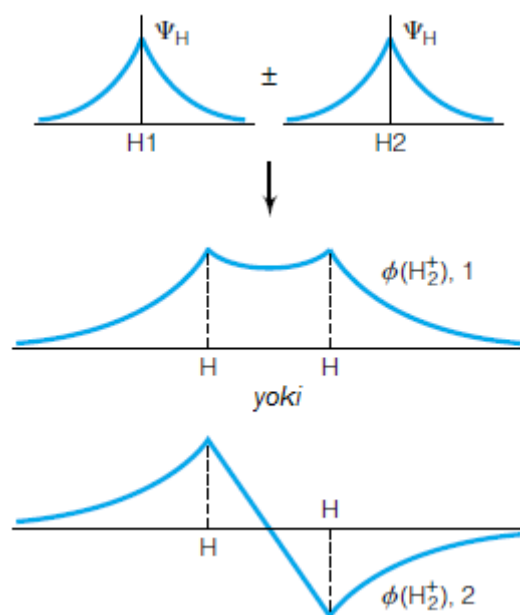
Molekula – moddaning kimyoviy xossalarini o'zida saqlaydigan, mustaqil mavjud bo'la oladigan eng kichik zarrachadir. U bir yoki bir necha elementlarning atomlaridan tuzilgan bo'lib, atomlarning yadrolari va elektronlaridan iborat dinamik sistema sifatida mavjud bo'ladi. Atomlar kimyoviy bog'lar orqali molekulalarga birikadi, bunday bog'larning hosil bo'lishida asosan atomlarning tashqi energetik pog'onasidagi elektronlari qatnashadi. Tabiatiga, ya'ni hosil bo'lish mexanizmiga ko'ra *kovalent, donorn-akseptor, ion, metall, vodorod* bog'lar bo'lishi mumkin.

Kimyoviy bog'lar to'g'risidagi ta'limot zamonaviy kimyoning markaziy muammosi hisoblanadi. Moddadagi kimyoviy bog'larni tavsiflash uchun elektron bulutlarining taqsimlanishi to'g'risida tasavvurga ega bo'lish kerak. Buning uchun Shredinger tenglamasini echimi talab etiladi. Demak, atom va molekula tuzilishini tadqiq eitsh bir xil yondashuvga asoslangan. Kimyoviy bog' bo'lishini izohlashda asosiy ikki xil yondashuv mavjud: valent bog'lar nazariyasi (VBN) va molekulyar orbitallar nazariyasi (MON).

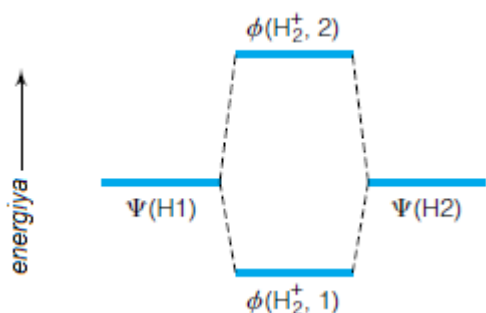
VBN ga asosan kovaent bog' hosil bo'lishida atomlarning juftlashmagan elektron bulutlari qoplanadi. Elektron bulutlarining qoprlainsh sohasida manfiy zaryad zichligi ortadi, shu soha musbat zaryadli yadrolarni bog'lab turadi.

MON VBN ga nisbatan kengroq, unga ko'ra bog' hosil bo'lishida bir yoki bir necha juft elektronlar emas, molekula tarkibidagi barcha atomlarning yadrolari va elektronlari qatnashadi (2.6 rasm).

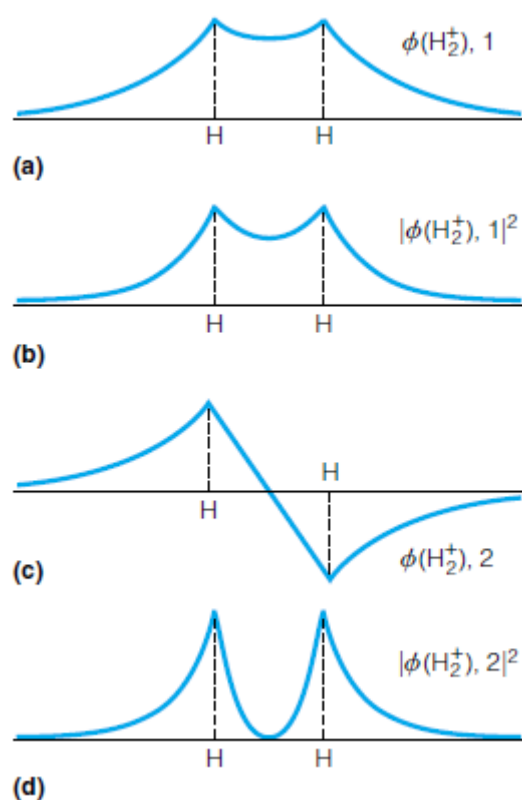
2.6 rasm⁶. Vodorodning atom orbitallaridan molekulyar orbitallarining hosil bo'lishi. Atom orbitallari qo'shilishidash hosil bo'lgan molekulyar orbitallarda elektron zichligi ko'proq yadrolar orasidagi fazoni egallaydi (o'rtadagi grafik). Pastki grafikda atom orbitallarining ayirilishidan hosil bo'lgan molekulyar orbital tasvirlangan, burda elektron zichligi ko'proq yadrolardan tashqaridagi fazoda to'plangan.



Elektronlar ikki turga bo'linadi: bog'lovchi va ajratuvchi; bunda elektronlarning spinlari hisobga olinadi (2.7 rasm).



2.7 rasm⁷. Qarama-qarshi spinli elektronlardan molekulyar orbitallar hosil bo'lishida, ularning atom orbitallaridagi energiyalari yig'indisidan molekulyar orbitallardagi energiyalarining yig'indisi kichikroq bo'ladi. Parallel spinli elektronlarning molekulyar orbitallardagi energiyalari yig'indisi atom orbitallardagi energiyalari yig'indisidan katta bo'ladi (yuqorida).



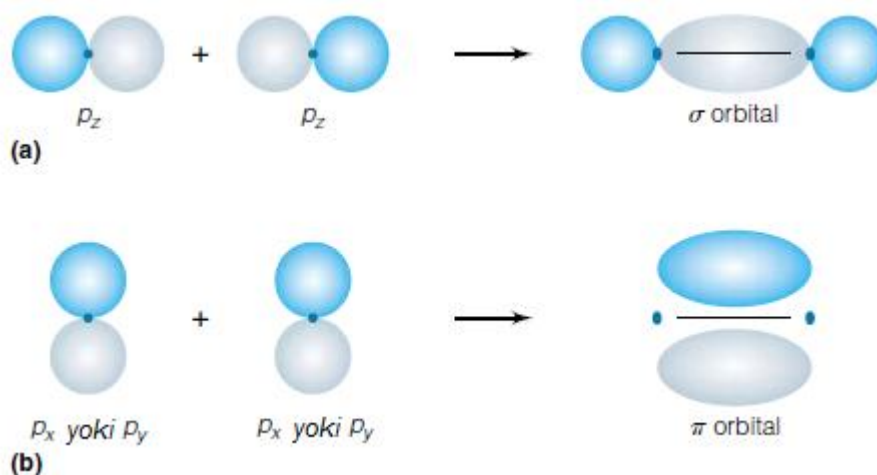
Molekulyar orbitallarda energiyasi kamayadigan elektronlar bog'lovchi elektronlar bo'ladi (2.7 rasm, a), bunda elektronlarning yadrolar orasida joylashish ehtimoli yuqori bo'ladi (b). Ajratuvchi orbitallarda (c) elektronlarning

⁶ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 285, 286.

⁷ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 285, 286.

yadrolar orasida joylashish ehtimoli kamayadi (d). Demak, qarama-qarshi spinli elektronlar – bog‘lovchi, parallel spinli elektronlar – ajratuvchi elektronlar deyiladi.

Bog‘lovchi elektronlar zichligi yadrolarni tutashtiruvchi o‘qda joylashgan bo‘lsa, hosil bo‘ladigan bog‘lanish σ bog‘ deyiladi, o‘qning ikki tarafida bo‘lganda π bog‘ deyiladi (2.8 rasm).



2.8 rasm⁸. p_z atom atom orbitallari yadrolararo o‘qda joylashgan bog‘lovchi va ajratuvchi orbitalni hosil qiladi. p_x va p_y atom orbitallari elektron zichligi yadrolararo o‘qdan tashqarida joylashgan molekulyar orbitallarni hosil qiladi.

2.3. Kimyoviy bog‘ning xossalari.

Kimyoviy bog‘lar quyidagi xossalarga ega.

1. *Bog‘lanish energiyasi.* Kimyoviy bog‘ hosil bolishida energiya ajralib chiqadi. Bog‘ni uzish uchun energiya sarflanadi. 1 mol modda tarkibidagi bog‘larni uzish uchun sarflanadigan energiyaga *bog‘lanish energiyasi* deyiladi.

Kovalent bog‘ning energiyasi 200–400 kJ/mol atrofida bo‘ladi.

Vodorod bog‘ning energiyasi 30–35 kJ/mol atrofida bo‘ladi.

σ bog‘da elektron bulutlarining qoplanish sohasi π bog‘iga nisbatan ko‘proq, shuning uchun σ bog‘ning energiyaasi π bog‘ga nisbatan ko‘proq bo‘ladi.

2. *Bog‘ning uzunligi* – bog‘langan atomlarning yadrolari orasidagi masofa. Atomlarning radiusi ortganda bog‘ning uzunligi ham ortadi. Masalan, HF , HCl , HBr , HI qatorida bog‘ uzunligi ortib boradi. Vodorod atomining kovalent radiusi 0,03 nm, brom atomining kovalent radiusi 0,14 nm bo‘lsa, vodorod bromid

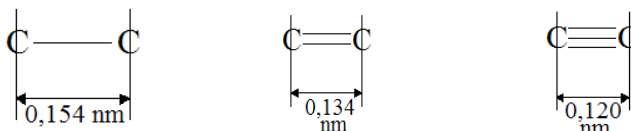
⁸ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 412.

molekulasida bogʻ uzunligi 0,17 nm boʻladi. Bogʻning uzunligi ortganda energiyasi, yaʼni mustahkamligi kamayadi. Masalan, vodorod galogenidlar molekulasida davriy jadval boʻyicha tepadan pastga qarab vodorod va galogen bogʻining uzunligi ortib boradi, shu yoʻnalishda bogʻlanish energiyasi kamayib boradi.

3. *Bogʻning karraligi* – 2 atom orasidagi bogʻlar soni *karralilik* deyiladi:

a) yakka bogʻ ; b) qoʻsh bogʻ ; c) uch bogʻ boʻlishi mumkin.

Karralilik ortganda bogʻ uzunligi kamayadi, energiyasi ortadi.



4. *Bogʻning qutbliligi* bogʻlangan atomlarning nisbiy elektromanfiyliklari farqiga (ΔQ_m) qarab belgilanadi. NEM qancha koʻp farq qilsa, kimyoviy bogʻlar shuncha koʻp qutblangan boʻladi. Masalan quyidagi moddalar qatorida bogʻning qutbliligi ortib boradi.

$$\Delta Q_m(H_2) = 0; \Delta Q_m(CH_4) = 0,4; \Delta Q_m(NH_3) = 0,9; \Delta Q_m(H_2O) = 1,4; \Delta Q_m(HF) = 2.$$

Qutblilikni ion bogʻli moddalar uchun ham qoʻllash mumkin, bunda *ionlanish darajasi* haqida gap ketadi. Bu holat ham nisbiy elektromanfiylik farqiga qarab aniqlanadi. Masalan, KCl moddasida ionlanish darajasi NaCl moddasiga nisbatan yuqoriroq.

Qutblilikning miqdoriy oʻlchami dipol momentidir. *Dipol* deb ikki qarama-qarshi zaryadli atomlar bogʻlanmasiga aytiladi. *Dipol momenti* atomlardagi zaryad miqdorini bogʻ uzunligiga koʻpaytmasiga teng:

$$\mu = q \cdot l \quad (2.7)$$

bu yerda, μ – dipol momenti, (Db) q – atomning zaryadi (Kl), l – bogʻ uzunligi (m).

5. *Bogʻning qutblanishi*. Molekula tashqi elektromagnit maydoniga joylashtirilganda, shu maydon taʼsirida molekula, atom, elektronlarda sodir boʻladigan oʻzgarishlar qutblanish deyiladi. Qutbsiz modda elektromagnit maydoniga kiritilganda qutblanadi, qutbli moddaning esa qutbligi ortadi. Qutblanish uch xil boʻladi: *elektron qutblanish* (P_{el}) – elektronlarni yadroga nisbatan siljishi, *atom qutblanish* (P_a) – atomlarni bir-biriga nisban siljishi, *orientatsion yoki joylanish qutblanish* (P_j) – qutbli molekulalarni magnit maydoni yoʻnalishi boʻyicha joylashishi. Umumiy qutblanish har uchala qutblanishlarning yigʻindisidan iborat:

$$P = P_{el} + P_a + P_j$$

Elektron qutblanish – elektronlarni elektr maydonining musbat qutbi tomon siljishini xarakterlaydi. Atom qutblanish – atomlar yadrosini elektr maydonining manfiy qutbi tomon siljishini xarakterlaydi. Joylanish (orientatsion) qutblanish faqat qutbli molekulalarda sodir bo‘ladi.

Klauzius-Mossotti tenglamasiga muvofiq qutblanish:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (2.8)$$

bu yerda ε – dielektrik konstantasi, M – moddaning molekulyar massasi, d – moddaning zichligi.

6. *Bog‘ning to‘yinuvchanligi.* Bu xossa faqat kovalent bog‘ga tegishli. Element o‘zining eng yuqori valentligini namoyon qilgan birikmalarda to‘yinuvchanlik xossasini namoyon qiladi. H_2SO_4 – to‘yingan, H_2SO_3 – to‘yinmagan, CO – to‘yinmagan, CO_2 – to‘yingan

7. *Bog‘ning fazoviy yo‘naluvchanligi.* Bu xossa ham faqat kovalent bog‘ga tegishli bo‘lib, kimyoviy bog‘larning fazodagi yo‘nalishini, valent burchaklarini, molekulaning fazoviy tuzilishini belgilaydi.

Yo‘naluvchanlik markaziy atomning gibridlanish turiga bog‘liq bo‘lib, molekulyar tuzilishli moddalarda molekulaning fazoviy tuzilishini belgilaydi.

Gibridlanish – har xil elektron orbitallarni o‘zaro qo‘shilib, yangi elektron orbitallar hosil qilish hodisasi.

Gibridlanishning asosiy turlari:

a) *sp–gibridlanish* – bitta s va bitta p orbitalari gibridlanishda qatnashadi. Molekulaning fazovio tuzilishi *chiziqli* bo‘ladi. Valent burchagi esa 180^0 bo‘ladi. BeF_2 ; $MgBr_2$; CaH_2 ; C_2H_2 ; N_2 ; CO_2 ; CO ; C (karbin) va boshqalar misol bo‘ladi.

b) *sp²–gibridlanish* – bitta s va ikkita p orbitallari gibridlanishda qatnashadi. Molekula tekis *uchburchak* tuzilishida, valent burchagi esa 120^0 bo‘ladi. BCl_3 ; $AlBr_3$; GaF_3 ; AlH_3 ; SO_2 ; SO_3 ; NO_3^- ; BO_3^{3-} ; O_2 ; O_3 ; C_2H_4 ; C (grafit) va boshqalar misol bo‘ladi.

c) *sp³–gibridlanish* – bitta s va uchta p orbitallari gibridlanishda qatnashadi. Molekula tuzilishi *tetraedr*, valent burchagi $109^028'$. Misollar: CF_4 ; CH_4 ; SiH_4 ; CCl_4 ; SO_4^{2-} ; SO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; MnO_4^- ; MnO_4^{2-} ; NH_3 (valent burchagi 107^0 , molekulaning fazoviy tuzilishi trigonal piramida shaklida); NH_4^+ ; ClO_4^- ; ClO_3^- (trigonal piramida burchakli); ClO_2^- ; ClO^- (chiziqli); Cl^- ; C (olmos), va boshqalar. Gibridlangan biror orbital bo‘sh qolsa valent burchagi va molekulaning fazoviy

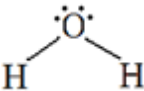
tuzilishi boshqacharoq bo'lishi mumkin, masalan suv va ammiak molekulalaridagi valent burchagi biroz kichikroq.

d) sp^3d -gibridlanish. Molekulaning fazoviy tuzilishi *bipiramidal* shaklda, valent burchagi 90° . Masalan: PCl_5 ; AsF_5 kabi moddalarda.

e) sp^3d^2 -gibridlanish. Molekulaning fazoviy tuzilishi *oktaedr* shaklida, valent burchagi 90° . Masalan: SCl_6 ; SeF_6 kabi moddalarda.

Gibridlanishda σ bog'larning elektronlari va gibridlanishda qatnashmagan elektron juftlar ishtirok etadi, π bog'ini gibridlanmagan p -elektron orbitallar hosil qiladi. Misol tariqasida uglerod (IV)- oksidi va suv molekulalarini tahlil qilamiz.

Uglerod (IV)- oksidi molekulasining tuzilishi: $:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$. Uglerodning barcha valent elektronlari bog' hosil qilishda qatnashadi. 2 ta σ bog'i va 2 ta π bog'i mavjud. σ bog'laridagi ikkita elektron orbital gibridlangan, gibridlanish turi sp . Har bir kislorod atomining 6 ta valent elektronlaridan 2 tasi bog'lanishda qatnashadi (1 ta σ , 1 ta π bog'). Kislorodning yana 2 juft bog'lanmagan elektroni bor. Gibridlangan orbital 3 ta, demak gibridlanish turi sp^2 .

Suv molekulasining tuzilishi:  Vodorod atomlari 1 ta s -elektron hisobiga bog' hosil qiladi. Kislorod atomi 2 ta σ bog' bilan bog'langan, 2 juft bog'lanmagan elektroni bor. Gibridlangan orbital 4 ta, gibridlanish turi sp^3 .

Moddalarning xossalarini molekula tarkibidagi bog'larning turi, molekulaning kimyoviy va fazoviy tuzilishi, kristall panjara turi ham belgilaydi. Molekulaning qutblanish darajasi ham modda xossalariga ta'sir ko'rsatadi. Modda molekulasi *qutbli* va *qutbsiz* bo'lishi mumkin. Qutbsiz kovalent bog'li moddalarning molekulasi ham qutbsiz bo'ladi. Qutbli kovalent bog'li moddalarning molekulasi qutbsiz yoki qutbli bo'lishi mumkin. Agar moddaning molekulasi simmetrik bo'lsa, ya'ni bog' yo'nalishlari vektorlarining yig'indisi 0 ga teng bo'lsa, kimyoviy bog' qutbli bo'lishiga qaramasdan, molekula qutbsiz bo'ladi (CO_2 ; SO_3 ; CH_4). Agar moddaning molekulasi nosimmetrik bo'lsa, kimyoviy bog' ham qutbli, molekulasi ham qutbli bo'ladi (H_2O ; SO_2 ; CH_3Cl). Qutbsiz molekulali moddalarning suyuqlanish va qaynash temperaturasi qutbli molekulali moddalarga nisbatan pastroq bo'ladi.

2.4. Modda tuzilishini aniqlash usullari: refraksiya va paraxor.

Modda tuzilishini fizik, kimyoviy, spektroskopik usullar bilan aniqlash mumkin. Moddalar (molekulalar) ning tuzilishi ularning elektrik va magnit xossalriga, ulardagi elektronlarning harakatiga bog'liq. Aynan berilgan moddaning xossalriga bog'liq holda uni xarakterlovchi fizik konstantalar mavjud. Shunday konstantalardan biri refraksiya bo'lsa, ikkinchisi paraxordir.

Ma'lumki, yorug'lik nurining to'liq uzunligi 400-800 nm oralig'ida, tebranishlar chastotasi esa $25000-12500 \text{ sm}^{-1}$ yoki $(7,5-3,8) \cdot 10^{14} \text{ gs (sek}^{-1})$ atrofida bo'ladi. Bunday tebranishlar atom va molekulalarga ta'sir etmaydi. Elektron qutblanish esa o'zgaruvchan elektr maydonining bunday katta chastotasida, ya'ni yorug'likning elektromagnit tebranishlar chastotasiga teng bo'lgan taqdirda ham saqlanib qoladi. Shuning uchun $P_{el} = R$ bilan belgilanib, refraksiya deb nomlanadi. Molekuladagi hamma elektronlarning qutblanishini molekulyar *refraksiya* deyiladi.

Statik maydon dielektrik konstantasi bilan xarakterlansa, nur to'liqining maydoni sindirish ko'rsatkich (n) bilan xarakterlanadi. (2.8) tenglamadagi ε ning o'rniga $\varepsilon = n^2$ sindirish ko'rsatkichining qiymati qo'yilsa, yuqori chastotali o'zgaruvchan maydon uchun Lorens-Lorens tenglamasini olish mumkin:

$$P_{el} = R_{mol} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (2.9)$$

Molekular refraksiya ham sindirish ko'rsatkichi singari yorug'likning to'liq uzunligiga bog'liq. Bu tenglama tajriba ma'lumotlarga ko'ra berilgan suyuqlikni tuzilishini tekshirishda foydalaniladi. Refraksiya additiv xossadir, molekulaning refraksiyasi shu molekulani tashkil qilgan atomlar va tuzilishi tarkibiy qismlari (bog', halqalar) refraksiyasining yig'indisiga teng bo'ladi:

$$R_{nazariy} = \sum n R_{atomlar} + \sum m R_{halqalar} + \sum k R_{bog'lar} \quad (2.10)$$

Tajribadan olingan qiymatni ma'lumotnomadan olingan atom, bog'lar va sikllar refraksiyalarining yig'indisi bilan taqqoslanadi.

Paraxor yordamida ham modda molekulasining tuzilishini tekshiriladi. Uning uchun suyuqlikning sirt tarangligini aniqlanadi, chunki suyuqlikning sirt tarangligi sirt qismidagi molekulalarga suyuq va gaz fazalar tomon yo'nalgan ta'sir kuchlarni bir xil qiymatli bo'lmaganligiga asoslagan.

Termodinamika nuqtai nazaridan sirt tarangligi bu suyuqlik sirtini kengaytirish uchun ya'ni uning sirt tarangligini yengish uchun ma'lum ish bajarish shart. Sirtni 1 sm^2 kengaytirish uchun zarur bo'lgan ish sirt taranglik koeffisienti

deyiladi. Sirt tangligining o'lchami J/m^2 , erg/sm^2 . A.I.Bachinskiy tomonidan sirt taranglik va o'zaro muvozanatda turgan suyuqlik va bug'ning zichligi orasidagi bog'lanish topilgan:

$$\sigma = C(\rho_{suyuq} - \rho_{bug'})^4 \quad (2.11)$$

bu yerda σ – sirt tarangligi, C – moddaning tabiatiga bog'liq bo'lgan proporsianallik koeffisienti $\rho_{suyuq}, \rho_{bug'}$ – sirt taranglik o'lchashdagi temperaturada suyuqlik va bug'ning zichligi.

Kritik temperaturadan uzoq bo'lgan xollarda suyuqlikning zichligi to'yingan bug'ning zichligidan ancha yuqori bo'lib yuqoridagi tenglamani soddalashtirib quyidagicha yozish mumkin:

$$\sigma = C(\rho_{suyuq})^4 \quad (2.12)$$

Bu tenglamani o'zgartirib yozishimiz mumkin:

$$[P] = \frac{\sigma^{1/4} \cdot M}{\rho_{suyuq}} \quad (2.13)$$

$[P]$ – temperaturaga bog'liq emas. Bu kattalik paraxor deb nomlanadi. Paraxor konstitutiv addetiv xossaga ega ya'ni:

$$[P]_{nazariy} = \sum n P_{atomlar} + \sum m P_{halqalar} + \sum k P_{bog'lar} \quad (2.14)$$

Agar hisoblangan va tajribaviy olingan qiymatlar orasidagi farq 2% dan oshmasa, o'lchovlar qoniqarli o'tkazilgan deb hisoblanadi.

2.5. Spektroskopiya usullari.

Spektroskopiya usullarining asosida moddaning elektromagnit nurlar bilan ta'sirlashganda nurning yutilishi yotadi. Ta'sirlashuv γ -nurlardan boshlab radioto'lqilargacha bo'lgan elektromagnit to'lqinlarining juda keng intervalida sodir bo'ladi. Elektromagnit nur ta'sir etganda molekulaning energiyasi Bor tenglamasi bo'yicha o'zgaradi:

$$\Delta E = E^* - E_0 = h\nu \quad (2.15)$$

by yerda E_0 – asosiy holat energiyasi, E^* – qo'zg'algan holatdagi energiya, ΔE – sistema energiyasining o'zgarishi.

Elektromagnit nurlanish to'lqin va energetik kattaliklar bilan tavsiflanadi. To'lqin parametrlari sifatida to'lqin uzunligi va tebranishlar chastotasidan foydalaniladi. Energetik parametr asosiy holatdan qo'zg'algan holatga o'tganda energiya o'zgarishini ifodalaydi hamda elektron-volt (eV) va J/mol bilan ifodalanadi. Bu parametrlar o'rtasida quyidagi bog'liqlik mavjud:

$$a[nm] = \frac{10^7}{a} [sm^{-1}] = \frac{1240}{a} [eV]$$

$$a[eV] = \frac{1240}{a} [nm] = 8066 [sm^{-1}]$$

2.2 jadvalda elektromagnit tebranishlarining to'liq spektri keltirilgan.

2.2 jadval. Elektromagnit nurlarning tavsifi

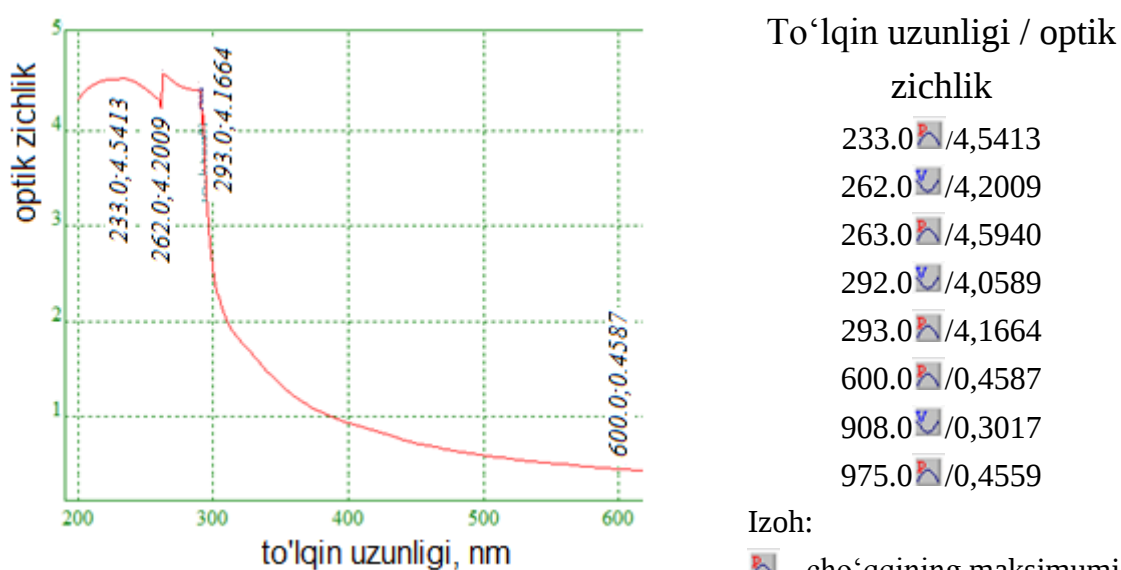
Nurlanish	To'liq uzunligi, m	Nur kvantining energiyasi, eV	Moddadagi o'zgarishlar xarakteri va usulning nomi
γ -Nurlar	$10^{-13} - 10^{-10}$	$10^7 - 10^4$	Atom yadrosining energetik holati
Rentgen nurlari	$10^{-10} - 10^{-8}$	$10^4 - 10^2$	Ichki pog'onadagi elektronlarning energetik holati
Ultrabinafsha va ko'rindigan nurlar	$10^{-8} - 10^{-6}$	$10^2 - 1,2$	Tashqi pog'onadagi elektronlarning energetik holati (elektron yutilish spektrlari)
Infraqizil nurlar	$10^{-6} - 10^{-4}$	$1,2 - 0,012$	Atomlar tebranishlarining energetik holati (tebranma spektroskopiya)
Mikroto'liq va radioto'liq nurlar	$> 10^{-3}$	10^{-3}	Molekulalar aylanishining energetik holati, elektronlar va yadrolar spinlarining holati (EPR va YAMR spektroskopiya)

Elektromagnit spektrning sohasiga ko'ra turli eksperimental usullar va qurilmalardan foydalaniladi. Yutilish spektrlarini hosil qilish uchun: nurlanish manbasi, o'rganilayotgan modda solingan kyuveta, monoxromatik (ma'lum to'liq uzunlikdagi) nur hosil qiluvchi prizma yoki difraksion panjarali qurilma, nurlanish intensivligini (tushayotgan va o'tgan nurlarni) o'lchab qabul qiluvchi qurilma, qayt etuvchi (spektrograf) qurilma kerak bo'ladi.

Zamonaviy spektrofotometrlar, masalan "Spektrofotometr EMC-3", "2000 FT-IR Parken-Elmer", IK-Fure spektrometr "Nicolet iN 10 MX" kompyuterga ulangan bo'lib, yutilish spektrlarini elektron tarzda hosil qiladi. Bu spektrlarni hohlagan formatda va ko'rinishda chiqarish mumkin. Spektlar elektromagnit nurlarning to'liq uzunligi yoki tebranishlar chastotasi bilan yutilish intensivligining

bog‘liqlik grafigi tarzida qayd etiladi. Yutilish spektrlarida maksimal yutilish chizig‘i qaysi to‘lqin uzunligiga mos kelishiga e‘tibor qaratish kerak. Molekula tarkibidagi atomlar va kimyoviy bog‘lar faqat o‘ziga tegishli bo‘lgan to‘lqin uzunligida yutilish maksimumlarini hosil qiladi. SHu asosida modda tarkibida qanday atomlar va bog‘lar borligi to‘g‘risida xulosa qilinadi.

Elektron yutilish spektrlari. Elektron spektrlar elektromagnit nurlarining *ultrabinafsha* (UB) va *ko‘rinadigan sohasiga* tegishlidir. Odatda to‘lqin uzunliklari 200-1000 nm (6,2-1,24 eV) intervalda ishlaydi. 200-400 nm UB spektrlari, 400-800 nm ko‘rinadigan nur spektrlari. 2.9 rasmda elektron yutilish spektrining namunasi berilgan.



2.9 rasm. Kollagen eritmasining UB-spektri

Izoh:

- cho‘qqining maksimumi,
- cho‘qqining minimumi.

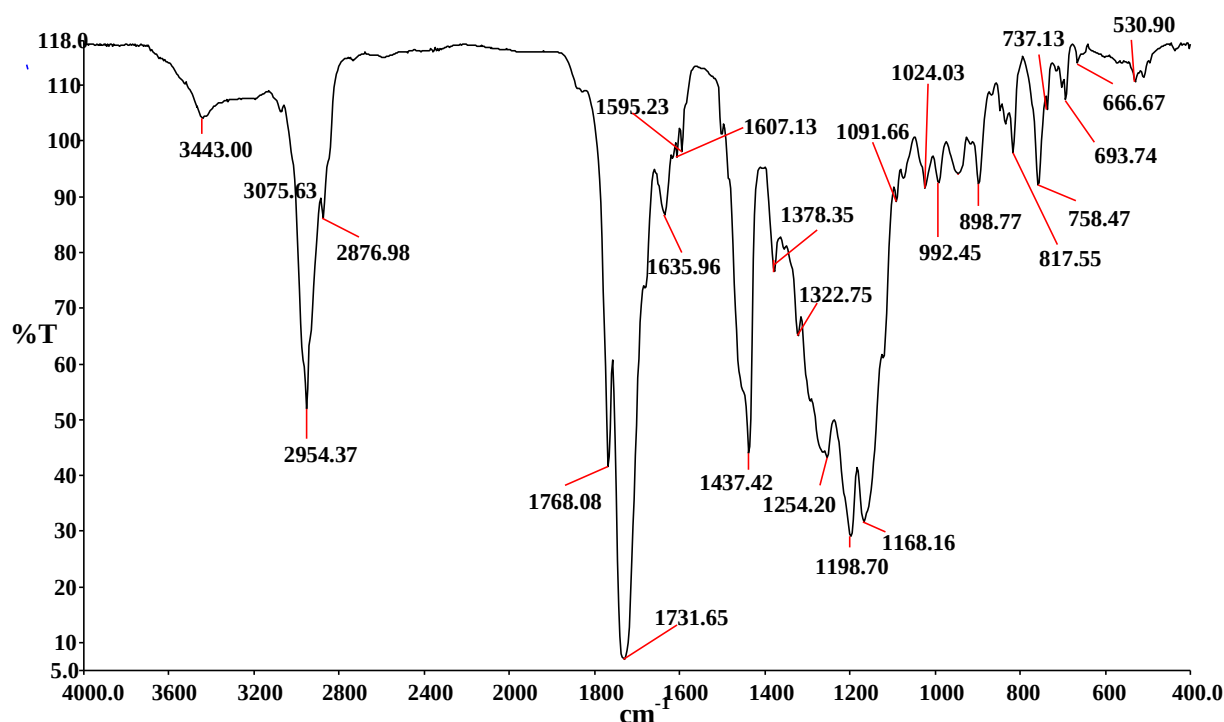
Ultrabinafsha va ko‘rinadigan spektrlardagi yutilishlar optik zichlik, ya’ni tushayotgan nur intensivligini moddadan o‘tgan nur intensivligiga nisbatini logarifmi tarzida qayd etiladi. Bu yutilishlar moddadagi elektronlar sistemasining qo‘zg‘alishi bilan bog‘liqdir. Qat’iy energiyaga va to‘lqin uzunligiga ega bo‘lgan nur kvantini yutgandan so‘ng elektronning bir energetik pog‘ogadan ikkinchi energetik pog‘onaga o‘tishi natijasida zarracha qo‘zg‘algan holatga o‘tadi.

Katta intervaldagi elektromagnit to‘lqinlarni yutganda na faqat elektronlar, balki atom va molekulalar ham tebranadi, aylanadi. Elektron energiyasini o‘zgartirish uchun katta kvant energiyasi kerak bo‘ladi (1-7 eV), tebranma energiyani o‘zgarishi uchun kamroq (0,05-0,5 eV) kvant energiyasi etarli bo‘ladi. Elektronning har bir energetik holatiga bir qator tebranma pog‘onalar mos keladi.

Yorug'lik energiyasini yutgan molekula turli xil tebranma va aylanma qo'zg'alish darajalariga o'tadi, natijada yutilish chizig'i yoyilib ketadi.

Molekula tarkibida π bog'lari saqlagan xromofor guruhlar ko'p bo'lsa, spektning ko'rinadigan nur to'liq uzunliklarida yutilish sohalari namoyon bo'ladi.

Infraqizil (IQ) spektroskopiya. IQ spektroskopik tadqiqotlar to'liq uzunligi 2,5-25 mkm, tebranishlar chastotasi $4000-400\text{ sm}^{-1}$ va kvant energiyasi 0,5-0,05 eV sohalarda bajariladi. Bu sahadagi yutilishlar kimyoviy bog'lardagi atomlarning tebranishlari o'zgarishi bilan bog'liq. Tebranishlar ikki xil bo'lishi mumkin: valent va deformatsion. Valent tebranishlar bog' o'qi bo'ylab bog'ning uzunligini o'zrashi bilan sodir bo'lsa, deformatsion tebranishlar bog' o'qiga perpendikulyar yo'nalishda valent burchaklarining o'zgarishi bilan sodir bo'ladi. O'z navbatida bu tebranishlarning yana simmetrik, assimmetrik, qaychisimon, mayatniksimon bir necha turlari bor. 2.10 rasmda modda IQ spektrining namunasi keltirilgan.



2.10 rasm. Metilmetakrilatning IQ spektri.

2.10 rasmdagi spektrda ko'plab keskin yutilish chiziqlarinig ko'rish mumkin. Bu holat namunaning yuqori molekulyar tartibli ekanligini bildiradi. Har bir yutilish chizig'i alohida bog'larning tebranishlariga tegishlidir. YUtilish chiziqlarinig to'liq uzunligi yoki tebranishlar chastotasi bo'yicha moddani sifat taxlili bajarilsa, bu chiziqlarinig intensivligi bo'yicha miqdoriy taxlili bajariladi. Masalan, $1443 - 2877\text{ sm}^{-1}$ tebranishlar chastotasi sohasidagi chiziqlar CH , CH_2 guruhlar bog'larining valent tebranishlariga tegishli bo'lsa, xuddi shu bog'larning deformatsion tebranishlari $1437 - 1378\text{ sm}^{-1}$ sohada namoyon bo'ladi. $\text{C} = \text{O}$

karbonil gurihining valent tebranishlari 1732 sm^{-1} sohada, murakkab efir guruhlarining valent tebranishlari $1254 - 1168\text{ sm}^{-1}$ sohalarda yutilish chiziqlarini namoyon etadi.

IQ spektroskopiya organik birikmalarni sifat va miqdoriy analiz qilish uchun muvaffaqiyatli qo'llanilishi mumkin.

Elektron paramagnit rezonans (EPR). EPR radiospektroskopik usul bo'lib, uning yordamida modda namunasi radioto'lqinlar bilan ta'sirlashganda o'rganiladi. Radioto'lqinlar juda kichik kvant energiyasiga ega. Kichik energiyali o'zgarishlar elektronlarning magnit va spin kvant sonlari bilan bog'liq. Agar modda namunasida erkin elektronlar bo'lsa, radioto'lqinlarni yutib, spin-spin o'tishlarini kechadi va EPR signali namoyon bo'ladi. Deman EPR spektroskopiya moddalardagi erkin elektronlarni, radikallarni aniqlash uchun qo'llaniladi.

Yadro magnit rezonansi (YAMR). YAMR ham radiospektroskopik usul hisoblanadi. U atom yadrolarini kuchli magnit maydonida bir energetik pog'onadan boshqasiga o'tgan vaqtida ma'lum chastotadagi radio to'lqinlarini yutishiga asoslangan. Spin kvant soni no'ldan farq qiluvchi yadrolargina YAMR signaligi namoyon etadi. SHuning uchun juft protonli atomlarni bu usulda aniqlab bo'lmaydi. Usulning mohiyati ham shunda. Organik birikmalardagi $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$ atomlari signal bermaydi. $^{14}_7\text{N}$ kabi toq protonli va juft nuklonli atomlar ham signal beradi, lekin intensivligi jadayam past. Shuning uchun YAMR usuli bilan modda namunasida qanday va qancha proton – vodorod atomi ^1_1H borligi, u qaysi atomlar bilan bog'langanligi orqali taxlil qilinadi. Tekshirilayongan moddaga $^{13}_6\text{C}$, $^{15}_7\text{N}$ izotoplarini kiritib, moddalarni juda samarali sifat va miqdoriy taxlilini bajarish mumkin.

Nazorat savollari.

1. Makrozarrachalar va mikrozarachalar deganda nimani tushinasiz?
2. Mikrozarachalarning korpuskulyar xossalari nimalardan iborat?
3. Mikrozarachalarning to'lqin xossalari nimalardan iborat?
4. Kvant-mexanik nazariya so'zining ma'nosi nima?
5. Mikrozarachalarning to'liq energiyasi qanday tashkil etuvchilardan iborat?
6. SHredinger tenglamasiga ko'ra to'liq energiya qanday aniqlanadi?
7. Elektronlarning energiyasi qanday kvant sonlari bilan tavsiflanadi?
8. Klechkovski qoidasi bo'yicha elektronlar energetik pog'onalarda qanday joylashadi?

9. Atom tuzilishi to'g'risida Bor nazariyasining postulatlarini.
10. Kimyoviy bog'lanishning qanday turlarini bilasiz?
11. Valent bog'lari nazariyasining mohiyati nimada?
12. Molekular orbitallar nazariyasining asosiy jihatlarini izohlang.
13. Qanday elektronlar ajratuvchi yoki bog'lovchi deyiladi? Nima uchun?
14. Kimyoviy bog'larning qanday xossalari bilasiz?
15. Kimyoviy bog'ning energiyasi nima? Turli bog'larning energiyalarini solishtiring.
16. Bog'lanish energiyasi, bog'ning uzunligi, karraliligi, qutbliligi o'zaro qanday munosabatda bo'ladi?
17. Elektron orbitallarining gibridlanishi nima va gibridlanishning qanday asosiy turlarini bilasiz?
18. Gibridlanish molekulalarning fazoviy tuzilishiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
19. Qanday molekulalar qutbli va qutbsiz deb ataladi?
20. Atom qutblanish nima?
21. Elektron qutblanish nima?
22. Orientatsion qutblanish nima?
23. Suyuqlikning sindirish ko'rsatkichi bo'yicha molekulaning tuzilishini va qutbligini qanday aniqlash mumkin?
24. Nima sababdan molyar qutblanish va molyar refraksiya additiv kattalik hisoblandi?
25. Eritmaning konsentratsiya bilan sindirish ko'rsatkichi orasida qanday bog'liqlik bor?
26. Sirt taranglik nima?
27. Moddani molekula tuzilishini zichlik, sirt taranglik va molekulalararo ta'sirini xarakteri bilan o'zaro bog'liqligini ko'rsating.
28. Nima uchun paraxor additiv kattalik?
29. Qaysi usul bilan sirt taranglik o'lchanadi?
30. Nima sababdan paraxor temperaturaga bog'liq emas?
31. Molekula tuzilishi va strukturasi paraxor yordamida qanday aniqlanadi?
32. Molekula tuzilishini aniqlashning qanday spektroskopik usullarini bilasiz?
33. Molekula tuzilishini aniqlashdagi fizik usulardan hisoblangan infraqizil spektroskopiya va yadro magnit rezonansi to'g'risida ma'lumot bering.
34. Qanday to'lqin uzunlikda (nm) rentgen spektral tadqiqotlar olib boriladi?
35. Qanday to'lqin uzunlikda (nm) ultrabinafsha spektral tadqiqotlar olib boriladi?
36. Qanday to'lqin uzunlikda (nm) IQ-spektroskopik tadqiqotlar olib boriladi?

II KIMYOVIY TERMODINAMIKA ASOSLARI

3. Termodinamikaning birinchi qonuni

- 3.1. Termodinamikaning asosiy tushunchalari.
- 3.2. Termodinamika birinchi qonuning postulatlar, ahamiyati.
- 3.3. Ichki energiya. Entalpiya.
- 3.4. Issiqlik va ish.
- 3.5. Termokimyo. Fizik-kimyoviy jarayonlarning issiqlik effektlari.
- 3.6. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti. Gess qonuni. Issiqlik sig'imi.

3.1. Termodinamikaning asosiy tushunchalari.

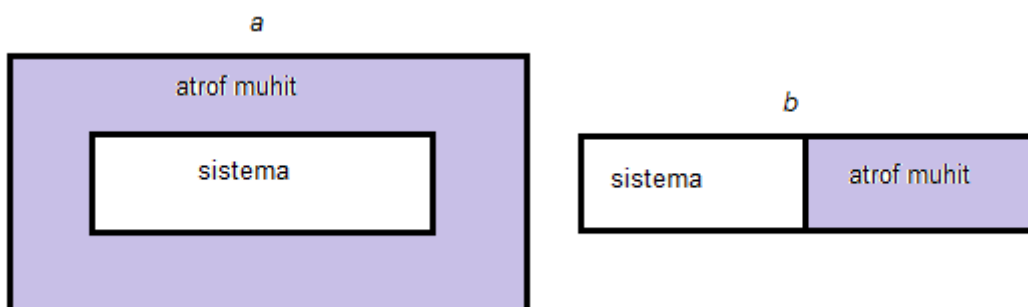
Termodinamika – energiyaning bir turdan boshqasiga o'tishi, sistemaning bir qismidan boshqa qismiga o'tishi, fizik-kimyoviy jarayonlarning issiqliklari, issiqlik va ishning bog'liqligi, jarayonning imkoniyati, yo'nalishi, chegarasi, muvozanati va jarayon parametrlari bilan ishning bog'liqligi to'g'risidagi ta'limotdir. Dastlab termodinamika XIX asrning birinchi yarmida o'sha davrda rivojlanib borayotgan issiqlik texnikasining nazariy asosi sifatida vujudga kelgan, issiqlik dvigatellarida issiqlikning mexanik ishga aylanish qonuniyatlarini o'rgangan. SHu tariqa termodinamika qonunlarini issiqlik dvigatellariga va sovituvchi qurilmalarga tadbiq etilishi *texnik termodinamika*ni vujudga keltirdi. Keyinchalik termodinamikaning vazifalari qatorida turli fizik hodisalar qonuniyatlarini o'rganish belgilangandan so'ng *fizikaviy termodinamika* vujudga keldi. Termodinamikaning kimyoviy jarayonlarga qo'llanilishi *kimyoviy termodinamika* asosini tashkil etadi.

Termodinamika qonunlarni mantiqiy rivojlantirish orqali matematik yo'l bilan chiqarilgan qonuniyatlar to'plami *an'anaviy termodinamikaning* mazmunini tashkil etadi. An'anaviy termodinamika jismlardagi makroskopik jarayonlarni, ya'ni ularda mavjud bo'lgan ko'plab miqdordagi atomlar va molekulalar bilan bog'liq bo'lgan jarayonlarni o'rganadi. U moddaning tuzilishi va issiqlikning fizik

tabiati to'g'risida hech qanday maxsus gipoteza va qarashlarni shakllantirmaydi. Termodinamika jarayon tezligi va mexanizmini ham o'rganmaydi. Sistemaning makroskopik xossalariidan foydalangan holda muvozanatdagi sistemalar uchun umumiy qonuniyatlarni aniqlaydi.

Kimyoviy termodinamikaning predmeti – an'anaviy termodinamika qonunlarini turli kimyoviy va fizik-kimyoviy jarayonlarga qo'llash, moddalar va aralashmalarning fazaviy o'zgarishlari, kimyoviy muvozanatdir.

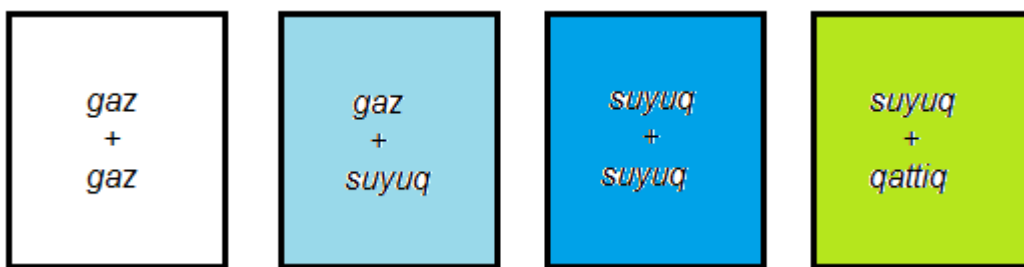
Termodinamika qonunlarini o'rganishda ba'zi tushunchalar qo'llaniladi. Termodinamikaning ob'ekti – termodinamik sistemadir. *Sistema* – tashqi muhitdan amalda yoki hayolda ajratib olingan va bir-biriga ta'sir etib turadigan modda yoki moddalar guruhidir (3.1 rasm). Izolirlangan sistema deb boshqa sistemalar yoki atrof muhit bilan energiya va moddalar almashinmaydigan, turg'un enegiya va hajmga ega bo'lgan sistemaga aytiladi. Yopiq sistema deb boshqa sistemalar yoki atrof muhit bilan energiya almashinmaydigan, lekin moddalar almashinadigan sistemaga aytiladi. Ochiq sistema deb boshqa sistemalar yoki atrof muhit bilan ham energiya, ham moddalar almashinadigan sistemaga aytiladi. Atrof muhit – sistema bilan bevosita yoki bilvosita kontaktda bo'lgan har qanday narsa.



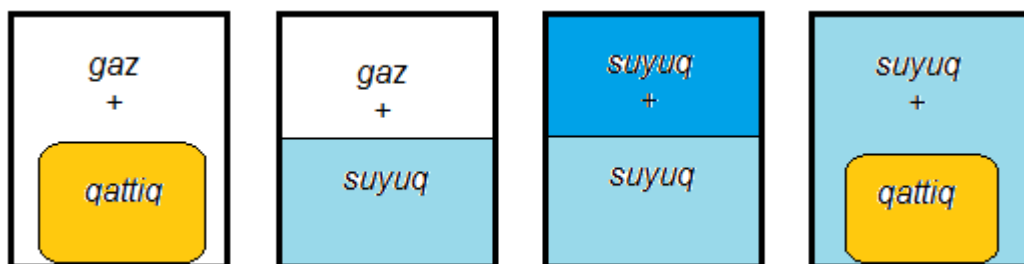
3.1 rasm⁹. Barcha tomonlari (a) yoki bir tomoni atrof muhitdan amalda yoki hayolan ajratilgan sistema.

Bir fazadan iborat sistema – *gomogen* (3.2 rasm), bir necha fazadan iborat sistema – *geterogen* (3.3 rasm) deyiladi. Faza – boshqa qismlar bilan o'zaro chegara sirtlari bilan ajratilgan, har qanday nuqtasida bir xil fizik xossalarga ega bo'lgan geterogen sistemaning bir qismi.

⁹ Robert J. Silbey, Robert A. Alberty, Moungi G. Bawendi. Physical Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. 2005. P.4.



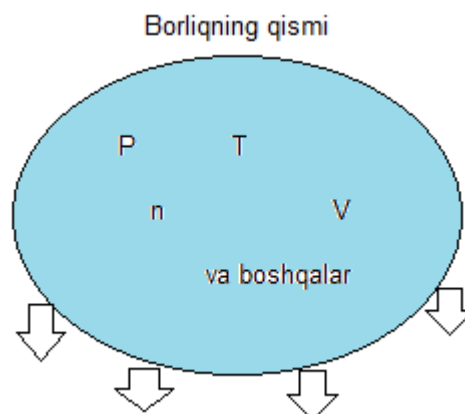
3.2 rasm. Gomogen sistemalar. Bu sistemalar bir fazali.



3.3 rasm. Geterogen sistemalar. Bu sistemalar ikki fazali.

Har qanday sistemaning holati ma'lum bir xossalari va termodinamik parametrlarning kattaliklari bilan tavsiflanadi (3.4 rasm). Sistemaning barcha fizik va kimyoviy xossalari jamlanmasi *sistemaning holati* deyiladi. Sistema holatini eksperimental topiladigan intensiv xossalarning termodinamik parametrlari belgilaydi.

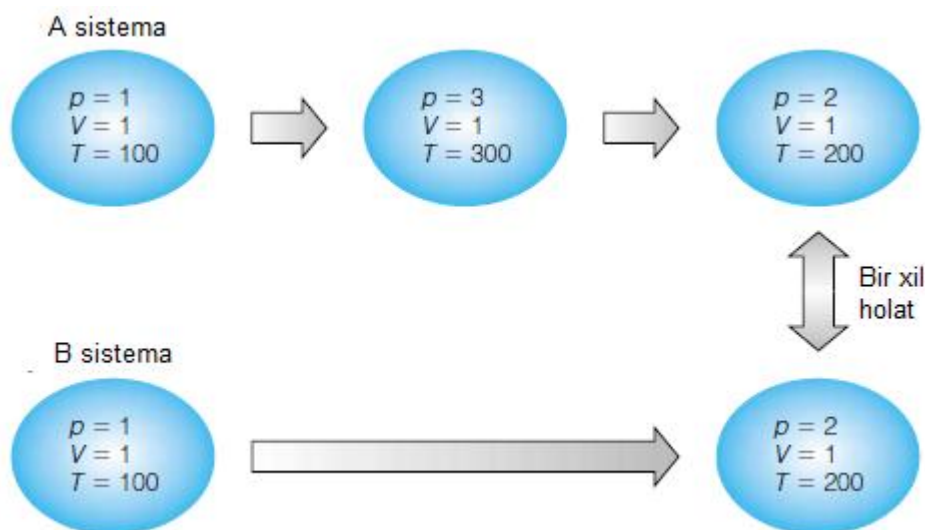
3.4 rasm. Sistema borliqning bir qismi ekanligi. Sistemaning holati bosim, temperatura, hajm, modda miqdori va boshqa kattaliklar bilan tavsiflanadi. Sistemani atrof muhit o'rab turadi. Masalan, sovitch (xolodilnik) sistema bo'lsa, u joylashgan xona atrof muhit bo'ladi.



Massaga bog'liq bo'lmagan va sistemalar birlashtirilganda tenglashadigan xossalari (temperatura, bosim, zichlik, konsentratsiya va boshqalar) *intensiv xossa* deb ataladi. Massaga bog'liq bo'lgan xossalari (hajm, massa, issiqlik sig'imi, ichki energiya, entalpiya, entropiya va boshqalar) *ekstensiv* yoki *hajmiy xossa* deb ataladi.

Biror vaqt davomida hech bo'lmaganda bitta termodinamik parametr o'zgarsa, *termodinamik jarayon* sodir bo'lganligini bildiradi. Jarayon parametri

sifatida termodinamik parametrning o'zgarishi (ichki energiyaning o'zgarishi, reaksiyaning issiqlik effekti va boshqalar) hisobga olinadi (3.5 rasm).



3.5 rasm¹⁰. Sistemaning holati jarayonning borish yo'liga bog'liq emas, termodinamik parametrlarning o'zgarishiga bog'liq. Rasmda A sistemaning o'zgarishi ikki bosqichda B sistemaning o'zgarishi 1 bosqichda sodir bo'ldi. Lekin ikkala sistemada parametrlar bir xil o'zgardi va bir xil holatga keldi.

O'zgarmas temperaturada sodir bo'ladigan jarayonlar *izotermik jarayon* deyiladi. O'zgarmas bosimda sodir bo'ladigan jarayonlar *izobar jarayon* deyiladi. O'zgarmas hajmda sodir bo'ladigan jarayonlar *izoxor jarayon* deyiladi. Jarayon vaqtida sistemaga tashqi muhitdan issiqlik berilmasa va sistemadan issiqlik olinmasa, bunday jarayon *adiabatik jarayon* deyiladi.

Tabiatda sodir bo'ladigan barcha jarayonlarni *o'z-o'zidan boradigan* va *o'z-o'zidan bormaydigan* turlarga bo'lish mumkin. O'z-o'zidan boradigan jarayonlar uchun tashqaridan energiya sarflanishi talab etilmaydi (masalan, issiqroq jismdan sovuqroq jismga issiqlikning o'tishi).

3.2. Termodinamika birinchi qonuning postulatlar, ahamiyati.

Termodinamika qonunlari mantiqiy isbot qilinishini talab etmaydi, insoniyat tajribasidan kelib chiqadi. Shuning uchun bu qonunlar postulatlar shaklida ta'riflanadi. Termodinamikaning birinchi qonunni energiya haqidadir, energiyaning bir turdan ikkinchisiga aylanishi, sistemaning bir qismidan ikkinchi

¹⁰ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 24.

qismiga o'tishi haqidadir. Termodinamikaning birinchi qonuni energiya saqlanish qonuni deyiladi.

Demak, termodinamika birinchi qonunining asosiy vazifasi energiyani o'z-o'zidan paydo bo'lmasligi va yo'qolmasligini e'tirof etish, energiya bir turdan ikkinchisiga o'tish qonuniyatlarini aniqlash, sistemaga berilgan energiya nimaga sarflanishini, uning qancha miqdori va qanday qilib ishga aylanishini, tashqi kuchlarni sistemaga nisbatan yoki sistemani tashqi kuchlarga nisbatan bajargan ishining miqdori aniqlashdan iborat. Turli fizik va kimyoviy jarayonlarning issiqlik effektlarini aniqlash, kimyoviy reaksiya natijasida hosil bo'lgan issiqlik miqdorini yoki reaksiyani amalga oshirish uchun talab etiladigan issiqlik miqdorini aniqlash, moddalarni hosil bo'lish, yonish, parchalanish, bug'lanish, kristallanish va hokazo issiqliklarini aniqlash ham bu qonunning asosiy vazifalariga kiradi.

Energiya – materiya harakatining ko'rinishidir, ya'ni energiya modda harakatining o'lchovidir. Moddalar uchun, ayniqsa issiqlik energiya xarakterlidir. Issiqlik energiya moddalarning ko'p miqdordagi atom, ion va molekularning uzluksiz va tartibsiz mexanik harakati tufayli vujudga keladi. Issiqlik energiyasining boshqa tur energiyaga aylanishi, umuman olganda bir harakatning boshqa harakat ko'rinishiga o'tishi miqdoriy jixatidan ma'lum bir moddalar to'plami uchun izolirlangan sistemada o'rganiladi.

Termodinamika birinchi qonunining postulatlarini quyidacha ta'riflanadi.

Izolirlangan sistemaning energiya zahirasi doimiydir.

Izolirlangan sistemaning energiyasi tashqi muhit bilan ta'sirlashmasdan ortishi mumkin bo'lsa, birinchi turdagi abadiy dvigatel, ya'ni energiya sarflamasdan ish hosil qiluvchi mashina yaratish mumkin bo'lardi. Termodinamika birinchi qonunining ikkinchi postulatiga ko'ra, birinchi turdagi abadiy dvigatel bo'lishi mumkin emas.

Izolirlangan sistema energiyasining doimiyligi energiyani bir turdan boshqasiga o'tishini istisno etmaydi. Bunday o'tishlarda energiya yo'qolmaydi va yangitdan paydo bo'lmaydi. Shundan energiya saqlanish qonunidan kelib chiqqan holda birinchi qonunning uchinchi postulati ta'riflanadi: energiya o'z-o'zidan yo'qolmaydi va paydo bo'lmaydi, energiya bir turdan boshqasiga aylanishi doimo qat'iy ekvivalent (teng) miqdorda sodir bo'ladi. Boshqacha aytganda biror jarayon davomida energiya bir turi yo'qolsa, uning o'rniga ekvivalent miqdorda boshqa bir turi paydo bo'ladi.

Sistemaning energiyasi esa holat funksiyasi bo'lib, uning miqdori bir holatdan ikkinchi holatga o'tish yo'liga emas, ikkala holatning boshlang'ich va oxirgi parametrlariga bog'liq.

Birinchi qonunning keyingi ta'rifi matematik ifodasi bilan bog'liq bo'lib, quyidagicha ta'riflanadi: sistemaga berilgan issiqlik sistemaning ichki energiyasini o'zgarishi va sistema tomonidan tashqi kuchlarga nisbatan bajarilgan ishning yig'indisiga teng:

$$Q = \Delta U + A \quad (3.1)$$

bu yerda: Q – sistemaga berilgan issiqlik miqdori, ΔU – sistema ichki energiyasining o'zgarishi, A – bajarilgan ish.

Cheksiz kichik o'zgarishlar uchun 3.1 tenglama differensiallanadi:

$$dQ = dU + dA \quad (3.2)$$

3.3. Ichki energiya. Entalpiya.

Izolirlangan sistemadagi atom va molekulalar va ularning bir-biriga ta'siri natijasida vujudga kelgan turli ko'rinishdagi energiyalar yig'indisi doimiy bo'lib, ichki energiya (yashirin energiya) deyiladi. Boshqacha qilib aytganda, molekulaning ilgarilama va aylanma harakati, atom va atomlar giruhining tebranma harakati, elektronlarning orbitallardagi harakatining energiyasi, yadro energiyasi va boshqa xil energiyalar yig'indisi ichki energiyani tashkil qiladi.

Ichki energiyaning haqiqiy qiymatini o'lchash mumkin emas, uni o'lchaydigan qurilma ham yo'q. Jarayon natijasida ichki energiyaning o'zgarishini ΔU aniqlash mumkin:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (3.3)$$

bu yerda: U_1 – sistemaning oldingi va U_2 – keyingi ichi energiyasi.

3.3 ifodaga ko'ra jarayon natijasida sistemaning ichki energiyasi ortsa, ichki energiyaning o'zgarishi musbat bo'ladi, ichki energiya kamayganda uning o'zgarishi manfiy bo'ladi.

Termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasi asosida ichki energiyaning o'zgarishiga quyidagicha ta'rif berish mumkin: biror jarayon natijasida sistema ichki energiyasining o'zgarishi sistemaga berilgan issiqlik miqdoridan sistemaning tashqi kuchlarga nisbatan bajargan ishining ayirmasiga teng:

$$\Delta U = Q - A$$

Gazning kengayish jarayonida bajarilgan ish bosim va hajm ko'paytmasiga teng:

$$A = PV \quad \text{yoki} \quad dA = PdV + VdP$$

U holda termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasi quyidagi ko'rinishga keladi:

$$dQ = dU + dA = dU + PdV + VdP \quad (3.4)$$

bu yerda: PdV – sistemaning tashqi bosimga nisbatan bajargan elementar ishi (kengayish ishi), VdP – boshqa barcha turdagi elementar ishlarning (magnit, elektr va boshqa) yig'indisi. Kimyoviy termodinamikada faqat kengayish ishi hisobga olinadi, boshqa ishlar no'lga teng deb qabul qilinadi. Shuning uchun:

$$\begin{aligned} dA &= PdV \\ dQ &= dU + dA = dU + PdV \end{aligned} \quad (3.5)$$

Aylanma jarayonlarda ichkin energiyaning o'zgarishi no'lga teng $dU = 0$, u holda:

$$dQ = dA = PdV \quad (3.6)$$

Demak, aylanma jarayonda sistemaga berilgan issiqlik miqdori faqat ishga sarflanadi.

Izoxor jarayonlarda $dV = 0$, $dA = 0$, u holda:

$$dQ = dU$$

Demak izoxor jarayonda sistema tashqi kuchlarga nisbatan ish bajarmaydi, berilgan issiqlik faqat sistema ichki energiyasining o'zgarishiga sarf bo'ladi.

Ideal gazlar uchun 1 mol gazning ichki energiyasi gazning hajmiga ham, bosimiga ham bog'liq emas, faqat temperaturaga bog'liq. Ideal gazning holat tenglamasini $PV = nRT$ ni hisobga olgan holda izotermik jarayonlarda 1 mol gaz uchun:

$$\begin{aligned} \int_1^2 dA &= \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} \\ A &= RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{yoki} \quad A = RT \cdot 2,3 \lg \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad (3.7)$$

hosil bo'ladi. Agar

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{C_1}{C_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

ekanligini nazarda tutsak quyidagi tengliklar kelib chiqadi:

$$A = RT \cdot 2,3 \lg \frac{P_1}{P_2}; \quad A = RT \cdot 2,3 \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (3.8)$$

(3.5) tenglamani biroz boshqacha shaklda ifodalansa:

$$Q = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

$$Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Qavs ichdagi kattaliklarni H ga teng deb qabul qilinsa:

$$H_2 = U_2 + PV_2 \quad \text{hamda} \quad H_1 = U_1 + PV_1$$

Termodinamikada N ni entalpiya deb ataladi va ichki energiya bilan bir qatorda keng ishlatiladi. Entalpiya – izobar holatda mavjud bo‘lgan sistemaning energiyasidir. Entalpiyaning qiymati ichki energiya U va potensial energiya PV ning yig‘indisiga teng:

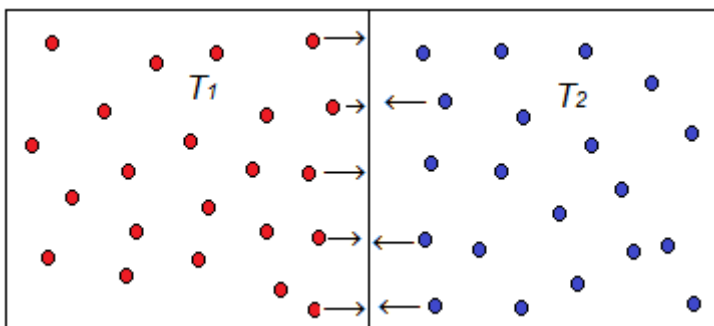
$$H = U + PV \quad (3.9)$$

Entalpiya xuddi ichki energiya kabi holat funksiyasidir, 3.9 tenglamaning o‘ng tomonidagi U , P va V kattaliklar sistemaning xossaligidir. Entalpiya o‘zgarishi $\Delta H = H_2 - H_1$ jarayonning borish yo‘liga bog‘liq emas, faqat sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog‘liq. Entalpiya kimyoda alohida ahamiyatga ega, chunki kimyoviy reaksiyalarda issiqlikning uzatilishi ko‘pincha o‘zgarish bosimda sodir bo‘ladi. Shuning uchun kimyoviy jarayonlarda H ni bilish U ni bilishdan muhimroq, chunki U sistema hajmini o‘zgarishiga sarflangan energiyani hisobga olmaydi. Gazlar uchun H i U larning farqi suyuqlik va qattiq moddalarga nisbatan ko‘proq, chunki keyingi moddalar temperatura o‘zgarganda hajmini kam o‘zgartiradi. Entalpiya holat funksiyasi bo‘lganligi uchun, ΔN – uning to‘liq differensial. Huddi ichki energiya singari termodinamikada entalpiyaning mutloq qiymati emas, balki uning jarayon natijasida o‘zgarishi ΔN hisobga olinadi. ΔN ham ΔU kabi Dj/mol birligida o‘lchanadi, agar jarayon sodir bo‘lganda entalpiya ortsa, musbat deb qabul qilinadi.

3.4. Issiqlik va ish.

Energiyani tashqi muhitga uzatilishi va aksincha energiya olish *issiqlik* (Q) va *ish* (W) ko‘rinishida amalga oshiriladi.

Issiqlikning mohiyatini tushinish uchun issiqlik o‘tkazuvchi to‘siq bilan ajratilgan ikkita qismga bo‘lingan idishni tasavvur qilamiz. Idishning ikkala qismida gaz joylashgan, gazning molekulalari betartib harakatlanadi (3.6 rasm).



3.6 rasm. Gaz joylashgan ikki qismdan iborat idish.

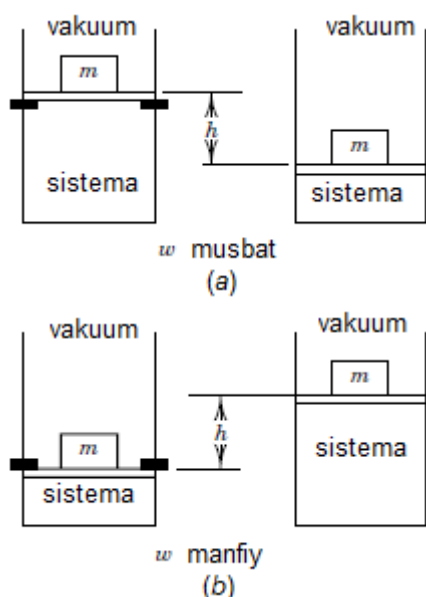
Idishning chap qismidagi gazning tempertarasi T_1 , o'ng qismidagi gazning temperaturasi esa T_2 bo'lsin.

Agar $T_1 > T_2$ bo'lsa, idishning chap qismidagi gaz molekulalari kattaroq tezlik bilan harakatlanadi va to'xtovsiz ajratuvchi to'siqqa uriladi. Molekularni to'siqqa urilganida ajraladigan energiya idishning o'ng tomonidagi molekulalarga uzatiladi, chunki o'ng tomondagi molekulalar sekinroq harakatlanadi va to'siqqa urilganda kamroq issiqlik chiqaradi. Natijada idishning chap qismidagi molekulalarning energiyasi kamayadi, o'ng qismidagi molekulalarning energiyasi esa ortadi, T_1 va T_2 temperaturalar tenglashishga intiladi. Molekulalarning tartibsiz (xaotik) harakatlanishi natijasida energiyaning bir sistemadan boshqa sistemaga yoki sistemaning bir qismidan boshqa qismiga uzatilish shakli issiqlik deb ataladi. Molekulalarni ajralish chegarasiga urilishi natijasida bir sistemadan boshqasiga o'tgan energiya o'lchovi issiqlik miqdori deyiladi.

Ko'rinib turibdiki, issiqlik sistemaning holati bilan emas, jarayon bilan bog'liq, shuning uchun issiqlik holat funksiyasi emas, jarayonning borish yo'liga bog'liq. Issiqlikning to'liq miqdorini Q orqali, cheksiz kichik miqdorini – cherez δQ orqali belgilanadi. δQ kattaligi dU va dH lardan farqli ravishda to'liq differensial emas, chunki Q holat funksiyasi hisoblanmaydi.

Sistema tashqi muhitdan qabul qilgan issiqligini musbat issiqlik deb, tashqi muhitga bergan issiqligini manfiy issiqlik deb qabul qilingan. Issiqlik miqdori joulda (J) o'lchanadi.

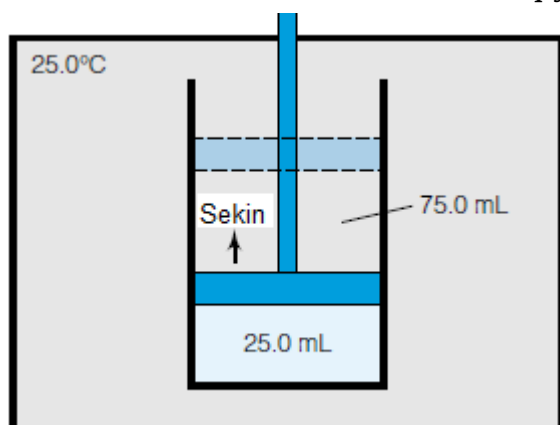
Ish sistemadan tashqi muhitga va aksincha tashqi muhitdan sistemaga uzatiladigan energiya shakllaridan biridir (3.7 rasm). Ishning kattaligi uzatilgan energiyaning miqdoriy tavsifidir. Ish, xuddi issiqlik kabi, jarayon bilan bog'liq va sistemaning xossasi, ya'ni holat funksiyasi emas. Ishning kattaligi jarayonning borish yo'liga bog'liq. Ishning cheksiz kichik miqdori (elementar ish) to'liq differensial emas. Ishning qiymati, issiqlik kabi, joulda ifodalanadi. Issiqlik bilan ishning o'xshash jihatlari bilan bir qatorda, katta farqlari ham bor.



3.7 rasm¹¹. Tashqi kuchlar sistemaga nisbatan ish bajaradi (a) yoki sistema tashqi kuchlarga nisbatan ish bajaradi (b).

Birinchi holatda idish tayanchlari olinganda m massali yuk ta'sirida sistemadagi gaz siqiladi va hajmi kamayadi. Ma'lum vaqtdan keyin muvazanatga keladi.

Ikkinchi holatda siqilgan gaz tayanch bilan ushlab turilibdi. Tayanch olinganda gaz kengayadi va yukni tepaga ko'tarib ish bajaradi. Bunda ham ma'lum vaqtdan keyin muvozanat holati qayd etiladi. Ikkala holda ham ishning qiymati bir xil $W = PV$ ga teng.



3.8 rasm¹². O'zgarmas temperaturada gazning kengayish ishi.

Masalan izotermik, izobar sharoitda gazning kengayish ishini hisoblaymiz (3.8 rasm). Sistemaning doimiy 25,0°S yoki 298,15K temperaturasida 0,001 mol gazning hajmi 25,0 ml dan 75,0 ml gacha kengayadi. Ish miqdorini hisoblash uchun avvalroq keltirib chiqarilgan (3.7) formuladan foydalanamiz.

$$W = -nRT \cdot 2,3lg \frac{V_2}{V_1} = 0,001 \cdot 8,314 \cdot 298,15 \cdot 2,3lg \frac{75}{25} = -2,72 J$$

Issiqlik va ishning farqi shundan iboratki, issiqlikning uzatilishi molekulalarning tartibsiz harakati natijasida sodir bo'ladi, ish bajarilganda esa energiyaning uzatilishi ma'lum kuch ta'sirida molekulalarning tartibli (tashkillashtirilgan, yo'naltirilgan) harakati natijasida sodir bo'ladi. Masalan, porshen gazni siqqanda, molekulalar porshenning harakatlanish yo'nalishi tomonga harakatlanadi va ish bajariladi. Agar ish issiqlikka aylansa,

¹¹ Robert J. Silbey, Robert A. Alberty, Moungi G. Bawendi. Physical Chemistry. John Wiley&Sons, Inc. 2005. P.31

¹² David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 29.

molekulalarning tartibli, yoʻnaltirilgan harakati tartibsiz, xaotik harakatga aylanadi.

Ish tushunchasini kimyoviy jarayonlarga ham qoʻllash mumkin.

3.5. Termokimyo. Fizik-kimyoviy jarayonlarning issiqlik effektlari.

Kimyoviy reaksiyalarda issiqlikning oʻzgarishini, reaksiyalarning issiqlik effektlarini tadqiq etadigan termodinamikaning boʻlimi termokimyo deb ataladi. Turli xil jarayonlarning issiqlik balansini tuzganda va kimyoviy muvozanatni tadqiq etganda issiqlik effektlarini hisoblash kerakligini eʼtiborga olib, termokimyoning amaliyotdagi ahamiyati juda katta ekanligini aytish kerak. Odatda kimyoviy reaksiyalar oʻzgarmas hajmda yoki oʻzgarmas bosimda amalga oshiriladi. Oʻzgarmas hajmda:

$$Q_V = V\Delta P \quad (3.10)$$

Oʻzgarmas bosimda:

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V = \Delta H \quad (3.11)$$

(3.10) va (3.11) tenglamalar jarayonning boshidan oxirigacha hajm yoki bosim oʻzgarmaydigan holatlar uchun toʻgʻri keladi. Q_V va Q_P issiqlik miqdorlarini koʻpincha reaksiyalarning izoxor va izobar issiqlik effektlari deyiladi.

Har qanday fizik-kimyoviy jarayonlar issiqlik effektlariga ega boʻladi. Jarayon natijasida sistemaning issiqlik zahirasi kamaysa, issiqlik sistemadan tashqi muhitga ajralib chiqadi. Bunday jarayonning issiqlik effekti manfiy hisoblanadi, ekzotermik jarayon deyiladi va $\Delta H < 0$ deb belgilanadi. Jarayon natijasida sistemaning issiqlik zahirasi ortsa, jarayon issiqlik yutilishi bilan sodir boʻladi. Bunday jarayonning issiqlik effekti musbat hisoblanadi, endotermik jarayon deyiladi va $\Delta H > 0$ deb belgilanadi. Issiqlik effektlarini jarayon nomi bilan nomlash qabul qilingan.

Kristallanish issiqligi (uning aksi *suyuqlanish issiqligi*) – 1 mol modda kristallanganda (suyuqlanganda) ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori. *Bugʻlanish issiqligi* (uning aksi *kondensatlanish issiqligi*) – 1 mol modda bugʻlanganda (kondensatlanganda) ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori.

Integral erish issiqligi – 1 mol modda qandaydir miqdordagi toza erituvchida eriganda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori (entalpiya oʻzgarishi). Erish issiqligi erituvchining mollar soniga bogʻliq va maʼlumotnomalarda keltiriladi. Qattiq modda biror erituvchida eritilganda

quyidagi jarayonlar sodir bo'ladi: kristall panjaraning buzilishi, solvatlanish yoki gidratlanish, diffuziya. Modda kristall panjarasining buzilishi issiqlik yutilishi bilan sodir bo'ladi. Solvatlanish – erituvchi molekulalarning modda parchalanganda hosil bo'ladigan zarrachalar bilan ta'sirlashuviga aytiladi. Agar erituvchi suv bo'lsa, bu jarayon gidratlanish deyiladi. Solvatlanish yoki gidratlanish natijasida moddaning barcha zarrachalari erituvchi molekulalari qurshovida joylashadi. Bu jarayon issiqlik ajralib chiqishi bilan sodir bo'ladi. Erish issiqligining ishorasi kristall panjaraning buzilish va solvatlanish energiyalarining nisbatiga bog'liq. Agar kristall panjarani buzilish energiyasi solvatlanish energiyasidan ko'proq bo'lsa, erish jarayoni issiqlik yutilishi bilan sodir bo'ladi, ya'ni mublat bo'ladi $\Delta H > 0$. Aksincha solvatlanish energiyasi kattaroq bo'lsa, erish jarayoni issiqlik ajralib chiqishi bilan sodir bo'ladi va manfiy ishoraga ega bo'ladi $\Delta H < 0$.

3.6. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti. Gess qonuni. Issiqlik sig'imi.

Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti deb o'zgaras bosim yoki hajmda sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiyalar vaqtida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlikning maksimal miqdoriga aytiladi. Bunda reaksiyaga kirishuvchi moddalar va reaksiya mahsulotlari bir xil temperaturaga ega hamda kengayish ishidan boshqa turdagi ish mavjud emas deb hisoblanadi. Kimyoviy reaksiya vaqtida reaksiyaga kirishuvchi moddalar tarkibidagi kimyoviy bog'lar uziladi, buning uchun energiya sarflanadi. Reaksiya mahsulotlarida yangi bog'lar hosil bo'ladi, bunda energiya ajralib chiqadi. Bog'larni uzish uchun sarflanadigan energiya yangi bog'lar hosil bo'lishida ajralib chiqadigan enegiyadan ko'p bo'lsa, reaksiya endotermik bo'ladi. Aksincha bo'lganda ekzotermik reaksiya sodir bo'ladi. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlari ham ayrim reaksiyalarning yoki jarayonlarning nomlari bilan nomlanishi mumkin.

Hosil bo'lish issiqligi (uning aksi parchalanish issiqligi) – oddiy moddalardan 1 mol murakkab modda hosil bo'lganda (1 mol murakkab modda oddiy moddalarga parchalanganda) ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori. Hosil bo'lish issiqligi termokimyoviy hisoblarda muhim ahamiyatga ega, kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti aynan hosil bo'lish issiqligi bilan bog'liq. Ko'plab murakkab moddalarning hosil bo'lish issiqliklari ma'lumotnomalarda keltirilgan.

Yonish issiqligi – 1 mol modda yonganda ajralib chiqadigan issiqlik miqdori.

Neytrallanish issiqligi vodorod va gidroksil ionlaridan 1 mol suv hosil bo'lishining issiqlik effektiga aytiladi. Kuchli asos va kuchli kislotalar neytrallanganda neytrallanish issiqligi deyarli bir xil bo'ladi. Kuchsiz asos yoki kuchsiz kislotaning neytrallanishi ularning ma'lum issiqlik effektiga ega bo'lgan dissotsilanish bilan sodir bo'ladi. SHuning uchun bu xolda neytrallanish issiqligi ionlardan suv hosil issiqligidan farq qiladi.

Turli xil reaksiyalarning issiqlik effektlarini solishtirish va termokimyoviy hisoblarni bajarish uchun *standart sharoitdagi* issiqlik effekti tushunchasi kiritilgan. Standart sharoit sifatida normal atmosfera bosimi $P^0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ va temperatura $T^0 = 298\text{K}$ qabul qilingan.

Standart sharoitdagi issiqlik effektlarini standart hosil bo'lish va yonish issiqliklari bo'yicha hisoblanadi. Standart hosil bo'lish issiqligi 1 mol murakkab moddani oddiy moddalardan $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosim va barcha moddalar barqaror agregat holatlarda bo'lgan sharoitdagi hosil bo'lish reaksiyasining issiqlik effektidir.

Suyuq va qattiq moddalarning barqaror, standart holati sifatida berilgan temperatura va normal atmosfera bosimida eng barqaror bo'lgan fizik holati qabul qilinadi. Gazlar uchun standart holat sifatida normal atmosfera bosimida ideal gaz qonunlariga bo'ysunadigan, uning entalpiyasi esa real gazlarnikiga teng bo'ladigan gipotetik holat qabul qilingan. Oddiy moddalarning standart hosil bo'lish issiqliklari 0 ga teng deb qabul qilingan.

1 mol modda normal atmosfera bosimida kislorod atmosferasida yonish vaqtida ajralib chiqadigan issiqlik miqdori standart yonish issiqligi deyiladi.

Reaksiyalarning issiqlik effekti to'g'risida 1936 yilda Gess qonuni yaratilgan: reaksiyaning issiqlik effekti jarayonning borish yo'liga bog'liq emas, faqat sistemaning dastlabki va oxirgi holatlariga bog'liq. Gess qonuni termokimyoning asosiy qonuni hisoblanadi.

(3.10) va (3.11) tenglamalarga asosan izobar va izoxor issiqlik effektlarining farqi kengayish ishiga teng:

$$Q_P - Q_V = P\Delta V \quad (3.12)$$

Ideal gazlar uchun Mendeleev-Klapeyron tenglamasiga ko'ra $PV = nRT$, bundan:

$$P\Delta V = \Delta nRT \quad (3.13)$$

bu yerda Δn – reaksiyaning gazsimon moddalari mollar sonining o'zgarishi. (3.12) va (3.13) tenglamalar asosida:

$$Q_P - Q_V = \Delta nRT \quad (3.14)$$

yoki

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (3.15)$$

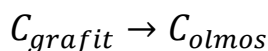
Agar $\Delta n = 0$ bo'lsa, $\Delta H = \Delta U$ bo'ladi. Kimyoviy reaksiyalardagi hosil bo'lgan va dastlabki gazsimon moddalarning stexiometrik koeffitsientlar farqi Δn ga teng. Agar reaksiyada qattiq va suyuq moddalar qatnashsa, Δn hisoblashda ular inobatga olinmaydi.

Kimyoviy reaksiyalar ko'pincha o'zgarmas bosimda sodir bo'ladi. Shuning uchun hisoblashlar bajarilganda reaksiyaning issiqlik effektini ΔH bilan belgilash qabul qilingan. Termokimyoviy tenglamalarda moddalarning agregat holatlari ko'rsatiladi: gaz (g), suyuqlik (s), qattiq (q).

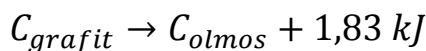
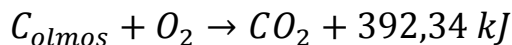
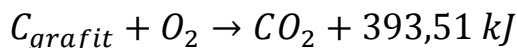
Gess qonunidan termodinamika hisoblari uchun amaliy ahamiyatga ega bo'lgan bir necha hulosalar chiqarish mumkin.

Birinchi hulosalar. Har qanday kimyoviy birikmaning parchalanish issiqlik effekti uning hosil bo'lish issiqligiga son jihatidan teng va qarama-qarshi ishorali.

Ikkinchi hulosalar. Agar har xil boshlang'ich holatlardan bir xil oxirgi holatga keltiruvchi ikkita reaksiya sodir bo'layotgan bo'lsa, ularning issiqlik effektlari orasidagi ayirma bitta boshlang'ich holatdan ikkinchi boshlang'ich holatga o'tish issiqlik effektini ko'rsatadi. Gess qonunini bu hulosasi yordamida amalda bajarilib bo'lmaydigan jarayonlarning issiqlik effektlarini hisoblash mumkin. Masalan: grafitni olmosga aylantirish:



Grafit va olmos yonganda uglerod-(IV) oksid hosil bo'lib, tegishli miqdorlarda issiqlik ajayilib chiqadi:



Shunday qilib, grafitning olmosga aylanishi nisbatan kichik miqdorda issiqlik yutilishi bilan borar ekan.

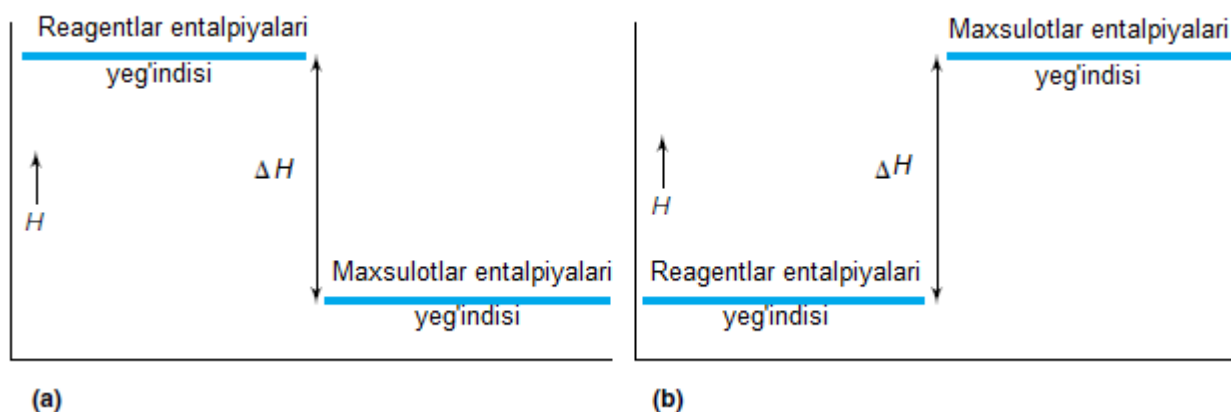
Uchinchi hulosalar. Agar bir xil boshlang'ich holatlardan har xil oxirgi holatlarga keltiruvchi ikkita reaksiya sodir bo'layotgan bo'lsa, ularning issiqlik effektlari orasidagi ayirma bitta oxirgi holatdan ikkinchi oxirgi holatga o'tish issiqlik effektini ko'rsatadi.

Bu holatda har bir reaksiya ikkita ketma-ket boruvchi reaksiya bilan almashtirilishi mumkin: boshlang'ich moddalarning oddiy moddalarga

parchalanishi va reaksiya maxsulotlarini oddiy moddalardan hosil bo'lish reaksiyasi.

To'rtinchi hulosasi. Reaksiyaning issiqlik effekti reaksiya maxsulotlarining hosil bo'lish issiqliklari yig'indisidan boshlang'ich moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisini ayirmasiga tengdir (3.9 rasm):

$$\Delta H_{reak} = \sum (n\Delta H_{h.b.})_{max} - \sum (n\Delta H_{h.b.})_{bosh} \quad (3.16)$$



3.9 rasm¹³. (a) – ekzotermik reaksiya: reagentlar yoki boshlang'ich moddalar hosil bo'lish issiqliklari yoki entalpiyalari yig'indisi maxsulotlar hosil bo'lish issiqliklari yoki entalpiyalari yig'indisidan katta. Reaksiya natijasida sistemaning issiqlik zahirasi kamayadi, $\Delta H < 0$.

(b) – endotermik reaksiya: reagentlar entalpiyalari yig'indisi maxsulotlar entalpiyalari yig'indisidan kichik. Reaksiya natijasida sistemaning issiqlik zahirasi ortadi, $\Delta H > 0$.

Beshinchi hulosasi. Reaksiyaning issiqlik effekti boshlang'ich moddalarning yonish issiqligidan oxirgi moddalarni yonish issiqligini ayirmasiga tengdir.

$$\Delta H_{reak} = \sum (n\Delta H_{yonish})_{bosh} - \sum (n\Delta H_{yonish})_{max} \quad (3.17)$$

Gess qonunini tipik kimyoviy reaksiya bo'lmagan jarayonlarga ham tatbiq qilish mumkin, masalan, agregat yoki polimorf o'zgarishlar issiqlik effektlari, erish va solvatlanish issiqligi va hokazo.

Issiqlik sig'imi. Termokimyoviy va termodinamikaviy hisoblashlarda va molekulalarning tuzilishini aniqlashda gazlarning, suyuq va qattiq moddalarning issiqlik sig'imidan foydalaniladi. Modda massa yoki miqdor birligining

¹³ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 53.

temperaturasini 1 K ga ko'tarish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdoriga issiqlik sig'imi deyiladi.

Solishtirma va molyar issiqlik sig'imi bo'ladi. Solishtirma issiqlik sig'imi deb 1 g moddaning temperaturasi 1 K ga ko'tarish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdoriga aytiladi. 1 mol moddaning temperaturasi 1 K ga ko'tarish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdoriga molyar issiqlik sig'imi deyiladi. Termodinamik va fizik-kimyoviy hisoblashlarda ko'proq molyar issiqlik sig'imidan foydalaniladi.

Chin issiqlik sig'imi va o'rtacha issiqlik sig'imi bo'ladi.

Sistemaning temperaturasi cheksiz kam o'zgartirish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdorini (dQ) shu temperatura miqdoriga (dT) nisbati chin (haqiqiy) issiqlik sig'imi deyiladi:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3.18)$$

Modda T_1 temperaturadan T_2 temperaturagacha isitilganda sarflangan issiqlik miqdorini (Q) temperatura o'zgarishiga (ΔT) nisbati o'rtacha molyar yoki solishtirma issiqlik sig'imi (C) deyiladi:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (3.19)$$

Berilgan temperatura intervalida ΔT o'zgarmasdir. Molyar issiqlik sig'imining o'lchov birligi $J/(mol \cdot K)$, solishtirma issiqlik sig'imining o'lchov birligi esa $J/(g \cdot K)$. Chin issiqlik sig'imi moddalarning tabiati, temperatura va sistemaga issiqlik o'tish sharoitiga bog'liq.

Sistema doimiy hajmda joylashgan bo'lsa issiqlik sig'imi:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad (3.20)$$

bu yerda C_V – izoxor issiqlik sig'imi.

Agar sistemaning hajmi o'zgarib, basimi o'zgarmas bo'lsa:

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \quad (3.21)$$

bu yerda C_P – izobar issiqlik sig'imi.

Issiqlik effektining temperaturaga bog'liqligi. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarining temperaturaga qarab o'zgarishini Kirxgoff qonuniga bo'ysunadi.

$$\frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} = \sum C_1 - \sum C_2 \quad (3.22)$$

bu yerda Q_1 – reaksiyali T_1 temperaturadagi issiqlik effekti, Q_2 – shu reaksiyaning T_2 temperaturadagi issiqlik effekti, $\sum C_1$ – reaksiya uchun olingan moddalarning issiqlik sig‘imlari yig‘indisi, $\sum C_2$ – reaksiya maxsulotlarining issiqlik sig‘imlar yig‘indisi.

Agar T_2 bilan T_1 ayirmasi cheksiz kichik bo‘lsa, Kirxgoff qonunini quyidagicha yoziladi:

$$(dQ_P)_P = \frac{-\Delta C_P}{dT} \quad (3.23)$$

$$(dQ_V)_V = \frac{-\Delta C_V}{dT} \quad (3.24)$$

ΔC_P – reaksiya maxsulotlarining issiqlik sig‘imi bilan reaksiyaga krishuvchi moddalarning issiqlik sig‘imi orasidagi ayirma.

Issiqlik effektini temperaturaning funksiyasi sifatida ifodalash uchun yuqoridagi tenglamalarni integrallanadi:

$$Q_P = Q^o + \int_{t_1}^{t_2} \sum(\Delta C_P) dT \quad (3.25)$$

$$Q_V = Q^o + \int_{t_1}^{t_2} \sum(\Delta C_V) dT \quad (3.26)$$

$Q_V = \Delta U$ va $Q_P = \Delta H$ bo‘lganligidan

$$\Delta H = \Delta H^o + \int_{t_1}^{t_2} \sum(\Delta C_P) dT \quad (3.27)$$

$$\Delta U = \Delta U^o + \int_{t_1}^{t_2} \sum(\Delta C_V) dT \quad (2.28)$$

$C_P - C_V$ lar ayirmasi qattiq va suyuq moddalar uchun amalda juda kichik, ularda temperatura o‘zgarishi bilan hajmi deyarli o‘zgarmaydi. Gazalr uchun esa ayirmasi katta.

Shuning uchun $C_P - C_V = R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$ hisobga olinishi kerak.

Ko‘pincha ΔC_P yoki ΔC_V lar uchun emperik formuladan foydalaniladi:

$$\Delta C_P = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad (3.29)$$

bu yerda a, b, c, d lar koeffisientlar. (3.30) tenglamadan foydalanib Kirxgoff qonunining tenglamasini integrallash mumkin:

$$Q = Q^0 + aT + bT^2 + cT^3 + dT^4 + \dots \quad (3.30)$$

Bu qonunni har qanday jarayonlar va hodisalar uchun ham tatbiq qilish mumkin:

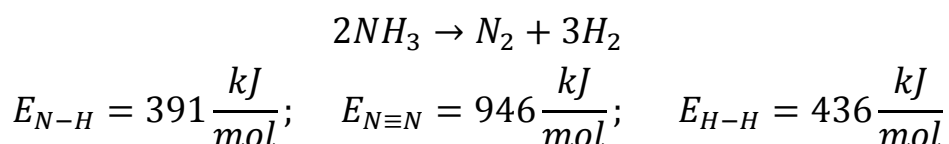
$$\frac{d\lambda}{dT} = C_{gaz} - C_{suyuq} \quad (3.31)$$

$$\frac{dr}{dT} = C_{suyuq} - C_{qattiq} \quad (3.32)$$

λ – bug‘lanish issiqligi, r – suyuqlanish issiqligi.

Misollar.

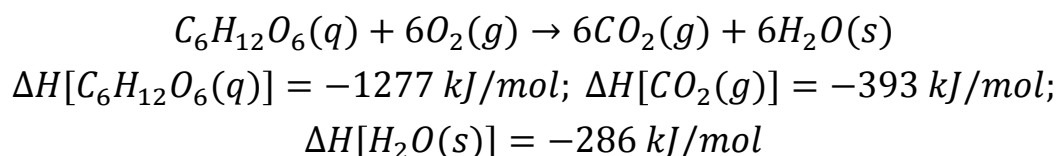
1) Reaksiyada qatnashuvchi moddalar tarkibidagi kimyoviy bog‘larning energiyalari¹⁴ asosida ammiakni quyidagi parchalanish reaksiyasini issiqlik effektini hisoblang:



Yechish. Reaksiyaning issiqlik effekti reagentlar tarkibidagi barcha kimyoviy bog‘larning energiyalari yig‘indisidan maxsulotlar tarkibidagi barcha kimyoviy bog‘larning energiyalari yig‘indisini ayirmasiga teng:

$$\Delta H_{reak} = 6E_{N-H} - (E_{N \equiv N} + 3E_{H-H}) = 6 \cdot 391 - (946 + 3 \cdot 431) = 92 \text{ kJ}$$

2) Reaksiyada qatnashuvchi moddalarning hosil bo‘lish issiqliklari asosida quyidagi glyukozani oksidlanish reaksiyasini issiqlik effektini hisoblang:



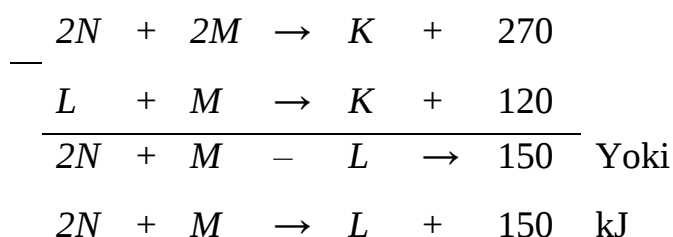
Yechish. Gess qonunining hulosasiga ko‘ra reaksiyaning issiqlik effekti maxsulotlar hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisidan reagentlar hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisining ayirmasiga teng:

$$\Delta H_{reak} = 6 \cdot (-393) + 6 \cdot (-286) - (-1277) = -2797 \text{ kJ}$$

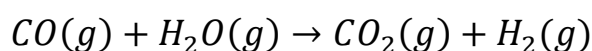
¹⁴ Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. “Complete Chemistry” for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 116.

3) $N + M \rightarrow 0,5K + 135 \text{ kJ}$ va $L + M \rightarrow K + 120 \text{ kJ}$ termokimyoviy tenglamalar asosida $2N + M \rightarrow L$ reaksiyasining issiqlik effektini hisoblang.

Yechish. Gess qonuniga asosan reaksiyaning issiqlik effekti reaksiyani borish yo‘liga bog‘liq emas, boshlang‘ich va oxirgi moddalarga bog‘liq. Birinchi reaksiyani 2 ga ko‘paytirib, undan ikkinchi reaksiyani ayiramiz:

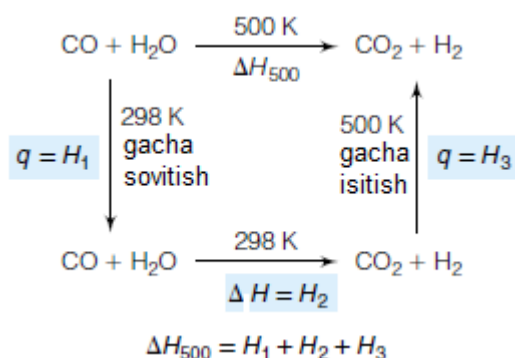


4) Moddalarning issiqlik sig‘imi va standart entalpiyasidan foydalangan holda 500K da va o‘zgarmas bosimda quyidagi reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang¹⁵:



Modda	$C_p, \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	$\Delta H(298), \text{ kJ/mol}$
$CO(g)$	29,12	-110,5
$H_2O(g)$	33,58	-241,8
$CO_2(g)$	37,11	-393,5
H_2	29,89	0

Yechish. Masalani 3.10 rasmda tasvirlangan sxema asosida yechamiz.



3.10 rasm. Reaksiyaning 500K dagi issiqlik effektini hisoblash sxemasi.

¹⁵ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 59.

1 moldan moddalar qatnashadigan reaksiyani 3 ta bosqichda boradi deb hisoblaymiz.

1-bosqich: reagentlarni 500K dan 298K gacha sovitish;

2-bosqich: 298K da reaksiyani sodir bo'lishi;

3-bosqich: maxsulotlarni 298K dan 500K gacha isitish.

Reaksiyaning 500K dagi issiqlik effekti bosqichlarning issiqlik effektlari yig'indisiga teng.

Birinchi bosqichning issiqlik effektini izobar issiqlik sig'imi va temperaturaga bog'liqlik formulasidan hisoblaymiz:

$$\Delta H_1 = \Delta n(CO) \cdot C_p(CO) \cdot \Delta T + \Delta n(H_2O) \cdot C_p(H_2O) \cdot \Delta T =$$

$$1 \text{ mol} \cdot (29,12 \text{ J/mol} \cdot K) \cdot (-202K) + 1 \text{ mol} \cdot (33,58 \text{ J/mol} \cdot K) \cdot (-202K) = -12665 \text{ J}$$

$$\text{Demak, } \Delta H_1 = -12,665 \text{ kJ}$$

Ikkinchi bosqichning issiqlik effektini Gess qonunining xulosasi bo'yicha hisoblaymiz:

$$\Delta H_2 = \Delta H(CO_2) - [\Delta H(CO) + \Delta H(H_2O)] = -393,5 - (-110,5 - 241,8)$$

$$\text{Demak, } \Delta H_2 = -41,2 \text{ kJ}$$

Uchinchi bosqichning issiqlik effektini maxsulotlarning izobar issiqlik sig'imlari va temperaturaga bog'liqlik formulasidan hisoblaymiz. Bu safar ΔT musbat qiymatga ega bo'ladi:

$$\Delta H_3 = \Delta n(CO_2) \cdot C_p(CO_2) \cdot \Delta T + \Delta n(H_2) \cdot C_p(H_2) \cdot \Delta T =$$

$$1 \text{ mol} \cdot (37,11 \text{ J/mol} \cdot K) \cdot (+202K) + 1 \text{ mol} \cdot (29,89 \text{ J/mol} \cdot K) \cdot (+202K) = +13534 \text{ J}$$

$$\text{Demak, } \Delta H_3 = 13,534 \text{ kJ}$$

$$\text{Y holda: } \Delta H_{500K} = -12,665 + (-41,2) + 13,534 = -40,3 \text{ kJ}$$

Nazorat savollari.

1. Kimyoviy termodinamikaning predmeti nima?
2. "Sistema" tushunchasiga ta'rif bering. Sistemaning qanday turlari bor? Ularga misol keltiring?
3. Sistemaning holati deb nimaga aytiladi?
4. Termodinamik parametr, jarayon, holat parametri, jarayon parametri nima?
5. Intensiv va ekstensiv xossa nima? Misollar bilan izohlang.
6. Jarayonning qanday turlari bor?
7. Termodinamika birinchi qonunining asosiy vazifasi nimadan iborat?
8. Energiya nima?
9. Termodinamika birinchi qonunining postulatlarini ta'riflang.

10. Termodinamika birinchi qonunining asosiy matematik tenglamasini izohlang.
11. Sistemaning ichki energiyasi deganda nimani tushinish kerak? Ichki energiya qanday nomlar bilan atalishini bilasizmi?
12. Termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasidan ichki energiyaga qanday ta'rif berish mumkin?
13. Gazning kengayish ishini hisobga olganda termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasi qanday yoziladi?
14. Aylanma jarayonning issiqlik effekti nimaga teng?
15. Entalpiyaning ichki energiya, bosim va hajmga bog'liqlik formulasini ketirib chiqaring.
16. Nima uchun kimyoviy jarayonlarda entalpiya ichki energiyaga nisbatan muhimroq?
17. Jism parmalanganda parma qiziydi, bunda mexanik energiya qaysi turdagi energiyaga aylanadi?
18. Elektr toki motorni harakatga keltirganda elektr energiya qaysi turdagi energiyaga aylanadi?
19. "Issiqlik" tushunchasiga tavsif bering. Issiqlik zahirasi haqida gapirish mumkinmi? Issiqlikni cheksiz kichik o'zgarishi umumiy holda to'liq differensial bo'lmasligini matematik isbotlang.
20. "Ish" tushunchasini tavsiflang. Ish zahirasi haqida gapirish mumkinmi? Umumiy hollarda ishning cheksiz kichik o'zgarishi to'liq differensial bo'lmasligini isbotlang.
21. Issiqlik va ishning o'xshashlik va farqlarini izohlang.
22. Termokimyo nima? Kimyoning bu bo'limi qanday vazifalirni bajaradi?
23. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti deb nimaga aytiladi?
24. Turli fizik-kimyoviy jarayonlarning issiqlik effektlarini nomi va fizik ma'nosini tushintiring.
25. Hosil bo'lish issiqligi nima? Uni entalpiya deb nomlasa bo'ladimi?
26. Qanday sharoitga standart sharoit deyiladi, u nima uchun kerak?
27. Izobar va izoxor issiqlik effektlarining farqi nimaga teng?
28. Gess qonuni qanday ta'riflanadi? Misol bilan tushintiring.
29. Gess qonunidan qanday xulosalar kelib chiqadi?
30. Gess qonunining qaysi xulosasi asosida kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti hisoblanadi?
31. Eksperimental yo'l bilan topish mumkin bo'lmagan reaksiyaning issiqlik effekti qanday hisoblanadi?

32. Issiqlik sig'imi nima? Solishtirma va molyar issiqlik sig'imi, chin va o'rtacha issiqlik sig'imi tushunchalarini ma'nosi nima?
33. Kirxgoff qonuni termodinamikaning birinchi qonuni hulosasi ekanligini isbotlang. Qanday sharoitlarda reaksiya issiqlik effekti temperaturaga bog'liq bo'lmaydi?
34. $N+M=K+55\text{kJ}$ va $K+M=T+30\text{kJ}$ termokimyoviy tenglamalar asosida $N+M=T$ reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.
35. $N+M=T+85\text{kJ}$ va $K+M=T+30\text{kJ}$ termokimyoviy tenglamalar asosida $N+M=K$ reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.
36. $N+M=K+55\text{kJ}$ va $N+M=T+85\text{kJ}$ termokimyoviy tenglamalar asosida $K+M=T$ reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.

4. Termodinamikaning ikkinchi qonuni

- 4.1. Jarayon turlari: o'z-o'zidan boradigan va bormaydigan, termodinamik qaytar va qaytmas jarayonlar.
- 4.2. Ikkinchi qonunning asosiy vazifasi va postulatlari.
- 4.3. Entropiya. Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan matematik ifodasi.
- 4.4. Xarakteristik funksiyalar va termodinamik potentsiallar.
- 4.5. Jarayonlarning borish imkoniyatlari va yo'nalishining mezonlari.
- 4.6. Termodinamikaning uchinchi qonuni.

- 4.1. Jarayon turlari: o'z-o'zidan boradigan va bormaydigan, termodinamik qaytar va qaytmas jarayonlar.

Tabiatda sodir bo'ladigan hodisalarni kuzatish natijasida ular ma'lum yo'nalishda sodir bo'ladi degan xulosa chiqarish mumkin. Masalan, issiqlik hamma vaqt issiqroq jismdan sovuqroq jismga o'tadi; suv baland joydan past joyga oqadi; bir gazga boshqa gaz qo'shilsa, bu gazlar o'zaro aralashib ketadi; elektr yuqori potentsialdan past potentsialga ko'chadi. Ish issiqlikka bevosita aylanadi (masalan ishqalanish), lekin issiqlikni ishga aylantirish uchun qo'shimcha mexanizm kerak, shunda ham issiqlikning bir qismi ishga aylanmay qoladi va hokazo. Bu hodisalarning hammasi ham o'z-o'zicha sodir bo'ladi, lekin ular teskari tomonga bormaydi. Bu hodisalarning hammasi qaytmas hodisalardir.

Masalan suv pastdan balandga oqmaydi, issiqlik sovuq jismdan issiq jismga o'tmaydi; vaholanki issiqlikning sovuq jismdan issiq jismga o'tishi termodinamikaning birinchi qonuniga hilof emas, chunki bu hodisa energiyaning saqlanish qonuniga zid kelmaydi. Demak, termodinamikaning birinchi qonuniga asoslanib hodisalarning yo'nalishi haqida fikr yuritib bo'lmaydi. Bu masalani termodinamikaning ikkinchi qonunigina hal qila oladi.

Sodir bo'lishiga ko'ra jarayonlarni uchta turga bo'lish mumkin. Birinchisi, o'z-o'zidan sodir bo'lmaydigan jarayonlar. Masalan, yukni ko'tarilishi, suvni parchalanishi. Ikkinchisi, o'z-o'zidan sodir bo'ladi, lekin sodir bo'lishi natijasida tashqi kuchlarga nisbatan ish hosil bo'lmaydi. Masalan, aravani g'ildirashi, mayatnikni tebranishi. Uchinchisi, o'z-o'zidan sodir bo'ladi va sodir bo'lishi natijasida tashqi kuchlarga nisbatan ish hosil bo'ladi. Masalan, yukni tepadan pastga tushishi, vodorodni yonishi.

Qaytarlik belgisiga ko'ra jarayonlar qaytar va qaytmas bo'lishi mumkin. Kimyoviy termodinamikada qaytar va qaytmas, muvozanatli va muvozanatsiz jarayonlar katta ahamiyatga ega. Cheksiz sekin sodir bo'ladigan va cheksiz ko'p sondagi muvozanat holatlaridan o'tadigan jarayon muvozanatli deyiladi. Muvozanatli jarayon uchun maksimal ish va qaytarlilik hosidir.

Qaytar jarayon deb tashqi muhitda yoki sistemaning o'zida hech qanday energetik o'zgarishlarsiz cheksiz kichik kuch ta'sirida boshlang'ich holatga qayta oladigan jarayonga aytiladi. Qaytar jarayon bir vaqtda ikkita qarama-qarshi yo'nalishda sodir bo'ladi.

Qaytmas jarayon deb sistemaga cheklangan ta'sirlar natijasida sodir bo'ladigan, cheksiz kichik kuch ta'sirida o'z yo'nalishini o'zgartirmaydigan muvozanatsiz jarayonga aytiladi. Qaytmas jarayon faqat bir tomonga sodir bo'ladi. Termodinamik qaytarlik bilan kimyoviy qaytarlik tushunchalarining farqini ta'kidlab o'tish kerak. Kimyoviy qaytarlik jarayonning yo'nalishini, termodinamik qaytarlik esa sodir etish usulini tavsiflaydi.

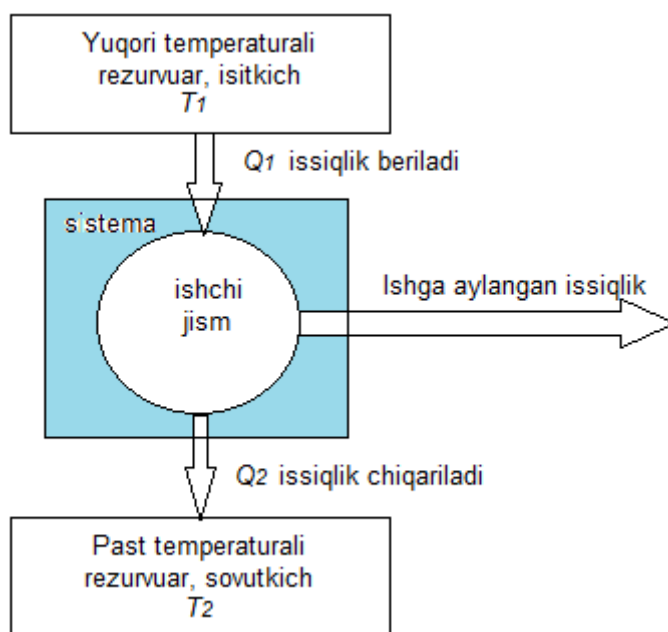
4.2. Ikkinchi qonunning asosiy vazifasi va postulatlar.

Termodinamika ikkinchi qonunining asosiy vazifalari jarayonlarga bag'ishlanadi. Berilgan sharoitda jarayonning borish imkoniyatini aniqlash, jarayonning yo'nalishini, chegarasini, muvozanatini aniqlash. Jarayon sodir bo'lgan taqdirda tashqi kuchlarga nisbatan bajarilgan ishning miqdorini aniqlash.

Agar jarayon bormasa, uni sodir etish uchun tashqi sharoitlarni qanday o'zgartirish kerak, qanday miqdordagi ish bajarish kerakligini aniqlash.

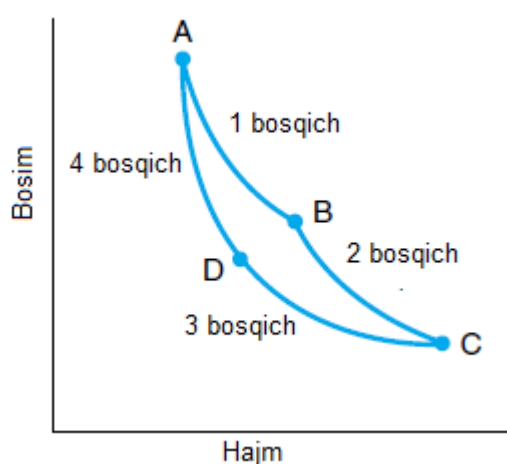
Termodinamikaning ikkinchi qonuni xuddi birinchi qonun kabi mantiqiy isbot talab etmaydi, insoniyat tajribasi natijasida postulatlar tarzida ta'riflanadi.

1. Termodinamika ikkinchi qonunining birinchi yaratuvchisi S.Karno deb e'tirof etiladi. U issiqlik mashinasini 4.1 rasmda berilgan sxema bo'yicha talqin etdi.



4.1 rasm. Issiqlik mashinasini ishlash prinsipi.

Issiqlik mashinasidan olingan issiqlikni ishga aylanishi ishchi jism sifatida ideal gaz olingan Karno siklida ko'rib chiqilgan (4.2 rasm).



4.2 rasm¹⁶. Karno sikli. 1 bosqich: gazning izotermik kengayishi – AB izotermasi;
 2 bosqich: gazning adiabatik kengayib, sovishi – BC adiabatasi;
 3 bosqich: gazning izotermik siqilishi – CD izotermasi; 4 bosqich: gazning adiabatik siqilib, isishi – DA adiabatasi.

¹⁶ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 69.

Karno siklida sistema bir holatdan chiqib, yana boshlang'ich holatga qaytib keladi. To'rt tomon bilan ajratilgan maydonning yuzasi siklda bajarilgan ishning miqdoriga teng.

Karno ishga aylanish shartlarini o'rganib, quyidagi ta'rifni berdi. Issiqlik mashinasida issiqlik manbasidan olingan issiqlik to'liq ishga aylana olmaydi, uning bir qismi sovutgichga uzatiladi. Issiqlik mashinasining foydali ish ko'effitsienti:

$$\eta = \frac{(Q_1 - Q_2)A}{Q_1 \cdot Q_2} \quad (4.1)$$

Bu edra: Q_1 – manbadan olingan issiqlik miqdori, Q_2 – sovutgichga uzatilgan issiqlik miqdori. $Q_1 - Q_2$ – ishga aylangan issiqlik miqdori.

2. R.Klauzius ta'rif. Issiqlik har doim issiqroq jismdan sovuqroq jismga o'z-o'zidan o'tadi, sovuqroq jismdan issiqroq jismga o'tishi mumkin emas.

3. V.Ostvald ta'rif. Barcha issiqlikni sovutgichga uzatmasdan ishga aylantiruvchi issiqlik mashinasini yoki ikkinchi turdaga abadiy dvigatelni yaratish mumkin emas.

4. Bu ta'rif Karno-Klauzius teoremasi deb nomlanadi. Issiqlik mashinasining foydali ish ko'effitsienti mashina ishchi qismlarining tabiatiga bog'liq emas, faqat issiqlik manbasi va sovutgichning temperatura farqi bilan aniqlanadi. Bu postulatning matematik ifodasi:

$$\Delta T = T_1 - T_2 \quad (4.2)$$

T_1 – issiqlik manbasining temperaturasi, T_2 – sovutgichning temperaturasi.

Ikkinchi qonunning barcha ta'riflari bir-birini to'ldiradi va mos keladi. Ulardan birini asosiy postulat deb, boshqalarini undan chiqadigan xulosa deb qarash mumkin.

Termodinamik hisoblar ikkita usul bilan bajariladi. Birinchi usul shunga asoslanganki, har qanday ish va energiyani ikkita omilning ko'paytmasi sifatida qaralishi mumkin. Ulardan biri intensivlik omili, ikkinchisi hajmiy (ekstensiv) omil deyiladi. Intensivlik omili sifatida temperatura, bosim, zaryad potentsiali kabilar, hajmiy omil sifatida esa hajm, massa, modda miqdori, zaryad kattaligi bo'lishi mumkin.

Energiyaning yoki moddaning sistemaning bir qismidan boshqa qismiga o'tish jarayonlarining o'z-o'zidan borish imkoniyati, yo'nalishi va chegarasi intensivlik omillarining nisbatiga bog'liq. Jarayonni o'z-o'zidan borishi intensivlik omillarining barobarlashish tomoniga sodir bo'ladi.

Ikkinchi usul shunga asoslanganki, har qanday termodinamik sistema uchun uni berilgan mavjud bo'lish sharoitlarida qandaydir umumiy mezon borki, jarayonni o'z-o'zidan borish imkoniyati, yo'nalishi va chegarasi shu mezon bilan tavsiflanadi. Izolirlangan sistema uchun shunday mezon sifatida entropiya hizmat qiladi. Entropiyaning ortishi bilan boradigan jarayonlar o'z-o'zidan sodir bo'ladi.

4.3. Entropiya. Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan matematik ifodasi.

Termodinamika ikkinchi qonuni postulatlarini taxlil qilinganda, ularning hammasi energiya sarf qilmasdan, o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarning yo'nalishi va chegarasini tavsiflaydi. Masalan, gazning kengayishi, issiq jismni atrof muhit temperaturasigacha sovishi va h.k. Jarayonni o'z-o'zidan sodir bo'lish va muvozanatga kelish sharoitlarini aniqlash katta nazariy va amaliy ahamiyatga egadir.

Jarayonlarning o'z-o'zidan borishi issiqlik energiyasining yoyilishi bilan kuzatiladi. Energiya yoyilishini miqdoriy tavsiflash uchun sistema bir holatdan boshqa holatga o'tganda energiya o'zgarishini ko'rsatuvchi termodinamik funksiya zarur bo'ldi.

Bu funktsiyani R.Klauzius fanga kiritib, *entropiya* deb nomladi va S harfi bilan belgiladi. Entropiyaning matematik ifodasini issiqlik mashinasining ishlashini asoslagan Karno siklidan hosil qilindi. Q/T nisbatni jarayonning keltirilgan issiqligi deyiladi. Karno siklida keltirilgan issiqliklar yig'indisi no'lga teng.

Issiqlikni boshqa termodinamik parametrlar kabi ikkita – intensivlik va hajmiy omillar ko'paytmasi tarzida ifodalash mumkin:

$$Q = S \cdot T \quad (4.3)$$

bu yerda: T – temperatura, intensivlik omili, S – entropiya, hajmiy omil. 4.3 ifodadan entropiya issiqlikning temperaturaga nisbati ekanligi kelib chiqadi:

$$S = \frac{Q}{T}$$

Cheksiz kichik o'zgarishlar uchun:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (4.4)$$

4.4 tenglama termodinamika har qanday ixtiyoriy qaytar jarayon uchun ikkinchi qonunining matematik ifodasidir. Qaytmas jarayonlar uchun bu ifoda quyidagicha ko‘rinishga keladi:

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (4.5)$$

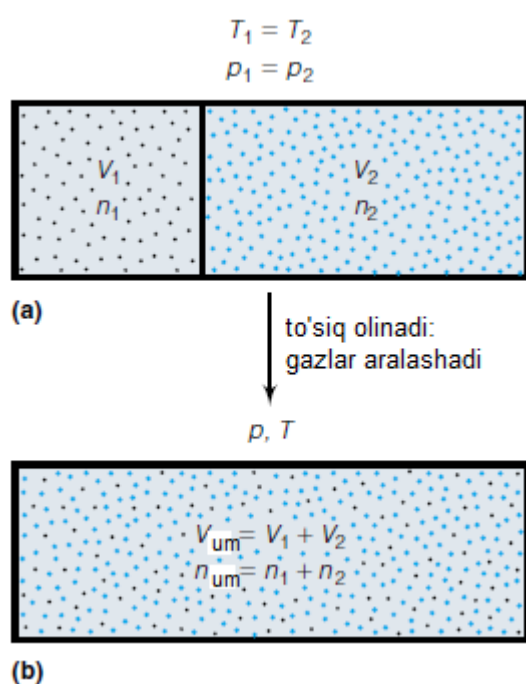
Entropiyaning mutloq qiymatini aniqlash mumkin emas. Jarayon natijasida sistema entropiyasining o‘zgarishini aniqlash mumkin. Entropiya sistema holatining funksiyasi bo‘lib, uning o‘zgarishi jarayonning borish yo‘liga bog‘liq emas, boshlang‘ich va oxirgi holatlar entropiyalarining ayirmasiga teng:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (4.6)$$

Izotermik va izobar jarayonda:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (4.7)$$

Jarayon sistema entropiyasining ortishi tomonga o‘z-o‘zidan sodir bo‘ladi. Ikkita idishda joylashgan gazlarni aralashishi misolida ko‘rib chiqamiz (4.3 rasm).

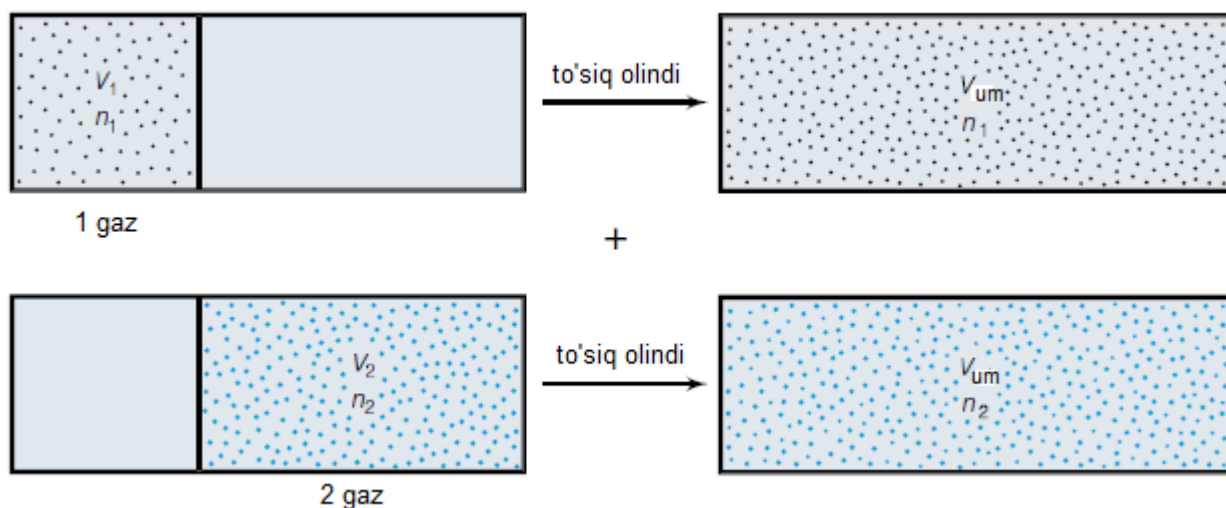


4.3 rasm¹⁷. Ikki gazning adabiatik aralashishi.

(a) Chap tarafda ma'lum hajm va miqdorga ega bo'lgan 1 gaz joylashgan, o'ng tomonda esa o'z hajmi va miqdoriga ega bo'lgan 2 gaz joylashgan. Gazlarni ajratuvchi to'siqni olib tashlanganda gazlar aralashib ketadi. Gazlarning umumiy hajmi va miqdori har bir tarafdagi hajm va miqdorlarning yig'indisiga teng. Adiabatik jarayonda sistemaning energiyasi o'zgarmaydi, demak gazlarning aralashishi entropiya effekti hisobiga sobir bo'ladi.

Gazlarni aralashishini ikkita alohida jarayon tarzida taxlil etish mumkin (4.4 rasm).

¹⁷ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 77.



4.4 rasm. Gazlarning aralashishi ikkita alohida jarayon sifatida. 1 gaz idishning chap tarafida joylashgan, o'ng tarafi bo'sh, 2 gaz idishning o'ng tarafida joylashgan, chap tarafi bo'sh. To'siq olingan vaqtida 1 gaz o'ng tomonga harakatlanib, idishning butun hajmini egallaydi, 2 chap tarafga harakatlanib, u ham idishning butun hajmini egallaydi.

1 gazning hajmi V_1 dan V_{um} ga o'zgaradi, uning entropiyasini o'zgarishi quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_{um}}{V_1} \quad (4.8)$$

2 gazning hajmi V_2 dan V_{um} ga o'zgaradi, uning entropiyasini o'zgarishi quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_{um}}{V_1} \quad (4.9)$$

Aralashish jarayonida entropiyaning o'zgarishi gazlarning entropiya o'zgarishlari yig'indisiga teng:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad (4.10)$$

Demak, termodinamikaning ikkinchi qonuniga asosan izolirlangan sistemada gazlarning aralashini hamisha o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayondir.

Termodinamikaning birinchi qonuni ifodasi $dQ = dU + dA$ ga 4.4 ifodadan $dQ = TdS$ ni qo'yilsa quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$TdS = dU + dA \quad (4.11)$$

(4.11) ifoda qaytar jarayonlar uchun termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining matematik tenglamasidir. Bu ifoda gazning kengayish ishini hisobga olganda quyidagi ko‘rinishga keladi:

$$TdS = dU + PdV \quad (4.12)$$

Ifodani qaytmas jarayonlar uchun tengsizlik ko‘rinishida quyidagicha yoziladi:

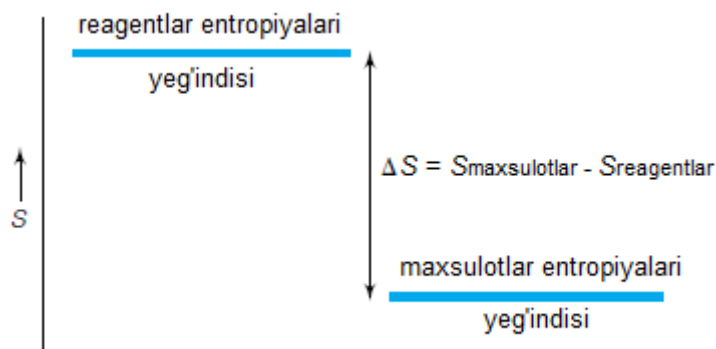
$$TdS > dU + PdV \quad (4.13)$$

Qaytar va qaytmas jarayonlar uchun birlashgan tenglama umumiy tarzda quyidagicha yoziladi:

$$TdS \geq dU + dA \quad \text{hamda} \quad TdS \geq dU + PdV \quad (4.14)$$

(4.12) ifodalardan ma’lum bo‘lishicha entropiya S ichki energiya U va hajm V funksiyasidir.

Jarayonning entropiyasi ayrim bosqichlar entropiyalari yig‘indisiga teng ekanligini avvalroq ko‘rib chiqdik. Shu g‘oyani kimyoviy reaksiyalar entropiyasini aniqlash uchun ham qo‘llash mumkin. Bunda holat biroz boshqacharoq bo‘ladi: moddalarning 298K dagi standart entropiyalari yordamida kimyoviy reaksiyada entropiya o‘zgarishini hisoblash mumkin. 4.5 rasmda reaksiyaning entropiyasini hisoblash prinsipi keltirilgan.



4.5 rasm. Kimyoviy reaksiyalarda entropiyaning o‘zgarishi.

Reaksiya entropiyasi huddi entalpiyasi kabi aniqlanishi mumkin. Rasmdagi holatda reaksiya maxsulotlari entropiyalari yig‘indisi reagentlarning entropiyalari yig‘indisidan katta bo‘lganligi uchun reaksiyada entropiya o‘zgarishi manfiy qiymatga ega. Demak, kimyoviy reaksiya entropiyasining o‘zgarishi maxsulotlar standart entropiyalari yig‘indisidan reagentlar standart entropiyalari yig‘indisini ayirmasiga teng:

$$\Delta S_{reaksiya} = \sum S_{maxsulotlar}^o - \sum S_{reagentlar}^o \quad (4.15)$$

Misollar.

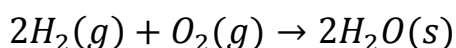
1) 1,00 g benzol C_6H_6 qaynash temperaturasi $80,1^\circ C$ da va o'zgaras 1,00 atm bosimda qaytar bug'lanish jarayonida entropiya qanday o'zgaradi? Benzolning bug'lanish issiqligi 395 J/g.

Yechish. Jarayon o'zgaras bosimda sodir bo'lganligi uchun jarayonning issiqlik effekti bug'lanish issiqligi $Q = 395 \text{ J/g}$ ga teng. Bug'lanish endotermik jarayon bo'lganligi uchun issiqlik kattaligi musbat qiymatga ega bo'ladi. $80,1^\circ C$ $353,2K$ ga teng ekanligini hisobga olib, 4.7 formulaga qo'yamiz:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{+395 \text{ J/g}}{353,2K} = 1,12 \text{ J/g} \cdot K$$

Demak, 1 g benzol normal atmosfera bosimda qaynash temperaturasida bug'langanida entropiyasi $1,12 \text{ J/g} \cdot K$ ga o'zgaradi.

2) Quyidagi reaksiyaning $99^\circ C$ va standart bosimda entropiya o'zgarishini aniqlang:



H_2 , O_2 va $2H_2O$ ning issiqlik sig'imlarini mos ravishda 28,8; 29,4 va $75,3 \text{ J/mol} \cdot K$ deb, moddalarning molyar miqdorlari stexiometrik koeffitsientlarga teng va gazlarni ideal deb hisoblang. Moddalarning standart entropiyalari:

$$S^\circ[H_2O(s)] = 69,91; S^\circ[H_2(g)] = 130,7; S^\circ[O_2(g)] = 205,5 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Yechish. Hisoblash bir necha bosqichda amalga oshiriladi. Avvad 2 mol vodorod va 1 mol kislorodning temperaturasi $99^\circ C$ dan $25^\circ C$ gacha ($372K$ dan $298K$ gacha) o'zgarganda entropiya qanday o'zgarishini (ΔS_1) hisoblaymiz:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= n(H_2)C(H_2)\ln\frac{T_2}{T_1} + n(O_2)C(O_2)\ln\frac{T_2}{T_1} \\ &= 2 \text{ mol} \cdot 28,8 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot \ln\frac{298K}{372K} + 1 \text{ mol} \cdot 29,4 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot \ln\frac{298K}{372K} \\ &= -19,3 \frac{J}{K} \end{aligned}$$

Temperatura kamayganda entropiya kamayganligi uchun manfiy ishora qo'yildi. Ikkinchi bosqich: $298K$ da reaksiya entropiyasining ΔS_2 o'zgarishi:

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= 2S^\circ[H_2O(s)] - \{2S^\circ[H_2(g)] + S^\circ[O_2(g)]\} \\ &= 2 \cdot 69,91 - (2 \cdot 130,7 + 205,1) = -326,7 \frac{J}{K} \end{aligned}$$

Uchinchi bosqich: reaksiya maxsulotining temperaturasi 298K dan 372K gacha ko'targanda entropiyaning o'zgarishi:

$$\Delta S_3 = n(H_2O) \cdot C(H_2O) \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \text{ mol} \cdot 75,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{372\text{K}}{298\text{K}} = 33,4 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Reaksiyaning entropiyasi bosqichlar entropiyalarining yig'indisiga teng:

$$\Delta S_{\text{reaksiya}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -19,3 - 326,7 + 33,4 = -312,6 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

4.4. Xarakteristik funksiyalar va termodinamik potentsiallar.

Termodinamikada sistemaning holati va jarayon imkoniyatlarini to'liq belgilovchi besh xil xarakteristik funksiyalardan foydalaniladi. Ular quyidagilardir:

1. *Izotermik-izobar potentsial* yoki *izobar potentsial* yoki *Gibbs energiyasi* G , uning jarayon natijasida o'zgarishi ΔG .
2. *Izotermik-izoxor potentsial* yoki *izoxor potentsial* yoki *Gelmgoles energiyasi* F , uning jarayon natijasida o'zgarishi ΔF .
3. *Ichki energiya* U , uning jarayon natijasida o'zgarishi ΔU .
4. *Temperatura* T .
5. *Entropiya* S , uning jarayon natijasida o'zgarishi ΔS .

Bu funksiyalarning ko'pincha birinchi ikkitasini, ba'zan birinchi to'rttasini termodinamik potentsial ham deb nomlanadi.

(4.11) ifodaga ko'ra izotermik sharoitda ishning kattaligi:

$$A \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

yoki

$$A \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

Bu yerda tenglik qaytar jarayonlarga tegishli bo'lib, maksimal ish A_M ga teng. Bu ifodaga ko'ra maksimal ish $(U - TS)$ funksiyaning sistemaning dastlabki va oxirgi holatlaridagi ayirmasiga teng. Ushbu funksiya izotermik-izoxor sharoitdagi muvozanatni o'rganish uchun katta ahamiyatga ega va uni izoxor potentsial deyiladi:

$$F = U - TS \quad (4.10)$$

Har qanday izotermik jarayon uchun:

$$dF = dU - TdS \quad \text{yoki} \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (4.11)$$

Izotermik va izoxor sharoitda maksimal ish:

$$A_M = -\Delta F \quad (4.12)$$

Entropiyaning o'zgarishi izolirlangan sistemalarda o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarning yo'nalishi va chegarasini belgilashligi aytib ketilgan edi. Xuddi shunga o'xshash bu yangi funksiya o'zgarish temperaturada va o'zgarish hajmda boradigan jarayonlarning yo'nalishi va chegarasini belgilaydi.

Izotermik va izobar sharoitda jarayonlarning o'z-o'zidan borish imkoniyatini izobar potensial belgilaydi. Agar izoxor potensial sistemaning ichki energiyasi bilan bog'liq bo'lsa, izobar potensial entalpiya bilan bog'liqdir:

$$G = H - TS \quad (4.13)$$

Har qanday izotermik jarayon uchun:

$$dG = dH - TdS \quad \text{yoki} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.11)$$

Izotermik jarayonda maksimal foydali ish:

$$A'_M = -\Delta G \quad (4.15)$$

$H = U + PV$ ekanligini hisobga olgan xolda (4.13) ifodani quyidagicha yozish mumkin:

$$G = U + PV - TS = F + PV \quad (4.16)$$

$$\Delta G = \Delta F + P\Delta V \quad (4.17)$$

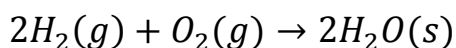
(4.17) tenglama izotermik jarayonlar uchun izoxor va izobar potenciallarining bog'liqligini ifodalaydi. (4.12) va (4.14) tenglamalariga ko'ra:

$$A'_M = A_M - P\Delta V \quad (4.18)$$

(4.18) tenglamaga ko'ra maksimal foydali ish A'_M maksimal ishdan A_M sistema tomonidan tashqi bosimga nisbatan bajarilgan ishning ayirmasiga teng.

Misol.

Standart sharoitda ma'lumotnomalarda berilgan kattaliklardan foydalanib quyidagi reaksiyaning Gibbs energiyasini ikki xil usul bilan hisoblang¹⁸:



Standart sharoit ($T = 298K$, $P = 1 \text{ atm}$) uchun ma'lumotnomadan olingan kattaliklar:

Modda	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$2H_2O(s)$
ΔH , kJ/mol	0	0	-285,83
S , J/mol·K	130,68	205,14	69,91
ΔG , kJ/mol	0	0	-237,13

¹⁸ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 95.

Yechish.

a) Birinchi usul. Avval reaksiyaning issiqlik effektini hisoblaymiz:

$$\Delta H = 2 \cdot (-285,83) - (2 \cdot 0 + 1 \cdot 0) = -571,66 \text{ kJ}$$

Entropiya o'zgarishini hisoblaymiz:

$$\Delta S = 2 \cdot 69,91 - (2 \cdot 130,68 + 1 \cdot 205,14) = -326,68 \frac{J}{K} = -0,32668 \frac{kJ}{K}$$

Topilgan qiymatlarni 4.14 tenglamaga qo'yib izobar-izotermik potensialni yoki Gibbs energiyasini hisoblaymiz:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -571,66 - 298,15(-0,32668) = -474,26 \text{ kJ}$$

b) Ikkinchi usul. Standart izobar potensial qiymatidan foydalanib hisoblaymiz:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum \Delta G_{\text{maxsulotlar}}^o - \sum \Delta G_{\text{reagentlar}}^o = 2 \cdot (-237,13) - (2 \cdot 0 + 1 \cdot 0) \\ &= -474,26 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Ikkala usulda bir xil qiymat olindi.

4.5. Jarayonlarning borish imkoniyatlari va yo'nalishining mezonlari.

Tabiatda va ishlab chiqarishda o'z-o'zidan sodir bo'ladigan har qanday jarayon energiyaning kamayishi tomonga boradi. Binobarin, izotermik-izoxor jarayonning sodir bo'lish sharti izoxor potensialning kamayishidir $dF < 0$, shunday jarayonning bormaslik sharti esa izoxor potensialning ortishidir $dF > 0$. Agar $dF = 0$ bo'lsa jarayon muvozanat holatida turgan bo'ladi.

Izotermik-izobar jarayonning imkoniyatini izobar potensialning o'zgarishi belgilaydi. Agar $dG < 0$ bo'lsa, jarayon sodir bo'ladi, $dG > 0$ bo'lganda jarayon sodir bo'lmaydi, $dG = 0$ bo'lganda jarayon muvozanat holatida turgan bo'ladi. Turli sharoitlarda boruvchi jarayonlar uchun yo'nalish va muvozanat mezonlari 4.1 jadvalda umulashtirilgan.

Kimyoviy reaksiyalarni va fizik-kimyoviy jarayonlarni baholashda izobar potensial eng ko'p qo'llaniladigan mezondir. Uning o'zgarishi nimaga bog'liq ekanligini batafsil ko'rib chiqamiz. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglamaga asosan izobar potensialning qiymati entalpiya, temperatura va entropiyaga bog'liq. Ma'lumki entalpiya kattaligi yuzlab kJ/mol qiymatlarga ega bo'ladi. Entropiya kattaligi esa bir necha kJ/mol, hotto J/mol qiymatlarga ega bo'ladi. Demak, izobar potensial qiymatiga entalpiyaning ta'siri ko'proq.

4.1 jadval. Sistema mavjud bo‘lish sharoitlari bilan jarayonni o‘z-o‘zidan sodir bo‘lish imkoniyati va barqaror muvozanati mezonlari.

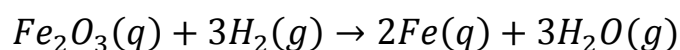
Sistemaning mavjud bo‘lish sharoitlarini tavsiflovchi o‘zgarmas parametrlar	Jarayonni o‘z-o‘zidan sodir bo‘lish mezonlari	Jarayon muvozanatining mezonlari
U va V	S ning ortishi	Maksimum S
H va P	S ning ortishi	Maksimum S
T va P	G ning kamayishi	Minimum G
T va V	F ning kamayishi	Minimum F
S va P	H ning kamayishi	Minimum H
S va V	U ning kamayishi	Minimum U

Agar $\Delta H < 0$ bo‘lsa, $\Delta G < 0$ bo‘lish ehtimoli ko‘p. Ekzotermik jarayonlarda entalpiya manfiy ishorali bo‘ladi, ya’ni no‘ldan kichik bo‘ladi. Demak, egzotermik reaksiyalarning o‘z-o‘zidan sodir bo‘lish ehtimoli yuqori.

Endotermik reaksiyalarda $\Delta H > 0$ bo‘ladi, u holda $\Delta G > 0$ bo‘lish ehtimoli va shunga mos ravishda jarayonning sodir bo‘lmaslik ehtimoli yuqori. Ushbu holatda entropiya musbat bo‘lib, $T\Delta S$ ko‘paytmasining qiymati ΔH qiymatidan katta bo‘lsa, ΔG no‘ldan kichik bo‘ladi va reaksiya sodir bo‘ladi. Masalan, suvning parchalanishi endotermik reaksiya, ikkita molekuladan uchta molekula hosil bo‘ladi, ya’ni $\Delta S > 0$. Temperatura taxminan 1200K dan yuqoriroq bo‘lganda $T\Delta S$ ΔH ko‘paytmasi etarlicha katta qiymatga ega bo‘ladi va suvning parchalanishi sodir bo‘ladi. Demak, endotermik reaksiyalar ko‘pincha yuqori temperaturada sodir bo‘ladi.

Misol.

Standart sharoitda quyidagi reaksiya va ma’lumotlar berilgan:



Modda	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/mol·K	ΔG° , kJ/mol
$Fe_2O_3(q)$	-822,2	0,090	-740,3
$H_2O(g)$	-241,8	0,190	-228,6
$H_2(g)$	0	0,130	0
$Fe(q)$	0	0,027	0

Shu ma'lomotlar asosida a) standart sharoitda shu reaksiyaning ΔH , ΔS va ΔG qiymatlarini aniqlang; b) qanday temperaturalarda reaksiyaning sodir bo'lish imkoniyatini aniqlang.

Yechish.

$$a) \quad \Delta H_{reaksiya} = 3 \cdot (-241,8) - (-822,2) = 96,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{reaksiya} = (2 \cdot 0,027 + 3 \cdot 0,190) - (0,09 + 3 \cdot 0,130) = 0,144 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta G_{reaksiya} = 3 \cdot (-228,6) - (-740,3) = 54,5 \text{ kJ}$$

$\Delta G > 0$ bo'lganligi uchun standart sharoitda bu reaksiya sodir bo'lmaydi.

b) Reaksiyaning sodir bo'lish imkoniyatini aniqlash uchun qanday temperaturada muvozanat holati qayd etiladi, ya'ni $\Delta G > 0$ bo'lishligini aniqlaymiz. Buning uchun 4.14 formuladan foydalanamiz.

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{96,8}{0,144} = 672,2 \text{ K}$$

Demak ushbu reaksiya 672,2K dan yuqoriroq bo'lgan temperaturalarda sodir bo'ladi.

4.6. Termodinamikaning uchinchi qonuni.

Termodinamikaning uchinchi qonuni entropiyaning temperatura bo'yicha o'zgarishi haqida. Moddalarning turli temperaturalarda entropiyasini o'rganib, Nernst shunday xulosaga keldiki, temperatura mutloq no'lga yaqin bo'lganda turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi hisobga olmasa bo'ladigan darajada kichik qiymatga ega bo'ladi. Bu qonun Nernstning issiqlik teoremasi ham deyiladi. Bu teoremadan olingan natija va hulosalarni termodinamikaning I va II qonunlaridan keltirib chiqarib bo'lmaydi. Bu teorema natijasida termodinamik funksiyalarning absolyut qiymatini hisoblashga imkon yaratildi. I va II qonunlarda turli funksiyalarning temperaturaga bog'liq holda o'zgarishi intergal tarzida berilgan.

Keyinchalik Plank, Lyuis i Rendal termodinamika uchinchi qonunining postulatini ta'riflashdi. Bu qonunning ham bir nechta postulatleri mavjud.

Mutloq no'l temperaturada kristall panjarasida nuqsonlari bo'lmagan toza (ideal) moddaning entropiyasi no'lga teng.

Temperatura pasayganda sistema entropiyasi ham kamayib borib, mutloq no'lga uning qiymati no'lga teng bo'lsa, berilgan temperaturada har qanday sistemaning entropiyasi doim musbat qiymatga ega.

Mutloq no'l temperaturaga erishish mumkin emas. Hozir 0,0001K temperatura olingan.

Bu tenglama bo'yicha mutloq no'lda kondensatlangan sistemalarda boradigan jarayonlarda entropiya o'zgarmaydi. Shularga asoslangan holda kondensatlangan sistemada reaksiyalarga kirishuvchi moddalarning entropiyasi no'lga teng deyish mumkin:

$$\lim_{t \rightarrow 0} S = 0 \quad (4.19)$$

Bu holat aniqlashtirilib quyidagicha ta'riflanadi: mutloq no'lda har qanday element yoki birikmaning to'g'ri tashkil topgan sof holdagi kristalining entropiyasi nolga teng, moddaning hamma boshqa holatlardagi entropiyasi esa noldan kattadir.

Nazorat savollari.

1. Jarayonlar sodir bo'lish imkoniyatiga ko'ra qanday turlarga bo'linadi? Qaytar va qaytmas jarayonlarni ta'riflang.
2. Qanday vazifalar termodinamika ikkinchi qonuniga ta'luqli?
3. Sxema asosida issiqlik mashinasi ishini Karno qanday talqin etganligini tushintiring.
4. Karno sikli nima va u qanday bosqichlardan iborat?
5. Issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsienti nimaga teng?
6. Termodinamikaning ikkinchi qonuniga Klauzius qanday ta'rif beradi?
7. Qonun to'g'risida Osvald qanday ta'rif beradi?
8. Karno-Klauzius teoremasi nima va uning ahamiyati nimada?
9. Termodinamik hisoblarda qanday usullardan foydalaniladi?
10. Entropiya nima va u qaysi formula bilan aniqlanadi?
11. Entropiya o'zgarishi qaysi formula bilan ifodalaydi?
12. Ikkita idishda joylashgan, turli hajm va turli miqdordagi gazlarni aralashishi misolida entropiya o'zgarishini izohlang.
13. Qaysi tenglama termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan ifodasi hisoblanadi? Uni keltirib chiqaring.
14. Qaytar va qaytmas jarayonlar uchun birinchi va ikkinchi qonunlarning birlashgan tenglamasi qanday yoziladi?
15. Kimyoviy reaksiyalarning entropiyasi qanday hisoblanadi?
16. Kimyoviy termodinamikada qanday karakteristik funktsiyalardan foydalaniladi?
17. Izohor potentsial o'zgarishi qaysi tenglama bilan ifodalaydi?
18. Izobar potentsial o'zgarishi qaysi tenglama bilan ifodalaydi?
19. Qaysi holatda izobar yoki izoxor jarayon o'z-o'zidan boradi?

20. Izoxor va izobar jarayonlarda maksimal ish nimaga teng?
21. Turli jarayonlarning imkoniyatlari, yoʻnalishi va chegarasi qanday mezonlar boʻyicha baholanadi?
22. Kimyoviy reaksiyalarning borish imkoniyati nima uchun koʻp jihatdan issiqlik effektiga bogʻliq?
23. Endotermik reaksiyalar qanday sharoitda oʻz-oʻzidan borishi mumkin? Nima uchun?
24. Nima uchun termodinamikaning uchinchi qonuni Nernstning issiqlik teoremasi deyiladi?

5. Kimyoviy reaksiyalar muvozanati

- 5.1. Massalar taʼsiri qonuni. Muvozanat konstantasi.
- 5.2. Muvozanat konstantasining turli ifodalari va ular oʻrtasidagi bogʻlanish.
- 5.3. Kimyoviy potensial. Kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamalari.
- 5.4. Muvozanat konstantasining temperaturaga bogʻliqligi. Reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari.
- 5.5. Kimyoviy muvozanatni siljishiga taʼsir etuvchi omillar.

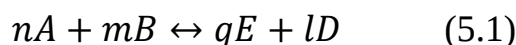
5.1. Massalar taʼsiri qonuni. Muvozanat konstantasi.

Koʻp kimyoviy reaksiyalar qaytar boʻladi. Bir vaqtda ikkita yoʻnalishda – reaksiya maxsulotlari hosil boʻladigan tomonga (oʻngga yoki toʻgʻriga) va maxsulotlar dastlabki moddalarga aylanadigan tomonga (chapga yoki teskariga) boradigan reaksiyalar qaytar reaksiyalar deyiladi. Reaksiyaning qaytarligi tufayli u oxirigacha bormaydi.

Reaksiya boshlanishida reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari katta boʻlgani uchun togʻri reaksiya tezligi katta boʻladi. Vaqt oʻtishi bilan dastlabki moddalar kamayib, mahsulotlar koʻpayib boradi. Shuning uchun teskari reaksiya tezlashib boradi. Maʼlum vaqt oʻtgandan keyin toʻgʻri va teskari reaksiya tezligi tenglashadi. Bu holat *kimyoviy muvozanat* deyiladi. Kimyoviy muvozanat – dinamik holatdir. Vaqt birligi ichida reaksiyaga kirishuvchi moddalarning qanchasi mahsulotni hosil qilsa, shuncha mahsulot yana dastlabki moddalarga aylanadi. Sistemadagi har bir moddaning konsentratsiyasi (yoki bugʻ bosimi) oʻzgarmasdan turadi, izobar yoki izoxor potensial minimal

qiymatga ega bo‘ladi. Mahsulotlar va dastlabki moddalar konsentratsiyalarining nisbati muvozanat konstantasiga bog‘liq.

Muvozanat konstantasini aniqlash uchun gomogen fazada boruvchi shartli qaytar reaksiyani ko‘rib chiqamiz:



Reaksiya tezligining reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasiga bog‘liqlik ifodasi massalar ta’siri qonuni deyiladi va to‘g‘ri reaksiya uchun quyidagicha yoziladi:

$$v_1 = k_1[A]^n[B]^m \quad (5.2)$$

bu yerda: v_1 – to‘g‘ri reaksiya tezligi, k_1 – to‘g‘ri reaksiyaning tezlik konstantasi, $[A]$ va $[B]$ – reaksiyaga kirishuvchi moddalarning muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi, n va m – shu moddalarning reaksiya tenglamasidagi koeffitsienti.

Teskari reaksiya tezligi:

$$v_2 = k_2[E]^q[D]^l \quad (5.3)$$

bu yerda: v_2 – teskari reaksiya tezligi, k_2 – teskari reaksiyaning tezlik konstantasi, $[E]$ va $[D]$ – reaksiya mahsulotlarining muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi, q va l – shu moddalarning reaksiya tenglamasidagi koeffitsienti.

Muvozanat vaqtida: $v_1 = v_2$ bo‘lgani uchun

$$k_1[A]^n[B]^m = k_2[E]^q[D]^l$$

bundan:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[E]^q[D]^l}{[A]^n[B]^m} \quad (5.4)$$

bu yerda: K_C – konsentratsiya bo‘yicha muvozanat konstantasi.

Demak, *muvozanat konstantasi* to‘g‘ri reaksiya tezlik konstantasini teskari reaksiya tezlik konstantasiga nisbatiga yoki muvozanat vaqtidagi mahsulotlar konsentratsiyalari ko‘paytmasini dastlabki moddalar konsentratsiyalari ko‘paytmasiga nisbatiga teng. Muvozanat konstantasining qiymati qancha katta bo‘lsa, muvozanatdagi aralashmada mahsulotlarning miqdori shuncha ko‘p bo‘ladi.

5.2. Muvozanat konstantasining turli ifodalari va ular o‘rtasidagi bog‘lanish.

K_C konstantani klassik muvozanat konstantasi deb ataladi. Real eritmalar uchun konsentratsiyani aktivlik (a) bilan almashtiriladi:

$$K_a = \frac{a_E^q a_D^l}{a_A^n a_B^m} \quad (5.5)$$

bu yerda K_a – aktivlik bo'yicha kimyoviy muvozanat konstantasi.

Gazsimon moddalar ishtirokidagi reaksiyalarning muvozanat konstantasini bosim yoki bug' bosimi (P) orqali, uchuvchan moddalar ishtirokidagi muvozanat konstantasini esa uchuvchanlik yoki fugitivlik (f) orqali ifodalash mumkin:

$$K_P = \frac{P_E^q P_D^l}{P_A^n P_B^m} \quad (5.6)$$

$$K_f = \frac{f_E^q f_D^l}{f_A^n f_B^m} \quad (5.7)$$

Muvozanat konstantasi moddalarning tabiatiga, temperaturaga bog'liq, ammo konsentratsiyaga (K_C), aktivlikka (K_a), bosimga (K_P) i fugitivlikka (K_f) bog'liq emas. K_C va K_P muvozanat konstantalari gazsimon moddalarning mollar soni o'zgarmasdan boradigan reaksiyalarda o'lchovsiz kattalikdir. Boshqa holatlarda K_R bosimning n darajali o'lchov birligi bilan, K_C – konsentratsiyaning n darajali o'lchov birligi bilan o'lchanadi.

Aktivlik va fugitivlik orqali ifodalanadigan muvozanat konstantalari o'lovsiz kattalikdir, chunki aktivlik ham, fugitivlik ham standart sharoitni tanlanishiga bog'liq bo'lgan nisbiy kattaliklardir. (5.6) ifodadagi bug' bosimini

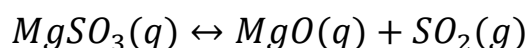
$$P = \frac{nRT}{V} = CRT; \quad C = \frac{n}{V}$$

ko'rinishidagi Mendeleev-Klapeyron tenglamasi bilan ifodalnsa, K_P va K_C ni bog'lovchi quyidagi munosabat hosil bo'ladi:

$$K_P = K_C(RT)^{\sum \nu_i} \quad (5.8)$$

bu qerda: $\sum \nu_i$ – reaksiyadagi gazsimon maxsulotlar va gazsimon dastlabki moddalar stexiometrik koeffitsientlari farqi.

Geterogen reaksiyalarda muvozanat konstantasining ifodasida faqat reaksiyada qatnashuvchi gazsimon moddalarning bug' bosimlari (yoki konsentratsiyalari) ishtirok etadi. Qattiq yoki suyuq holatdagi individual moddalarning bug' bosimi va konsentratsiyasi birga teng deb qabul qilinadi, chunki ularning kimyoviy potentsiallari doimiydir. Masalan, quyidagi reaksiya uchun:



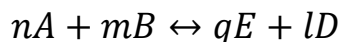
muvozanat konstantasi:

$$K_P = P_{SO_2}$$

5.3. Kimyoviy potensial. Kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamasi.

Agar sistemada kimyoviy reaksiya sodir bo'lsa, bunday sistema ochiq bo'ladi. Kimyoviy reaksiya sodir bo'layotgan sistemada k sondagi turli moddalar mavjud bo'lganda uning ichki energiyasini $S, V, n_1, n_2, \dots, n_i$ larning funksiyasi sifatida ko'rilishi mumkin, bu yerda $n_i - i$ moddaning mollar soni.

O'zgarmas bosimda va temperaturada sodir bo'layotgan, lekin muvozanat holatidan farqli holatdagi quyidagi (5.1) reaksiyani ko'rib chiqamiz.



A, B, E, D moddalarning miqdori etarli darajada ko'p, ya'ni A moddadan n mol, B moddadan m mol sarflanganda, hamda E moddadan q mol, D moddadan l mol hosil bo'lganda sistemaning tarkibi va mavjud bo'lish sharoitlari sezilarli o'zgarmaydi deb qabul qilamiz. Agar shunday miqdordagi moddalar ta'sirlashgan bo'lsa, sistemaning izobar potentsiali quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$\Delta G = \sum \mu_i \delta n_i = q\mu_E + l\mu_D - n\mu_A - m\mu_B \quad (5.9)$$

bu yerda: μ_i – komponentning kimyoviy moyilligi yoki kimyoviy potentsiali.

Har qanday kimyoviy reaksiyaning asosiy belgisi sistema tarkibining o'zgarishidir. Binobarin sistemani tavsiflash uchun har bir fazaning tarkibini hisobga olish kerak. Kimyoviy potensial – sistema tarkibi o'zgarishini, berilgan komponentni bir fazadan boshqasiga o'tishini hisobga oluvchi intensivlik omilidir. Intensivlik omili sifatidagi kimyoviy potentsialni ekstensiv omil sifatidagi modda miqdorining o'zgarishiga ko'paytmasi kimyoviy jarayon energiyasi shaklining o'zgarishiga teng.

Gazlarning kimyoviy potentsiali bosimga bog'liq. YUqorida bayon etilgan qonuniyatlarni ideal gazlar uchun qabul qilgan edik. Lekin amalda "ideal gaz" mavjud emas. Real gazlar ideal gazlarning qonuniyatlariga bo'ysinmaydi va murakkabroq holat tenglamalariga ega. Real gazlar uchun bosim yoki konsentratsiya kattaliklari o'rniga fugitivlik yoki uchuvchanlik tushunchasi qo'llanilishini avvalroq aytib ketilgan edi.

Kimyoviy jarayonlarda kimyoviy potensial izobar potentsial bilan bir xil bo'lganligi uchun

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (5.10)$$

tenglamaga o'xshab ideal gazning kimyoviy potentsialini quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$\Delta\mu = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (5.11)$$

bu yerda P_1 va P_2 gazning boshlang'ich va oxirgi hajmi.

$\Delta G = G_2 - G_1$ hamda $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1$ ekanligini hisobga olib, yuqoridagi tenglamalarni biroz boshqacharoq yozishimiz mumkin:

$$G_2 - G_1 = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (5.12)$$

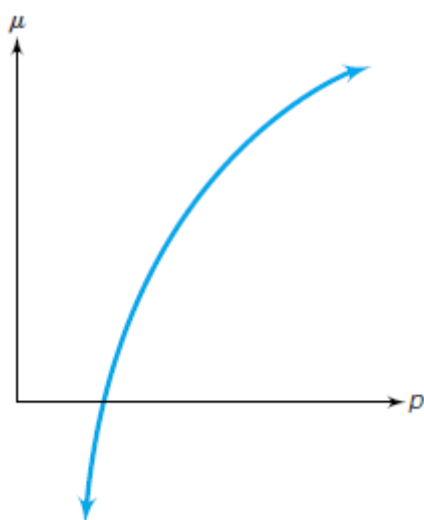
$$\mu_2 - \mu_1 = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (5.13)$$

Ikkala tenglama uchun bosimning boshlang'ich kattaligini standart bosim 1 atm ga teng deb qabul qilamiz. U holda bu tenglamalarni quyidagicha yozish mumkin:

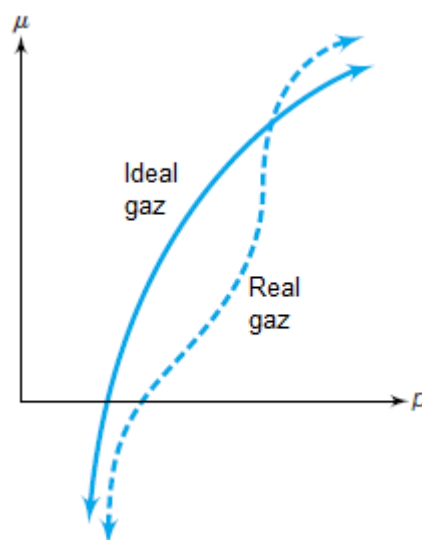
$$G = G^o + nRT \ln \frac{P}{P^o} \quad (5.14)$$

$$\mu = \mu^o + nRT \ln \frac{P}{P^o} \quad (5.15)$$

(5.15) tenglamadan ko'rinib turibdiki, kimyoviy potensial bosimning natural logarifmiga bog'liq ravishda o'zgaradi. Bog'liqlik grafigi 5.1 rasmda ko'rsatilganidek umumiy logarifmik shaklga ega bo'ladi. Lekin real gazlar uchun grafikdan chetlanishlar kuzatiladi (5.2 rasm).



5.1 rasm. Ideal gazlarning bosimi va kimyoviy potensialini bog'liqligi



5.2 rasm. Real gazlarning bosimi va kimyoviy potensialini bog'liqligi¹⁹

¹⁹ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 111.

Juda kichik bosimlarda gazlar oʻzini ideal gaz kabi namoyon etadi, shuning uchun uni kimyoviy potentsiali ideal gaznikiga yaqin boʻladi. Oʻrtacha bosimlarda gazning berilgan kimyoviy potentsialida bosimi pastroq boʻladi. Chunki bunda gaz molekulalari oʻzaro tortilishi natijasida bosimi ideal gaznikiga nisbatan kamayadi. Juda katta bosimlarda molekulalar shunchalik zichlashib ketadiki, ular endi oʻzaro itarila boshlaydi. Natijada bosim ideal gaznikidan yuqoriroq boʻladi.

Real gazlar holatini uning uchuvchanligi (f) toʻgʻri ifodalaydi. SHuning uchun real gazlarning kimyoviy potentsialini quyidagi formula bilan ifodalash toʻgʻriroq boʻladi:

$$\mu = \mu^o + RT \ln \frac{f}{P^o} \quad (5.16)$$

Oʻz navbatida:

$$f = \phi \cdot P \quad (5.17)$$

bu yerda ϕ – uchuvchanlik koeffitsienti, u oʻlchovsiz kattalik. SHuning uchun uchuvchanlik bosimning oʻlchov birligiga ega.

Bosim qancha kichik boʻlsa real gazning holati ideal gaznikiga shuncha yaqinlashib boradi. Bosim 0 ga yaqin boʻlganda uchuvchanlik koeffitsienti 1 ga teng boʻladi. SHuning uchun quyidagi ifodalar oʻrinli boʻladi:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (f) = P; \quad \lim_{P \rightarrow 0} \phi = 1$$

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar uchun ideal gaz qonunlarini qoʻllash mumkin deb qabul qilamiz. U holda $\mu_i = \bar{G}_i = k_{G_i} + RT \ln P_i$ munosabatdan foydalangan holda, undagi aniqlanayotgan $\mu_E, \mu_D, \mu_A, \mu_B$ kimyoviy potentsiallarning qiymatlarini (5.9) tenglamaga qoʻyamiz. Tenglama hadlarini guruhlab, quyidagi tenglamani hosil qilamiz:

$$\Delta G = (qk_E + lk_D - nk_A - mk_B) + RT(q \ln P'_E + l \ln P'_D - n \ln P'_A - m \ln P'_B)$$

P' bilan moddalarning boshlangʻich holatdagi bugʻ bosimlari belgilangan. Birinchi qavs ichidagilarning yigʻindisi $-RT \ln K_P$ ga teng boʻlganligi uchun quyidagicha yozish mumkin:

$$\Delta G = RT(q \ln P'_E + l \ln P'_D - n \ln P'_A - m \ln P'_B) - RT \ln K_P$$

yoki

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P'_E P'_D}{P'_A P'_B} - RT \ln K_P \right) \quad (5.18)$$

Oʻzgaras temperaturada va hajmda sodir boʻladigan jarayonlar uchun sistema tarkibini konsentratsiyalarda ifodalab, shunga oʻxshash tenglamani izoxor potensialning oʻzgarishi ΔF uchun chiqarish mumkin:

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{C'_E C'_D}{C'_A C'_B} - RT \ln K_C \right) \quad (5.19)$$

Har ikkala (5.18) va (5.19) kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamalari yoki *Vant-Goff tenglamalari* deb nomlanadi. Ularning ikkinchisini suyultirilgan eritmalaridagi reaksiyalar uchun ham qoʻllash mumkin. Bu tenglamalar oʻrganilayotgan reaksiya uchun berilgan tarkibda ΔG va ΔF ni hisoblash hamda berilgan sharoitda reaksiya qaysi yoʻnalishda sodir boʻlishligini va uning chegarasini aniqlash imkonini beradi.

Jarayonni oʻz-oʻzidan sodir boʻlishligining umumiy shartlari va kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamalari reaksiya imkoniyati bilan reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining bogʻliqligini aniqlash imkonini beradi.

Turli kimyoviy reaksiyalarni sodir boʻlish imkoniyatlarini solishtirish uchun reaksiyada qatnashuvchi barcha moddalarning standart sharoitdagi termodinamik parametrlarini bilish kerak. Standart sharoitda hamma moddalarning aktivligi birga teng. Gazsimon moddalar uchun standart sharoitda boshlangʻich bugʻ bosimlari 760 mm simob ustuni yoki 101,325 kPa ga teng boʻladi. Bu holatda izoxora tenglamasidagi $\ln \frac{P'_E P'_D}{P'_A P'_B}$ hadi noʻlga teng boʻladi va (5.18) tenglama quyidagi koʻrinishga ega boʻladi:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_P \quad (5.20)$$

bu yerda ΔG^o standart sharoitdagi izobar potensialning oʻzgarishini ifodalaydi.

(5.19) tenglamadan foydalangan holda, reaksiyada qatnashuvchi barcha moddalarning konsentratsiyalari birga teng ekanligini hisobga olib, standart sharoitda izoxor potensialning oʻzgarishi quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta F^o = -RT \ln K_C \quad (5.21)$$

bu yerda ΔF^o standart sharoitdagi izoxor potensialning oʻzgarishini ifodalaydi.

Izobar va izoxor potensialning oʻzgarishi turli moddalarning kimyoviy taʼsirlashuvda qatnashish qobiliyatini belgilaydi hadma jarayonning borish yoʻliga bogʻliq emas, moddalarning tabiatiga bogʻliq. ΔG^o ning ishorasi oʻz-oʻzidan boruvchi jarayonning yoʻnalishini koʻrsatadi. Uning manfiy qiymati qancha katta boʻlsa, K_P (yoki K_C) shuncha katta boʻladi, jarayon shuncha chuqurroq sodir boʻladi. Muvozanat vaqtida ΔG va ΔF qiymatlari noʻlga teng, yaʼni sistemada keyingi jarayonlar oʻz-oʻzidan sodir boʻlmaydi.

5.4. Muvozanat konstantasining temperaturaga bogʻliqligi. Reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari.

Reaksiyaning tashqi sharoitlari oʻzgarishi muvozanat konstantasining oʻzgarishiga olib keladi. Muvozanat konstantasining temperaturaga bogʻliqligi Vant-Goffning izoterma tenglamalari orqali hosil qilinadi. (5.18) tenglamani temperatura boʻyicha differensiallab, har bir ishtirokchining bugʻ bosimi berilgan va temperaturaga bogʻliq emasligi hisobga olganda quyidagi tenglama hosil boʻladi:

$$\frac{d\Delta G}{dT} = R \ln \left(\frac{P_E^q P_D^l}{P_A^n P_B^m} - \ln K_P \right) - RT \left(\frac{d \ln K_P}{dT} \right) \quad (5.22)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right) \quad \text{ekanligini hisobga olganda:}$$

$$\Delta H = RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT}$$

yoki

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (5.22)$$

(5.22) tenglama kimyoviy reaksiyaning izobara tenglamasi deb nomlanadi. Xuddi shunga oʻxshab izoxor jarayon uchun quyidagi tenglama hosil qilinadi:

$$\Delta U = RT^2 \frac{d \ln K_C}{dT}$$

yoki

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (5.23)$$

(5.22) va (5.23) tenglamalardagi $\frac{K_P}{dT}$ va $\frac{K_C}{dT}$ kattaliklar kimyoviy reaksiya konstantasining temperatura koeffitsienti deb ataladi, ya'ni temperatura birligida $\ln K_P$ va $\ln K_C$ oʻzgarishini koʻrsatadi. Tenglamalarning chap tomonida reaksiyaning issiqlik effekti qatnashadi. Shundan ma'lum boʻladiki, muvozanat konstantasining temperatura bilan bogʻliqligi reaksiya issiqlik effektining ishorasi va qiymati bilan aniqlanadi. Reaksiyada issiqlik effekti kuzatilmasa, $\Delta H = 0$ boʻlganda K_P temperaturaga bogʻliq emas. Endotermik reaksiyalarda ($\Delta H > 0$) temperatura ortishi bilan muvozanat konstantasi ham ortadi.

Shunday qilib, (5.22) va (5.23) tenglamalar muvozanat konstantasini temperaturaga bogʻliqligini sifat jihatdan aniqlash imkonini beradi. Temperaturani reaksiyaning muvozanat konstantasiga miqdoriy bogʻliqligini aniqlash uchun

izobara (yoki izoxora) tenglamasini kerakli temperatura intervalida integrallash talab etiladi, bu intervalda issiqlik effekti o'zgarish deb hisoblash kerak.

5.5. Kimyoviy muvozanatning siljishiga ta'sir etuvchi omillar.

Qaytar reaksiyalar oxiriga bormasdan, mahsulot kam hosil bo'ladigan vaqtda muvozanat holatiga kelishi mumkin. Bu esa ishlab chiqaruvchilar uchun salbiy holatdir. Ishlab chiqaruvchi xom ashyodan imkon qadar ko'proq mahsulot olishga harakat qiladi. Buning uchun qaytar reaksiya muvozanatini mahsulotlar hosil bo'lish tomonga siljitish kerak. Buni bajarish mumkinmi? Ha, mumkin.

Muvozanatni *Le-Shatellye qoidasiga* ko'ra siljitish mumkin: muvozanatda turgan sistemaga biron tashqi omil ta'sir ko'rsatsa, muvozanat shu ta'sirni kamaytiruvchi reaksiya tomonga siljiydi. Tashqi omillarning ta'sirini ko'rib chiqamiz.

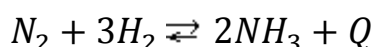
Bosim va hajm. Bosim va hajm o'zgarishi gazsimon moddalarga ta'sir ko'rsatadi. Bosim ortsa yoki hajm kamayganda muvozanat gaz molekulalari kam bo'lgan tomonga siljiydi. Chunki bunda gaz moddalar siqiladi va zichlashadi, gaz molekulalarining soni kamayganda bu ta'sir ham kamayadi. Bosim kamaysa yoki hajm ortganda muvozanat gaz molekulalari ko'p bo'lgan tomonga siljiydi.

Temperatura. Temperaturaning ta'siri reaksiyaning issiqlik effektiga bog'liq. Temperatura ortganda to'g'ri reaksiya ham, teskari reaksiya ham tezlashadi. Endotermik reaksiya ko'proq tezlashadi. Shuning uchun endotermik reaksiyalarda temperatura ortsa muvozanat to'g'ri reaksiya tomonga siljiydi, kamaysa teskari tomonga siljiydi. Ekzotermik reaksiyalarda aksincha, temperatura ortsa muvozanat chapga siljiydi, kamaysa o'ngga siljiydi.

Moddalar konsentratsiyasi. Biror moddaning konsentratsiyasi yoki miqdori ortsa, muvozanat shu modda bo'lmagan tomonga siljiydi. Biror moddaning konsentratsiyasi kamaysa, muvozanat shu modda bo'lgan tomonga siljiydi.

Katalizator. Muvozanatni siljishiga ta'sir qilmaydi. To'g'ri va teskari reaksiya tezligini bir xil oshiradi. Shuning uchun muvozanat qaror topishini tezlashtiradi.

Muvozanatni siljishini ammiak sintezi misolida ko'ramiz. Bu ekzotermik reaksiyadir:



Azot va vodorodni aktiv holatga o'tkazish uchun aralashmani qizdirish kerak, 400°C dan kichik temperaturada azot reaksiyaga kirishmaydi. Lekin temperaturani oshirsa, endotermik reaksiya sodir bo'ladi, ammiak parchalanib

ketadi. Ammiak unumini oshirish uchun temperatura iloji boricha pastroq bo'lishi kerak.

Reaksiyaning chap tomonida 3 mol gazlar, o'ng tomonida esa 2 mol gazlar bor. Demak, mahsulot hosil bo'lishini ko'paytirish, ya'ni muvozanatni o'ngga siljitish uchun bosimni oshirish kerak. Reaksiyon aralashmaga doim azot va vodorod qo'shib turish, aralashmadan ammiakni chiqarib turish kerak. Bu ham muvozanatni o'ngga siljishiga olib keladi.

Nazorat savollari.

1. Kimyoviy muvozanat nima?
2. Nima uchun kimyoviy muvozanat dinamik holat?
3. Muvozanat vaqtida izobar va izoxor potensial qanday qiymatga ega bo'ladi?
4. Gomogen jarayonlar uchun muvozanat konstantasining an'anaviy ifodasi va uni keltirib chiqarish.
5. Muvozanat konstantasining qanday ifodalari mavjud, ular qanday holda qo'llaniladi?
6. Konsentratsiya va bosim bo'yicha muvozanat konstantalari qanday bog'liqlikka ega?
7. Geterogen jarayonlar uchun muvozanat konstantasi.
8. Kimyoviy moyillik yoki kimyoviy potensial nima?
9. Gazlarning kimyoviy potentsiali nimaga bog'liq va bog'liqlik ifodasi qanday?
10. Ideal va real gazlar uchun kimyoviy potentsialning bosimga bog'liqlik grafigini tasvirlang.
11. Nima uchun real gazlar kimyoviy potentsialining bosimga bog'liqlik grafigida chetlanishlar kuzatiladi?
12. Real gazlarning holatini qaysi kattalik to'g'riroq ifodalaydi va bu kattalik kimyoviy potentsial bilan qanday bog'langan?
13. Kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamasi nima?
14. Izobar jarayon uchun kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasini yozing.
15. Izoxor jarayon uchun kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasini yozing.
16. Muvozanat konstantasi va standart isobar-izotermik potentsialning bog'liqligi.
17. Muvozanat konstantasi va standart isoxor-izotermik potentsialning bog'liqligi.
18. Muvozanat konstantasining temperaturaga bog'liqligi.
19. Reaksiyalarning izoxora va izobara tenglamalari nimani ifodalaydi?
20. Kimyoviy muvozanatni siljitish omillari.

III NOELEKTROLIT ERITMALARI VA FAZALAR MUVOZANATI

6. Noelektrolitlarning eritmaları

- 6.1. Eritmalarning umumiy tavsifi.
- 6.2. Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash usullari.
- 6.3. Eritmalarning tabiati va erish mexanizmi haqida zamonaviy tasavvurlar.
- 6.4. Osmos va osmotik bosim. Vant-Goff qonuni.
- 6.5. Eritmalarning bug‘ bosimi. Raul qonuni.
- 6.6. Krioskopiya va ebulioskopiya.

6.1. Eritmalarning umumiy tavsifi.

Ikki yoki bir necha moddadan iborat termodinamik barqaror gomogen (bir jinsli) sistemalar eritma deb yuritiladi. Demak, eritmalar termodinamik barqarordir. Bu termin sistemaning har qanday agregat holatiga tegishlidir. Bular jumlasiga gazlar aralashmasi, suyuq eritmalar, qattiq eritmalar yoki aralash kristallar kiradi.

Eritmalar erigan modda va erituvchidan iboratdir. Eritmadan sof xolda ajratib chiqarish mumkin bo‘lgan tarkibiy qismlarini komponent deb nomlaymiz. Termodinamika nuqtai nazaridan hamma komponentlar bir xil ahamiyatga ega, shuning uchun ularni erituvchi va erigan moddaga ajaratish shartli xarakterga ega. Odatda boshqa komponentlarga nisbatan ortiqcharoq miqdorda bo‘lgan komponentning erituvchi deb nomlab, qolganlarini esa erigan modda deb nomlaymiz.

Erigan moddaning miqdori asosida eritmalar quyidagi turlarga ajratiladi:

- 1. Konsentrlangan eritma – unda erigan moddaning miqdori ko‘p bo‘ladi.
- 2. Suyultirilgan eritma – unda erigan moddaning miqdori kam bo‘ladi.
- 3. To‘yingan eritma – unga erigan moddadan yana qo‘shilsa erimaydi.
- 4. To‘yinmagan eritma – unga erigan moddadan yana qo‘shilsa erib ketadi.

To'yingan eritma hosil bo'lishida 100 g erituvchida erishi mumkin bo'lgan moddaning massasi shu moddaning eruvchanligi yoki eruvchanlik koeffitsiyenti (S) deyiladi. Temperatura ortganda qattiq moddalarning eruvchanligi ortadi, gazlarning eruvchanligi esa kamayadi. Moddaning eruvchanligi ularning tabiatiga ham bog'liq. Tabiati yaqin bo'lgan moddalar bir-birida yaxshi eriydi. Suv molekulasida juda qutbli bo'lgani uchun unda ion bog'li va qutbli kovalent bog'li moddalar yaxshi eriydi. Qutbsiz moddalar suvda erimaydi, ular organik erituvchilarda eriydi.

6.2. Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash usullari.

Eritmaning tarkibi uning eng muhim xossaligidan biridir. Konsentratsiya eritma tarkibidagi erigan modda va erituvchining qancha ekanligini ko'rsatadi. Eritma konsentratsiyasini, aniqrog'i erigan moddaning eritmadagi konsentratsiyasini ifodalashning bir necha usullari bor.

1. *Erigan moddaning molyar ulushi* [$N(modda)$] – erigan modda miqdorini [$n(modda)$] eritmadagi barcha moddalar miqdorlari yig'indisiga [$\sum n(moddalar)$] nisbatiga teng:

$$N(modda) = \frac{n(modda)}{\sum n(moddalar)} \quad (6.1)$$

1. *Erigan moddaning massa ulushi yoki foiz konsentratsiyasi* [$\omega(modda)$] – erigan modda massasini [$m(modda)$] eritmaning massasiga [$m(eritma)$] nisbatiga teng:

$$\omega(modda) = \frac{m(modda)}{m(eritma)} \quad (6.2)$$

3. Agar erigan modda va erituvchi suyuqlik bo'lsa, konsentratsiyani hajmiy ulushda hisoblash mumkin. *Erigan moddaning hajmiy ulushi* [$\varphi(modda)$] – erigan modda hajmini [$V(modda)$] eritmaning hajmiga [$V(eritma)$] nisbatiga teng:

$$\varphi(modda) = \frac{V(modda)}{V(eritma)} \quad (6.3)$$

Molyar, massa yoki hajmiy ulushning qiymati 0 dan 1 gacha bo'ladi. Agar 100% ga ko'paytirilsa, konsentratsiya foizda ifodalanadi, uning qiymati 0 dan 100% gacha o'zgaradi.

4. *Molyar konsentratsiya* [$C(modda)$] erigan modda miqdorini eritmaning hajmiga nisbatiga teng

$$C(modda) = \frac{n(modda)}{V(eritma)} \quad (6.4)$$

Molyar konsentratsiya 1 dm^3 yoki 1 *lit*r (*l*) eritmadagi erigan moddaning mollar sonini ko'rsatadi va eritmaning molyarligi deyiladi, uning o'lchov birligi $\frac{mol}{l} = M$.

5. *Normal konsentratsiya* [$C_N(modda)$] – erigan moddaning ekvivalent miqdorini [$n_{ekv}(modda)$] eritmaning hajmiga nisbatiga teng:

$$C_N(modda) = \frac{n_{ekv}(modda)}{V(eritma)} \quad (6.5)$$

Normal konsentratsiya 1 *l* eritmadagi erigan moddaning ekvivalent miqdorini yoki gramm-ekvivalentlar sonini ko'rsatadi va eritmaning normalligi deyiladi, uning o'lchov birligi $\frac{g-ekv(mol)}{l} = N$.

6. *Molyal konsentratsiya* [$C(molyal)$] rigan moddaning miqdorini erituvchining [$m(erituvchi)$] massasiga nisbati:

$$C(molyal) = \frac{n(modda) \cdot 1000}{m(erituvchi)} = \frac{m(modda) \cdot 1000}{M(modda) \cdot m(erituvchi)} \quad (6.6)$$

Molyal konsentratsiya 1000 g erituvchidagi erigan moddaning miqdoriga teng va eritmaning *molyalligi* deyiladi.

7. *Eritma titri* [$T(modda)$] erigan modda massasini eritmani hajmiga nisbitiga teng:

$$T(modda) = \frac{m(modda)}{V(eritma)} \quad (6.7)$$

Titir 1 *ml* eritmadagi erigan moddaning massasini (*g*) ko'rsatadi, o'lchov birligi *g/ml*.

Misol.

Zichligi 1,2 g/ml bo'lgan 200 *ml* eritmada zichligi 1,9 g/ml bo'lgan 24,5 g sulfat kislota (H_2SO_4) bor. Eritmaning molyarligini, normalligini, molyalligini, kislota hajmiy ulushini va titrini toping.

Yechish. Erigan moddaning, ya'ni sulfat kislota hajmi $m(H_2SO_4) = 24,5$ g va eritmaning hajmi $V(erit.) = 200$ ml = 0,2 l berilgan.

Sulfat kislota hajmi miqdori:

$$n(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4)} = \frac{24,5}{98} = 0,25$$

(6.4) formuladan kislota hajmi molyar konsentratsiyasi:

$$C(H_2SO_4) = \frac{n(H_2SO_4)}{V(eritma)} = \frac{0,25 \text{ mol}}{0,2 \text{ l}} = 1,25 \text{ M}$$

Sulfat kislotalarining ekvivalent massasi:

$$E(H_2SO_4) = \frac{M(H_2SO_4)}{\text{asosililigi}(H \text{ lar soni})} = \frac{98}{2} = 49 \text{ g/mol}$$

Kislotalarining ekvivalent miqdorini topamiz:

$$n_{ekv}(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{E(H_2SO_4)} \quad n_{ekv}(H_2SO_4) = \frac{24,5 \text{ g}}{49 \text{ g/mol}} = 0,5 \text{ mol}$$

Endi kislotalarining (6.5) formula bo'yicha normalligini hisoblash mumkin:

$$C_N(H_2SO_4) = \frac{n_{ekv}(H_2SO_4)}{V(eritma)}; \quad C_N(H_2SO_4) = \frac{0,5}{0,2} = 2,5 \text{ N}$$

Eritmaning zichligi – $\rho(eritma) = 1,2 \text{ g/ml}$. Eritmaning massasini hisoblash mumkin:

$$m(eritma) = V(eritma) \cdot \rho(eritma) = 200 \text{ ml} \cdot 1,2 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 240 \text{ g}$$

Suvning massasi: $m(suv) = 240 - 24,5 = 115,5 \text{ g}$

Endi eritmaning molyalligini (6.6) formula bo'yicha hisoblash mumkin:

$$C(molyal) = \frac{m(H_2SO_4) \cdot 1000}{M(H_2SO_4) \cdot m(H_2O)} = \frac{24,5 \text{ g} \cdot 1000}{98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 115,5 \text{ g}} = 2,16 \text{ molyal}$$

Sulfat kislotalarining zichligi – $\rho(H_2SO_4) = 1,9 \text{ g/ml}$. Uning hajmi:

$$V(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{\rho(H_2SO_4)} = \frac{24,5 \text{ g}}{1,9 \text{ g/ml}} = 12,9 \text{ ml}$$

Eritmadagi kislotalarining (6.3) formula bo'yicha hajmiy ulushi:

$$\varphi(H_2SO_4) = \frac{V(H_2SO_4)}{V(eritma)} = \frac{12,9 \text{ ml}}{200 \text{ ml}} = 0,0645 = 6,45\%$$

Eritmaning (6.7) formula bo'yicha titri:

$$T(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{V(eritma)} = \frac{24,5 \text{ g}}{200 \text{ ml}} = 0,1225 \text{ g/ml}$$

6.3. Eritmalarning tabiati va erish mexanizmi haqida zamonaviy tasavvurlar.

Erish jarayoni fizik hodisami yoki kimyoviyymi? Suyuq eritmalar tabiati va xossalari ko'ra turli-tumandir, shuning uchun turli eritmalar hosil bo'lishi va mavjudligini izohlovchi yagona miqdoriy nazariyani yaratish mushkul. Fanning

rivojlanishi davrida eritmalarning tabiati to'g'risida ikki xil nazariya ilgari surildi: fizikaviy va kimyoviy.

Fizikaviy nazariya erish jarayonini erigan modda molekulalarini erituvchining butun hajmi bo'yicha tekis taqsimlanishi sifatida talqin etadi. Erituvchini indifferant muhit deb qabul qilinadi. Erish jarayonida moddalarning tarkibi o'zgarmaydi, modda molekulalari saqlanib qoladi. Eritmadan erigan moddani fizik usullar bilan ajratib olish mumkin. Demak, erish jarayoni – fizik hodisa.

Lekin ba'zi hollarda eritmadagi zarrachalarni eritmadan mustaqil modda sifatida ajratib ololmaysiz. Masalan, osh tuzi – natriy xloridning suvdagi eritmasida natriy ionlari, xlorid ionlari va suv molekulalari mavjud. Natriy va xlorid ionlarini modda sifatida ajratib ololmaysiz, suv va natriy xlorid moddasini olishingiz mumkin. Yana eritma hosil bo'lishida issiqlik ajraladi yoki yutiladi, eritmaning temperaturasi dastlabki moddalarning temperaturasiga nisbatan ortib yoki kamayib ketadi. Issiqlik ajralishi yoki yutilishi kimyoviy reaksiyalarning belgisidir. Kimyoviy nazariya eritmalarni elektrostatik kuchlar yoki molekulalararo bog'lar hisobiga erituvchi va erigan modda zarrachalaridan hosil bo'ladigan beqaror kimyoviy birikmalardan iborat sistema deb qaraydi.

Eritmalarning zamonaviy nazariyasi fizikaviy va kimyoviy qarashlarni birlashtirib, erish hodisasini fizik-kimyoviy jarayon sifatida talqin etadi. Nima uchun erish jarayonida energiya o'zgaradi? Suyuq yoki gazsimon modda biror erituvchida eritilganda uning molekulalari va erituvchining molekulalari qutbliliklari bo'yicha yo'naltiriladi. Biror qattiq moddani biror suyuqlikda eritganingizda, avvalo, erituvchi molekulalari ta'sirida shu moddaning kristall panjarasi buziladi. Bu jarayon issiqlik yutilishi bilan sodir bo'ladi. Kristall panjaradan ajralib chiqqan zarrachalar erituvchi molekulalari bilan ta'sirlashadi. Erigan moddaning har bir zarrachasini erituvchi molekulalari o'rab oladi. Bu jarayon solvatlanish deyiladi. Erituvchi sifatida suv qo'llanilgan bo'lib, erigan modda zarrachalarining suv molekulalari bilan ta'sirlashuvi gidratlanish deyiladi. Solvatlanish va gidratlanish jarayonlarida yangi bog'lar hosil bo'lganligi uchun jarayon issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi.

Agar modda kristall panjarasini buzish uchun sarflangan energiya solvatlanish yoki gidratlanish energiyasidan katta bo'lsa, erish jarayoni endotermik bo'ladi. Erish jarayonida issiqlik yutiladi, eritmaning temperaturasi pasayadi, sistemaning energiyasi ortadi.

Agar modda kristall panjarasini buzish uchun sarflangan energiya solvatlanish yoki gidratlanish energiyasidan kichik bo'lsa, erish jarayoni ekzotermik bo'ladi. Erish jarayonida issiqlik ajralib chiqadi, eritmaning temperaturasi ortadi, sistemaning energiyasi kamayadi. Moddaning erish jarayonida ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik miqdori erish issiqligi deyiladi. Erish issiqligi 1 g modda eritilganda energiya o'zgarishini kJ/g birligida yoki 1 mol modda eritilganda energiya o'zgarishini kJ/mol birligida ifodalanadi. Yuqoridagilarni hisobga olganda erish jarayoni kimyoviy hodisadir. Shuning uchun erish to'g'risidagi zamonaviy nazariya erish jarayonini fizik-kimyoviy hodisa deb talqin etadi.

6.4. Osmos va osmotik bosim. Vant-Goff qonuni.

Eritmalarning xossalari boshqa sistemalar kabi *intensiv* va *ekstensiv* turlarga bo'linadi. Eritmadagi barcha komponentlar massasini n marta oshirilganda intensiv xossalari (konsentratsiya, zichlik, qovushqoqlik kabi) o'zgarmaydi, ekstensiv xossalar (hajm, issiqlik sig'imi, ichki energiya, entalpiya kabi) n marta ortadi. Agar sistema bitta komponentdan tashkil topgan bo'lsa, uning holati ekstensiv xossalarning massaga bog'liq bo'lmagan molyar kattaligi (molyar hajm, molyar issiqlik sig'imi kabi) bilan tavsiflanadi. Agar sistema ikki yoki undan ortiq komponentlardan tashkil topgan bo'lsa (eritmalar) har bir komponentning molyar ekstensiv kattaliklari barcha komponentlarning massasiga, ya'ni eritmaning tarkibiga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun ko'p komponentli sistemalar holatini tavsiflash uchun bug' molyar kattaliklari qo'llaniladi.

Eritma tarkibidagi bir xil va har xil molekulalarning ta'sirlashuv kuchlari bir xil bo'lgan komponentlardan tuzilgan eritma ideal deb ataladi. Masalan, A va B komponentlardan tashkil topgan eritmada A-A, A-B va B-B molekulalarning ta'sirlashish kuchi teng bo'lsa.

Ideal eritmalaridagi har bir komponentning xossalari ularni toza holatdagi xossalaridan farq qilmaydi, shuning uchun ideal eritmalarining tabiati etarlicha sodda. Ularning xossalari ideal eritmalar qonunlari deb nomlanadigan Vant-Goff va Raul qonunlariga to'liq mos keladi. Bu qonunlardan biri eritmaning osmotik bosimi to'g'risida, ikkinchisi bug' bosimi to'g'risidadir.

Eritmalarning kollegativ xossalaridan biri bo'lgan osmotik bosimga biz etarlicha e'tibor qaratmaymiz. Aslida osmotik bosim eritmalarining eng muhim xossalaridan biridir, chunki ko'plab biologik sistemalarda, jumladan bizning xujayralarimizda ham uning ta'siri kattadair. Bosim yuza birligiga ta'sir

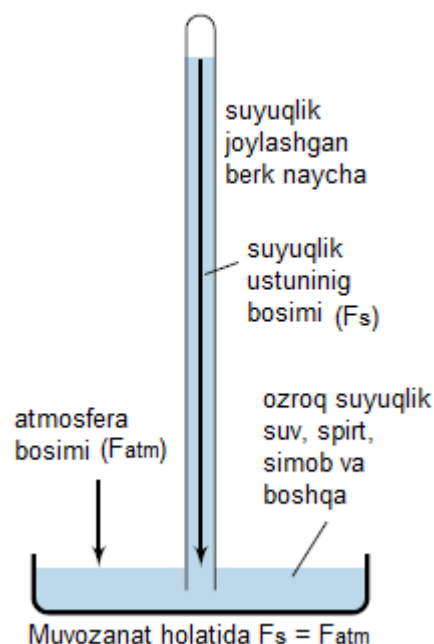
ko'rsatuvchi kuch sifatida belgilanadi. Suyuqlikda joylashgan har qanday jismga suyuqlik tomonidan bosim ko'rsatiladi. O'z navbatida suyuqlik yuzasiga atmosfera bosimi ta'sir ko'rsatadi.

Bosimni o'lchovchi birinchi barometr suvli naycha bo'lgan, keyinchalik simobli naycha paydo bo'ldi. 6.1 rasmda shunday qurilma sxemasi tasvirlangan. Bu misolda atmosfera bosimi va uzun naychada joylashgan suyuqlik ustunining bosimi qarama-qarshi ta'sir ko'rsatishi ko'rinadi. Muvozanat vaqtida bu ikki bosim o'zaro tenglashadi. (Oddiy barometrnin ishlash prinsipi).

Ma'lumki, eritmadagi zarrachalar doimiy issiqlik harakatida bo'ladi. Ergan modda zarrachalarining eritmadagi diffuziya jarayoni eritma hosil bo'lishining molekulyar-kinetik shartidir. Osmos hodisasi zarrachalarning diffuziya jarayoni bilan bog'liq.

Osmos hodisasini izohlash uchun yarim o'tkazuvchi parda (to'siq, membrana) bilan ikki qismga ajratilgan idishning bir qismiga toza erituvchi, ikkinchi qismiga eritma joylashtiramiz. Yarim o'tkazuvchi to'siq xom teri, sellofan, viskoza kabi materiallardan tayyorlanib, ularning mikrog'ovoklari erituvchi molekulalarini o'tkazib, erigan modda zarrachalarini o'tkazmaydi. Eritmada erituvchining kimyoviy potentsiali toza erituvchinikidan pastroq, shuning uchun erituvchi molekulalari eritmaga o'ta boshlaydi. Yarim o'tkazgich to'siq bilan ajratilgan eritmaga erituvchini o'tish hodisasi osmos deb nomlanadi.

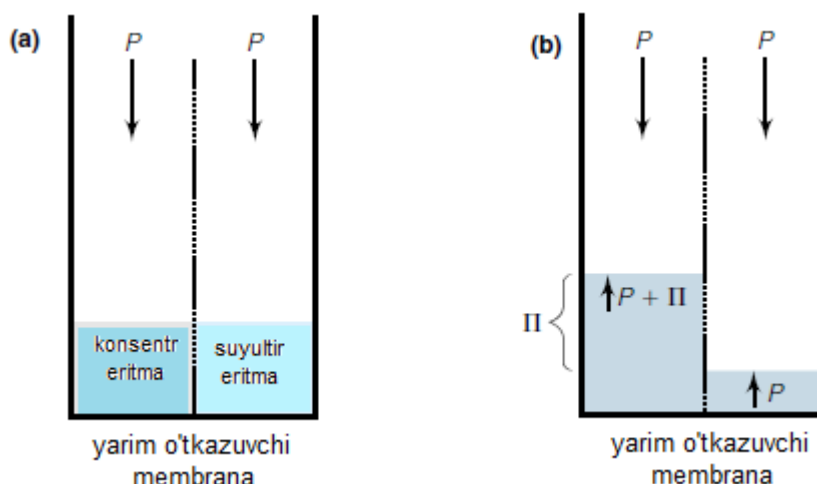
6.2 rasmda tasvirlangan idish yarim o'tkazuvchi to'siq yoki membrana bilan ikki qismga ajratilgan. Idishning o'ng qismida konsentratsiyasi yuqoriroq bo'lgan konsentrlangan eritma, o'ng qismida konsentratsiyasi kamroq bo'lgan suyultirilgan eritma joylashgan. Eritmalarga atmosfera bosimi qarama-qarshi ta'sir ko'rsatadi. Har bir eritma bilan atmosfera bosimining barqarorlashishi turlicha, natijada erituvchi molekulalari yarim o'tkazuvchi membrana orqali konsentratsiyasi kamroq eritmadan konsentratsiyasi ko'proq eritmaga o'tadi. O'ng



6.1 rasm. Suyuqlik va atmosfera bosimining o'zaro ta'siri²⁰.

²⁰ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 196.

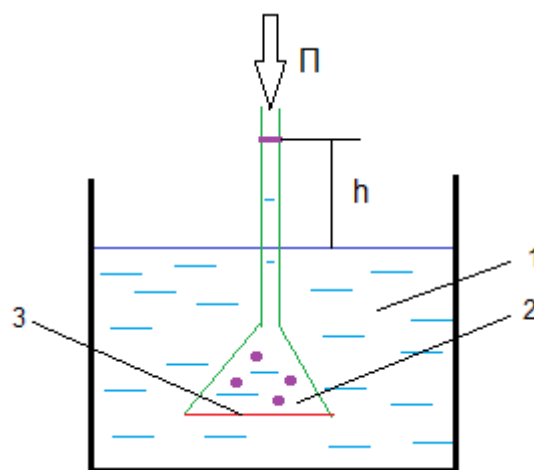
tomondagi suyuqlik sathi ko'tariladi. Sathlarning farqi osmotik bosimga proporsional bo'ladi.



6.2 rasm. Osmotik bosimning paydo bo'lishi: suyuqliklarning dastlabki holati (a) va osmotik bosim ta'sirida keyingi muvozanat holati (b)²¹.

Katta yuzali idishda sathning ko'tarilishi unchalik sezilmasligi mumkin. Biroq eritmani ingichka naychali yoki kapillyarli idishga joylashtirilsa, sathlarning farqi o'lchash mumkin bo'lgan darajada yaqqol seziladi.

Shunday qurilma sxemasi 6.3 rasmda tasvirlangan. Agar katta idishga erituvchi, naychali idishga eritma joylashtirilsa, erituvchi va eritmani dastlabki muvozanatga keltirish uchun zarur bo'lgan bosim osmotik bosim deb ataladi. Keng idishda erituvchi (1) joylashtirilgan. Erituvchiga pastki qismi kengaytirilgan kapillyarda joylashgan eritma (2) tushirilgan. Erituvchi va eritma yarim o'tkazuvchi parda (3) bilan ajratilgan. Osmos hodisasi tufayli erituvchi molekulalarning parda orqali eritmaga o'tishi natijasida eritmaning kapillyardagi sathi ko'tariladi.



6.3 rasm. Osmotik bosimni o'lchash qurilmasining sxemasi: 1-erituvchi, 2-eritma, 3-yarim o'tkazuvchi membrana.

Eritmadagi gidrostatik bosim ortishi natijasida erituvchining bir qismi yana orqaga qaytadi. Ma'lum vaqtdan keyin erituvchidan eritmaga va aksincha o'tuvchi

²¹ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 197.

molekulalarning soni tenglashadi va eritma sathi h balandlikka etganda ko‘tarilash to‘xtaydi. Kapillyardagi eritma sathini erituvchi sathi bilan tenglashtirish uchun zarur bo‘lgan P bosimning qiymati eritmaning osmotik bosimiga teng.

Osmotik bosim yarim o‘tkazuvchi pardaning va erigan moddaning tabiatiga bog‘liq emas, eritmaning konsentratsiyasiga bog‘liq va uning qiymati uncha katta emas. Masalan, 6%-li shakar eritmasining $T=293\text{K}$ dagi osmotik bosimi $4,36 \cdot 10^5$ Pa, dengiz suvining osmotik bosimi esa $2,83 \cdot 10^6$ Pa.

Turli eritmalarining osmotik bosimlari o‘rganib, Ya. Vant-Goff shunday xulosaga keldiki, juda suyultirilgan eritmalarda erigan modda xuddi shu sharoitdagi gazsimon modda kabi bo‘ladi. Shuning uchun suyultirilgan eritmalarga ideal gazlarning holat tenglamasini qo‘llash mumkin:

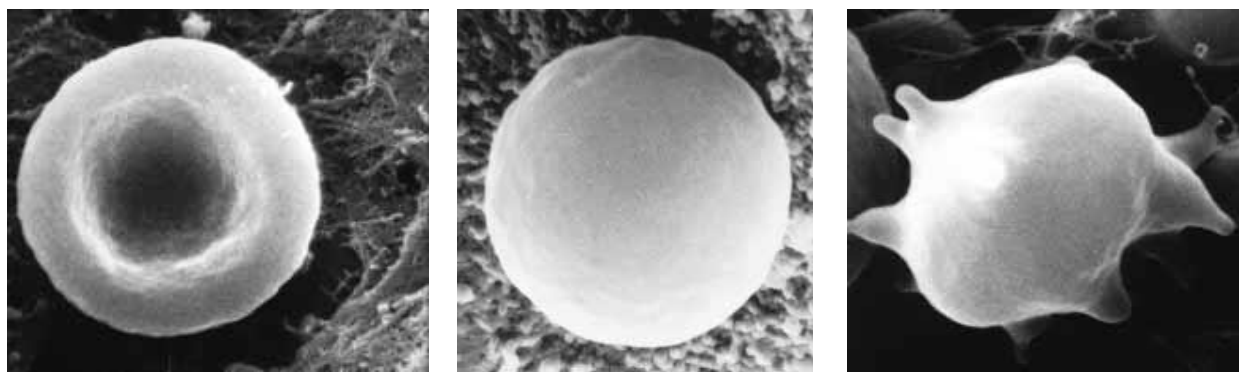
$$\Pi V = nRT \quad (6.8)$$

bu yerda Π – osmotik bosim, Pa; V – suyultirilgan eritmaning hajmi, l; n – erigan moddaning miqdori, mol; R – universal gaz doimiysi; T – temperatura, K. Modda miqdorini hajmga nisbati konsentratsiyaga teng ekanligini hisobga olib n/V konsentratsiyaga almashtirilsa, Vant-Goff qonunining matematik ifodasi kelib chiqadi:

$$\Pi = CRT \quad (6.9)$$

bu yerda C – eritmaning konsentratsiyasi, mol/l.

Erimaning osmotik bosimi unchalik katta bo‘lmasa ham, ba‘zan juda katta ta’sirga ega. Biologik xujayralarning membranalari, ichak va qon tomirlari yarim o‘tkazuvchi membranadir. Hayot faoliyati normal bo‘lishligi uchun xujayraning har ikkila tomonida osmotik bosim bir xil bo‘lishi yoki yaqin bo‘lishi kerak. Suvning bir tomonga ko‘proq o‘tib ketishi xujayrani nobud bo‘lishiga olib keladi. 6.4 rasmda osmotik bosimi turlicha bo‘lgan eritrotsitlarning fotografiyasi keltirilgan.



6.4 rasm. Eritratsitlarga osmotik bosimning ta’siri namoyishi²².

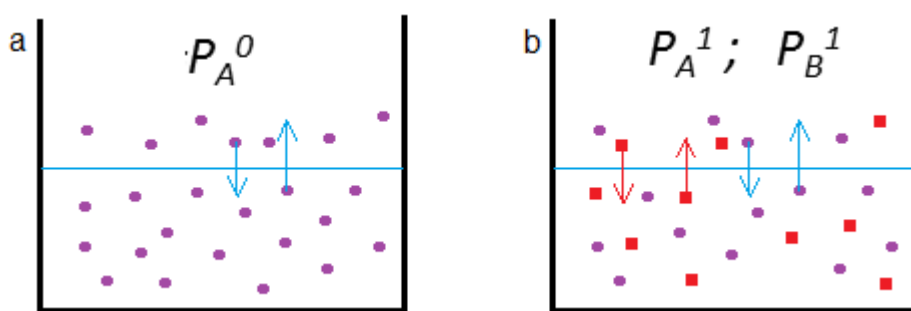
²² David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 200.

Xujayrani ichida va tashqarisida osmotik bosim bir xil bo'lsa xujayra normal ko'rinishga ega (6.4 rasm, chapdagi surat). Xujayradan tashqarida osmotik bosim juda past bo'lsa, suvning xujayraga ko'p o'tishi natijasida u shishib ketadi (o'rtadagi surat). Xujayra tashqarisidagi osmotik bosim juda katta bo'lsa, xujayradan ko'p suv chiqib, qurib qoladi (o'ngdagi surat). Har ikkala holatda ham xujayra nobud bo'ladi.

Sho'r eguliklar, xatto ular suvli bo'lsa ham, chanqoqni kuchaytirishini sababi osmotik bosim effekti bilan izohlanadi. Sho'r egulik, sho'r suv iste'mol qilganda xujayralarning gidratlanishi o'rniga suvsizlanishi sodir bo'ladi. O'simliklarda suvni ildizlaridan to yuqorida joylashgan barglarigacha etib borishi ham osmotik bosim tufaylidir. Bu hodisa o'simliklar poyasini vertikal tutib turishi uchun, xom mevalirini suvli bo'lib turishi uchun ham muhimdir.

6.5. Eritmalarning bug' bosimi. Raul qonuni.

Suyuqlikning bug'lanishi natijasida uning ustida bug' molekullari to'planadi va suyuqlik ustida bosim hosil qiladi. Bug' molekullarining bir qismi kondensatlanib, yana suyuq fazaga o'tadi. Birozdan keyin suyuq fazadan bug' fazaga hamda aksincha bug' fazadan suyuq fazaga o'tuvchi molekullarning soni tenglashib qoladi, ya'ni fazalararo muvozanat qaror topadi (6.5 rasm, a). Muvozanat vaqtida suyuqlik ustidagi bug' bosimi to'yingan bug' bosimi deyiladi va uning qiymati P_A^0 deb hisoblaymiz.



6.5 rasm. Toza erituvchi (a) va eritma (b) ustidagi to'yingan bug' bosimi

Eritmalarda erigan modda bug'lanadigan yoki bug'lanmaydigan bo'lishi mumkin. Agar erigan modda bug'lanadigan bo'lsa, erituvchi ham, erigan modda ham bug'lanadi va eritma ustida bug'bosimini hosil qiladi. Ikki komponentdan iborat sistema ustidagi ularning bug' bosimlarini P_A^1 va P_B^1 deb belgilaymiz.

Eritma moddaning tabiati qanday bo'lishidan qat'iy nazar eritma ustidagi har bir komponentning to'yingan bug' bosimi ularning toza holatdagi bug' bosimidan hamisha kichik bo'ladi, ya'ni $P_A^0 > P_A^1$ hamda $P_B^0 > P_B^1$.

Uchmaydigan moddalarning eritmalarini taxlili asosida F.M.Raul muhim qonunni aniqladi: Komponentning eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi (P_A^1) shu komponentni toza holatdagi bug' bosimini (P_A^0) uning eritmadagi molyar ulushiga (N) ko'paytmasiga teng:

$$P_A^1 = P_A^0 N \quad (6.10)$$

(6.10) ifoda Raul qonuni deb ataladi.

Eritma hajmining bir qismini erigan modda band etganligi uchun erituvchining suyuq fazadagi molyar ulushi kamayadi, shunga mos ravishda bug' fazaga o'tuvchi molekulalari soni ham kamayadi. Bug' fazaga o'tuvchi erituvchilar molekulalarining soni ularning eritmadagi molyar ulushi kamayiga proporsional bo'ladi.

Agar eritma ikkita uchuvchan komponentdan iborat bo'lsa Raul qonuni erituvchiga ham, erigan moddaga ham qo'llaniladi:

$$P_A^1 = P_A^0 N_A \quad \text{va} \quad P_B^1 = P_B^0 N_B \quad (6.11)$$

Tenglamalardan har bir komponentning eritma ustidagi bug' bosimi uning eritmadagi molyar ulushini chiziqli funksiyasi ekanligi kelib chiqadi. Eritma ustidagi umumiy bug' bosimi komponentlarning bug' bosimlari yig'indisiga teng:

$$P = P_A + P_B \quad (6.12)$$

(6.11) ifodalarni (6.12) tenglamaga qo'yilganda kelib chiqadi:

$$P = P_A^0 N_A + P_B^0 N_B \quad (6.13)$$

$N_A + N_B = 1$ ekanligini hisobga olganda:

$$P = P_A^0 (1 - N_B) + P_B^0 N_B \quad (6.14)$$

(6.11) tenglamadan biroz o'zgartirishlardan so'ng kelib chiqadi:

$$\begin{aligned} P_A^1 &= P_A^0 N_A = P_A^0 (1 - N_B) = P_A^0 - P_A^0 N_B \\ N_B &= \frac{P_A^0 - P_A^1}{P_A^0} = \frac{\Delta P_A}{P_A^0} \end{aligned} \quad (6.15)$$

(6.15) ifodadan Raul qonining ikkinchi ta'rifi kelib chiqadi: eritma ustidagi erituvchi bug' bosimini nisbiy pasayishi ($\frac{\Delta P_A}{P_A^0}$) erigan moddaning molyar ulushiga teng. Qonunning har ikkala ta'rifi eritma ustidagi erituvchining to'yingan bug' bosimini pasayishi erituvchi va erigan moddaning tabiatiga bog'liq emas, faqat eritmaning konsentratsiyasiga bog'liqligi kelib chiqadi.

6.6. Krioskopiya va ebulioskopiya.

Eritmaning qaynash temperaturasi erituvchilikidan yuqoriroq bo‘ladi. Eritmani qaynash temperaturasi ortishiga asoslangan tadqiqot usuli ebulioskopiya deyiladi. Eritmaning qaynash temperaturasi ortish darajasi erigan moddaning tabiatiga bog‘liq bo‘lmasdan, uning konsentratsiyasiga bog‘liq. Eritma qaynash temperaturasi ortishi eritmaning konsentratsiyasiga to‘g‘ri proporsional:

$$\Delta T_{qay} = EC \quad (6.16)$$

bu yerda: ΔT_{qay} – eritma qaynash temperaturasi ortishi; E – ebulioskopik konstanta, uning qiymati erituvchining tabiatiga bog‘liq va ma’lumotnomalarda beriladi; C – eritmaning konsentratsiyasi.

Ebulioskopik konstanta quyidagi formula bo‘yicha hisoblanadi:

$$E = \frac{RT_0^2}{1000 \lambda} \quad (6.17)$$

bu yerda: T_0 – erituvchining qaynash temperaturasi, λ – erituvchining solishtirma bug‘lanish issiqligi.

Ko‘plab erituvchilar uchun ebulioskopik konstanta hisoblangan va ma’lumotnomalarda keltirilgan. Masalan suvning ebulioskopik konstantasi 0,52, benzolning ebulioskopik konstantasi 2,60 ga teng. Eritmaning qaynash temperaturasi ortishini tajribada aniqlab, molyal konsentratsiyasi qo‘llagan holda no‘malum moddaning molekulyar massasini topish mumkin.

$$\Delta T_{qay} = \frac{E \cdot m(modda) \cdot 1000}{M(modda) \cdot m(erituvchi)} \quad (6.18)$$

bundan:

$$M(modda) = \frac{E \cdot m(modda) \cdot 1000}{\Delta T_{qay} \cdot m(erituvchi)} \quad (6.19)$$

Eritmaning muzlash temperaturasi erituvchilikidan pastroq bo‘ladi. Eritmani muzlash temperaturasi pasayishiga asoslangan tadqiqot usuli krioskopiya deyiladi. Eritmaning muzlash temperaturasi pasayish darajasi erigan moddaning tabiatiga bog‘liq bo‘lmasdan, uning konsentratsiyasiga bog‘liq. Eritma muzlash temperaturasi pasayishi eritmaning konsentratsiyasiga to‘g‘ri proporsional:

$$\Delta T_{muz} = KC \quad (6.20)$$

bu yerda: ΔT_{muz} – eritma muzlash temperaturasi pasayishi; K – krioskopik konstanta, uning qiymati erituvchining tabiatiga bog‘liq va ma’lumotnomalarda beriladi; C – eritmaning konsentratsiyasi.

Krioskopik konstanta quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$K = \frac{RT_0^2}{1000 r} \quad (6.21)$$

bu yerda: T_0 – erituvchining muzlash temperaturasi, r – erituvchining solishtirma suyuqlanish issiqligi.

Ko'plab erituvchilar uchun krioskopik konstanta hisoblangan va ma'lumotnomalarda keltirilgan. Masalan suvning krioskopik konstantasi 1,86, benzolning krioskopik konstantasi 5,10 ga teng. Eritmaning qaynash temperaturasi ortishini tajribada aniqlab, molyal konsentratsiyasi qo'llagan holda no'malut moddaning molekulyar massasini topish mumkin.

$$\Delta T_{muz} = \frac{K \cdot m(modda) \cdot 1000}{M(modda) \cdot m(erituvchi)} \quad (6.22)$$

bundan:

$$M(modda) = \frac{K \cdot m(modda) \cdot 1000}{\Delta T_{muz} \cdot m(erituvchi)} \quad (6.23)$$

Nazorat savollari.

1. Eritma deb nimaga aytiladi? Uning qanday turlarini bilasiz?
2. Eritma konsentratsiyasini qanday birliklarda ifodalash mumkin va bu har xil birliklar orasida qanday bog'liqlik bor?
3. 5 M li 800 ml o'yuvchi natriy eritmasi 2,5 M li 1200 ml eritmasi bilan aralashtirilganda hosil bo'lgan eritmaning molyar konsentratsiyasini hisoblang.
4. 120 ml 2,5 M HCl eritmasini tayorlash uchun uning 4M eritmasidan qancha ml olish kerak?
5. Uglerod (IV)-oksidiga nisbatan zichligi 1,841 ga teng bo'lgan gazning 40,32 l (n.sh) hajmini 459,68 ml suvda eritganda hosil bo'lgan eritmaning zichligi 1,2 g/ml bo'ldi. Shu eritmaning foiz va molyar konsentratsiyasini aniqlang.
6. Uglerod (IV)-oksidiga nisbatan zichligi 1,841 ga teng bo'lgan gazning 200 g 16% li eritmasiga shu gazdan necha litr (n.sh) yuttirilganda 20% li eritma hosil bo'ladi?
7. Kislorodga nisbatan zichligi 4 ga teng bo'lgan gazning 2,4 mol/l konsentratsiyali 300 ml eritmasida ($\rho=1,12$ g/ml) shu gazdan qancha xajm eritilganda (n.sh. da, l), konsentratsiyasi 32% ga etadi?
8. Nima sababdan erish jarayoni fizik-kimyoviy hodisa deb qaraladi?

9. Solvatlanish va gidratlanish hodisasi nima?
10. Qaysi sababga ko'ra moddalarni erish jarayonida issiqlik yutilib, temperatura pasayadi?
11. Qaysi sababga ko'ra moddalarni erish jarayonida issiqlik yutilib, temperatura pasayadi?
12. Osmos hodisasi va osmotik bosim nima?
13. Osmotik bosimning fizik ma'nosini sxemada tushintiring.
14. Osmotik bosim to'g'risida Vant-Goff qonuni.
15. Biologik xujayralarga osmotik bosim qanday ta'sir qiladi?
16. To'yingan bug' bosimi berilgan haroratda eritmadagi uchuvchan modda konsentrasiyasi bilan qanday bog'liq?
17. Nima uchun eritmaning bug' bosimi toza erituvchining bug' bosimidan pastroq bo'ladi?
18. Erituvchi suyuqlik, erigan modda a) suyuqlik va b) qattiq modda bo'lsa, eritma ustidagi bug' bosimi erituvchiga nisbatan qanday o'zgaradi?
19. Raul qonunining birinchi matematik ifodasini yozing va uni ta'rifini izohlang.
20. Eritma ustidagi bug' bosimini har qanday haroratda nisbiy o'zgarishi nimaga teng?
21. Raul qonunining ikkinchi ta'rifi tenglamasini keltirib chiqaring va ma'nosini tushintiring.
22. Konsentrasiya o'zgarishi bilan qaynash temperaturasini o'zgarishini ko'rsatuvchi tenglamani keltirib chiqaring.
23. Ebulioskopik va krioskopik konstantani hisoblashga imkon beradigan tenglamani izohlang.
24. Ebuloskopik va krioskopik konstantasining fizik ma'nosi nima?
25. Krioskopik va ebuloskopik usullar bilan molekulyar massani aniqlash uchun erituvchi qanday tanlanadi?
26. Gazlarning eruvchanligi harorat va erigan moddaning konsentrasiyasiga qanday bog'liq?
27. Suyuqlikning bug' bosimi uni qaynash paytida qanday bo'lishi kerak?
28. Krioskopik va ebulioskopik doimiylar erigan moddaning, erituvchining tabiatiga bog'liqmi?

7. Fazalar muvozanati

- 7.1. Asosiy tushunchalar. Gibssning fazalar qoidasi.
- 7.2. Bir komponentli sistemalar: suvning holat diagrammasi.
- 7.3. Ikki komponentli sistemalar. Suyuq holatda o‘zaro cheksiz eriydigan, qattiq holatda o‘zaro erimaydigan sistemalar. Termik analiz.
- 7.4. O‘zaro cheksiz eriydigan uchuvchan suyuqliklar sistemasi. Eritmalar bug‘ining tarkibi.
- 7.5. Rektifikatsiya.
- 7.6. Chekli eriydigan va o‘zaro erimaydigan suyuqliklar. Taqsimlanish qonuni. Ekstraksiya.

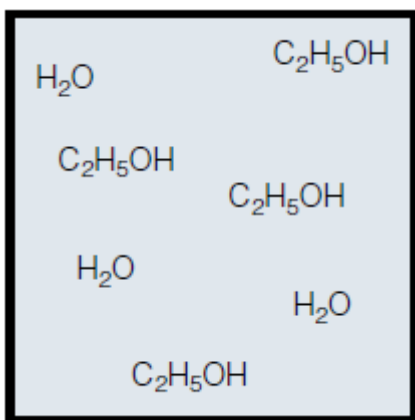
7.1. Asosiy tushunchalar. Gibssning fazalar qoidasi.

Faza (F) – sistemaning o‘zaro chegara sirti bilan ajralib turadigan, butun hajmi bo‘ylab bir xil fizik, kimyoviy va termodinamik xossalarga ega bo‘lgan bir qismi. Har bir faza gomogen, lekin uzluksiz emas, alohida kristallardan tarkib topgan bo‘lishi mumkin. Fazalar soniga ko‘ra bir fazali, ikki fazali, uch fazali va ko‘p fazali sistemalar bo‘lishi mumkin.

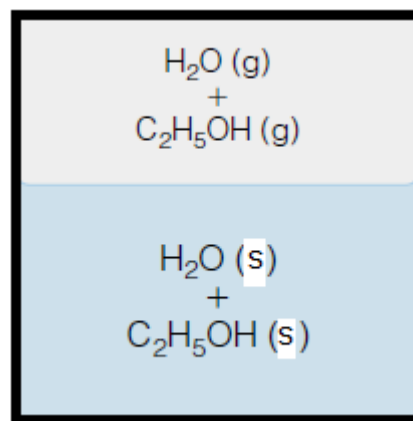
Sistema bir yoki bir nechta komponentlardan tashkil topgan bo‘lishi mumkin. *Komponent (K)* – sistemadan ajratib olish mumkin bo‘lgan, mustaqil mavjud bo‘la oladigan, sistemaning tarkibiy qismi hisoblanuvchi alohida kimyoviy modda. Sistema bir yoki bir necha komponentlardan tashkil topgan bo‘lishi mumkin.

Termodinamik sistemaning barcha fazalarini hosil qilishga zarur bo‘lgan va har qanday fazaning tarkibini matematik ifodalashi mumkin bo‘lgan individual moddalarning eng kam soniga *komponentlar soni (K)* deyiladi. Sistemadagi zarrachalar soni komponentlar sonidan farq qilishi mumkin. Masalan, osh tuzining suvdagi eritmasida bir necha xil zarrachalar mavjud: suv molekulalari, natriy va vodorod kationlari, xlorid va gidroksid anionlari anionlari (N_2O , $NaCl$, N^+ , Sl^- , ON^-). Biroq bu sistema ikki komponentli (N_2O i $NaCl$), chunki ionlarni eritmadan mustaqil modda sifatida ajratib olib bo‘lmaydi.

Komponentlar soniga ko‘ra sistemalar bir komponentli, ikki komponentli (binar) va ko‘p komponentli bo‘lishi mumkin. Faza va komponent tushunchalari 7.1 va 7.2 rasmlarda tasviriy izohlangan.



7.1 rasm. Ikki komponentli, bir fazali sistema. Sistema tarkibida ikkita modda bor: suv va etanol, bu moddalarni alohida ajratib olish mumkin. SHuning uchun ikki komponentli sistema. Bu ikki modda suyuqlik holatida, chegara sirtlari bilan ajratilmagan, bir fazali sistema.



7.2 rasm. Ikki komponentli, bir fazali sistema. Sistema tarkibida ikkita modda bor: suv va etanol, ikki komponentli sistema. Bu ikki modda gaz va suyuqlik holatida. Gaz va suyuqlikning chegara sirti yaqqol ko‘rinib turibdi. Demak, ikki fazali sistema. Gaz fazada ham, suyuq fazada ham suv va etanol mavjud²³.

Fazalar muvozanati. Sistemaning har bir komponenti bir fazadan boshqasiga o‘tishi mumkin: suyuqdan bug‘ga, bug‘dan suyuqqa, suyuqdan qattiqqa, qattiqdan suyuqqa va hovazo. Bu jarayonlarni umumiy nom bilan fazaviy o‘tishlar deb ataymiz (7.1 jadval).

7.1 jadval. Fazaviy o‘tishlarning turlari.

Jarayon	Fazaviy o‘tish
Suyuqlanish	Qattiq → suyuqlik
Bug‘lanish (yoki qaynash)	Suyuqlik → gaz
Sublimatlanish	Qattiq → gaz
Kondensatlanish	Gaz → suyuqlik
Kondensatlanish	Gaz → qattiq
Kristallanish (yoki muzlash)	Suyuqlik → qattiq

Jadvalda qattiq moddalarni bir fazaviy holatdan ikkinchi fazaviy holatga o‘tishlari keltirilmagan. Bunday hodisalar allotropiya (oddiy moddalar uchun) va polimorfizm (murakkab moddalar uchun) deb nomlanadi. Masalan uglerodning

²³ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 167.

allotropik ko‘rinishlari olmos va grafit turli faza hisoblanadi. Suv moddasi temperatura va bosimga qarab kamida olti xil kristall-struktur ko‘rinishida bo‘lishi mumkin. Demak, qattiq suv, ya’ni muzning 6 xil polimorf shakllari mavjud.



7.3 rasm. Bitta moddani ikki xil holatda muvozanati²⁴.

Bir komponentli sistemalar sharoitga qarab turli fazaviy ko‘rinishda bo‘ladi. Masalan, suv normal atmosfera bosimi va 25°C da suyuq holatda bo‘lsa, 125°C gaz holatida bo‘ladi. Lekin shunday sharoit tanlash mumkinki, unda har ikkala faza bir vaqtda mavjud bo‘ladi (7.3 rasm). Aynan shu holatni fazalar muvozanati deb ataladi. Biroq bunday holat ancha kam o‘ziga xos sharoitda kuzatiladi. Bir vaqtda uchta faza muvozanatda turadigan sharoitni ham topish mumkin.

Fazaviy o‘tishlar qaytar jarayon bo‘lib, muvozanat holati bilan xarakterlanadi. Fazalar muvozanati xuddi kimyoviy muvozanat kabi dinamik holatdir, ya’ni muvozanat holatida ham fazaviy o‘tishlar davom etadi. Vaqt birligi ichida bir fazadan ikkinchisiga o‘tgan zarrachalar soni ikkinchidan birinchisiga o‘tgan zarrachalar soniga teng. Masalan, suyuqlik-bug‘ sistemasining muvozanat sharti suyuqlik ustidagi bug‘ bosimining to‘yingan bug‘ bosimiga teng bo‘lishligidir.

Sistemaning holati erkinlik darajalari soni (variantliligi) bilan tavsiflanadi. *Erkinlik darajalari soni* (C) – sistema fazalari sonini o‘zgartirmasdan o‘z qiymatini (bir-biriga bog‘liq bo‘lmagan holda) ixtiyoriy o‘zgartirish mumkin bo‘lgan, sistema holatini belgilaydigan termodinamik parametrlar sonidir. Bunday parametrlarga tashqi omillar (temperatura, bosim) va ichki omillar (komponentlarning konsentratsiyasi) kiradi. Erkinlik darajalari soniga ko‘ra sistemalarni invariant yoki variantsiz ($C = 0$), bir variantli yoki monovariantli ($C = 1$), bivariantli ($C = 2$) va hokazo turlarga bo‘linadi. Masalan, tuzning to‘yingan eritmasi bitta erkinlik darajasiga ega, ixtiyoriy tanlangan temperaturaga to‘yingan eritmaning bitta aniq konsentratsiyasi to‘g‘ri keladi.

²⁴ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 144.

Sistemaning erkinlik darajalari sonini komponentlar va fazalar soniga bog'liqligini Gibbsning fazalar qoidagi ko'rsatadi: tashqi omillardan faqat temperatura va bosim ta'sir ko'rsatayotgan muvozanatdagi sistemaning erkinlik darajalari soni komponentlar sonidan fazalar sonini ayirib, ikkini qo'shganiga teng. Qoidaning matematik ifodasi:

$$C = K - F + 2 \quad (7.1)$$

Agar bosim o'zgaras bo'lib, sistemaga tashqi omillardan faqat temperatura ta'sir ko'rsatayotgan bo'lsa (yoki aksincha), fazalar qoidasining ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$C = K - F + 1 \quad (7.2)$$

Bir komponentli sistemalar uchun:

$$S = 1 - F + 2 = 3 - F \quad (7.3)$$

Erkinlik darajalari soni manfiy bo'lishi mumkin emas, demak bir komponentli sistemalarda u 0 dan 2 gacha bo'lishi mumkin.

7.2. Bir komponentli sistemalar: suvning holat diagrammasi.

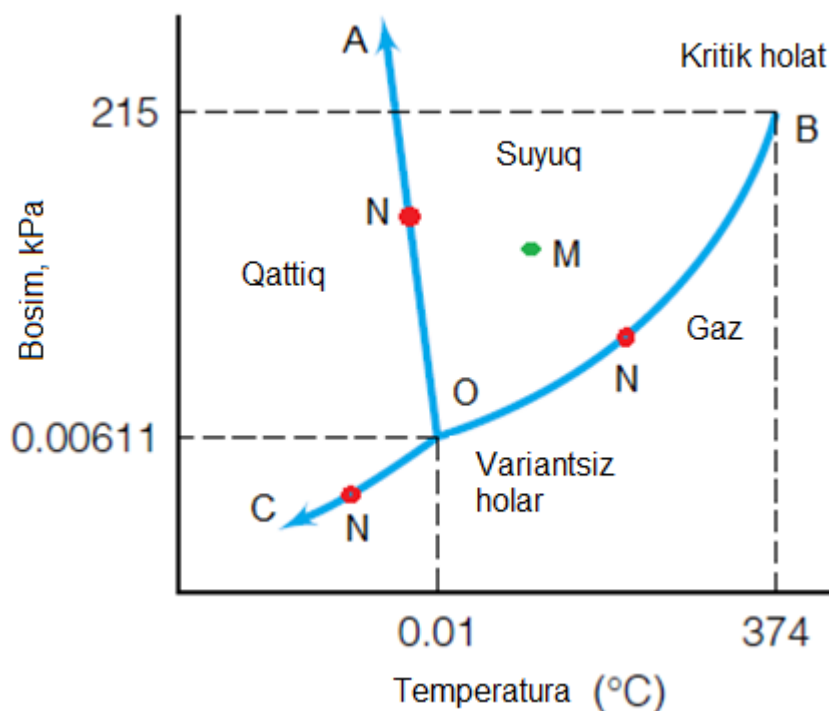
Sistemaning holati holat diagrammalari orqali ifodalanadi. Bunday diagrammalarda sistema holatini bosim va temperatura, bosim va tarkib yoki temperatura va tarkib parametrlarga bog'liqligi grafik tasvirlanadi. Holat diagrammalari taxlil sistemaning tarkibi, fazalar soni, mavjud bo'lish chegaralari, komponentlarning ta'sirlashuv xarakterlari, yangi moddalarning hosil bo'lishini aniqlash imkonini beradi. E'tiborlisi, diagramma bunday taxlilni individual komponentlarni ajratmasdan bajarish imkonini beradi.

Sistemalarning fizik-kimyoviy analizi N.S.Kurnakov taklif etgan ikkita umumiy qoidaga asoslangan: uzluksizlik prinsipi va mos keluvchanlik prinsipi. Uzluksizlik prinsipiga ko'ra, biror parametr uzluksiz o'zgaradigan bo'lsa, alohida fazalarning xossalari ham uzluksiz o'zgaradi. Umuman sistemaning xossalari fazalarning soni yoki o'zgarguncha uzluksiz o'zgaradi, shundan so'ng sistema xossalari sakrash bilan o'zgaradi.

Bir necha fazalarni tashkil qiladigan bir yoki ko'p komponentli sistemalarning fizik-kimyoviy analizini ko'rib chiqamiz. Kimyoviy muvozanatdagi sistemaning fizikaviy (issiqlik, elektr, optik, mexanik) xossalari bilan ulardagi muvozanatni aniqlovchi omillar orasidagi funksional bog'lanishni o'rganish fizik-kimyoviy analizning mohiyatini tashkil qiladi. Bu bog'lanishlar holat-xossa yoki tarkib-xossa koordinatalaridagi holat diagrammasi sifatida ko'rsatiladi. Ordinata

o'qida sistemaning xossasi ko'rsatiladi, absissa o'qida esa tarkib yoki bir o'qga temperatura, ikkinchi o'qga bosim qo'yiladi.

Avval eng sodda bir komponentli sistemaning fizik-kimyoviy analizini suvning holat diagrammasi misolida ko'rib chiqamiz. 7.4-rasmda suvning holat diagrammasi tasvirlangan.



7.4-rasm. Suvning holat diagrammasi²⁵. O nuqtada: $R = 4,579$ mm simob ust. = $610,5$ Pa; $t = 0,0076^{\circ}\text{C}$.

Diagrammada suvning muz, suyuq va bug' holatiga mos keluvchi bosim va temperatura bog'liqligini ko'rish mumkin. Bosim va temperaturaning AOC chiziqdan chap tomondagi qiymatlarida suv muz holatida, AOB chiziq oraligidagi qiymatlarda suyuq holatda, BOC chiziqdan pastdagi qiymatlarda bug' holatida bo'ladi. SHu sohalarining har bir nuqtasida, masalan M nuqtada fazalar soni ham, komponentlar soni ham 1 ga teng. Fazalar qoidasiga asosan:

$$C = 1 - 1 + 2 = 2$$

SHu nuqtalarda sistemaning erkinlik darajasi 2 ga teng. Demak, shu nuqtalarda ikkita parametrlarni – temperaturani va bosimni ixtiyoriy o'zgartirilsa sistemaning holati, fazalar soni o'zgarmaydi.

CO chizig'i ustidagi har bir nuqtada suvning muz va bug' holati muvozanatda bo'ladi, AO chizig'i ustidagi har bir nuqtada muz va suyuq muvozanatda, BO chizig'idagi nuqtalarda esa suyuq va bug' holatlari

²⁵ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 155.

muvozanatda. Bu nuqtalarda, masalan N nuqtalarda komponentlar soni 1 ta, fazalar soni 2 ta, u holda:

$$C = 1 - 2 + 2 = 1$$

Bu nuqtalarda erkinlik darajasi 1 ga teng, faqat bitta parametрни temperaturani yoki bosimni ixtiyoriy o'zgartirilganda sistemaning fazalar soni, holati saqlanib qoladi. Agar bir vaqtda temperatura va bosim o'zgartirilsa sistema holati ham o'zgaradi.

O nuqtada uchta faza – muz, suyuq va bug' muvozanatda. SHu nuqtada:

$$C = 1 - 3 + 2 = 0$$

Erkinlik darajasi 0 ga teng, variantsiz sistema. Aynan bosim $R = 610,5 \text{ Pa}$ va temperatura $t = 0,0076^\circ\text{C}$ bo'lganda uchta faza muvozanatda bo'ladi. Agar yoki temperatura, yoki bosim biroz o'zgartirilsa, sistema bu holatdan chiqib ketadi.

7.3. Ikki komponentli sistemalar. Suyuq holatda o'zaro cheksiz eriydigan, qattiq holatda o'zaro erimaydigan sistemalar. Termik analiz.

Ikki komponentli sistemalarning erkinlik darajasi:

$$S = 2 - F + 2 = 4 - F \quad (7.4)$$

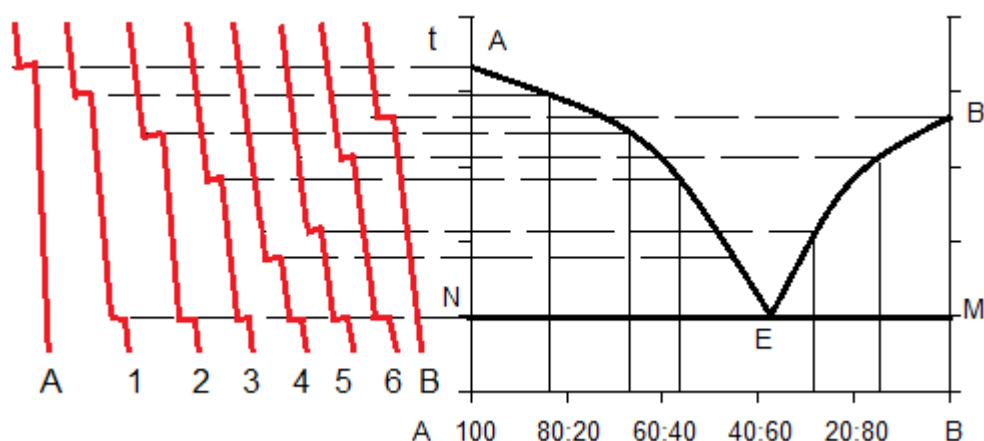
Ikki komponentli sistemalarda maksimal fazalar soni 4 ga teng, erkinlik darajasi esa 0 dan 4 gacha o'zgarishi mumkin. O'zgarmas bosimda yoki o'zgarmas temperaturada fazalar qoidasi bo'yicha erkinlik darajasi $S = 3 - F$ ga teng bo'ladi. Bunday sharoitda maksimal 3 ta faza muvozanatda bo'lishi mumkin. Ikki komponentli sistemalar turli holatda bo'lishi mumkin: cheksiz aralashadigan suyuq, qisman yoki umuman aralashmaydigan suyuq, qattiq va hokazo.

Ikki komponentli sistemalarning asosiy parametrlaridan biri sistema tarkibidir. Odatda bunday sistemalarning holat diagrammalari tarkib-bosim, tarkib-temperatura grafiklari orqali ifodalanadi. Suyuqholatda o'zaro cheksiz eriydigan, qattiq holatda o'zaro erimaydigan ikki komponentli sistemalarni ko'rib chiqamiz. Bunday sistemalariga oson suyuqlanadigan qattiq moddalardan iborat fenol-naftalin, benzoy kislotasi-naftalin, dimetilanilin-fenol, difinilamin-naftalin kabi sistemalar misol bo'ladi.

Sistemaning termik analizi natijalariga ko'ra suyuqlanish (yoki kristallanish) diagrammasi chiziladi. A va B komponentlardan iborat sistemaning termik analizini ko'rib chiqamiz. Komponentlarning turli tarkiblaridan iborat 5-7 ta aralashma tayyorlanadi. Toza moddalarni va aralashmani probirkalarga joylashtirib suv yoki glitserin hammomida qizdirgan holda to'liq suyuq gomogen holatga

o'tkaziladi. Suyuqlanmaga termometrni joylashtirib, ikkinchi kengroq probirkaga tushiriladi va og'zi berkitib qo'yiladi. Suyuqlanma havoda tabiiy sovishi natijasida temperaturasi pasayib boradi. Vaqt davimida termometr ko'rsatkichi yozib boriladi.

Kristallanish kuchli ekzotermik jarayon, shuning uchun kristallanish boshlanganida issiqlik ajralib chiqishi natijasida temperaturaning tabiiy pasayishi to'xtab qoladi, hatto biroz temperatura ko'tariladi. Temperaturaning ekstremal ko'rsatkichlari suyuqlanish temperaturasi-tarkib diagrammasiga o'tkazilib, ikki komponentli sistemaning kristallanish diagrammasi hosil qilinadi (6.2-rasm).



7.5-rasm. Termik analiz natijalari bo'yicha bikomponentli sistemaning kristallanish diagrammasini hosil qilish.

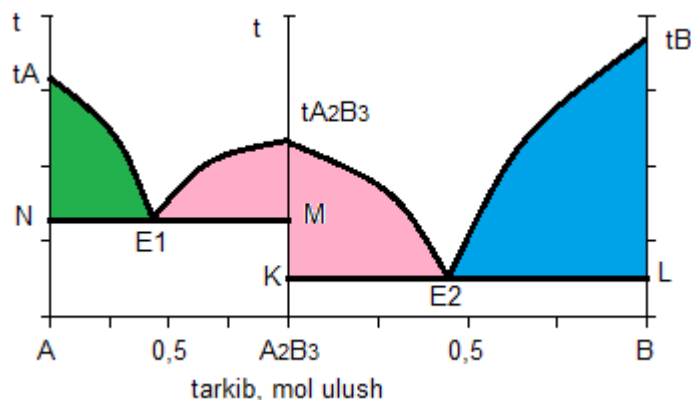
Kristallanish diagrammasidagi AEB chizig'i likvidus (lotinchadan suyuqlik) deb ataladi, shu chiziqdan yuqorida sistema to'liq suyuq holatda bo'ladi. NEB chizig'i solidus (lotinchadan qattiq) deb ataladi, shu chiziqdan pastda sistema to'liq qattiq holatda bo'ladi. AEN chiziqlari oraligida suyuqlik va A moddaning kristallari muvozanatda bo'ladi. BEN chiziqlari orligida suyuqlik va B moddaning kristallari muvozanatda bo'ladi. E nuqta evtetik nuqta deyiladi, shu nuqtada suyuqlik, A va B moddalarning kristallari muvozanat holatida bo'ladi. Evtetik nuqta birgalikda kristallanadigan tarkib va temperaturani ko'rsatadi.

Evtetik nuqtada uchta faza muvozanatda bo'lishligini hisobga olib, o'zgarmas bosimda ikki komponentli sistemalarning erkinlik darajasi tenglamasiga qo'yamiz: $S = 3 - F = 3 - 3 = 0$. Demak, evtetik nuqta invariant sistemaning tarkibi va suyuqlanish temperaturasi mos keladi.

Yuqoridagi kristallanish diagrammasi komponentlar o'zaro kimyoviy birikma hosil qilmaydigan sistema uchun mos keladi. Agar moddalar suyuqlanish vaqtida reaksiyaga kirishib yangi kimyoviy birikmani hosil qilsa, ikki qismdan iborat, ikkita evtetik nuqtaga ega bo'lgan diagrammani namoyon etadi. Masalan,

intermetall qotishmalar (Mg_2Sn , AgZn , AlCu_3 , Ag_5Cd_8 , MgZn_2 va h.k.) hosil qiluvchi sistemalarni misol qilish mumkin. Bunday sistemalar amalda uch komponentli bo'lib qoladi, chunki ikkita metall bilan bir qatorda ularning birikmasi ham individual modda sifatida barqaror mavjud bo'lishi mumkin.

A va B komponentlardan iborat va shartli A_2B_3 birikma hosil qiluvchi sistemaning kristallanish diagrammasini ko'rib chiqamiz (7.6-rasm).



7.6-rasm. Dastlabki ikki komponentdan tayyorlangan va o'zaro kimyoviy birikma hosil qiluvchi sistemaning kristallanish diagrammasi.

7.6 rasmni taxlil qilamiz. t_A – A moddaning suyuqlanish temperaturasi; $t_{\text{A}_2\text{B}_3}$ – A_2B_3 moddaning suyuqlanish temperaturasi; t_B – B moddaning suyuqlanish temperaturasi. $t_A\text{--}E_1\text{--}t_{\text{A}_2\text{B}_3}\text{--}E_2\text{--}t_B$ likvidus chizig'i, undan yuqori sohalarda sistema to'liq suyuq holatda bo'ladi. $N\text{--}E_1\text{--}M\text{--}K\text{--}E_2\text{--}L$ solidus chizig'i, undan past sohalarda sistema to'liq kristall holatda bo'ladi. $t_A\text{--}N\text{--}E_1$ oraligidagi sohada suyuqlik va A moddaning kristallari muvozanat holatida bo'ladi. $t_{\text{A}_2\text{B}_3}\text{--}E_1\text{--}M\text{--}K\text{--}E_2$ oraligidagi sohada suyuqlik va A_2B_3 moddaning kristallari muvozanat holatida bo'ladi. $t_B\text{--}E_2\text{--}L$ oraligidagi sohada suyuqlik va B moddaning kristallari muvozanat holatida bo'ladi. E_1 – A va A_2B_3 sistemasining evtetik nuqtasi. E_2 – B va A_2B_3 sistemasining evtetik nuqtasi.

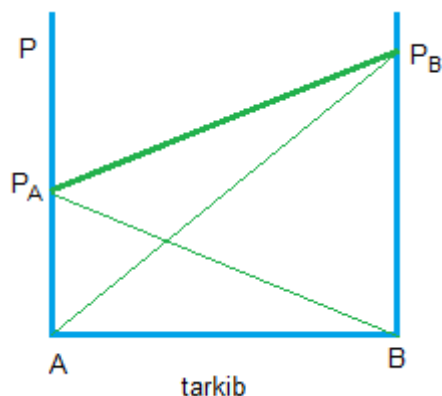
7.4. O'zaro cheksiz eriydigan uchuvchan suyuqliklar sistemasi. Eritmalar bug'ining tarkibi.

Tabiati yaqin bo'lgan suyuqliklar bir-birida cheksiz eriydi va gomogen sistemani hosil qiladi. Har qanday nisbatda bitta suyuq fazani hosil qilib bir-birida eriydigan suyuqliklar cheksiz eriydigan deb nomlanadi. Misol tariqasiga suv va sirka kislotasi, benzol va toluol aralashmalarini keltirish mumkin. Sistemaning qaynash temperaturasi, eritma ustidagi bo'g' fazaning tarkibi va to'yingan bug' bosimi hosil qilingan eritmaning tarkibiga bog'liq.

O'zgarmas temperaturada to'yingan bug' bosimining yoki o'zgarmas bosimda qaynash temperaturasining eritma tarkibiga bog'liqlik xarakteriga ko'ra cheksiz eriydigan suyuqliklar uchta turga bo'linadi:

- Raul qonuniga bo'ysinuvchi ideal suyuqliklar;
- Raul qonunidan musbat yoki manfiy chetlanadigan, lekin to'yingan bug' bosimini eritma tarkibiga bog'liqlik grafigida maksimum yoki minimum hosil qilmaydigan suyuqliklar;
- to'yingan bug' bosimini eritma tarkibiga bog'liqlik grafigida maksimum yoki minimum hosil qiladigan suyuqliklar.

Ideal eritmalar molekularining tarkibi, tuzilishi va qutbliligi o'xshash bo'lgan moddalardan hosil bo'ladi. Bunday moddalar bitta gomologik qatorga tegishli bo'ladi, masala, benzol-toluol, dibrometan-dibrompropan va h.k. 7.7 rasmda ideal suyuqliklarning bug' bostimi-tarkib diagrammasi keltirilgan.



7.7-rasm. Ideal suyuqliklar to'yingan bug' bosimi

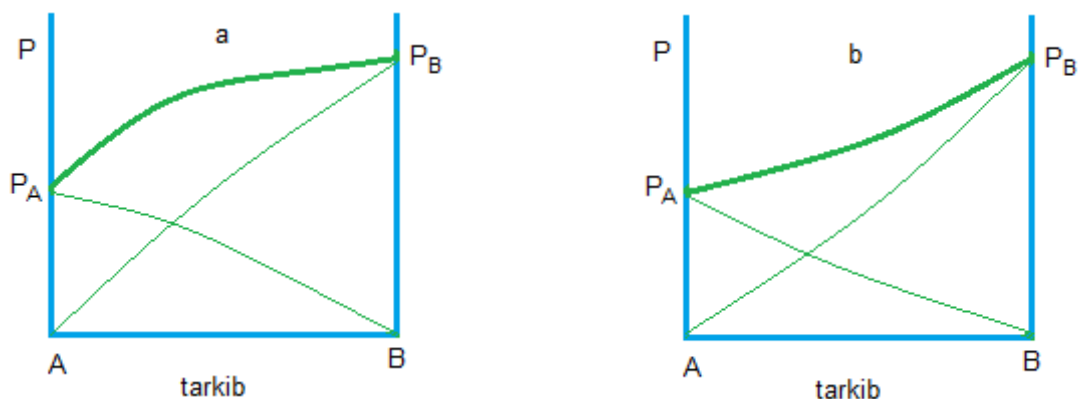
Diagrammada P_A – A komponentning toza suyuqlik ustidagi to'yingan bug' bosimi, P_B – B komponentning toza suyuqlik ustidagi to'yingan bug' bosimi. AP_B chizig'i B komponentning eritma ustidagi to'yingan bug' bosimini tarkibga bog'liqligini aks ettiradi. BP_A chizig'i A komponentning eritma ustidagi to'yingan bug' bosimini tarkibga bog'liqligini aks ettiradi. $P_A P_B$ chizig'i sistemaning to'yingan bug' bosimini tarkibga bog'liqligini aks ettiradi.

Sistemaning umumiy bug' bosimi shu tarkibga mos keluvchi har bir komponentning bug' bosimi yig'indisiga teng:

$$P = P_A + P_B \quad (7.5)$$

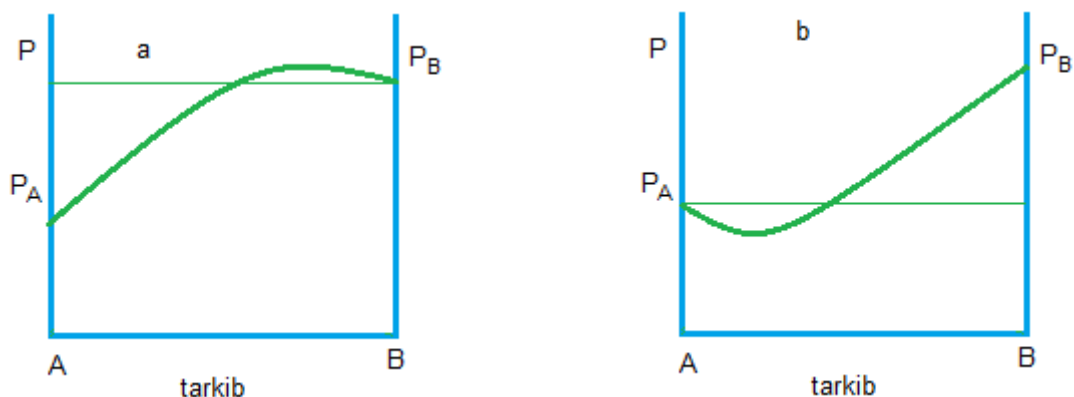
Raul qoninidan chetlashadigan (7.8-rasm) va grafikida maksimum yoki minimumga ega bo'lgan (7.9-rasm) sistemalar molekulasining tarkibi va tuzilishi har xil, qutbliligi yaqin bo'lgan suyuqliklardan hosil bo'ladi.

Raul qonunidan musbat chetlanishning sababi eritmaning tayyorlanishi ekzotermik jarayon ekanligidir. Sistemadagi issiqlikning bir qismi tashqi muhitga ajralib chiqqanligi uchun uning bug'lanishi osonlashadi. Har qanday tarkibda ideal eritmaga nisbatan bug'ning miqdori ko'proq bo'ladi va shunga mos ravishda bug' bosimi yuqoriroq bo'ladi (7.8 rasm, a). Aralashmaning qaynash temperaturasi ideal eritmanikiga nisbatan pastroq bo'ladi.



7.8-rasm. O‘zaro cheksiz eriydigan, Raul qonunidan musbat (a) va manfiy (b) chetlanishga ega bo‘lgan uchuvchan suyuqliklar sistemasining to‘yingan bug‘ bosimini tarkibga bog‘liqligi.

Raul qonunidan manfiy chetlanishning sababi eritmaning tayyorlanishi endotermik jarayon ekanligidir. Sistema tashqi muhitdan issiqlik oladi, issiqlik miqdori ortadi, bug‘lanishi uchun ko‘proq issiqlik sarflanadi. Har qanday tarkibda ideal eritmaga nisbatan bug‘ning miqdori kamroq bo‘ladi va shunga mos ravishda bug‘ bosimi pastroq bo‘ladi (7.8 rasm, b). Aralashmaning qaynash temperaturasi ideal eritmanikiga nisbatan yuqoriroq bo‘ladi.



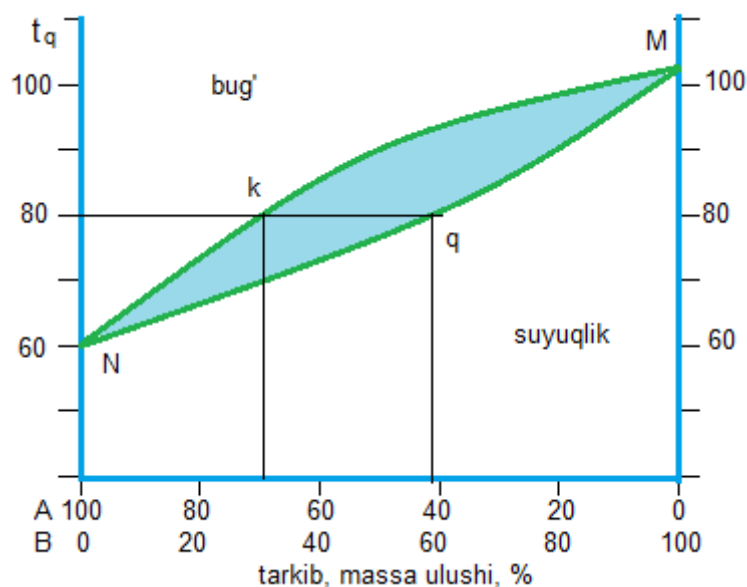
7.9 rasm. O‘zaro cheksiz eriydigan, maksimum (a) va manimum (b) hosil qiladigan uchuvchan suyuqliklar sistemasining to‘yingan bug‘ bosimini tarkibga bog‘liqligi.

Bug‘ bosimi-tarkib diagrammasida qandaydir tarkiblarda grafik ayrim komponentlarning toza holatdagi bug‘ bosimlari chegarasidan o‘tib, maksimumni (7.9 rasm, a) yoki minumumni (7.9 rasm, b) hosil qiluvchi aralashmalar o‘ziga xos bug‘lanish xossalariga ega bo‘ladi. Maksimum nuqtaga mos keluvchi tarkibdan iborat aralashma alohida komponentlardan avval ajralmasdan bug‘lanadi va yuqoriroq bug‘ bosimini hosil qiladi. Minimum nuqtaga mos keluvchi tarkibdan

iborat aralashma ajralmasdan eng oxirida bug‘lanadi va pastroq bug‘ bosimini hosil qiladi.

Sistema bug‘latilganda har ikkala component ham bug‘ fazaga o‘tadi. Biroq ularning suyuq va bug‘ fazadagi miqdari farq qiladi. Suyuqlik va bug‘ tarkibi D.P.Konovalov qonunlari bilan aniqlanadi. Konovalov termodinamika qonunlarini qo‘llab, tajribaviy yo‘l bilan eritma ustidagi to‘yingan bug‘ bosimining eritma tarkibiga bog‘liqligini aniqladi.

Konovalovning birinchi qonuni quyidagicha ta’riflanadi: suyuqlik-bug‘ muvozanat holatida turgan, o‘zaro cheksiz eriydigan ikki komponentli sistemada qo‘shilishi umumiy bug‘ bosimini oshiradigan yoki qaynash temperaturasi kamaytiradigan komponentning bug‘ fazadagi nisbiy ulushi suyuq fazadagiga nisbatan ko‘proq bo‘ladi. 7.10 rasmda shunday sistemalarning bug‘lanish-kondensatlanish diagrammasi keltirilgan.



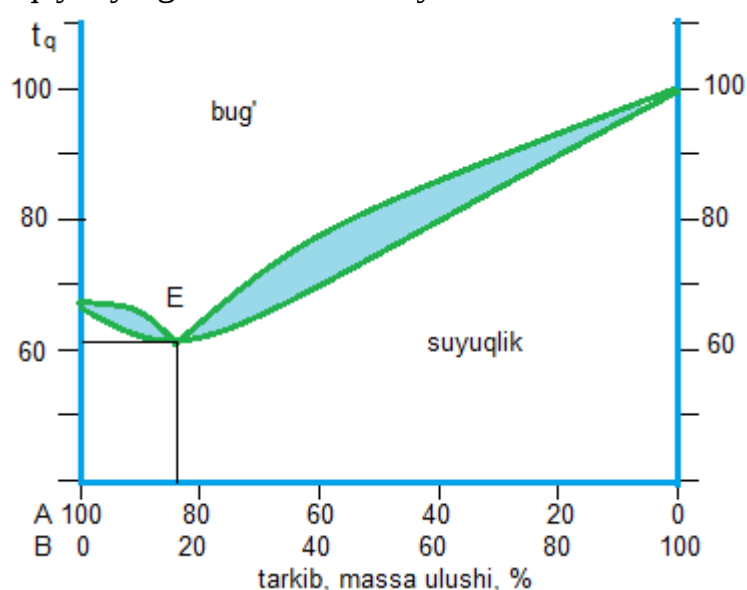
7.10 rasm. O‘zaro cheksiz eriydigan ikki komponentli sistemaning suyuqlik-bug‘ diagrammasi.

7.10 rasmdagi diagrammasida A moddaning qaynash temperaturasi 60°C, B moddaning qaynash temperaturasi 103°C ekanligini ko‘rish mumkin. NkM chizig‘idan yuqori temperaturalarda sistema to‘liq bug‘ holatda bo‘ladi, NqM chizig‘idan past temperaturalarda esa suyuq holatda bo‘ladi. Bu chiziqlar oraligida suyuq va bug‘ fazalar muvozanatda bo‘ladi. A moddaning qaynash temperaturasi kichikroq, to‘yingan bug‘ bosimi esa kattaroq. Konovalovning birinchi qonuniga ko‘ra muvozanatdagi aralashmaning bug‘ fazadagi A moddaning nisbiy ulushi suyuq fazadagiga nisbatan ko‘proq bo‘lishi kerak.

Ixtiyoriy, masalan, 80°C temperaturadan tarkib o'qiga parallel chiziq o'tkazamiz. Bu chiziqni grafikning NkM chizig'i bilan kesishgan k nuqtasidan tarkib o'qiga tushirilgan perpendikulyar bug'ning tarkibini ko'rsatadi: 69% A modda va 31% B modda. Xuddi shu temperaturadagi q nuqtadan tarkib o'qiga tushirilgan perpendikulyar chiziq muvozanat vaqtidagi suyuqlikning tarkibini ko'rsatadi: 42% A modda va 58% B modda. Keltirilgan natijalar qonunning to'g'riligi isbotlaydi.

Konovalovning ikkinchi qonuni grafikda maksimum va minimum hosil qiluvchi aralashmalar uchun tegishli. Ba'zi sistemalarda Raul qonunidan chetlanish shuncha katta bo'ladiki, sistema umumiy bosimini tarkib bilan bog'liqlik egrisida bug' bosimi uchuvchanligi ko'proq (qaynash temperaturasi pastroq) bo'lgan komponentning toza komponentning bug' bosimidan g'am yuqoriroq bo'lgan nuqtalar mavjud bo'ladi (musbat chetlanish). Ba'zan grafikda eritmaning bug' bosimi uchuvchanligi kamroq (qaynash temperaturasi yuqoriroq) bo'lgan toza komponentning bug' bosimidan ham pastroq nuqtalar mavjud bo'ladi (manfiy chetlanish). Natijada umumiy bug' bosimi egrisida maksimum yoki minimum, qaynash temperaturasi egrisida aksincha minimum va maksimum nuqtalar paydo bo'ladi. Bunday nuqtalarni azeotrop nuqtalar deyiladi (7.8-rasm).

Konovalovning ikkinchi qonuni: umumiy bosim egrisidagi maksimum qaynash temperaturasidagi minimumga mos keladi hamda har ikkala faza, ya'ni muvozanatdagi eritma va uning bug'ini tarkibi bir xil bo'lgan aralashmaga to'g'ri keladi. Diagrammalarda ekstremal nuqtalarga mos kuluvchi aralashma azeotrop yoki ajralmasdan qaynaydigan aralashma deyiladi.



7.11 rasm. O'zaro cheksiz eriydigan, azeotrop aralashma hosil qaladigan ikki komponentli sistemaning suyuqlik-bug' diagrammasi.

7.11 rasmdan ko‘rinishicha, A moddaning qaynash temperaturasi 67°C , tarkibida 84% A modda va 16% B modda saqlagan aralashmaning qaynash temperaturasi esa 61°C ga teng. Ushbu sistema uchun aynan shunday tarkib azeotrop aralashma deyiladi. Agar shu sistemani xona temperaturasidan asta sekin qizdirib borilsa, alohida komponentlar qaynashga ulgurmasdan 61°C temperaturada azeotrop aralashma ajralmasdan qaynaydi. Demak, azeotrop aralashmani oddiy haydash usuli bilan tarkibiy qismlarga ajratib bo‘lmaydi.

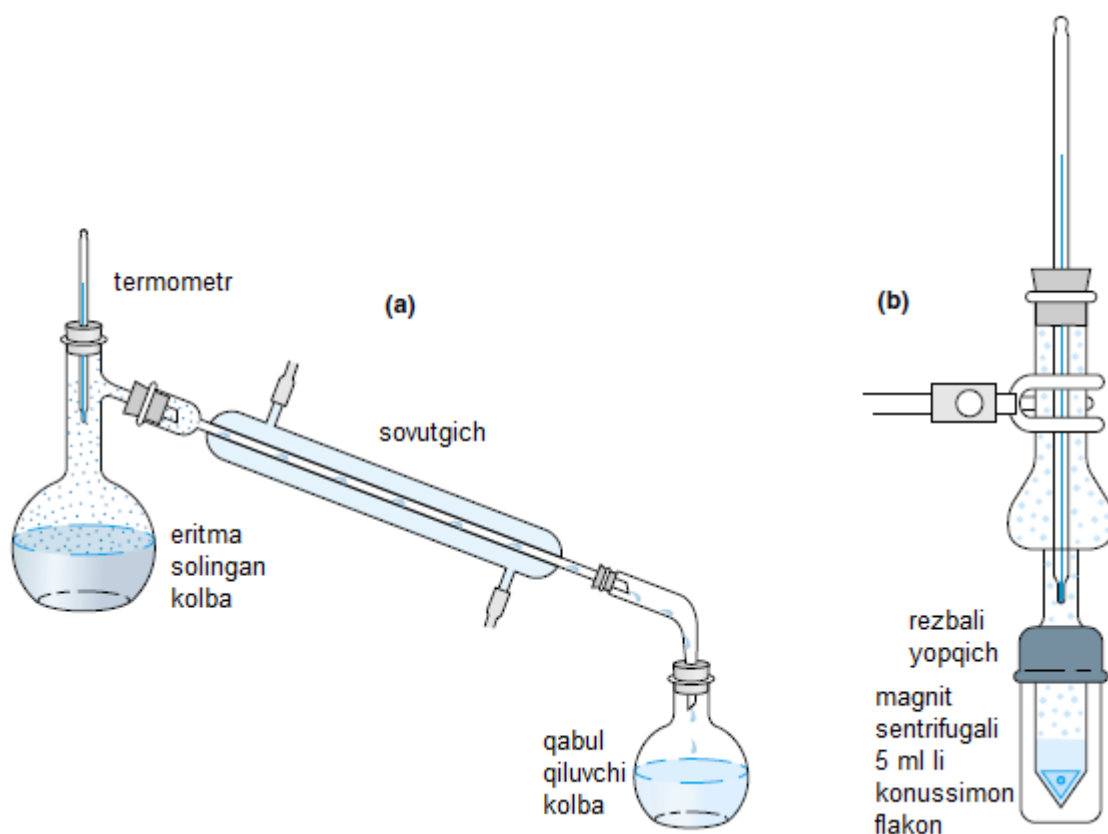
O‘zgarmas bosimda azeotrop aralashma domimiy temperaturada qaynaydi, biroq tashqi bosim o‘zgarganda qaynash temperaturasi va aralashmaning tarkibi ham o‘zgaradi. Bu holat azeotrop aralashmani kimyoviy birikma emas ekanligini ko‘rsatadi. Ko‘pincha qaynash temperaturasi minimal bo‘lgan azeotrop eritmalar uchraydi, masalan, suv va etil spirti, atseton va metil spirti, benzol va sirka kislotasi va h.k. Kamroq uchraydigan, qaynash temperaturasi maksimal bo‘lgan azeotrop aralashmalarga xlorid, sulfat, chumoli kislotalarning suvdagi eritmasi, eritma xloroform va atseton aralashmasi misol bo‘ladi.

7.5. Rektifikatsiya.

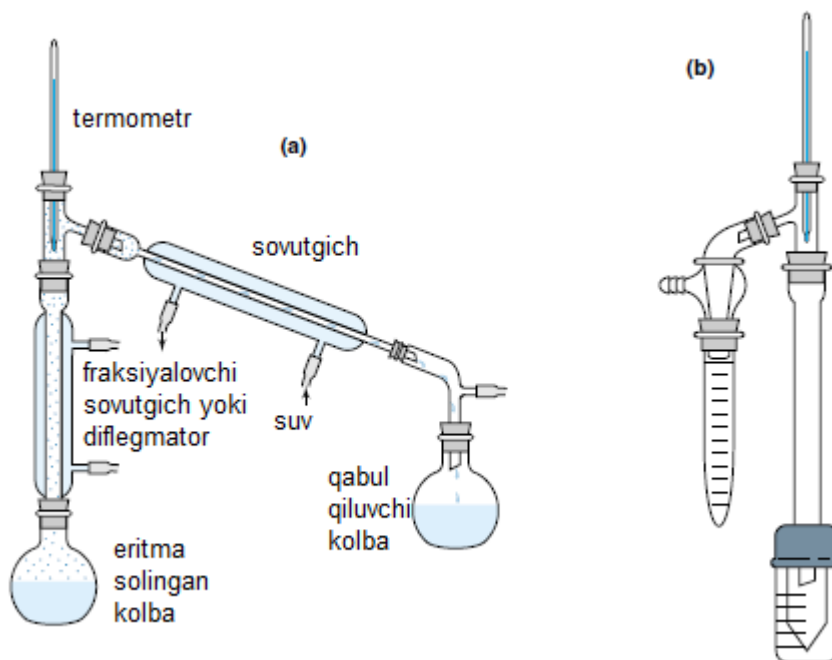
Endi eritmalarini tarkibiy qismlarga ajratish to‘g‘risida to‘xtalib o‘tamiz. Avval eritma komponentlaridan biri, ya‘ni erituvchi uchuvchan suyuqlik, ikkinchisi, ya‘ni erigan modda uchmaydigan qattiq bo‘lgan holatni ko‘ramiz. Bu holatda oddiy haydash qurilmasi (7.12 rasm) yordamida erituvchini erigan moddadan ajratib olish mumkin bo‘ladi.

Oddiy haydash qurilmasida eritma qaynashi natijasida erituvchi bug‘lanadi, bug‘ sovitgichda kondensatlanib, qabul qiluvchi kolbada yeg‘iladi. Eritma solingan kolbada konsentratsiya ortib boradi. To‘yingan eritma hosil bo‘lgandan so‘ng erigan modda kristallana boshlaydi, keyin erituvchi ham qattiq fazaga o‘tadi. Haydash hamma moddalar qattiq holga o‘tguncha davom etadi.

Agar eritma ikki uchuvchan suyuqlikdan iborat bo‘lsa, oddiy haydash qurilmasida ularni ajratib bo‘lmaydi. Buning uchun fraksion haydash qurilmasi (7.13) kerak bo‘ladi. Oddiy haydash qurilmasidan farqli ravishda fraksion haydash qurilmasida fraksion ajratish uchun orqaga qaytaruvchi sovitgich yoki diflegmator o‘rnatilgan. Suyuqliklarning bug‘lari qaytar sovitgichda qondensatlanadi. Qaynash temperaturasi kichikroq bo‘lgan suyuqlik qisman kondensatlanadi va bir qismi ikkinchi sovitgichga o‘tadi va unda kondensatlanib qabul qiluvchi kolbada yeg‘iladi.



7.12 rasm. Oddiy haydash uskunasi va (a) va mikromasshtabli oddiy distillash qurilmasi (b)²⁶.



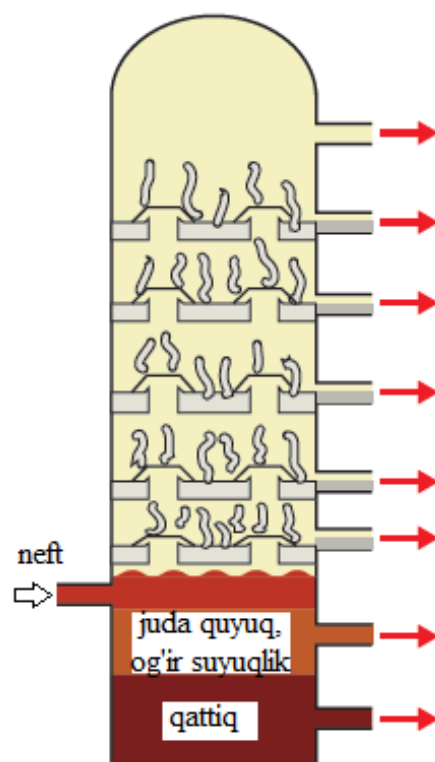
7.13 rasm. Fraksion haydash uskunasi (a) va mikromasshtabli fraksion distillovchi apparat (b)²⁷.

²⁶ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 185.

²⁷ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 177.

Qaynash temperaturasi yuqoriroq bo'lgan suyuqlik qaytar sovutgichda to'liq kondensatlanadi va ikkinchi sovutgichga o'tmasdan orqaga qaytadi. Birinchi suyuqlik to'liq haydalmaguncha temperatura ko'tarilmaydi. U to'liq haydalib bo'lgandan so'ng temperatura ko'tarilib, qaynash temperaturasi yuqoriroq bo'lgan suyuqlik ham ikkinchi sovutgichga o'tadi va boshqa qabul qiluvchi kolbada yeg'iladi.

Fraksion haydash qurilmasida ko'p komponentli uchuvchan suyuqliklarni ham tarkibiy qismlarga ajratish mumkin. Azeotrop bo'lmagan aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratish jarayoni rektifikatsiya deyiladi. 7.14 rasmda sanoat rektifikatsion qurilmasining tasviri va ishlash prinsipi ko'rsatilgan. Biroq azeotrop aralashmalarni fraksion haydash usulida ham tarkibiy qismlarga ajratib bo'lmaydi.



7.14 rasm. Neftni fraksiyalash qurilmasining tashqi ko'rinishi²⁸ (chapda) va likobchali fraksion minoraning ishlash prinsipi²⁹ (o'ngda).

Rektifikatsiya jarayoni uzluksiz yoki uzlukli ishlaydigan rektifikatsion minoralarda amalga oshiriladi. Likobchali minoralar keng qo'llaniladi, unda minora bo'ylab ko'tarilayotgan bug' likobchalarda joylashgan suyuqlik bilan to'qnashib, kondensatlanadi (7.14 rasm). Rasmdan ko'rinishicha kolonna ichida

²⁸ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 177.

²⁹ Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 247.

gorizontal likobchalar joylashgan, ularning soni ajratilayotgan komponentlarning xossalriga bog'liq. Ishlab turgan minoraning har bir likobchasida ma'lum tarkibli suyuqlik joylashadi. Suyuqlik sathi quyib olish quvurlarining balangligi bilan moslashtiriladi. Haydalishi kerak bo'lgan eritmani oldindan qizdirib, yuqori likobchalardan biriga yuboriladi. Suyuqlik pastroqda joylashgan likobchalarga oqib tushadi, chunki isitkich past qismida joylashgan. Suyuqlikning oson uchuvchan komponenti bug'lanadi, suyuq qismi pastroqdagi likobchaga oqib o'tadi. Pastroqqa tushgan suyuqlik muvozanatsiz holatga tushib, yana bir qismi bug'lanadi. Bir vaqtda bug'ning qisman kondensatlanish jarayoni ham sodir bo'ladi. Bug' va suyuqlikning to'qnashishi va ular tarkibining o'zgarishi likobchalarda sodir bo'ladi. Shunday tarzda suyuqlanish temperaturasi pastroq bo'lgan komponentlar yuqori likobchalarda, suyuqlanish temperaturasi yuqoriroq bo'lgan komponentlar pastki likobchalarda to'planadi.

7.6. Chekli eriydigan va o'zaro erimaydigan suyuqliklar. Taqsimlanish qonuni. Ekstraksiya.

Ma'lum temperatura va konsentratsiya chegarasida gomogen sistema hosil qiladigan, temperatura va konsentratsiyaning boshqa sohasida geterogen sistema hosil qiladigan suyuqliklar o'zaro chekli eriydigan deb nomlanadi. O'zaro eruvchanlikning temperaturaga bog'liqlik xarakteriga ko'ra suyuqliklar to'rtta turga bo'linadi: 1) eruvchanlikning yuqori kritik temperaturasi mavjud; 2) eruvchanlikning quyi kritik temperaturasi mavjud; 3) eruvchanlikning yuqori va quyi kritik temperaturalar mavjud; 4) kritik temperaturalar mavjud emas.

Suyuqliklarning o'zaro eruvchanligini izobar sharoitda temperatura-tarkib koordinatalaridagi diagrammalar o'rdamida o'rganiladi. Diagramma saqlanish davrida ajralib qolmaydigan suyuqliklarning tarkilarini aniqlash imkonini beradi.

Fenol-suv, anilin-suv sistemalari yuqori kritik temperaturasi mavjud bo'lgan chekli eriydigan suyuqliklarga misol bo'ladi. Suvga oz-ozdan anilin qo'shib, yaxshilab aralashtirib turilsa, ma'lum temperaturada ma'lum tarkibgacha aralashma tiniq bo'lishini kuzatish mumkin. Suv analingan to'yingandan so'ng keyingi anilin qo'shilishi sistemaning hiralashishiga sabab bo'ladi. Bu aralashmani tindirilsa anilinning suvdagi to'yingan eritmasidan iborat yangi qatlam hosil bo'ladi. Sistema geterogen bo'lib qoladi va suyuqliklar o'zaro bir-birda ortiq erimaydi. Anilinning yangi ulushi qo'shilganda ajralib qolgan qatlamning hajmi ortib boradi, suvning hajmi kamayib boradi. Qatlamlarning konsentratsiyasi esa

o'zgarasdan qoladi. Anilin qatlamida hamisha 3,4% suv, suv qatlamida esa hamisha 5,1% anilin bo'ladi.

Nihoyat anilindan etarli darajada ko'p qo'shilsa anilinning suvdagi to'yingan eritmasidan iborat qatlam yo'qoladi, suvning anilindagi eritmasi qoladi. SHu tarkibdan boshlab suyuqliklarning cheksiz o'zaro eruvchanligi kuzatiladi.

SHunday qilib, ma'lum temperaturada ikkita to'yingan eritmada iborat bo'lgan tarkib mavjud bo'ladi. Temperatura ortib borganda komponentlarning o'zaro eruvchanligi ham ortadi va geterogen sohaning hajmi kamayadi. Ma'lum temperaturadan ortgandan so'ng yuqori kritik temperaturasi mavjudkomponentlarning cheksiz eruvchanligi kuzatiladi. SHunday temperaturadan biroz yuqori temperaturani eruvchanlikning yuqori kritik temperaturasi deyiladi. Ikkinchi fazaning paydo bo'lishi yoki yo'qolishi kuzatiladigan temperaturani gomogenlanish (yoki geterogenlanish) temperaturasi deyiladi.

Ba'zi hollarda o'zaro eruvchanlik juda kam bo'lganligi uchun, ularni o'zaro erimaydigan suyuqliklar deyish mumkin, masalan, suv-benzol, suv-simob. Suv va benzoldan iborat sistemani o'zgaras temperaturada ko'rib ko'rib chiqamiz. Sistemada ikkita toza komponentlardan iborat ikki qatlam va ularning bug'lari mavjud. Agar suyuqliklar o'zaro ta'sirlashmasa, har birining bug'lanishi bir-biriga bog'liq bo'lmagan tarzda sodir bo'ladi hamda har bir komponentning bug' bosimi o'zgaras temperaturada har qanday massa nisbatida o'zgaras bo'ladi.

Agar ikkita o'zaro aralashmaydigan suyuqliklar sistemasiga uchinchi komponent qo'shilsa, u har ikki qatlamda taqsimlanadi. Masalan, suv-benzol aralashmasiga sirka kislotasi qo'shilsa, kislota fazfalararo dinamik muvozanat qaror topguncha suvda va benzolda eriydi. Izotermik va izobar sharoitda muvozanat qaror topishining sharti uchinchi komponentning har ikki fazadagi kimyoviy potensialining tenglashishi hisoblanadi.

Tenglashish taqsimlanish qonuniga asos bo'ladi: o'zgaras temperaturada ikkita o'zaro aralashmaydigan suyuqliklarda taqsimlangan uchinchi komponentning har bir qatlamdagi konsentratsiyalari nisbati doimiydir.

$$K = \frac{C_A^1}{C_B^1} = \frac{C_A^2}{C_B^2} \quad (7.6)$$

bu yerda K – taqsimlanish koeffitsienti, C_A^1 , C_B^1 , C_A^2 va C_B^2 uchinchi komponentnig turli miqdorlarida ikki suyuqlikdagi konsentratsiyalari.

Taqsimlanish koeffitsienti K temperaturaga va barcha moddalarning tabiatiga bog'liq, taqsimlanuvchi moddaning konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Shartli ravishda taqsimlanish koeffitsientini taqsimlanuvchi moddaning organik qatlamdagi konsentratsiyasini suv fazasidagi konsentratsiyasiga nisbati sifatida qaraladi.

Fizik-kimyoviy amaliyotda taqsimlanish qonunidan foydalanib ekstraksiya jarayoni bajariladi. Ekstraksiya deb bir erituvchida erigan moddani boshqa, birinchi erituvchi bilan aralashmaydigan, erituvchi (ekstragent) bilan ajratib olinishiga aytiladi. Taqsimlanish koeffitsienti qancha katta bo'lsa, ekstraksiya jarayonining unumi shuncha yuqori bo'ladi. Ekstraksiyani imkon qadar to'liqroq bajarish uchun barcha ekstragent miqdorini bir marta qo'shmasdan, uni kichik ulushlar tarzida ko'p marta qo'shish tavsiya etiladi.

Nazorat savollari.

1. Faza, komponent va erkinlik darajasi deb nimaga aytiladi?
2. Bir komponentli, ikki fazali sistemalarga misol keltiring.
3. Ikki komponentli, bir fazali sistemalarga misol keltiring.
4. Ikki komponentli, ikki fazali sistemalarga misol keltiring.
5. Fazaviy o'tishlarning nomini va mohiyatini tushintiring.
6. Fazalar muvozanati nima? Fazalar muvozanati statik holatmi yoki dinamik holatmi, nima uchun?
7. Suyuqlik–bug' fazalar muvozanatining sharti nima?
8. Gibbsning fazalar qoidasi ta'rifini ayting va izohlang.
9. Sistemaning holat diagrammasi nima va u qanday bog'liqliklarni ifodalaydi?
10. Suvning holat diagrammasini chizing. Diagramma ixtiyoriy nuqtadagi sistemaning erkinlik darajasi qanday aniqlanadi?
11. Bir komponentli sistemaning ariantsiz holatini tushintiring.
12. Fizik-kimyoviy analiz usuli nimadan iborat?
13. Termik analiz natijalariga ko'ra suyuqlinish diagrammasi qanday hosil qilinadi?
14. Nima uchun suyuqlanish diagrammasi bosimga bog'liq emas?
15. 7.6, 7.10, 7.11 rasmlardagi har bir diagrammada aloxida maydonlar, nuqtalar, komponentlar soni, erkinlik darajasi va fazasidagi ahamiyatini izohlang.
16. O'zaro cheksiz eriydigan uchuvchan suyuqliklar sistemasiga misollar keltiring.
17. Eritmaning to'yingan bug' bosimi qanday topiladi?
18. Qanday aralashma Raul qonuniga bo'ysinuvchi ideal suyuqliklar sistemasi deyiladi?

19. Suyuqliklar aralashmasining bug' bosimi nima uchun Raul qonunidan chetlashadi? Musbat va manfiy chetlanish nima?
20. Konovalov birinchi qonuni qanday aralashmalarga tegishli? Ta'rifini izohlang.
21. Konovalov ikkinchi qonunining ta'rifini izohlang, u qanday aralashmalarga tegishli?
22. Konovalov qonuni buyicha suyak fazada biror komponentning nisbiy miqdori oshirilsa, bug' fazada uning miqdori?
23. Azeotrop aralashmalarni oddiy haydash usuli bilan komponentlarga ajratish mumkinmi?
24. Azeotrop aralashmalar qanday xususiyatlarga ega?
25. Oddiy haydash (distillash) usulining mohiyati nima va qanday aralashmalar bu usul yordamida ajratiladi?
26. Fraksion distillash usulining mohiyati nima va qanday aralashmalar bu usul yordamida ajratiladi?
27. Rektifikatsiya nima? Rektifikatsion qurilmaning tuzilishi va ishlash prinsipini tushintiring.
28. Chekli eriydigan va o'zaro erimaydigan suyuqliklar sistemalariga misollar keltiring.
29. Taqsimlanish qonuni nima haqida va u qanday ta'riflanadi?
30. Ekstraksiyaning mohiyatini izohlang.
31. Ekstraksiya jarayonining qonuni qanday nomlanadi va ta'riflanadi?

IV ELEKTROKIMYO ASOSLARI

8. Elektrolitlarning eritmalari

- 8.1. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi, dissotsilanish darajasi. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar, dissotsilanish konstantasi.
- 8.2. Elektrolit eritmalari xossalarining noelektrolitlarnikidan chetlanishi.
- 8.3. Aktivlik. Eritmaning ion kuchi.
- 8.4. Suvning ion ko'paytmasi. Vodorod ko'rsatkich, bufer eritmalari. Tuzlarning gidrolizlanishi, eruvchanlik ko'paytmasi.
- 8.5. Elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi.
- 8.6. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik.
- 8.7. Konduktometrik titrlash.

- 8.1. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi, dissotsilanish darajasi. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar, dissotsilanish konstantasi.

Elektrolitlar eritmasida kimyoviy energiyani elektr energiyaga va aksincha elektr energiyani kimyoviy energiyaga o'tishini, elektrolitlar eritmalarining xossalarini, elektr maydoni ta'sirida ionlarning harakatini o'rganuvchi fizikaviy kimyoning bo'lagi elektrokimyo deb nomlanadi. Eritmalarda suyuqlanmalarda qisman yoki to'liq ionlarga ajraladigan kimyoviy birikmalar elektrolitlar deb nomlanadi. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar mavjud. Kuchli elektrolitlar deyarli to'liq ionlarga dissosiyalanadi. Kuchli elektrolitga kuchli kislotalar (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , $HClO_4$, $HClO_3$, $HMnO_4$, H_2CrO_4 , $H_2Cr_2O_7$ va h.k.), ishqorlar va deyarli barcha suvda eriydigan tuzlar kiradi. Kuchsiz elektrolitlar ionlarga qisman dissosiyalanadi, ularga kuchsiz kislotalar (H_2SO_3 , H_2S , HNO_2 , $HClO$, H_2CO_3 , HPO_2 , H_3PO_3 , H_2SiO_3 , organik kislotalar va h.k.), suvda erimaydigan va organik asoslar, ammoniy gidroksidi, shuningdek ba'zi tuzlar kiradi.

Elektrolitik dissotsilanish haqida birinchi ilmiy asoslangan nazariya S.Arrenius tomonidan 1883 yilda yaratilgan. Aynan Arrenius moddalarni eritmalarda ionlarga parchalanishini elektrolitik dissotsilanish deb atagan. Unga ko'ra eritmalarda dissotsilanib vodorod kationlarini hosil qiluvchi moddalar

kislotalar, gidroksid anionlarini hosil qiluvchi moddalar esa asoslar deb nomlanadi. Vodorod va gidroksid ionlarining birikib suv hosil qilishligi neytrallanish deyiladi. Kation va anion hosil qilib dissotsilanadigan moddalar tuzlar deyiladi. Suvda ionlarga to'liq dissotsilanishi tuzlarning umumiy xossalari hisoblanadi. Kislota va asoslar esa to'liq dissotsilanmaydi.

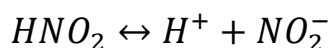
Elektrolitik dissotsilanish jarayonining eng muhim miqdoriy tavsiflari – dissotsilanish darajasi va dissotsilanish konstantasidir. *Dissotsilanish darajasi* – dissotsilangan molekulalar sonini (miqdorini, konsentratsiyasini) umumiy molekulalar soniga nisbatiga teng:

$$\alpha = \frac{N(\text{dissotsilangan})}{N(\text{umumiy})} = \frac{n(\text{dissotsilangan})}{n(\text{umumiy})} = \frac{C(\text{dissotsilangan})}{C(\text{umumiy})} \quad (8.1)$$

bu yerda α – dissotsilanish darajasi.

Dissotsilanish darajasi moddaning tabiatiga, erituvchining tabiatiga, temperaturaga, erigan moddaning konsentratsiyasiga bog'liq. Konsentratsiya kamayganda dissotsilanish darajasi ortadi. CHeksiz suyultirilgan eritmalarda modda to'liq ionlarga parchalanadi, ya'ni $\alpha=1$.

Dissotsilanish, ayniqsa kuchsiz elektritlar uchun, qaytar kimyoviy jarayondir. Har qanday qaytar jarayonlar kabi muvozanat holati va muvozanat konstantasi bilan xarakterlanadi. Dissotsilanish reaksiyasining muvozanat konstantasi – dissotsilanish konstantasi deyiladi. Masalan, nitrit kislotaning dissotsilanish reaksiyasi:



Shu reaksiyaning dissotsilanish konstantasi:

$$K_d = \frac{[H]^+ \cdot [NO_2]^-}{[HNO_2]} \quad (8.2)$$

bu yerda K_d – dissotsilanish konstantasi; muvozanat vaqtidagi $[H]^+$ –vodorod ionlarining, $[NO_2]^-$ – nitrit ionlarining va $[HNO_2]$ – nitrit kislota molekulalarining konsentratsiyasi.

Dissotsilanish darajasi va konstantasini bog'liqligini chiqarish uchun yuqoridagi reaksiyada kislotaning dastlabki konsentratsiyasi C mol/l, dissotsilanish darajasi α deb qabul qilamiz. U holda dissotsilangan molekulalar konsentratsiyasi αC ga teng bo'ladi. Muvozanat vaqtida har bir ionning konsentratsiyasi ham αC ga teng bo'ladi. Dissotsilanmagan molekulalarning konsentratsiya $(1 - \alpha)C$ ga teng bo'ladi. SHu qiymatlarni (8.1) tenglamaga qo'yamiz:

$$K_d = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (8.3)$$

(8.3) ifoda dissotsilanish darajasi bilan konstantasining bog‘liqligini ko‘rsatib, Osvaldning suyultirish qonuni deyiladi. Kuchli elektrolitlar uchun $\alpha \approx 1$ bo‘lganligi uchun kasrning surati 0 ga teng, u holda dissotsilanish konstantasi ma’noga ega emas. Kuchsiz elektrolitlar uchun α 1 dan ancha kichik, ya’ni $\alpha \approx 0$ bo‘lganligi uchun kasrning maxraji deyarli 1 ga teng. U holda kuchsiz elektrolitlar uchun:

$$K_d = \alpha^2 C \quad (8.4)$$

(8.4) ifodadan ko‘rinishicha, dissotsilanish darajasi konsentratsiyaning kvadrat ildiziga teskari proporsional. Masalan, konsentratsiya 100 marta kamayganda dissotsilanish darajasi 10 marta ortadi.

Arraniusning elektrolitik dissotsilanish nazariyasi kuchsiz elektrolitlar nazariyasini rivojlantirish uchun juda katta ahamiyatga ega bo‘ldi. U asosida eritmalarining juda ko‘p kollegativ xossalarini tushintirish mumkin bo‘ldi. Osvaldning suyultirish qonunidan foydalanib suvli eritmalarda elektrolitlarning dissotsilanish darajasi batafsil o‘rganildi. Biroq keyinchalik Arrenius nazariyalari ba’zi kamchiliklarga ega ekanligi ma’lum bo‘ldi.

Arrenius nazariyasi elektrolitlarning ionlarga dissotsilanish sababini tushuntirmaydi, erituvchining ishtiroki ko‘rib chiqilmaydi. Kislot va asos tushunchalarini talqin etilishi ham biroz no‘to‘g‘ri ekanligi ma’lum bo‘ldi. Amalda ma’lumki, ko‘plab organik moddalar dissotsiylanib vodorod ionlarini hosil qilmaydi, iroq kislota xossalarini namoyon etadi. Ko‘plab moddalar tarkibida gidroksid guruhlari yo‘q bo‘lishiga qaramasdan asos xossalarini namoyon etadi.

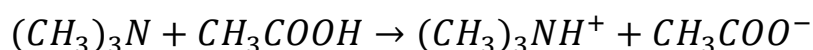
Arrenius nazariyasi ionlarni erituvchi molekulalari bilan ta’sirlashuvini hisobga olmaganligi uchun ionlarning, jumladan vodorod ionlarini, solvatlanish jarayonini ko‘rsatib berolmagan. Keyinchalik ma’lum bo‘lishicha N^+ ionida zaryad zichligi juda katta bo‘lganligi uchun katta aktivlikka ega, erituvchi molekulalari bilan solvatlanadi. Suvda u erkin ion holida emas, gidroksoniy H_3O^+ ion holida uchraydi. Eritmada erkin ionlar bo‘lmaydi, balki har tarafdin erituvchi molekulalari bilan o‘ralgan solvatlangan yoki gidratlangan ionlar hosil bo‘ladi.

Arrenius nazariyasi bo‘yicha yana bir narsani – ba’zi moddalar suvda neytral bo‘lgani holda toza sirka kislotasida asos xossalarini, suyuq ammiakda kislota xossalari namoyon qilishligini tushintirib bo‘lmadi. Kelitirilgan dalillar shuni ko‘rsatadiki, ionlar shunchaki erituvchi muhitida mexanik taqsimlangan emas, erituvchi va erigan modda o‘rtasida ta’sirlashuv bor, erituvchining tabiati

ahamiyatsiz emas. Nazariyaning yana bir kamchiligi uni kuchli elektrolitlar eritmalarining ba'zi xususiyatlarini tushintirishga to'g'ri kelmasligidir.

Keyinchalik, XX asrning birinchi yarmida, Brensted-Louri tomonidan kislota va asoslarning proton nazariyasi yaratildi. Proton nazariyasiga ko'ra, kislota – proton bera oladigan modda, asos – proton biriktira oladigan modda. Protonini yo'qotib kislota asosga, protonning potensial akseptoriga aylanadi.

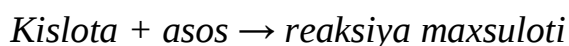
Eritilgan kislota yoki asosning erituvchi bilan ta'sirlashuv darajasi uni proton berish yoki olish qobiliyatiga ko'p jihatdan bog'liq. Masalan, $HClO_4$, HCl , HBr va boshqalar suvli eritmalarda kuchli kislota hisoblanadi. Agar suv o'rniga erituvchi sifatida protonlarning kuchsiz akseptori bo'lgan toza sirka kislotasi olinsa, faqatgina perxlorat kislota kuchliligicha qoladi. Xlorid, bromid kislotalar sirka kislotasida kuchsiz elektrolit, muvozanat chapga siljigan. Protonni biriktirishga nisbatan ajratib chiqarish qobiliyati kuchliroq bo'lgan erituvchilarni protogen deb nomlanadi. Shunday turdagi erituvchilarda kislotaning dissotsilanishi qiyinroq bo'ladi, lekin asosning dissotsilanishi osonlashadi:



Trimetilaminning suvdagi eritmasi kuchsiz elektrolit bo'lsa, uning toza sirka kislotadi eritmasi kuchli elektrolitdir.

Kislotalarning dissotsilanishi erituvchining kislotani protoniga moyilligi bilan belgilanadi. Moyillik yuqori bo'lsa, kislota osonroq dissotsilanadi. Protonga moyilligi bo'lgan erituvchilarni protofil deb ataladi. Protofil erituvchida, masalan, suyuq ammiakda juda kuchsiz HCN kuchli bo'lib qoladi.

Kislota va asoslarning tabiati va ularning dissotsilanishi to'g'risidagi nazariya G.Lyuis tomonidan rivojlantirildi. Unga ko'ra kislota – elektron juftlarining akseptori, asos – elektron juftlarining donoridir. Lyuis nazariyasi moddalarning kislota-asos xossalari ularni protonning borligi bilan bog'lamaydi. Unga ko'ra kislota (SO_3) va asos (N_2O) o'rtasida H_2SO_4 hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan ta'sirlashuvni quyidagicha tasvirlash mumkin:



Lyuis nazariyasi Brensted nazariyasini inkor etmaydi. U kislota-asos ta'sirlashuvida qatnashuvchi moddalarning sonini ko'paytiradi, organik moddalar reaksiyalarining mexanizmini tushintirish uchun juda qulay. Biroq, kislota-asos ta'sirlashuvini tushintirishda Brensted-Louri nazariyasini qo'llash maqsadga muvofiqroq bo'ladi, chunki unda proton prinsipial ahamiyatga ega.

8.2. Elektrolit eritmalari xossalarning noelektrolitlarnikidan chetlanishi.

Elektrolit eritmalarining xossalari noelektrolit xossalardan miqdoriy farq qiladi. Eritmalar osmotik bosimini o'rgangan Vant-Goff elektrolit eritmasining osmotik bosim xuddi shunday konsentratsiyali noelektrolit eritmasinikidan ancha yuqori bo'lishligini aniqladi. Elektrolit eritmasi uchun osmotik bosim:

$$P = iCRT \quad (8.5)$$

bu qerda: C – eritma konsentratsiyasi, R – universal gaz doimiysi, T – temperatura, K , i – izotonik koeffitsient.

Aynan izotonik koeffitsient moddaning ionlarga parchalanishini hisobga oladi. SHunga o'xshab eritmaning qaynash temperaturasi ko'tarilishi va muzlash temperaturasi pasayishi ifodalarida xuddi shu izotonik koeffitsient qo'llaniladi:

$$\Delta T_{muz} = iKC \quad (8.6)$$

$$\Delta T_{qay} = iEC \quad (8.7)$$

Izotonik koeffitsientning qiymati dissotsilanish jarayonida hosil bo'ladigan ionlarning soniga bog'liq. Eritilgan elektrolit molekularining soni N , dissotsilanish darajasi α ga teng bo'lsin. U holda dissotsilangan molekularning soni αN , dissotsilanmagan molekularning soni esa $(1 - \alpha)N$ ga teng bo'ladi. Har bir dissotsilangan molekuladan k sondagi ionlar hosil bo'lsa, eritmadagi umumiy ionlar soni αNk ga teng bo'ladi. Eritmadagi barcha zarrachalarning, ya'ni dissotsilanmagan molekular va dissotsilangan molekulalardan hosil bo'ladigan umumiy zarrachalar soni:

$$(1 - \alpha)N + \alpha Nk = N - \alpha N + \alpha Nk = [1 + \alpha(k - 1)]N$$

Izotonik koeffitsient eritmadagi barcha zarrachalar sonini dastlabki eritilgan molekular soniga nisbatiga teng:

$$i = \frac{[1 + \alpha(k - 1)]N}{N} = 1 + \alpha(k - 1) \quad (8.8)$$

(8.8) ifodaga ko'ra izotonik koeffitsient elektrolitning dissotsilanish darajasiga va bitta molekuladan nechta ion hosil bo'lishiga bog'liq. Masalan, $NaOH$ dissotsilanganda ikkita ion hosil bo'ladi, $k = 2$, u kuchli elektrolit, shuning uchun $\alpha \approx 1$. Izotonik koeffitsientni hisoblaymiz: $i = 1 + 1(2 - 1) = 2$. Demak, kuchli elektrolitlarda izotonik koeffitsient deyarli bitta molekuladan hosil bo'ladigan ionlar soniga teng. Shunga ko'ra K_2SO_4 eritmasida $i = 3$.

Kuchsiz elektrolitlarda α 1 dan ancha kichik bo'lganligi uchun izotonik koeffitsient 1 dan biroz kattaroq bo'ladi, ya'ni kuchsiz elektrolitlarning osmotik bosimi, qaynash va muzlash temperaturasi ozgina o'zgaradi.

8.3. Aktivlik. Eritmaning ion kuchi.

Konsentratsiya va konsentratsiya bo'yicha dissotsilanish konstantasi ideal eritmalar uchun qo'llaniladi, bunda ionlarning o'zaro ta'sirlashuvi hisobga olinmaydi. Kuchli elektrolitlar eritmasida ionlar orasidagi elektrostatik ta'sirlashish kattaroq bo'ladi va ularga idealmas, real eritmalar deb qarash kerak. Kuchsiz elektrolitlar eritmalarida ionlar orasidagi ta'sirlashish ular qisman dissosilanganligi uchun kuchsizroq. Elektrolitlarni statistik nazariyasi uchun boshlang'ich shart quyidagilarga asoslanadi: eritmaning hajmida ionlar xaotik (betartib) emas, balki kulon ta'sirlashish qonuniga binoan tarqalgan. Har bir ionning atrofida markaziy ionga qarama-qarshi ishorali ionlardan iborat ion atmosferasi (ion buluti) mavjud. Turli ishorali elektr zaryadlarini fazoda shunday taqsimlanishi ular o'rtasidagi tortishishning potensial energiyasiga bog'liq. Shuning uchun o'zaro tortishishning energiyasini hisoblab elektrolitlarning hamma termodinamik xossalarini tushunish va elektrolitlarning suyultirilgan eritmalarini ba'zi xossalarini topish mumkin.

Real eritmalarda ionlarning ta'sirlashuvi (ion kuchi) natijasida konsentratsiya o'zgarganda dissotsilanish konstantasining ozgina o'zgarishini aktivlik deb ataladigan konsentratsion parametr hisobga oladi. Aktivlik shunday kattalikka, uni konsentratsiya o'rniga termodinamik tenglamalarga qo'yilganda real eritmalar uchun qo'llash mumkin bo'ladi:

$$a = C \cdot \gamma \quad (8.9)$$

bu yerda: a – moddaning aktivligi, mol/l; C – moddaning konsentratsiyasi, mol/l; γ – molyar aktivlik koeffitsienti, o'lchovsiz kattalik.

Agar konsentratsiya molyal kattalik bilan ifodalansa, aktivlik koeffitsienti molyal aktivlik koeffitsienti deb ataladi.

Eritmaning ion kuchi – elektrolit eritmasidagi ionlarning elektrostatik ta'sirlashuvini xarakterlovchi kattalikdir. U elektrolitning tabiatiga bog'liq emas, ionlarning konsentratsiyasi va zaryadiga bog'liq. Ion kuchi eritmadagi ionlar konsentratsiyasi bilan shu ionlar zaryadi kvadrati ko'paytmasi yig'indisining yarmiga teng:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (8.10)$$

bu yerda: I – ion kuchi, C – ionlar konsentratsiyasi, Z – ionlarning zaryadi.

Ion kuchini hisoblashda ionlarning haqiqiy konsentratsiyasidan foydalanish kerak. Masalan, 1000 g suvda 0,01 mol $CaCl_2$ va 0,1 mol Na_2SO_4 eritilgan bo'lsa, ion kuchi:

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33$$

Kuchsiz elektrolitlarning ion kuchi uning konsentratsiyasini dissotsilanish darajasiga ko'paytsami tarzida hisoblanadi. No'elektrolit eritmasining ion kuchi no'lga teng deb qabul qilinadi.

Eritmaning ion kuchi ionlar aktiligiga ta'sir qiladi. Ma'lum elektrolitning eritmadagi aktivlik koeffitsienti faqat eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'lib, ionlarning tabiatiga bog'liq emas. Bu ion kuchi qoidasi deb nomlanadi uning qiymati 0,2 dan kam bo'lganda rioya qilinadi.

8.1 jadvalda ba'zi ionlarning ion kuchi bilan aktivlik koeffitsientining bog'liqligi keltirilgan.

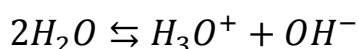
8.1 jadval. Ionlarning ion kuchi va aktivlik koeffitsientining bog'liqligi

Ion kuchi	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
Ionlar	Aktivlik koeffitsienti						
H^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,90	0,88	0,84
OH^-, Li^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,85	0,81
Na^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,84	0,80
Cl^-, Br^-, I^-	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,84	0,79
SO_4^{2-}	0,77	0,71	0,63	0,56	0,35	0,35	0,26

Jadvalda keltirilgan ma'lumotlar faqat suyultirilgan eritmalar uchun muvofiq bo'lib, konsentrlangan eritmalarga to'g'ri kelmaydi.

8.4. Suvning ion ko'paytmasi, eruvchanlik ko'paytmasi. Vodorod ko'rsatkich, bufer eritmalari. Tuzlarning gidrolizlanishi.

Kislota va asoslarning suvli eritmalarini kislota-asos xossalari suvning o'zini dissotsilanishi bilan bog'liq:



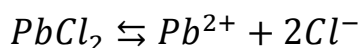
Suvli eritmalarda suvning aktiligi deyarli o'zgarishsiz qoladi. Sababi toza suvdagi ionlarning aktivligi taxminan konsentratsiyalariga teng, suvning ion ko'paytmasi esa:

$$K = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \quad (8.11)$$

25°S da uning qiymati $1 \cdot 10^{-14}$ ga teng va temperatura ortishi bilan ortadi. Vodorod ioni suv molekulasini bilan birikishi natijasida kation sifatida gidroksoniy ioni mavjud bo'ladi.

Kislotali muhitda $[H^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$, ishqoriy muhitda esa $[H^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$. Ion ko'paytmasi erituvchining eng muhim kattaligi bo'lib, barcha reaksiyalar borishini imkoniyati va to'liqligini belgilaydi. Suvning ion ko'paytmasi yordamida vodorod va gidroksid ionlarining konsentratsiyasini oson aniqlash mumkin. Toza suvda $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$.

Eruvchanlik ko'paytmasi (L_a) – berilgan temperaturada qiyin eruvchan moddalarning to'yingan eritmasidagi ionlar konsentratsiyalarining ko'paytmasidir. Qiyin eruvchan moddaning to'yingan eritmasini cheksiz suyultirilgan deb hisoblash mumkin, shuning uchun ionlarning aktivligini konsentratsiya bilan almashtirish mumkin. Masalan, qo'rg'oshin (II)-xloridning ion ko'paytmasi:



$$L_a = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$$

Eruvchanlik ko'paytmasi qancha kichik bo'lsa, moddaning eruvchanligi va ion hosil qilish imkoniyati shuncha kichik bo'ladi.

Eritmaning "kislotalilik" yoki "ishqoriylilik" darajasi vodorod ko'rsatkich pH bilan baholanadi. Vodorod ko'rsatkich deb eritmadagi vodorod ionlari aktivligining (konsentratsiyasining) manfiy o'nli logorifmiga aytiladi:

$$pH = -\lg[H^+] \quad (8.12)$$

Toza suvning vodorod ko'rsatkichi:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-7} = 7$$

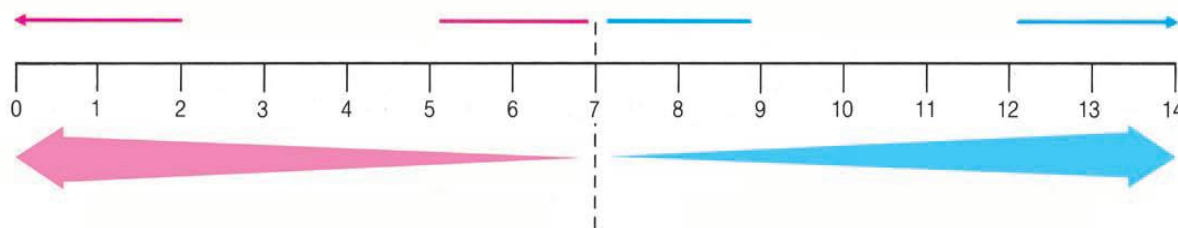
Demak suvda, ya'ni neytral muhitda $pH = 7$ ga teng. Kislota eritmasida vodorod ionlarning konsentratsiyasi ortadi. U holda pH qiymati kamayadi, kislota $pH < 7$. Ishqor eritmasida gidroksid ionlarining konsentratsiyasi ortadi, vodorod ionlarining konsentratsiyasi esa kamayadi. U holda $pH > 7$ bo'ladi.

Xuddi shunga o'xshash gidroksid ko'rsatkichdan ham foydalaniladi. Gidroksid ko'rsatkich deb eritmadagi gidroksid ionlari aktivligining (konsentratsiyasining) manfiy o'nli logorifmiga aytiladi. Toza suvning gidroksid ko'rsatkichi:

$$pH = -\lg[OH^-] = -\lg 10^{-7} = 7$$

Xuddi shunga o'xshash ion ko'paytmasining ko'rsatkichidan ham foydalaniladi, u esa eritmaning ion ko'paytmasining manfiy o'nli logorifmiga teng.

Suvning ion ko'rsatkichi 14 ga teng. Ion ko'rsatkich eritmaning pH da ifodalanigan kislotalilik shkalasini belgilaydi (8.1 rasm). Demak, suvning kislotalik shkalasi 14 ga teng:



pH ko'rsatkichiga qarab universal indikatorning rangi quyidagicha o'zgaradi:



8.1 rasm. pH shkalasi³⁰.

Suvdagi eritmalarida pH qiymati 0 dan 14 gacha o'zgaradi. Lekin temperatura o'zgarganda va konsentratsiya etarlicha katta bo'lganda $pH < 0$ yoki $pH > 14$ qiymatlari ham bo'lishi mumkin. Vodorod ko'rsatkich qancha kichik bo'lsa, kislota shuncha kuchli bo'ladi, u qancha katta bo'lsa, ishqor shuncha kuchli bo'ladi.

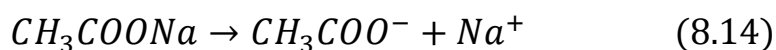
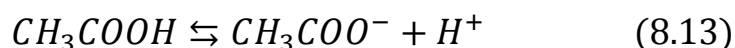
Ba`zan eritmalaridagi vodorod ko'rsatkichni o'zgarmasdan ushlab turish talab etiladi. Buning uchun bufer eritmalaridan foydalaniladi. Suyultirilganda yoki kamroq miqdorda kislota yoki ishqor qo'shilganda pH qiymatini deyarli o'zgartimasdan saqlab qoluvchi eritmalar bufer eritmalar deb ataladi. Bufer eritmalariga kiradi:

kuchsiz kislota va shu kislotaning kuchli asos bilan hosil qilgan tuzining aralashmasi ($CH_3COOH + CH_3COONa$);

kuchsiz asos va shu asosning kuchli kislota bilan hosil qilgan tuzi aralashmasi ($NH_4OH + NH_4Cl$);

ko'p asosli kislota tuzlarining aralashmasi ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$).

Bufer eritmalarida pH qiymatining o'zgarmasligi quyidagicha tushintiriladi. Masalan, sirka kislota va uning tuzi sistemasida kislota kuchsiz elektrolit sifatida qisman ionlarga parchalanadi, tuz kuchli elektrolit sifatida deyarli to'liq ionlarga parchalanadi:



³⁰ Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 149.

(8.13) tenglama bo'yicha dissotsilanish konstantasi:

$$K = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} \quad (8.15)$$

Bundan:

$$[H^+] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot K}{[CH_3COOH]} \quad (8.16)$$

CH_3COO^- ionlari sirka kislotasidan oz miqdorda hosil bo'ladi, lekin tuzdan juda ko'p miqdorda hosil bo'ladi. Tuzdan hosil bo'lgan bu ionlar kislotaning dissotsilanishini deyarli yo'qqa chiqaradi. Bu ionlarning konsentratsiyasi tuzning konsentratsiyasiga teng bo'lib qoladi:

$$[CH_3COO^-] = [CH_3COONa]$$

Buni (8.16) tenglamaga qo'yib vodorod ko'rsatkichni hisoblaymiz:

$$pH = -\lg K + \lg \frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]} \quad (8.17)$$

Umuman bufer eritmalar uchun vodorod ko'rsatkich quyidagicha bo'ladi:

$$pH = -\lg K + \lg \frac{[tuz]}{[kislota]} \quad (8.18)$$

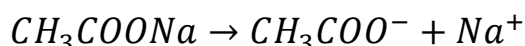
Demak, ma'lum bufer eritma uchun pH ning qiymati va uning o'zgarishi asosan kuchsiz kislota yoki asosning dissotsilanish konstatasiga va tuz konsentratsiyasini kislota konsentratsiyasiga nisbatiga teng. Eritmaga ko'p bo'lmagan miqdorda kislota yoki ishqor qo'shilganda uning qiymati deyarli o'zgarmaydi. Agar bufer eritmaga kuchli kislota qo'shilsa, eritmada ko'p miqdorda bo'lgan CH_3COO^- ionlari vodorod ionlarini bog'lab dissotsilanmagan CH_3COOH molekulalarga aylantiradi. Eritmaga kuchli ishqor qo'shilsa, eritmada ko'p miqdorda CH_3COOH molekulalari gidroksid ionlarini neytrallaydi. Hosil bo'ladigan suv molekulalari reaksiya muhitiga ta'sir ko'rsatmaydi.

Eritmaning bufer ta'siri bufer sig'imi kattaligi bilan belgilanadi. Bufer sig'im deb pH qiymatini bir birlikka o'zgartirish uchun 1 l bufer eritmaga qo'shilishi kerak bo'ladigan kuchli kislota yoki kuchli asosning hisoblangan ekvivalent miqdoriga aytiladi. Bufer sig'imi bufer eritma komponentlarining tabiati va umumiy konsentratsiyasiga hamda ularning konsentratsiyalari nisbatiga bog'liq. Bufer eritma komponentlarining konsentratsiyasi qancha ko'p bo'lsa va tuzning kuchsiz kislota yoki asos konsentratsiyasiga nisbati birga yaqin bo'lsa, bufer sig'imi shuncha katta bo'ladi.

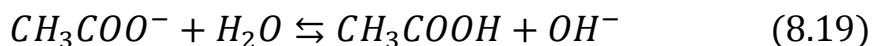
Talab etiladigan pH qiymatiga ega bo'lgan bufer eritmani imkon qadar bir xil konsentratsiyali va hosoblangan hajmli kuchsiz kislota (asos) va tuz eritmalarini aralashtirib tayyorlash mumkin.

Eritma muhitiga tuzlarning gidrolizlanishi ham katta ta'sir ko'rsatadi. Tuzlarning gidrolizlanishi to'g'risida umumiy va noorganik kimyo kursida tanishgansiz. Moddalarni suv bilan almashinish reaksiyasiga kirishib parchalanishi gidroliz deb ataladi. Tuzlar tarkibidagi kuchsiz kislota anioni yoki kuchsiz asosning kationi gidrolizlanishi ma'lum.

Kuchli asos va kuchsiz kislota dan hosil bo'lgan natriy atsetat tuzining gidrolizlanishini ko'rib chiqamiz. Bu tuz suvda eritilganda dissotsilanadi:



Atsetat ionlari suv bilan qaytar reaksiya bo'yicha gidrolizlanadi:



(8.19) reaksiya bo'yicha muvozanat, ya'ni gidroliz konstantasi:

$$K_g = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad (8.20)$$

(8.20) ifodani o'ng tomonini vodorod ionlari konsentratsiyasiga ko'paytiramiz:

$$K_g = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-][H^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]} \quad (8.21)$$

$$K_s = [OH^-][H^+]$$

hamda

$$K_k = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

ekanligini hisobga olsak:

$$K_g = \frac{K_s}{K_k} \quad (8.22)$$

Demak, tuzning gidroliz konstantasi suvning dissotsilanish konstantasini kislota ning dissotsilanish konstantasiga nisbatiga teng. Dissotsilanish konstantasi qancha kichik bo'lsa, ya'ni kislota ning kuchi qancha kam bo'lsa, gidroliz darajasi shuncha katta bo'ladi.

Gidroliz konstantasi bilan gidroliz darajasining (gidrolizlangan molekular miqdorini umumiy molekular miqdoriga nisbati) bog'liqligi dissotsilanish konstantasi bilan dissotsilanish darajasining bog'liqligi kabidir, unga biroz o'zgartirish kiritamiz:

$$K_g = C_0 \beta^2 = \frac{C_0^2 \beta^2}{C_0} = \frac{[OH^-]^2}{C_0} \quad (8.23)$$

bu yerda: C_0 – tuzning boshlang‘ich konsentratsiyasi; β – gidrolizlanish darajasi; $[OH^-]$ – gidroksid ionlarining muvozanat konsentratsiyasi.

(8.23) tenglamadan:

$$[OH^-] = \sqrt{K_g C_0} ; \quad \beta = \sqrt{\frac{K_g}{C_0}} = \sqrt{\frac{K_s}{K_k C_0}} \quad (8.24)$$

(8.24) tenglamaga ko‘ra gidroliz darajasi tuzning konsentratsiyasiga teskari proporsional, eritmani suyultirish gidrolizni chuqurlashtiradi.

Eritmaning pH qiymatini (8.21), (8.22), (8.24) ifodalar asosida quyidagicha hisoblash mumkin:

$$[H^+] = \frac{K_s}{[OH^-]} = \sqrt{\frac{K_s K_k}{C_0}} \quad (8.25)$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\frac{1}{2}\lg K_s - \frac{1}{2}\lg K_k + \frac{1}{2}\lg C_0 \quad (8.26)$$

(8.26) tenglamadan pH qiymati $\frac{1}{2}\lg K_s$ dan, ya‘ni 7 dan katta bo‘lishi, eritmaning ishqoriy muhitga ega bo‘lishligi ko‘rinib turibdi. (8.24), (8.25), (8.26) ifodalar ko‘rsatishicha, kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo‘lgan tuzlar eritmasining asosliligi yoki pH qiymati kislotaning kuchi kamayishi va tuzning konsentratsiyasi ortishi bilan kamayadi, lekin konsentratsiya ortishi bilan gidroliz darajasi kamayadi.

Kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo‘lgan tuz eritmasining vodorod ko‘rsatkichi:

$$pH = -\lg[H^+] = -\frac{1}{2}\lg K_s + \frac{1}{2}\lg K_a - \frac{1}{2}\lg C_0 \quad (8.27)$$

bu yerda: K_a – asosning dissotsilanish konstantasi. (8.27) tenglamadan pH qiymati $\frac{1}{2}\lg K_s$ dan, ya‘ni 7 dan kam bo‘lishi, eritmaning kislotali muhitga ega bo‘lishligi ko‘rinib turibdi.

8.5. Elektrolitlarning solishtirma elektr o‘tkazuvchanligi.

Elektr o‘tkazuvchilar ikki turga bo‘linadi. Birinchi tur o‘tkazuvchilar elektr tokini qattiq holatda yoki suyuqlangan holatda erkin elektronlar hisobiga o‘tkazadi, ularga metallar, grafit, karbin kiradi. Ikkinchi tur o‘tkazuvchilar elektr tokini eritma yoki suyuqlanma holida ionlar hisobiga o‘tkazadi, ularga elektrolitlar kiradi. Elektrokimyoda ikkinchi tur o‘tkazuvchilari tadqiq etiladi.

Elektrolitlarning eritmalarida gidratlangan ionlar tartibsiz harakatlanib yuradi. Eritmani elektr maydoniga joylashtirilsa, ionlarni qarama-qarshi zaryadli elektrodlarga tomon tartibli harakati boshlanadi. Ionlarning harakatlanish tezligi elektr kuchlanish ta'sirida ortadi, biroq shu vaqtda muhitning qarshiligi ham ortib boradi. SHuning uchun ma'lum vaqt o'tgandan keyin ionlarning harakatlanish tezligi o'zgarmay qoladi. Ionning elektr maydonida harakatlanish tezligi quyidagi formula bo'yicha aniqlanadi:

$$v = \frac{ez}{R} \cdot \frac{\Delta U}{l} \quad (8.28)$$

bu yerda, e – elementar elektr zaryadi (1 ta elektronning haqiqiy zaryadi); z – ion zaryadi; ΔU – elektrodlar potentsiallarining ayirmasi; R – eritmaning qarshiligi; l – elektrodlar orasidagi masofa.

Demak, ionlarning elektr maydonida harakatlanish tezligi ularning zaryadiga va kuchlanish gradientiga (potentsiallar ayirmasini masofaga nisbati) to'g'ri proporsional, eritmaning qarshiligiga teskari proporsional. R muhitning qarshiligi bilan belgilanadi, temperaturaga, ionlar va erituvchining tabiatiga bog'liq.

Turli ionlarning harakatlanish tezligi maydon potentsiali gradienti 1 V/m bo'lganda solishtiriladi. Shunday sharoitda aniqlangan ionlarning harakatlanish tezligi mutloq tezlik (harakatchanlik) deb nomlanadi, u harfi bilan belgilanib, $\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ o'lchov birligiga ega. Ionning mutloq harakatlanish tezligi potentsial gradienti 1 V/m bo'lganda 1 sekundda ionning bosim o'tgan masofasiga (m) teng:

$$u = \frac{ez}{R} \quad (8.29)$$

Elektrolitlarning eritmaları uchun haqiqiy qarshilik emas, solishtirma qarshilik ahamiyatga ega va qo'llaniladi:

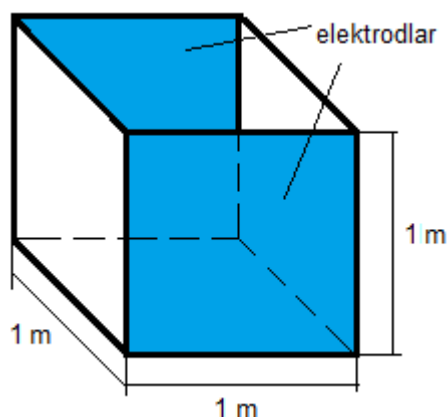
$$\rho = \frac{RS}{l} \quad (8.30)$$

bu yerda: ρ – solishtirma qarshilik, $\text{om}\cdot\text{m}$; S – elektr o'tkazuvchi kesimining yuzasi, elektrolit eritmasi uchun elektrodlarning yuzasi, m^2 . Elektr o'tkazuvchning uzunligi 1 m, kesimi 1 m^2 bo'lganda $\rho = R$. Demak, solishtirma qarshilik uzunligi 1 m, ko'ndalang kesimining yuzasi 1 m^2 bo'lgan o'tkazgichning qarshiligidir.

Elektr o'tkazuvchanlik tashqi elektr maydoni ta'sirida moddalarni elektr tokini o'tkazish qobiliyatidir. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik solishtirma qarshilikka teskari bo'lgan kattalikdir:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS} \quad (8.31)$$

bu yerda: κ – solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, $\text{om}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$.



8.2 rasm. Elektrolitning solishtirma elektr o'tkazuvchanli

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik – bir-biridan 1 m masofada joylashgan, yuzasi 1 m^2 bo'lgan elektrodlar orasida joylashgan elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligidir (8.2 rasm). Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni fizik ma'nosi shundaki, u 1 m^3 eritmada 1 m^2 yuza orqali 1 V kuchlanish bilan ionlar hosil qiladigan tok kuchining (I) qiymatiga teng.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik birinchi navbatda elektrolitning tabiatiga bog'liq (8.2 jadval).

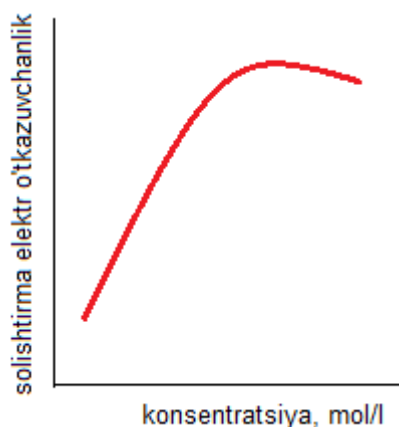
8.2 jadval. Asos va kislotalarning 0,1 M li eritmasini solishtirma elektr o'tkazuvchanligi³¹

Elektrolit	Elektr o'tkazuvchanlik, $\text{om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	pH
NaOH	20	13,0
KOH	15	13,0
NH_4OH	0,5	11,5
HCl	25	1,0
H_2SO_4	40	0,7
HNO_3	25	1,0
CH_3COOH	0,5	2,9

Kuchli asos va kislotalarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi katta, kislota ning pH qiymati 0 ga yaqin, ishqorniki 14 ga yaqin.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni konsentratsiyaga bog'liqligi grafigi maksimumdan o'tadi (8.3 rasm), ya'ni konsentratsiya ortishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning avval ortishi, keyin kamayishi kuzatiladi. Bu holatni quyidagicha izohlash mumkin. Eritmaning konsentratsiyasi ortganda ionlar miqdori ham ortadi, elektr o'tkazuvchi zarrachalar soni ortadi. Lekin maksimal konsentratsiyadan so'ng ionlar ko'payib ketganligidan ular orasidagi masofa kamayadi.

³¹ Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 150.



8.3 rasm. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning eritma konsentratsiyasiga bog'liqligi

Kation va anionlar o'zaro elektr maydonlari ta'siriga tushib qoladi. Natijada ionlarning birikishi, assotsilanish boshlanadi. Shundan so'ng o'tkazuvchanlikda qatnashuvchi zarrachalar soni va eritmaning elektr o'tkazuvchanligi kamayadi. Temperatura ko'tarilganda muhitning qovushqoqligi kamayadi, ionlarning gíratlanish darajasi kamayib, harakatlanish tezligi ortadi. Shuning uchun temperatura bir gradusga ortganda solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, odatda, 2-2,5% ga ortadi. Bosimning o'zgarishi elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir ko'rsatmaydi.

8.6. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik.

Erimaning elektr o'tkazuvchanligi solishtirma o'tkazuvchanlikdan tashqari ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik orqali ham ifodalanadi. 8.2 rasmda tasvirlangan yacheykaga elektrolit eritmasini joylashtirib, elektrodlararo masofani saqlab qolgan holda orasidagi eritmada 1 ekvivalent mol modda joylashguncha elektrodlar yuzasini kamaytirilsa yoki oshirilsa, shu eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ekvivalent o'tkazuvchanlikka teng bo'ladi. Demak, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik (λ) deb orasidagi masofa 1 m bo'lan bir xil elektrodlar orasida joylashgan, tarkibida 1 ekvivalent mol modda saqlagan elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi.

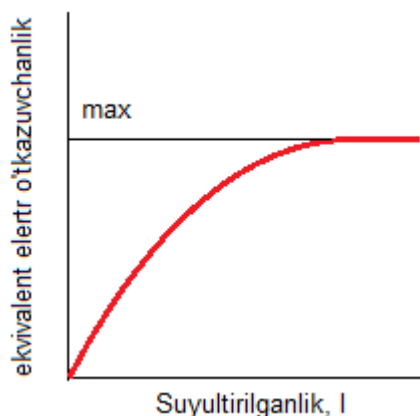
Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik orasida bog'liqlik bor. Agar elektrodlar orasida 1 ekvivalent mol modda saqlagan $V \text{ m}^3$ eritma joylashtirilsa:

$$\lambda = \kappa V = \frac{\kappa}{C} \quad (8.32)$$

bo'ladi. Agar hajm litrda olinsa (8.32) tenglama:

$$\lambda = \kappa V \cdot 1000 = \frac{\kappa}{C} \cdot 1000 \quad (8.33)$$

ko'rinishga keladi. Bu yerda C – eritmaning normal konsentratsiyasi. $V = 1/C$ konsentratsiyaga teskari miqdor – eritmaning suyultirilganligi (1 ekvivalent mol modda tutgan eritmaning hajmi, l) deyiladi.



8.4 rasm. Eritmaning
suyultirilganligi bilan
ekvivalent elektr

o'tkazuvchanlikning bog'liqligi

8.4 rasmda ko'rinishicha eritmaning suyultirilganligi ortib borsa ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ham ortib, maksimal qiymatga etgach o'zgarmasdan qoladi. Buni quyidagicha izohlash mumkin. Eritma tarkibidagi modda miqdori o'zgarmagan holda uning hajmi ortib borsa, ionlararo masofa ortib boradi, dissotsilanish darajasi ortib boradi. Tok o'tkazishda qatnashadigan ionlar soni ortib borishi bilan eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ham ortib boradi. Elektr o'tkazuvchanlik maksimal qiymatga etgan holatda eritmadagi barcha molekulalar ionlarga parchalanib bo'ladi.

Dissotsilanish darajasi 100% ga etgandan so'ng, qanchalik suyultirishdan kat'iy nazar yangi ionlar hosil bo'lmaydi, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik o'zgarmasdan qoladi. Mana shu maksimal qiymat cheksiz suyultirilgan eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi deyiladi va λ_{∞} bilan belgilanadi. Lekin uni amalda aniq topish mumkin emas. Kuchli elektrolitlar uchun ma'lum hajmdagi eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi bilan cheksiz suyultirilgan elektr o'tkazuvchanlik o'rtasida quyidagi bog'liqlik bor:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C} \quad (8.34)$$

bu yerda A – empirik konstanta.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik bilan bog'liq bo'lgan bir qancha tushunchalar va bog'liqliklarni ko'rib chiqamiz. Eritgan moddaning konsentratsiyasi C , dissotsilanish darajasi α , kation va anionlarning harakatlanish tezligi v_+ va v_- bo'lgan, elektrolit orqali kuchlanishlar fyirmasi $E = 1 V$ bo'lgan elektr toki o'tayotgan eritmani ko'ramiz. Ionlarning 1 sekundda olib o'tgan elektr miqdori (elektr toki zichligi) kation va anionlar olib o'tgan elektr miqdorining yig'indisiga teng va quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$i = C\alpha Fv_+ + C\alpha Fv_- \quad (8.35)$$

bu yerda: F – Faradey doimiysi, uning qiymati 96500 kulon/mol ga teng; $C\alpha$ – ionlar konsentratsiyasi; $C\alpha Fv_+$ – kationlarning va $C\alpha Fv_-$ – anionlarning olib o'tgan elektr miqdori.

Har bir ionning olib o'tgan elektr miqdorini umumiy miqdorga nisbati tashish soni deb ataladi:

$$n_+ = \frac{C\alpha F v_+}{C\alpha F v_+ + C\alpha F v_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \quad (8.36)$$

$$n_- = \frac{C\alpha F v_-}{C\alpha F v_+ + C\alpha F v_-} = \frac{v_-}{v_+ + v_-} \quad (8.37)$$

Kationlarning (n_+) va anionlarning (n_-) tashish soni ionning harakatlanish tezligini umumiy kation va anion tezliklari yig'indisiga nisbatiga teng bo'lib, shu ion umumiy elektr miqdorining qancha qismini tashib o'tganligini ko'rsatadi.

(8.35) tenglamadagi Faradey doimiysini ionlar tezligiga ko'paytmasi ionlarning harakatchanligi deb ataladi. Kationlarning harakatchanligi:

$\lambda_+ = F v_+$ va anionlarning harakatchanligi: $\lambda_- = F v_-$. Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi dissotsilanish darajasini kation va anionlar harakatchanligi yig'indisiga ko'paytmasiga teng:

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad (8.38)$$

Dissotsilanish darajasi ma'lum hajmdagi eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikka nisbatiga teng:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad (8.39)$$

(8.38) va (8.39) tenglamalardan quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_- \quad (8.40)$$

SHunday qilib, cheksiz elektrolitning suyultirilgan ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi kationlar va anionlar harakatchanligini yig'indisiga teng. Bu qonun Kolraush qonuni yoki ionlarning mustaqil harakatlanish qonuni deb ataladi.

(8.3) tenglama bilan ifodalangan Osvaldning suyultirish qonuniga dissotsilanish darajasining (8.39) ifodasini qo'yilsa:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_\infty^2 (1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty})} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)} \quad (8.41)$$

(8.41) ifoda ham Osvaldning suyultirish qonuni deb ataladi hamda elektrolitning dissotsilanish konstantasini ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi bilan bog'liqligini ko'rsatadi.

8.7. Konduktometrik titrlash.

Eritma tarkibidagi ionlar miqdorini eritmaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchab topish usuli konduktometrik titrlash deyiladi. Tekshirilayotgan eritma

rangli, hira, muallaq zarrachalarga ega bo'lganda oddiy indikatorlar yordasida titrlashni amalga oshirib bo'lmaydi, chunki indikator rangining o'zgarishini aniq sezib bo'lmaydi. Aynan shunday eritmalar uchun konduktometrik titrlashni qo'l keladi.

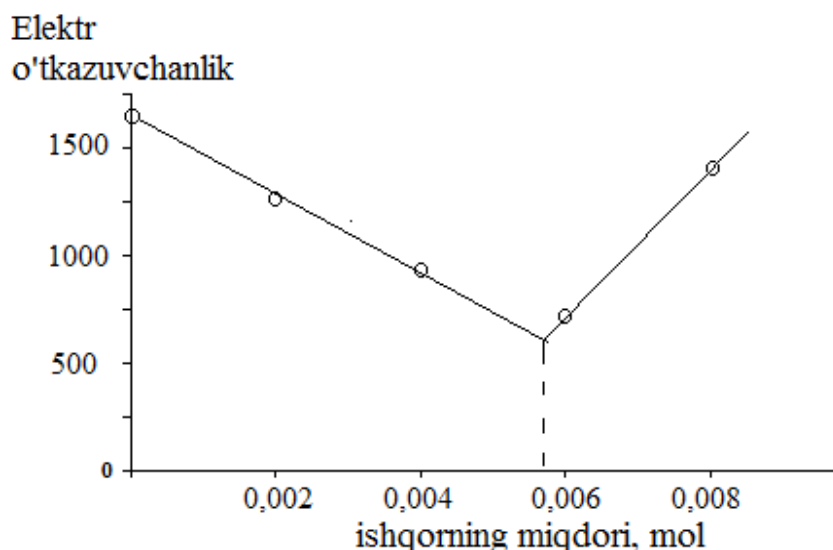
Analiz eritmalarining solishtirma elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga mo'ljallangan konduktometr qurilmasida bajariladi. Zamonaviy avtomatik konduktometrlarda asbobning stakaniga eritmani joylashtirib, elektrodlarni tushirib avtomatik o'lchov bajariladi. Natija raqamli displeyda namoyon bo'ladi. Tajribani bajarish uchun ma'lum hajmdagi titrlanayotgan eritmani stakanga joylashtirib, konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan boshqa eritmadan oz-ozdan qo'shgan holda elektr o'tkazuvchanligi o'lchab boriladi.

Tajriba natijalari bo'yicha titrlovchi eritmaning hajmi bilan elektr o'tkazuvchanlikning bog'liqlik grafigi (konduktogramma) chiziladi. Grafik o'zaro kesishuvchi ikkita to'g'ri chiziqdan iborat bo'ladi. CHiziqlarnin kesishgan nuqtasi ekvivalent nuqta bo'ladi. Titrlanuvchi va titrlovchi eritmalaridagi ionlar bilan reaksiya maxsulotlaridagi ionlarning miqdori, tabiati, harakatchanligi farq qilganligi uchun reaksiyaning tugallanish nuqtasida solishtirma elektr o'tkazuvchanlik keskin o'zgaradi.

Misol tariqasida sulfat kislota eritmasini natriy gidroksidi eritmasi bilan titrlashni ko'rib chiqamiz. Natriy gidroksidining 0,1 N eritmasini tayyorlaymiz. 100 ml no'malum konsentratsiyali sulfat kislota eritmasini 200-250 ml hajmli stakanga joylashtiriramiz va unga konduktometrning datchigini tushiramiz. Eritmaning elektr o'tkazuvchanligini aniqlaymiz. So'ngra shu eritmaga ishqor eritmasidan 20 ml quyib, yaxshilab aralashtirib, yana elektr o'tkazuvchanligini aniqlaymiz. Yana ishqor eritmasidan 20 ml dan bir necha marta quyib, har gal eritmaning elektr o'tkazuvchanligini aniqlaymiz. Natijalar jadvalga kiritiladi (8.3 jadval) va bog'liqlik grafigi (8.5 rasm) chiziladi.

8.3 jadval. Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi

№	Eritmaning hajmi, ml		NaOH ning ekvivalent miqdori, mol	Elektr o'tkazuvchanlik
	H ₂ SO ₄	NaOH		
1	100	0	0	1678
2	100	20	0,002	1252
3	100	40	0,004	977
4	100	60	0,006	745
5	100	80	0,008	1410

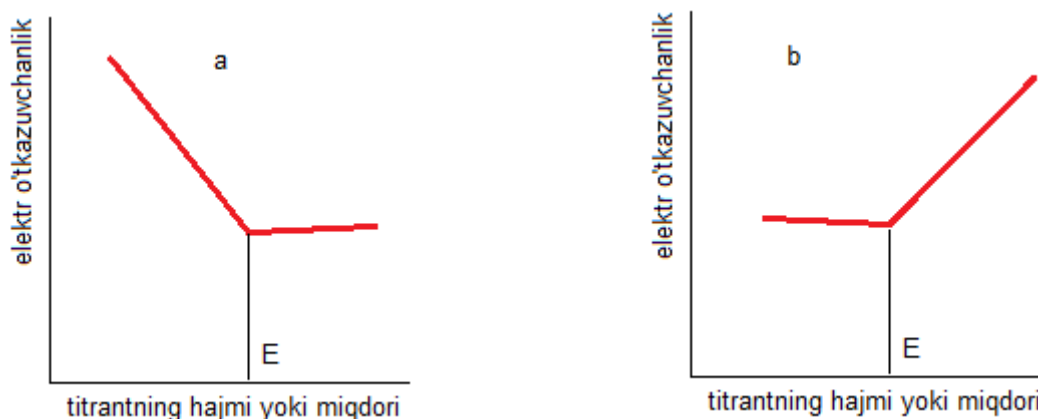


8.5 rasm. NaOH ning ekvivalent miqdori va elektr o'tkazuvchanlikning bog'liqlik grafigi.

Grafikda to'g'ri chiziqlarning kesishgan nuqtasidan absissalar o'qiga perpendikulyar chiziq o'tkazib, sarflangan ishqorning ekvivalent miqdori aniqlanadi. Ekvivalentlar qonuniga asosan sulfat kislotaning ekvivalent miqdori ham xuddi shunday, ya'ni 0,0057 molga teng. Shunga asosan va sulfat kislota eritmasining hajmi 100 ml ekanligini hisobga olgan xolda uning konsentratsiyasi hisoblanadi:

$$C(H_2SO_4) = \frac{n(H_2SO_4)}{V(eritma)} = \frac{0,0057 \text{ mol}}{0,1 \text{ l}} = 0,057 \text{ N}$$

Boshqa reaksiyalarda to'g'ri chiziqlarning holati boshqacha bo'lishi mumkin, lekin har qanday holatda chiziqlarning kesishgan ekvivalent nuqtasi bo'ladi (8.6 rasm).



8.6 rasm. Kuchli elektrolitni kuchsiz elektrolit bilan (a) va kuchsiz elektrolitni kuchli elektrolit bilan (b) titrlash konduktogrammalari.

Konduktometrik titrlashning yana bir avzallagi shundagi, oddiy titrlashdan farqli, bu usulda eritmaning pH ko'rsatkichi o'zgarishi shart emas. Konduktometrik usulida neytrallanish, cho'ktirish, kompleks hosil bo'lish va oksidlash-qaytarilish reaksiyalarni tekshirish mumkin.

Nazorat savollari.

1. Elektrolitik dissotsilanish, dissotsilanish darajasi, dissotsilanish konstantasi tushunchalari izohlang.
2. Kuchli va kuchsiz elektrolitlarning o'xshashlig va farqi nimada?
3. Dissotsilanish darajasi va konstantasining bog'liq tenglamasini keltirib chiqaring va uni izohlang.
4. Elektrolitik dissotsilanish to'g'risida Arrenius nazariyasining qanday avzalliklari va kamchiliklari bor?
5. Elektrolitik dissotsilanish to'g'risida Brensted va Lyuis nazariyalarining asosiy holatlarini va avzalliklarini izohlang.
6. Elektrolit eritmasining aktivligi va aktivlik koeffitsienti nima?
7. Eritmaning ion kuchi nima va u qanday omillarga bog'liq?
8. Suvning ion ko'paytmasi nima va u qanday ahamiyatga ega?
9. Vodorod ko'rsatkich nima va u qanday ahamiyatga ega?
10. Vodorod ko'rsatkichning o'zgarish shkalasi haqida nimani bilasiz?
11. Bufer eritma nima va qanday tarkibiy komponentlardan iborat bo'ladi?
12. Bufer eritmalarning vodorod ko'rsatkichi qanday aniqlanadi?
13. Nima uchun bufer eritmaga kislota yoki ishqor qo'shilganda vodorod ko'rsatkich deyarli o'zgarmaydi?
14. Bufer eritmaning sig'imi deganda nimani tushinasiz?
15. Tuzlarning gidroliz reaksiyasini imkoniyati, yo'nalishi va natijalari to'g'risida nimani bilasiz?
16. Gidroliz darajasi va gidroliz konstantasi nima, ularning o'zaro bog'liqligi qanday?
17. Gidroliz konstantasi bilan kuchsiz asos yoki kuchsiz kislotaning dissotsilanish konstantasi bilan qanday bog'langan?
18. Gidroliz darajasi bilan tuzning konsentratsiyasi, kislota yoki asosning dissotsilanish konstantasi qanday bog'langan?
19. Gidroliz natijasidagi eritmaning pH ko'rsatkichi qanday hisoblanadi?
20. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi?

21. Solishtirma hamda ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklarni temperatura va konsentrasiyaga bog'liqligini tushuntirng.
22. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning fizik ma'nosini izohlang.
23. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning bog'liqligi.
24. Eritmani suyultirish bilan solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik qanday o'zgaradi?
25. Ionlarning tezligi va tashish soni nima?
26. Ionlarning harakatchanligi nima?
27. Eritmaning maksimal ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi nima deb ataladi?
28. Cheksiz suyultirilgan eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini izohlang.
29. Elektrolitning dissotsilanish darajasi, konstantasi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi qanday bog'langan?
30. Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlashda olingan suyuqlikning miqdori ahamiyatga egami?
31. Konduktometrik titrlashni izohlang.
32. Konduktometrik titrlashning avvalliklari nimadan iborat?

9. Elektrodlardagi jarayonlar va elektr yurituvchi kuch

- 9.1. Elektrodlarda potentsiallarning hosil bo'lishi.
- 9.2. Galvanik elementlar, ularning elektr yurituvchi kuchi.
- 9.3. Standart elektrod potentsiali, elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori.
- 9.4. Elektrodلarning turlari.
- 9.5. Potensiometrik titrlash.
- 9.6. Elektroliz.
- 9.7. Faradey qonunlari. Elektrokimyoviy ekvivalent.
- 9.8. Elektrolizning amaliy qo'llanilishi.

9.1. Elektrodlarda potentsiallarning hosil bo'lishi.

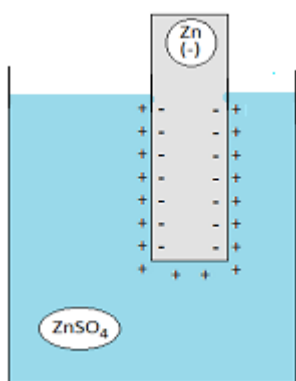
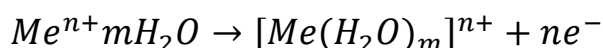
Elektrodlardagi jarayonlar kimyoviy energiyaning elektr energiyaga va aksincha, elektr energiyaning kimyoviy energiyaga o'tishi bilan bog'liq. Birinchi hodisa galvanik elementlarda, ikkinchi hodisa esa elektroliz jarayonlarida sodir bo'ladi. Avvalo, elektrodlarda qanday qilib potentsial hosil bo'lishini ko'rib chiqamiz.

Elektrod deb ion o'tkazuvchi faza (elektrolit) bilan kontaktda bo'lgan elektron o'tkazuvchi fazaga aytiladi. Elektrod sifatida eritmaga tushirilgan har qanday metall, grafit, ko'mir va boshqa elektr o'tkazuvchi moddadan tayyorlangan plastinka, sterjen, silindr, sim yoki prujina bo'lishi mumkin.

Biror metall plastinka, tayoqcha yoki silindrni suvga yoki tuzi eritmasiga tushirilsa, metall sirtidagi atomlarning bir qismi oksidlanib, ion holatida eritmaga o'tadi yoki eritmada ionlarning bir qismi qaytarilib, metall yuzasiga atom holatida o'tadi. Agar metall ionning metall plastinkadagi kimyoviy potentsiali uning eritmada potentsialidan katta bo'lsa, metall ionlari plastikadan eritmaga o'tadi. Agar ionning metaldagi potentsiali eritmada potentsialidan kichik bo'lsa, metall ionlari eritmada plastinkaga o'tadi. Har ikkala holatda ham metall va eritma chegarasida qarama-qarshi zaryadlardan iborat qo'sh elektr qavat va unga mos keluvchi potentsiallar ayirmasi, ya'ni kuchlanish paydo bo'ladi. Har qanday metall o'ziga xos tuzilishga ega, uning kristall panjara tugunlarida metall ionlari joylashgan bo'lib, ular oralig'ida hamma ionlar uchun umumiy bo'lgan elektronlar quyidagi tenglama bilan ifodalanadigan muvozanat holatida bo'ladi:

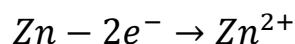


Agar metall plastinkasi yoki tayoqcha suvga tushirilsa, plastinka yuzasidagi metall ionlarining qandaydir qismi qutbli suv molekulalari ta'sirida gidratlangan ionlar holida eritmaga o'tadi:



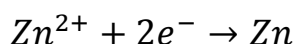
9.1 rasm. Elektrod potentsialning hosil bo'lishi

Masalan, rux metalini suvga yoki rux sulfat eritmasiga tushirilganda, ruxning yuzasidagi atomlarning bir qismi oksidlanadi(9.1 rasm):



Zn^{2+} ionlari eritmaga o'tadi. Eritmada musbat ionlar miqdori ortadi, metall yuzasi manfiy zaryadlanib qoladi. Eritmadagi musbat ionlar metallning manfiy yuzasiga tortilishi natijasida eritma-metall chegara sirtida qo'sh elektr qavati hosil bo'ladi. Metall yuzasida hosil bo'ladigan potentsial shu metallning elektrod potentsiali deyiladi.

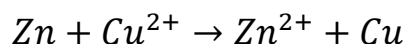
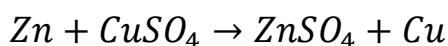
Bir vaqtda teskari jarayon, ya'ni eritmada ionlarning bir qismi yana qaytarilib, metall yuzasiga atom holatida o'tishi ham sodir bo'ladi:



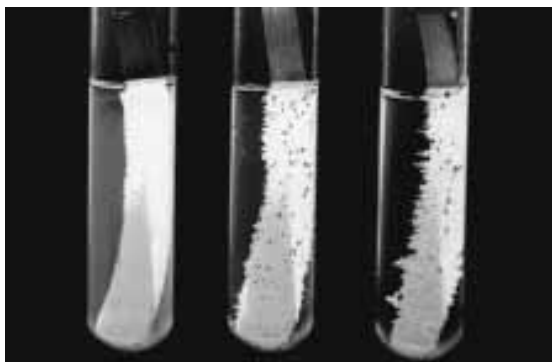
Vaqt birligi ichida elektrodan eritmaga hamda eritmada elektrodga o'tgan zarrachalar soni tenglashadi, ya'ni muvozanat qaror topadi. Demak, potensiallar ayirmasi hosil bo'lishining asosiy sharti qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishidir. Elektrod potensial elektrod-eritma chegarasida ionlar almashinishi natijasida hosil bo'ladi.

9.2. Galvanik elementlar, ularning elektr yurituvchi kuchi.

Quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasini ko'ramiz:



Agar mis (II)- sulfat eritmasiga rux metali (plastinka, tayoqcha, silindr va boshqalar) tushirilsa shu reaksiya sodir bo'ladi (9.2 rasm).



9.2 rasm. Havo rangli mis (II)- sulfat eritmasiga rux metali tushirilganda rangsiz rux ionlari eritmaga o'tadi. Eritmadagi mis ionlari qaytarilib, mis metali tarzida plastinka sirtiga o'tiradi³².

Lekin yuqoridagi tarzda bajarilgan reaksiyadan foydali ish olib bo'lmaydi. Agar bu reaksiyani ikkita idishda olib borilsa, ya'ni mis (II)-sulfat eritmasiga mis plastinkani, rux sulfat eritmasiga rux plastinkani tushirib, ularni bog'lansa, foydali ish olish mumkin (9.3 rasm).

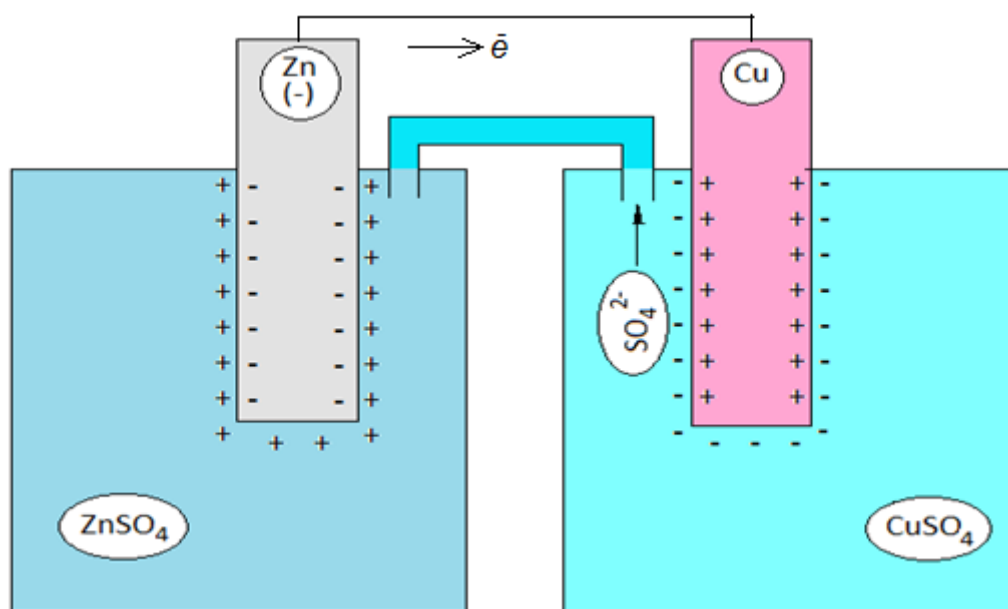
Metallning ionlanib eritmaga o'tishi va ionlarning qaytarilib metall yuzasiga o'tishi ma'lim vaqtdan keyin muvozanatga keladi. Agar boshqa metallni o'zining tuzi eritmasiga tushirib, bu ikki metallni elektr o'tkazuvchi sim bilan ulab qo'yilsa, eritmalarni elektrolit ko'prigi orqali birlashtirilsa, jarayon ma'lum yo'nalishda sodir bo'la boshlaydi. Metallarning elektrokimyoviy kuchlanishlar qatorida chaproqda joylashgan metallardan o'ngroqda joylashgan metallga elektronlar o'ta boshlaydi. Ikkinchi eritmada birinchisiga elektrolitik ko'prik orqali anionlar o'ta

³² David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 213.

boshlaydi. Demak, zaryadlangan zarrachalarning tartibli harakati sodir bo‘ladi. Bu esa hosil bo‘lgan zanjirda elektr tokini paydo qiladi, uni galvanik element deyiladi (9.4 rasm).



9.3 rasm. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi ikkita idishda olib borilgan³³.



9.4 rasm. Yakobi-Daniel galvanik elementi.

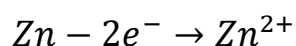
Galvanik element deb, kimyoviy reaksiya energiyasini elektr energiyasiga aylantiruvchi har qanday qurilmaga aytiladi. Galvanik elementning ishlash prinsipi

³³ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 214.

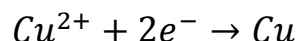
elektrodlarda sodir boʻladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga asoslangan. Bu reaksiyalar shunday bajarilishi kerak-ki, qaytaruvchining elektronlari oksidlovchiga elektr zanjiri orqali oʻtsin.

Galvanik element ishlagan vaqtida uning manfiy zaryadlangan elektrodi, yaʼni *katodda* oksidlanish jarayoni sodir boʻladi, bu elektrod erib, massasi va hajmi kamayib boradi. Musbat zaryadlangan elektrodi, yaʼni *anodda* qaytarilish jarayoni sodir boʻladi, bu elektrodning massasi va hajmi ortib boradi. Eng sodda galvanik elementlardan biri – Yakobi-Daniel elementini koʻrib oʻtamiz. Bu element rux sulfat eritmasiga tushirilgan rux plastinkasi va mis (II)- sulfat eritmasiga tushirilgan mis plastinkasidan iborat sistemadir (9.3 va 9.4 rasmlar).

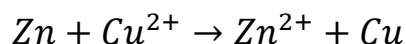
Stakanlargagi elektrolitlar kaliy sulfatning toʻyingan eritmasi quyilgan U-simon naycha bilan birlashtiriladi. Agar ikkala elektrodni sim bilan ulansa, elektrodlarda oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi boshlanadi. Bunda rux elektrod – anoddan eritmaga rux ionlari oʻtadi:



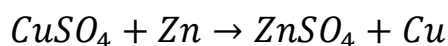
Elektronlar tashqi zanjir (sim) orqali mis elektrod – katodga oʻtadi va ular eritmadagi mis ionlarini qaytaradi:



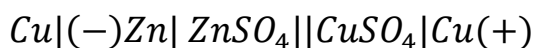
Yuqoridagi ikkala jarayonni birlashtirib yozsak:



Kimyoviy jarayonning molekular tenglamasi:



Galvanik element sxemasi quyidagicha yoziladi:



Galvanik element koʻp fazali sistemadir. Rux elektrod rux sulfat eritmasiga tushirilgan. Rux sulfat eritmasi elektr oʻtkazuvchi koʻprik orqali mis (II)-sulfat eritmasi bilan tutashtirilgan. Mis (II)-sulfat eritmasiga mis elektrod tushirilgan. Mis elektrod rux elektrod bilan tutashtirilgan. Har bir fazalar chegarasida potensiallar ayirmasi poydo boʻladi. Fizikaviy va kimyoviy holatlari bir-biridan farq qiladigan ikki metall oʻtkazgichlarni tegib turgan joyida kontakt potensiali (E_k) paydo boʻladi. Aktivroq metallardan passivroq metallga elektronlarning oʻtishi natijasida potensiallar farqi vujudga keladi.

Metallarni eritma bilan chegarasida elektrod potensiali vujudga keladi. Manfiy elektrodning sirtida katod potensiali (E_-), musbat elektrodning sirtida anod potensiali (E_+) poydo boʻladi.

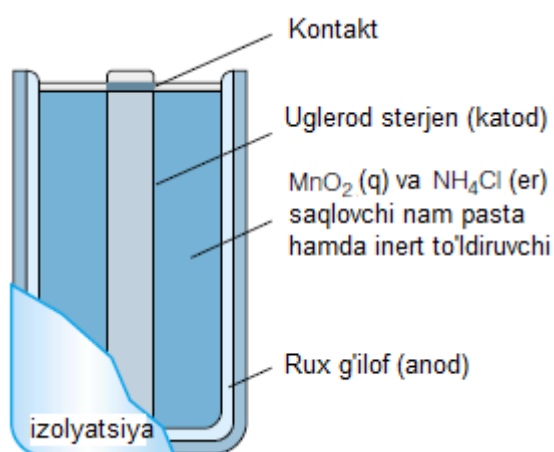
Ikki eritmani o‘zaro tutashgan joyida diffuzion potentsial (E_d) paydo bo‘ladi. Amaliy hisoblashlarda diffuzion potentsialning ta’siri kamaytirish maqsadida katod va anod eritmaları tuz ko‘prigi deb ataladigan tuz eritmasi orqali tutashtiriladi. Tuz ko‘prigi sifatida ionlarning harakatchanligi bir xil bo‘lgan, masalan, KCl va KNO₃ kabi tuzlardan foydalaniladi.

Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi barcha chegara sirtlarida hosil bo‘ladigan potentsiallar ayirmalarining algebraik yig‘indisiga teng:

$$E = E_k + E_- + E_+ + E_d$$

Biroq, bu potentsiallarning haqiqiy qiymatini aniqlash mumkin emas. SHuning uchun galvanik elementning kuchlanishi metallarning standart elektrod potentsiallaridan foydalanib hisoblanadi.

Zamonaviy elementlarning (batareykalar) tuzilishi Daniel elementinikidan ancha murakkab, lekin elektr toki hosil qilish prinsipi bir xil. 9.5 rasmda shunday elementlardan biri tasvirlangan.



9.5 rasm. Zamonaviy galvanik element – batareykalardan biri³⁴.

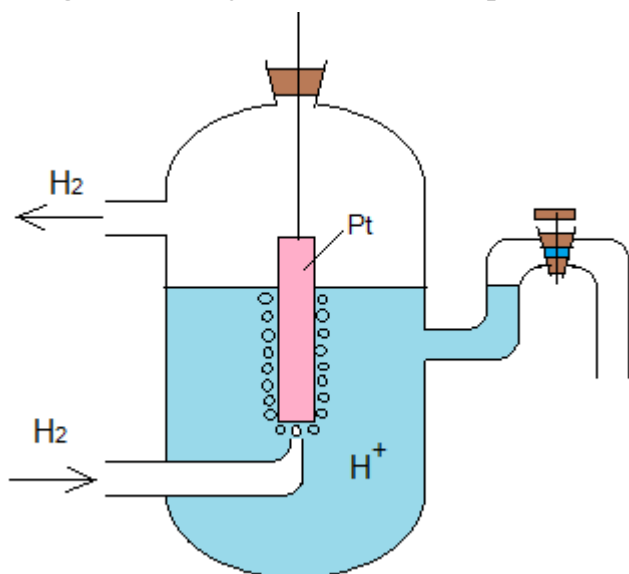
9.3. Standart elektrod potentsiali, elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori.

Galvanik zanjirda hosil bo‘ladigan kuchlanish yoki elektr yurituvchi kuchni hisoblash uchun elektrod potentsiallarining qiymatini bilish kerak. Elektrod potentsialining haqiqiy qiymatini o‘lchash mumkin emas, bunday pribor ham yo‘q. Elektrod potentsialini biror solishtiruvchi elektrod vositasida aniqlanadi. Solishtiruvchi elektrodlardan biri sifatida normal vodorod elektrodi qo‘llaniladi.

Vodorod elektrodi bir normalli H₂SO₄ eritmasiga tushirilgan platinalangan platina plastinkadan iborat. Plastinka ustidan doimiy ravishda bir atmosfera (1

³⁴ David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 215.

atm.) bosim bilan vodorod gazi yuborib turiladi. Vodorodning bir qismi platina ustiga adsorbsiyalanadi. Platina plastinka vodorod plastinkaga aylanadi (9.6 rasm).



9.6 rasm. Normal vodorod elektrodi

Tekshirilayotgan elektrod bilan vodorod elektrodidan iborat galvanik zanjir tuziladi. Zanjirda hosil bo'lgan kuchlanish metallning elektrod potentsiali sifatida qabul qilinadi. Vodorodning elektrod potentsiali 0 ga teng deb qabul qilinadi. Olingan qiymat standart elektrod potentsiali deyiladi. Metallarning standart elektrod potentsiallar qatori elektrokimyoviy kuchlanishlar qatoriga mos keladi.

Shu qatorda vodorodgacha joylashgan metallarning elektrod potentsiallari manfiy, vodoroddan keyin joylashgan metallarning elektrod potentsiali musbat qiymatga ega. Elektrod potentsiallarining ortib borish tartibida joylashtirilgan qator hozirgi vaqtda *metallarning elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori* yoki *metallarning standart elektrod potentsiallari E^0 qatori* deb ataladi.

9.1 jadval. Metallarning standart elektrod potentsiallar (elektrokimyoviy kuchlanishlar) qatori

Ion	Metall	E^0 , V	Ion	Metall	E^0 , V
Li^+	Li	-3,02	Cr^{3+}	Cr	-0,71
K^+	K	-2,92	Fe^{2+}	Fe	-0,44
Ba^{2+}	Ba	-2,90	Cd^{2+}	Cd	-0,40
Ca^{2+}	Ca	-2,87	Co^{2+}	Co	-0,28
Na^+	Na	-2,71	Sn^{2+}	Sn	-0,14
Mg^{2+}	Mg	-2,34	Pb^{2+}	Pb	-0,13
Be^{2+}	Be	-1,85	2H^+	H_2	0,00
Al^{3+}	Al	-1,67	Cu^{2+}	Cu	+0,34
Ti^{2+}	Ti	-1,63	Ag^+	Ag	+0,80
Mn^{2+}	Mn	-1,63	Hg^{2+}	Hg	+0,84
Zn^{2+}	Zn	-0,76	Au^{3+}	Au	+1,42

Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi taqriban hisoblashda musbat elektrod potensialidan manfiy elektrod potensialining ayirmasiga teng:

$$E = E_{Cu} - E_{Zn} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V}$$

Standart elektrod potensialni hisoblashda o'lchab bo'lmaydigan kontakt i diffuzion potentsiallar e'tiborga olinmadi, shuning uchun bu qiymat haqiqiy qiymatda biroz farq qiladi. Biroq u standart sharoitda ($P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ va $T = 298 \text{ K}$) elektrodda kechadigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining standart Gibbs-Gelmgols energiyasini aniq qiymatini ko'rsatadi. Elektr tokining ishi (A):

$$A = zFE \quad (9.1)$$

bu yerda: z – ion zaryadi; F – Faradey doimiysi. Gibbs-Gelmgols energiyasining galvanik elementlar uchun ifodasi:

$$E = \frac{\Delta H}{zF} + T \frac{dE}{dT} \quad \text{va} \quad E = \frac{Q}{zF} + T \frac{dE}{dT} \quad (9.2)$$

Ma'lumki, Vant-Goffning izoterma tenglamasiga muvofiq:

$$A = -\Delta G = RT(\ln K + \Delta \ln a_i) \quad (9.3)$$

bu yerda: A – maksimal ish; ΔG – izobar potentsial; R – universal gaz doimiysi; T – temperatura; K – muvazanat koeffitsienti. $\Delta \ln a_i$ – mahsulotlar aktivliklari (konsentratsiyalari) ko'paytmasini dastlabki moddalar aktivliklari (konsentratsiyalari) ko'paytmasiga nisbati.

(9.1) tenglamani (9.3) tenglamaga qo'yilsa:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a_i \quad (9.4)$$

Agar dastlabki moddalar aktivliklari (konsentratsiyalari) 1 ga teng bo'lsa:

$$E^o = \frac{RT}{zF} \ln K \quad (9.5)$$

bu yerda: E^o – standart elektrod potentsiali.

Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi:

$$E = E^o - \frac{RT}{zF} \Delta \ln C_i \quad (9.6)$$

(9.6) tenglama galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi bilan konsentratsiya orasidagi bog'liqlikni ko'rsatadi.

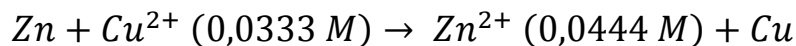
Xulosa qilib aytganda, sistemaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali qanchalik katta bo'lsa, metallning oksidlangan shakli kuchli oksidlovchi xossaga ega bo'ladi. Elektrod potentsial elektronlarning eritmaga o'tishga intilish jarayonining nisbiy o'lchami bo'ladi. Shu sababli, bu jarayonlarni oksidlanish-qaytarilish emas, oksidlanish potentsiali deb atash o'rinli bo'lar edi va shu bilan

birga, umumiy jarayonni esa oksidlanish-qaytarilish muvozanati, sistemasi va hokazo deb atash kerak.

Agar tarkibida ikkita turli metall bo'lgan yarim elementlardan galvanik element tuzilsa, standart elektrod potentsiallar qatorida oldinroqda joylashgan metall manfiy potentsialga ega bo'ladi. Musbatroq potentsialdan manfiyroq potentsialning ayirmasi diomo musbat elektr yurituvchi kuchni keltirib chiqaradi. Standart elektrod potentsiallarini bilgan holda potentsial belgilovchi ionlarning har qanday konsentratsiyasida yarim elementlarning potentsialini hisoblash mumkin.

Misol.

Nostandart konsentratsiyalarni hisobga olib Daniel elementining elektr yurituvchi kuchini hisoblang:



Yechish. Konsentratsiyalar nisbatini hisoblaymiz:

$$C_i = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{0,0444}{0,0333} = 0,133$$

Ma'lumotnoma kattaliklari asosida standart elektrod potentsiallar farqini hisoblaymiz:

$$E^o = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 0,3419 - (-0,7618) = 1,104 \text{ V}$$

4.9 formuladan foydalanib galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini hisoblaymiz:

$$E = E^o - \frac{RT}{zF} \Delta \ln C_i = 1,104 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96,485} \ln(0,133) = 1,104 - (-0,0259)$$
$$E = 1,130 \text{ V}$$

Olingan qiymat standart kuchlanishdan biroz kattaroq ekan.

9.4. Elektrodning turlari.

Vodorod elektroddan tashqari boshqa standart elektrodlar ham mavjud. Standart elektrodlar asosan quyidagi talablarga javob berishi kerak:

1. Ularning potentsiallari o'zgarmaydigan va normal vodorod potentsialiga nisbatan aniq o'lchangan bo'lishi kerak.
2. Ular potentsialining temperatura potentsiali kama bo'lishi, ya'ni temperatura o'zgarganda kam o'zgaradigan bo'lishi kerak.
3. Ularni tayyorlash osos va tayyorlanadigan materiallar tanqis bo'lmasligi kerak.
4. Ularni ishlatish qo'lay bo'lishi kerak.

Jarayon yoʻnalishiga koʻra elektrodlar ikki turga boʻlinadi: qaytar va qaytmas elektrodlar. Qaytar elektrodlar va ulardan tuzilgan elementlar termodinamik qaytar, muvozanat holatda koʻriladi. Elementning termodinamik qaytarligini undan cheksiz kichik miqdordagi tokning oʻtishi bilan belgilanadi. Agar elementdan oʻlchanadigan tok oʻtsa, termodinamik qaytarligi toʻxtaydi, u tokning kiyoviy manbasiga yoki elektrolizyorga oʻtib ketadi.

Qaytar ishlovchi elementlar shundayki, zanjir uzilgandan keyin har bir elektrodda muvozanat qaror topadi. Elementga elektr yurituvchi kuchiga teng boʻlgan, lekin qarama-qarshi yoʻnalishdagi tashqi tok manbasi ulansa, qaytar elementdagi reaksiya toʻxtaydi. Tashqi manbada kuchlanish biroz oshirilsa, reaksiya teskari yoʻnalishda sodir boʻladi. Qaytar elementlarga avvalroq koʻrilgan YAkobi-Daniel elementi misol boʻladi.

Agar zanjir uzilgandan keyin jarayon davom etsa, tashqi elektr toki taʼsirida bir-biriga teskari boʻlmagan boshqa reaksiyalar sodir boʻlsa, bunday element qaytmas boʻladi.

Potensial belgilovchi jarayonlarda qatnashuvchi moddalarning xossalari va tuzilishiga koʻra qaytar elektrodlar quyidagi turlarga boʻlinadi: 1) birinchi turdagi elektrodlar (kationga nisbatan yoki anioniga qaytar); 2) ikkinchi turdagi elektrodlar; 3) redoks-elektrodlar (oksidlanish-qaytarilish elektrodlar); 4) ion almashinuvchi (ionselektiv) elektrodlar.

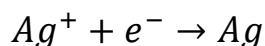
Birinchi turdagi elektrodلarga oʻzini eritmasiga, yaʼni kation elektrod materiali bilan bir xil boʻlgan eritmaga tushirilgan metall elektrodلar hamda anionga nisbatan qaytar boʻlgan metalloid elektrodلar kiradi. Elektrodning u yoki bu ionga nisbatan qaytarligi uning potensialini shu ionلar konsentratsiyasiga bogʻliqligini bildiradi. $M|M^{z+}$ tipidagi metall elektrodلarga $Zn^0|Zn^{2+}$, $Si|Si^{2+}$, $Ag^0|Ag^+$ va boshqa elektrodلar kiradi. Ularning elektrod potensiali faqat bir turdagi metall ionلarining konsentratsiyasiga (aktivligiga) bogʻliq. Anionga nisbatan qaytar boʻlgan metalloid elektrodلarga selen elektrodلari $Se|Se^{2-}$ misol boʻladi.

Birinchi turdagi elektrodلar turkimiga vodorod elektrodiga oʻxshash gaz elektrodلari ham kiradi. Vodorod elektrodلari $(Pt)N_2|N^+$ bilan avvalroq tanishtingiz. Vodorod elektrodلari standart elektrodلar potensiallarini aniqlashda, H^+ ionلarining konsentratsiyasini topishda (eritmaning pH koʻrsatkichi) va potensiometrlik titrlashda qoʻllaniladi.

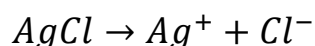
Ikkinchi turdagi elektrodلar metall, shu metallning qiyin eruvchan tuzi va birinchi tuzdagi kabi anioni boʻlgan, lekin yaxshi eriydigan ikkinchi moddadan iborat boʻladi. Bunday elektrodلarning shartli belgisi $M|MA|A^{2-}$ tarzida yoziladi.

Ikkinchi turdagi elektrodlar turkumiga xlorkumush va kalomel elektrodlar kiradi. Tayyorlanishi oson va potensialining o'zgarmas bo'lganligi uchun ularni turli galvanit elementlar tuzishda hamda boshqa elektrodلarnin potensialini aniqlashda standart elektrod sifatida qo'llaniladi.

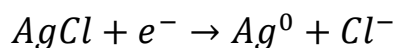
Xlorkumush elektrod $Ag|AgCl|KS1$ kumush xlorid qatlami koplangan, kaliy xloridning to'yingan eritmasiga tushirilgan kumush simdan iborat. KS1 eritmasi tekshirilayotgan eritma bilan kontakt bo'lishligi uchun mikrotirqishi bo'lgan idishga joylashtirilgan. Asosiy kimyoviy jarayon:



unga yondosh sodir bo'ladigan reaksiya:

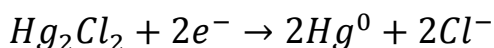


umumiy jarayon:



Reaksiyalar anionga nisbatan nisbatan qaytar bo'lgan elektrodning hisoblashga asos bo'ladi.

Kalomel elektrodning sxemasi $(Pt)Hg^0|Hg_2Cl_2|KCl$. Elektrod tubiga mis simga payvandlangan platina biriktirilgan idishga joylashtirilgan Hg^0 va Hg_2Cl_2 (kalomel) arashmasidan iborat. Izolyasiyalash maqsadida mis simga shisha naycha kiydirib maxkamlab qo'yiladi, naychani idishga payvandlanadi. Kalomel elektroddagi platina elektronlarni o'tkazuvchi vosita vazifasini bajaradi. Idishga platina yopib turguncha simob quyiladi. Simob ustiga simob, kalomel va KCl eritmasini aralashtirib tayyorlangan pasta, uning ustidan KCl eritmasi joylashtiriladi. Idishni tuz ko'prigi uchun tirqishi bo'lgan qopqop bilan berkitiladi. Kalomel elektrodida quyidagi potensial belgilovchi jarayon sodir bo'ladi:



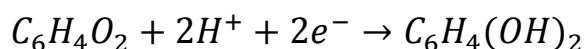
KCl to'yingan eritmasidagi kalomel elektrodning $25^\circ C$ dagi potentsiali 0,242 V.

Redoks-elektrodلar. Potensial belgilovchi jarayonلar elektronلar ishtirokida sodir bo'lganligi uchun barcha elektrodلarni oksidlanish-qaytarilish elektrodلari deyish mumkin. Lekin oksidlanish-qaytarilish deb shunday elektrodلarni nomlash qabul qilinganki, ulardagi metall oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishtirok etmaydi, faqat elektro o'tkazish vazifasini bajaradi, oksidlanish-qaytarilish jarayoni esa eritmadagi ionلar o'rtasida sodir bo'ladi. Elektrodning sxemasi va potensial belgilovchi jarayon quyidagicha yoziladi:

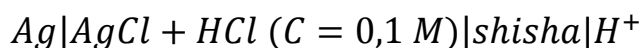


bu yerda: *Ox* va *Red* – moddaning oksidlangan va qaytarilgan shaklini shartli belgilanishi (Fe^{3+} va Fe^{2+} , Sn^{4+} va Sn^{2+}). Shundan redoks-elektrod nomi olingan. Eng ko‘p qo‘llaniladigan redoks-elektrodi xingidron elektrodidir.

Xingidron elektrodi vodorod ionlari bilan oz miqdorda xingidron kristallari bor bo‘lgan eritmaga tushirilgan platina elektrodidan iborat. Xingidron $(C_6H_4)_2O_2(OH)_2$ eritmada ekvimolyar miqdorda xinon $C_6H_4O_2$ va gidroksin $C_6H_4(OH)_2$ ga parchalanadigan kompleks organik moddadir. Xingidron suvda va kislotali eritmalarda qiyin eriydi, shuning uchun oz miqdori ham to‘yingan eritmani hosil qiladi. 20 ml eritmaga 0,1-0,2 g xingidron etarli bo‘ladi. Elektrodda quyidagi reaksiya sodir bo‘ladi:



Ion almashinuvchi elektrodlar. Bunday elektrodlar ikki fazadan – ionit va eritmadan iborat bo‘ladi, potensial fazalar chegarasida ion almashinish jarayoni hisobiga hosil bo‘ladi, natijada ionit va eritma yuzalari qarama-qarshi elektr zaryadiga ega bo‘lib qoladi. Ionitlar ma’lum bir ionlarga yuqori tanlovchilik xususiyatiga ega yuo‘lganligi uchun elektrodnlarni ionselektiv elektrod ham deyiladi. Natriy, kaliy, kalsiy va boshqa ionlarga qaytar bo‘lgan elektrodlar ma’lum. Eng ko‘p qo‘llaniladigan ion almashinuvchi elektrod – bu shisha elektroddir. Uning sxemasi quyidagicha yoziladi:



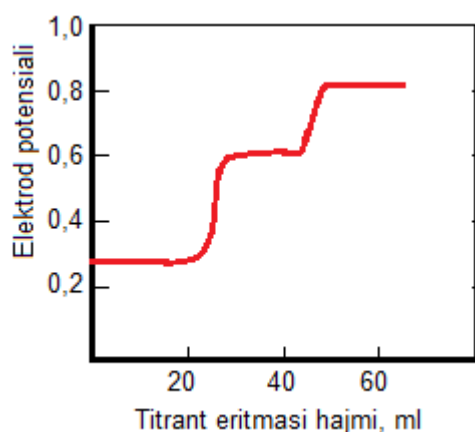
Shisha elektrodning qo‘llanilishi shunga asoslanganki, shisha tarkibidagi K^+ , Na^+ , Li^+ kationlari eritmada kationlar (H^+) almashina oladi, shishaning mustaxkam asosini tashkil etuvchi anionlar esa eritma anionlari bilan almashinishda qatnasha olmaydi. Shisha va eritma o‘rtasida kationlarning almashinishi ularning shishadagi va eritmada muvozanat konsentratsiyalariga mos ravishda sodir bo‘ladi va taqsimlanish koeffitsienti bilan tavsiflanadi. Elektrodning shisasi *pH*-elektrod vazifasini bajarishi uchun u gidratlangan bo‘lishligi kerak. Gidratlanish elektrodni bir necha saot davomida suvda, so‘ngra 0,1 M HCl eritmasida ushlab turish bilan erishiladi. Gidratlanish vaqtida 1 sm³ shishaga 50 mg atrofida suv adsorsiyalanadi. Elektrodni keyingi xlorid kislota eritmasida ushlab turilganda gidratlangan shisha bir zaryadli kationlarini vodorod ionlariga osos almashtiradi. Natijada shisha sharcha yuzasida ma’lum qiymatli, doimoy adsorbsiyalangan vodorod to‘yingan qatlami hosil bo‘ladi. Uning potensialini solishtiruvchi elektrod yordamida o‘lchash mumkin. Shisha elektrodni

tekshirilayotgan eritmaga tushirilganda, tezgina (1-2 minut mobaynida) muvozanat potensiallar ayirmasi hosil bo'ladi.

9.5. Potensiometrik titrlash.

Solishtirma elektrod va aniqlanayotgan ionni saqlangan eritmaga tushirilgan elektrodlerden tuzilgan elementlarning elekt yurituvchi kuchini aniqlash yordamida eritmada elektrolitning miqdorini yoki ionning aktivligini aniqlash potensiometrik titrlash deb nomlanadi. Konduktometrik titrlash kabi potensiometrik o'lchovlar (titrlash) indikatorlardan foydalanish mumkin bo'lmaganda oddiy titrlashni o'rnini bosuvchi aniq usullardan biridir. Bu usul bilan bir nechta moddalar aralashmasini bir vaqtda titrlash mumkin. Potensiometrik titrlash neytrallanish nuqtasida potensialning keskin o'zgarishiga asoslangan.

Kislota yoki ishqorlarni neytrallash vaqtida vodorod yoki gidroksil ionlarning konsentrasiyasi o'zgarganligidan titrlash uchun indikator sifatida platina (yoki vodorod) elektroddan foydalaniladi. Bu elektrod indikator elektrod deyiladi. Indikator elektrodi kalomel elektrod bilan tutashtirilib, galvanik element tuziladi. Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini o'lchash asosida ekvivalent nuqtasini aniqlanadi. Titrlanayotgan eritmaga titrlovchi eritmada ma'lum miqdorda oz-ozdan qo'shib, har gal elementning elektr yurituvchi kuchi o'lchanib boriladi.



9.7 rasm. Potensiometrik titrlash egri

Olingan natijalar koordinatlar diagrammasiga ko'chiriladi. Ordinatalar o'qiga elektr yurituvchi kuch, abssissalar o'qiga qo'shilgan reagentning hajmi qo'yiladi (9.7 rasm). Grafikda potensial keskin o'zgargan qismining o'rtasi ekvivalent nuqtasi hisoblanadi. Ba'zan titrlash nuqtasini aniq bilib bo'lmaydi. Oksidlovchi va qaytaruvchilarning miqdorini aniqlashda potensiometrik titrlash muxim ahamiyatga ega. Eritmada bir nechta moddalar bo'lsa, egri chiziqning keskin o'zgarish qismi ham bir nechta bo'ladi.

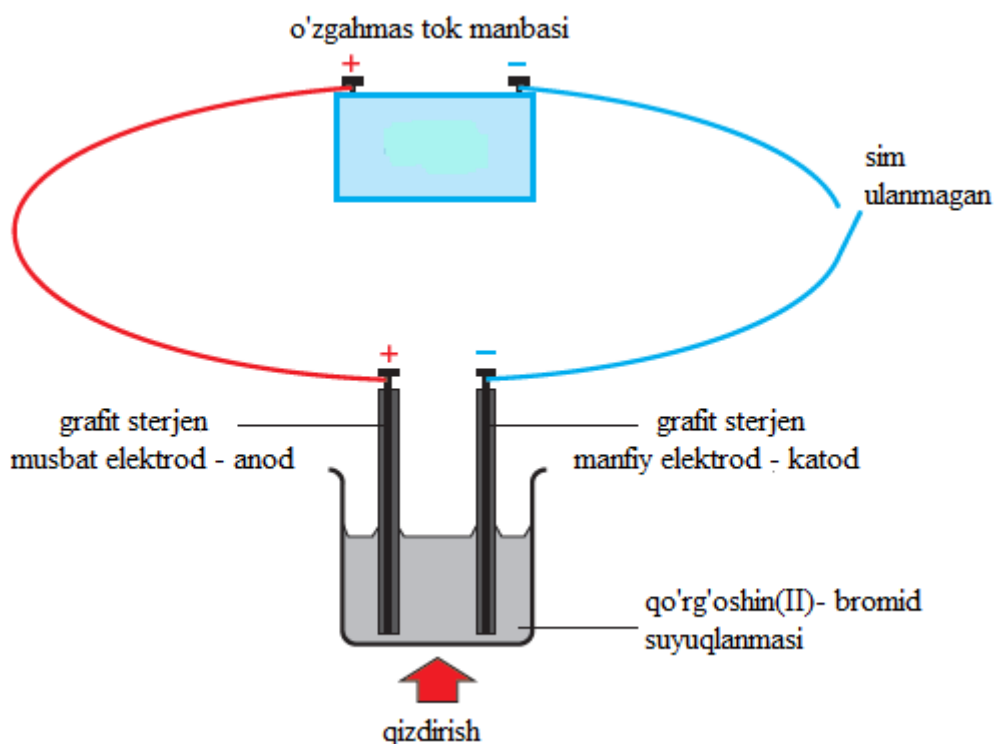
Potensiometrik o'lchovlar eritmaning pH ko'rsatkichini, kislota va asoslarning miqdorini, dissosilanish konstantasini, qiyin eruvchi tuzlarning eruvchanlik ko'paytmasini aniqlashda, turli xildagi bir qancha modda

aralashmasini, rangli, loyqa eritmalarini konsentrasiyalarini aniqlash uchun titrlashlarda va x.k. qo'llaniladi.

9.6. Elektroliz.

Elektrolitlarning eritmalaridan yoki suyuqlanmalaridan o'zgarmas elektr toki o'tkazilganda, elektrodlarda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari *elektroliz* deyiladi. Elektroliz orqali termodinamikaning ikkinchi qonuni bo'yicha o'z-o'zidan sodir bo'lmaydigan jarayonlarni amalga oshirish mumkin. Masalan, *NS1* ni odiy moddalarga parchalanishida Gibbs energiyasining ortishi sababli o'z-o'zidan sodir bo'lmaydi, biroq elektr toki toki ta'sirida jarayon oson sodir bo'ladi.

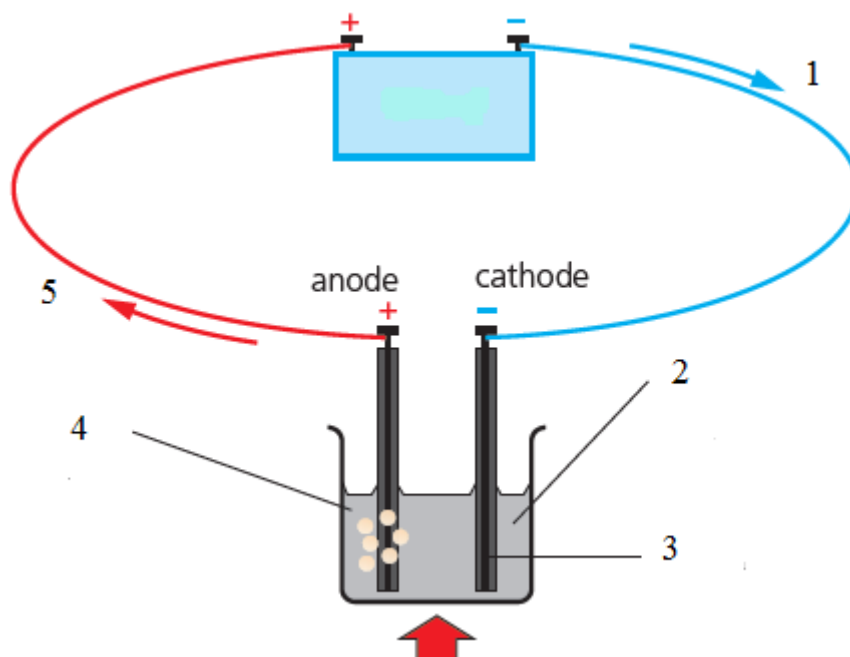
Qo'rg'oshin (II)- bromid suyuqlanmasining elektrolizini taxlil qilamiz³⁵ (9.8 rasm). Tuz elektroliz o'tkaziluvchi idish – elektrolizyorga joylashtirilgan:



9.8 rasm. Suyuqlanma elektrolizi sxemasi tok manbasiga ulanmagan holat.

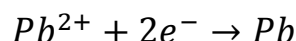
Elektrolizyorni qizdirilishi natijasida tuz suyuq holatga o'tadi va Pb^{2+} va Br^- ionlari harakatchan bo'lib qoladi. O'zgarmas tok manbasi va elektrodlarni bog'lovchi sim ulanmagan vaqtida hech qanday jarayon sodir bo'lmaydi. Sim ulangan vaqtida elektroliz jarayonlari sodir bo'ladi (9.9-rasm).

³⁵ Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 104.

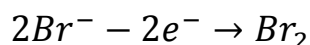


9.9 rasm. Suyuqlanmaning elektroliz jarayoni sistema tok manbasiga ulangan holatda.

1. O'zgarmas tok manbasidan elektronlar katodga tomon harakatlanadi.
2. Suyuqlanmadagi kationlar katodga tomon, anionlar anodga tomon harakatlanadi.
3. Qo'rg'oshin ionlari katoddan elektronlar qabul qilib qaytariladi va qo'rg'oshin metaliga aylanadi:



4. Bromid ionlari anodga elektronlarini berib oksidlanadi va qo'ng'ir rangli brom moddasiga aylanadi:



5. Anoddan elektronlar tok manbasi tomon harakatlanadi.

Elektroliz natijasida tuz parchalanadi:



Elektroliz juda muhim jarayonlardan biridir. Natriy, kaliy, litiy, kalsiy, alyumimniy kabi eng aktiv metallar sanoatda birikmalari suyuqlanmasini elektroliz qilib olinadi.

Grafit elektrodi reaksiyalarda qatnashmaydi. Bunday elektrodni inert elektrod deyiladi. Ionlanish potentsiali katta bo'lgan platina va oltindan tayyorlangan elektrodlar ham inert elektrod bo'ladi. Boshqa metallardan tayyorlangan elektrodlar jarayon vaqtida reaksiyalarda ishtirok etishi mumkin.

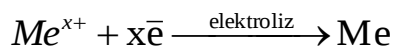
Eritmalar elektrolizida suv ham qatnashishi mumkin. Elektroliz natijalari elektrolitning va anodning tabiatiga bog'liq. Eritmalar elektrolizining empirik qoidalari quyida keltirilgan.

1. Elektrolit tarkibidagi kation metallarning elektrokimyoviy kuchlanishlar qatorida Al gacha joylashgan bo'lsa, katodda H^+ ionlari yoki suv qaytariladi va H_2 gazi ajralib chiqadi. Katod atrofida *ishqoriy muhit* hosil bo'ladi.

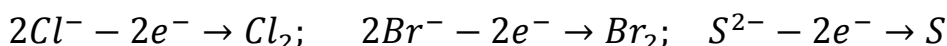


2. Elektrolit tarkibidagi kation metallarning elektrokimyoviy kuchlanishlar qatorida Al dan keyin H gacha joylashgan bo'lsa, katodda ham metall (Me), ham H^+ ionlari yoki suv qaytariladi. *Konsentrlangan eritmalar*da ko'proq Me^{x+} ionlari, *suyultirilgan eritmalar*da ko'proq H^+ ionlari yoki suv qaytariladi.

3. Elektrolitning kationi metallarning elektrokimyoviy kuchlanishlar qatorida H dan keyin joylashgan bo'lsa, katodda o'sha kation qaytariladi va metall (Me) hosil bo'ladi.



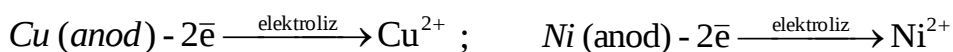
4. Agar anod inert materialdan (*ko'mir, grafit, platina*) tayyorlangan bo'lsa, anion kislorodsiz bo'lsa, anodda shu anion oksidlanadi va unga mos keluvchi modda hosil bo'ladi. Masalan, xlorid, bromid, sulfid kabi anionlar oksidlanib, xlor, brom, oltingugurt kabi moddalarni hosil qiladi:



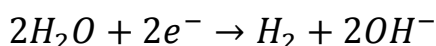
5. Anod inert metallardan tayyorlangan bo'lib, anion kislorodli bo'lsa, anodda OH^- ionlari yoki suv oksidlanadi va O_2 ajralib chiqadi. Anod atrofida *kislotali muhit* hosil bo'ladi.



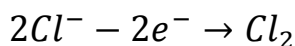
6. Anod reaksiyasida qaytaruvchi biror metallardan tayyorlangan bo'lsa, elektrolit tarkibidagi anionlar jarayonda qatnashmaydi. Anodning o'zi oksidlanadi va ion holida eritmaga o'tadi, ya'ni anod eriydi:



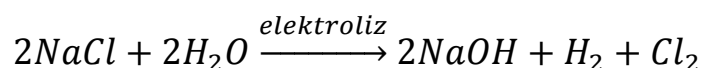
Bir nechta misollar ko'rib chiqamiz. Osh tuzi eritmada natriy va xlorid ionlariga dissotsilanadi, suv molekulalari va oz miqdorda vodorod va gidroksid ionlari ham bo'ladi. Osh tuzi eritmasini elektroliz qilinganda natriy va vodorod kationlari katodga harakatlanadi, xlorid va gidroksid anionlari anodga harakatlanadi. Katodda suv qaytariladi va vodorod gazi ajralib chiqadi, katod atrofida *ishqoriy muhit* hosil bo'ladi:



Xlorid anionlari gidroksid anionlaridan aktivroq bo'lganligi uchun anodda xlorid oksidlanadi va xlor gazi ajralib chiqadi:

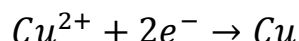


Eritmada natriy va gidroksid ionlari qoladi, ya'ni ishqor hosil bo'ladi. Elektroliz reaksiyasining to'liq tenglamasini quyidagicha ifodalash mumkin:

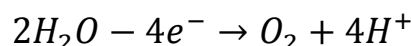


Mis (II)- sulfat eritmasida mis kationlari, sulfat anionlari, suv molekulari va oz miqdorda vodorod va gidroksid ionlari bo'ladi. Elektroliz natijalari anodning materialiga bog'liq bo'ladi (9.10 rasm).

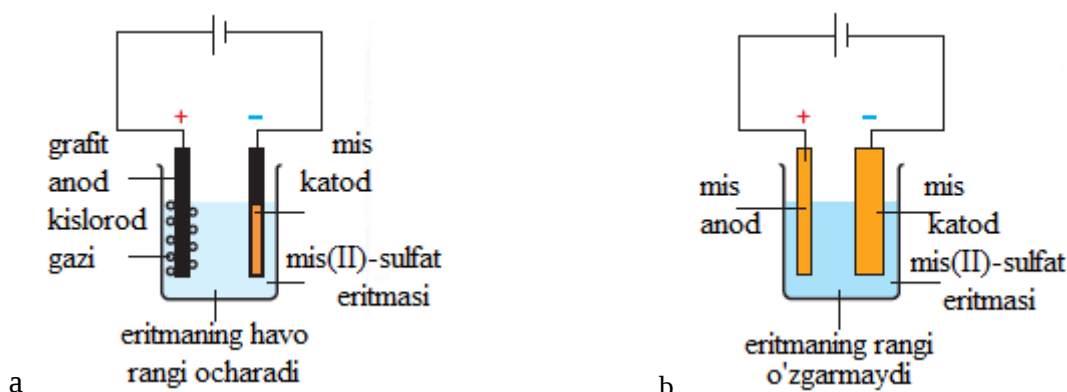
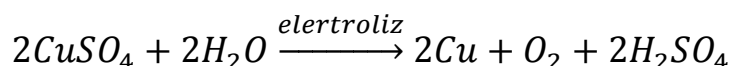
Eritmani mis katod va inert anod bilan elektroliz qilinganda katodda mis kationlari qaytariladi va mis metali hosil bo'ladi:



Anodda suv oksidlanadi va kislorod gazi ajralib chiqadi, anod atrofida kislotali muhit hosil bo'ladi:

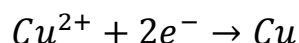


Eritmada vodorod va sulfat ionlari qoladi. Reaksiya tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:

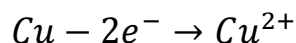


9.10 rasm. Mis (II)- sulfat eritmasini grafit anod (a) va mis anod (b) ishtirokida elektrolizi³⁶.

Eritmani mis katod va mis anod bilan elektroliz qilinganda katodda mis kationlari qaytariladi va mis metali hosil bo'lib, katod kattalashadi:



Anod metali o'zi oksidlanib, ion holida eritmaga o'tadi, anod kichiklashadi:



Eritma tarkibi o'zgarmasdan qoladi.

³⁶ Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 110.

9.7. Faradey qonunlari. Elektrokimyoviy ekvivalent. Elektrolizning amaliy qo'llanilishi.

Elektr toki ta'sirida elektrodلarning va uning yaqinidagi eritmaning massasi o'zgarishi kimyoviy jarayonning natijasi hisoblanadi. Binobarin, elektr miqdori va reaksiyada qatnashgan moddalarning miqdoriy bolanishga ega. Bunday bog'lanish Faradey qonunlari orqali ifodalanadi. Elektrolizning miqdoriy natijalari to'g'risida Faradeyning ikkita qonuni mavjud.

Faradeyning birinchi qonuni: elektr toki ta'sirida kimyoviy o'zgarishga uchragan moddaning massasi elektrolitdan o'tgan tok kuchining miqdoriga to'g'ri proporsional:

$$m = K_e q \quad (9.7)$$

bu yerda: m – katodda, anodda yoki eritmada hosil bo'ladigan moddaning massasi, g; K_e – elektrokimyoviy ekvivalent, g/Kl; q – tok miqdori, Kl.

Elektrokimyoviy ekvivalent elektrolitdan bir kulon (Kl) miqdordagi tok o'tganda hosil bo'ladigan moddaning massasiga teng va quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$K_e = \frac{E}{F} \quad (9.8)$$

bu yerda: E – moddaning ekvivalent massasi, g/mol; F – Faradey doimiysi, uning qiymati 96485 (~ 96500) Kl/mol.

Elektrolitdan o'tgan tok miqdori yoki elektr zarayadi (q) tok kuchini (I , A) vaqtga (τ , sekund) ko'paytmasiga teng:

$$q = I\tau \quad (9.9)$$

Faradeyning ikkinchi qonuni: turli elektrolitlardan bir xil miqdordagi tok o'tganda elektroliz reaksiyalarida qatnashuvchi moddalarning massalari ularning ekvivalent massalariga proporsional bo'ladi:

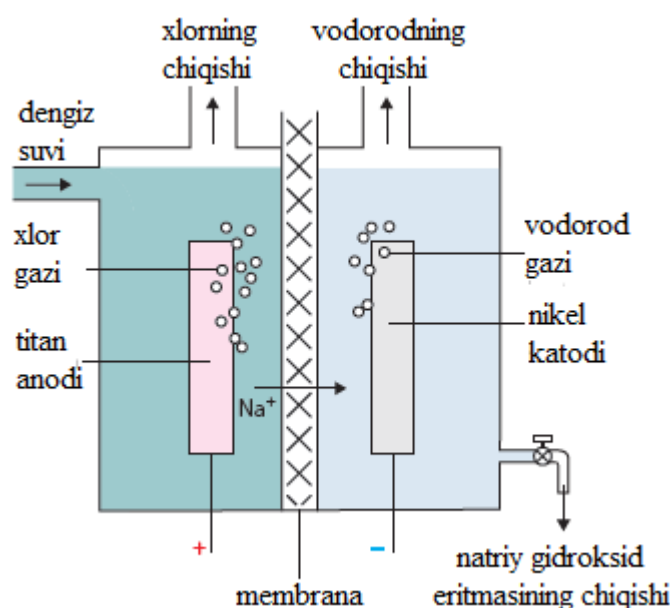
$$m_1 : m_2 : m_3 : \dots = E_1 : E_2 : E_3 : \dots \quad (9.10)$$

Ikkinchi qonundan quyidagi xulosa kelib chiqadi: ekvivalent miqdori bir mol bo'lgan har qanday moddani elektroliz jarayonida elektrokimyoviy o'zgarishi uchun bir xil miqdordagi elektr toki talab etiladi. Elektrning bunday miqdori Faradey doimiysiga (F) teng.

(9.7)-(9.10) ifodalar asosida Faradeyning birinchi va ikkinchi qonunlarini birlashgan ifodasini quyidagicha yozish mumkin:

$$m = \frac{E \cdot I \cdot \tau}{F}$$

Elektroliz iqtisodiyot tarmoqlarida va ishlab chiqarish jarayonlarida keng qoʻllaniladi. Eng aktiv metallar (natriy, kaliy, kalsiy, magniy, alyuminiy va boshqalar) tuzlari suyuqlanmasini elektroliz qilib olinadi. Ularni boshqa usullar bilan birikmalaridan qaytarish va metall ishlab chiqarish samarasiz ekanligi uchun faqat elektr toki, yaʼni elektroliz yordamida sanoatda bu metallar olinadi. Aktiv metallarning tuzlari eritmasi elektroliz qilinganda metall hosil boʻlmaydi. Bu jarayondan boshqa maqsadlarda foydalaniladi.



9.11 rasm. Osh tuzi eritmasini elektroliz qilish qurilmasi³⁷.

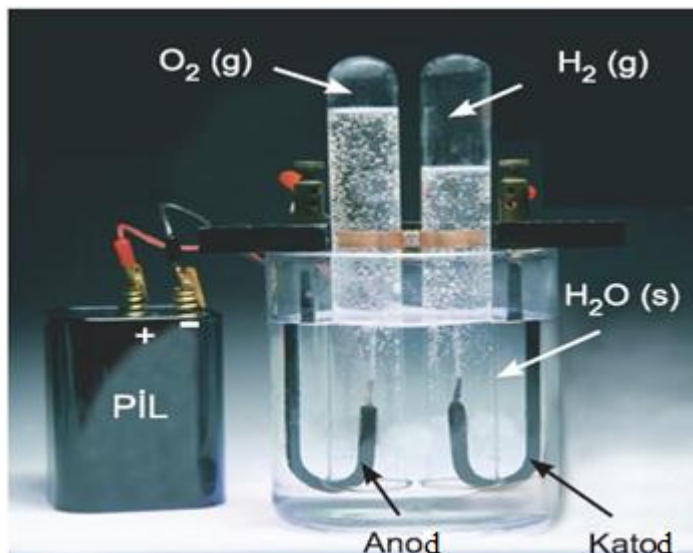
Osh tuzi eritmasini elektrolizi natijasida xlor, vodorod va oʻyuvchi natriy ishlab chiqariladi. Bu maqsadda tarkibida natriy xlorid tutgan dengiz suvidan ham foydalanish mumkin. Dengiz suvini yoki osh tuzi eritmasini elektroliz qilish uchun moʻljallangan sanoat qurilmasi sxemasi 9.11 rasmda tasvirlangan.

Qurilma anodi inert metallardan biri titandan tayyorlangan, unda xlor ionlari oksidlanib, xlor gaz ajralib chiqadi. Katod esa nikel yoki poʻlatdan tayyorlangan, unda suv qaytarilib, vodorod gaz ajralib chiqadi.

Elektrolizyorning ikki qismi membrana bilan ajratilgan. Membrana gʻovaklari ionlarni oʻtkazib, gazlarni oʻtkazmaydi. Shunda gazlarni toza holida ajratib olish mumkin. Katod qismida yigʻilgan natriy gidroksidi (ishqor) eritmasini pastki jumrakdan quyib olinadi. Ishqor sanoatning turli tarmoqlarida, jumladan toʻqimachilik sanoatida keng qoʻllaniladigan muhim reagentdir. Sunʼiy va sintetik tolalar olish, qogʻoz ishlab chiqarish, teri va moʻynaga ishlov berish, matolarni kimyoviy pardoqlash, boʻyoq, sovun va sintetik yuvish vositalari ishlab chiqarish kabi texnologik jarayonlarda ishqor qoʻllaniladi. Vodorod va xlor asosida yana bir muhim kimyoviy birikma – vodorod xlorid olinadi, undan esa xlorid kislota tayyorlanadi.

³⁷ Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 108.

Yana bir muhim kimyoviy birikma ammiak ishlab chiqarish uchun ko'p miqdorda vodorod kerak bo'ladi. Vodorodni suvni elektroliz qilib olinadi (9.12 rasm). Suvning elektr o'tkazuvchanligini oshirish uchun unda oz miqdorda ishqor yoki natriy sulfat kabi tuz eritiladi. Elektroliz natijasida katodda vodorod, anodda kislorod ajralib chiqadi.



9.12 rasm. Suvni elektroliz qilish sxemasi.

Sanoatda olinadigan mis metalini tozalashda yoki elektrokimyoviy rafinasiya qilishda elektrolizdan foydalaniladi. Anod sifatida ifloslangan mis olinadi va mis(II)-sulfat eritmasiga tushiriladi, uning oksidlanishi natijasida mis ionlari eritmaga o'tadi. Shu mis ionlari katodda qaytariladi va toza mis metali yig'iladi. Iflosliklar eritma tagida cho'kib qoladi. Sulfat kislotaning 50% li eritmasini elektroliz qilish orqali vodorod peroksid olish jarayoni sanoatda keng qo'llaniladi.

Elektrolizning yana bir qo'llanilash sohasi galvanostegiya deyiladi. Galvanostegiya – bir metall yuzasiga ikkinchi metallni elektro toki yordamida qoplashdir. Bu jarayon metallarni korroziyadan himoyalash va tashqi ko'rinishini chiroyli qilish uchun qo'llaniladi. 9.13 rasmdagi nikel qoplangan suv jo'mragiga e'tibor bering.



9.13 rasm. Elektroliz usuli bilan nikel qoplangan jo'mrak³⁸.

Metallar yuza qatlamini nikel, xrom, kumush, mis va boshqa korroziyaga bardosh beradigan metallar bilan qoplash keng qo'llaniladi. Bunday hollarda metallar yuzasi faqat korroziyadan saqlanibgina qolmasdan, yuza qatlamning

³⁸ Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 111.

qattiqligini va ishqalanishga qarshiligini orttiradi. Qoplanma yuzasini hosil qilishda buyum katod va qoplama yuza qiladigan metall aktiv anod sifatida ishlatilganda elektrolit eritmasida metall tuzining konsentratsiyasi o'zgarmaydi, shu sababli asosiy jarayon borishi anod metali tugaguncha davom etadi.

Nazorat savollari.

1. Metallar nima hisobiga va qanday holatda elektr tokini o'tkazadi?
2. Grafit yoki ko'mir nima hisobiga elektr tokini o'tkazadi?
3. Elektrolitlar qanday qilib elektr tokini o'tkazadi?
4. Elektrod potentsiali nima va u qanday vujudga keladi?
5. Elektrod potentsialining haqiqiy qiymatini o'lchash mumkinmi va nima uchun?
6. Galvanik element nima?
7. Galvanik element nima hisobiga ishlaydi?
8. Galvanik elementning katodi va anodida qanday jarayonlar sodir bo'ladi?
9. Bir-biriga tegib turuvchi fazalar chegrasida qanday potentsiallar ayirmasi vujudga keladi?
10. Diffuzion potentsial qanday hisoblanadi? Uni amaliy qanday qilib kamaytiriladi yoki yo'qotiladi?
11. Standart elektrod potentsiali nima va u qanday qilib aniqlanadi?
12. Metallarning standart elektrod potentsiyaallari qatori haqida nima bilasiz?
13. Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini qanday hisoblash mumkin?
14. Vodorod elektrod qanday tuzilgan?
15. Standart elektrodning qanday turlarini bilasiz?
16. Qaysi elektrodlar qachon va qanday maqsadalar uchun qo'llaniladi?
17. Eritmalarni konsentratsiyasini potentsiometrik usuli bilan aniqlash prinsipini tushuntiring.
18. Potentsiometrik titrlash qanday olib boriladi? Uni qo'llanilishi qanday?
19. Elektroliz nima?
20. Elektroliz jarayonida katod va anodda qanday reaksiyalar sodir bo'ladi?
21. Suyuqlanmalar elektrolizini misollar bilan tushuntiring.
22. Nima uchun eritmalarning elektrolizi suyuqlanmalar elektrolizidan farq qiladi?
23. Eritmalar elektrolizining empirik qoidalarini izohlang.
24. Eritmalar elektrolizi qoidalarining amal qilinishini misollar bilan izohlang.
25. Qanday moddalarning suyuqlanmalari va eritmaları elektrolizga uchraganda natija bir xil bo'ladi?

26. Qanday elektroliz jarayonida erigan moddaning miqdori o'zgarmaydi, eritmaning konsentrasiyasi ortadi?
27. Qanday elektroliz jarayonida erigan moddaning miqdori ham, tarkibi ham o'zgaradi?
28. Qanday elektroliz jarayonida eritmaning tarkibi o'zgarmasdan qoladi?
29. Faradey qonunlari va ularning ahamiyati.
30. Elektrokimyoviy ekvivalent nima?
31. Kumush nitrat eritmasi orqali 48250 sekund davomida 20 A tok o'tkazilganda elektrodlarda va eritmada hosil bo'ladigan moddalarning massalarini hisoblang.
32. Qanday metallar elektroliz usuli bilan olinadi? Bu usulni izohlang.
33. Temir (III)-bromid eritmasini elektroliz qilinganda qanday jarayonlar sodir bo'ladi va qanday moddalar olinadi?
34. Sanoatda natriy gidroksidi qanday qilib olinadi?
35. Elektroliz jarayonida diafragmani vazifasi nimadan iborat?
36. Galvanostegiya nima? Misollar bilan tushintiring.

V KIMYOVIY KINETIKA

10. Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi

- 10.1. Formal kinetika. Reaksiya tezligi va tezlik konstantasi.
- 10.2. Kimyoviy reaksiyalarning molekulyarligi va tartibi. Statistik sharoitdagi reaksiya kinetikasi.
- 10.3. Reaksiya tartibini aniqlash usullari.
- 10.4. Reaksiya tezligini temperaturaga bog'liqligi. Vant–Goff, Arrenius tenglamalari.
- 10.5. Murakkab reaksiyalar. Fotokimyoviy va zanjir reaksiyalar.
- 10.6. Molekulyar kinetika, aktiv to'qnashishlar nazariyasi.

10.1. Formal kinetika. Reaksiya tezligi va tezlik konstantasi.

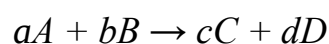
Kimyoviy termodinamika reaksiyalarning borish yoki bormasligini oldindan bilish imkoniyatini beradi. Biroq, termodinamik jihatdan sodir bo'lishi mumkin bo'lgan reaksiyalar har doim ham kutilganidek sodir bo'lavermaydi. Masalan, organik moddalarning barchasi molekulyar kislorod bilan karbonat angidrid va suvni hosil qilib tezgina oksidlanishi kerak, chunki bu reaksiya Gibbs energiyasining ancha kamayishi bilan sodir bo'ladi. Lekin amalda, o'simliklar, hayvonlar, ko'mir, neft va boshqalar juda sekin oksidlanadi. Demak, reaksiyalarning nafaqat sodir bo'lish imkoniyatlari, balki qanday tezlikda sodir bo'lishi ham katta ahamiyatga ega.

Kimyoviy kinetika – kimyoviy jarayonlar, kimyoviy reaksiyalar tezligi va unga ta'sir etuvchi omillar hamda ularning vaqt davomidagi mexanizmi va qonuniyatlari to'g'risidagi ta'limotdir. Uning amaliy ahamiyati beqiyasdir, zero kinetika qonuniyatlarini va reaksiyalarning mexanizmini bilgan holda, kimyoviy jarayonlarni boshqarish mumkin. Maxsulot unumi, ya'ni mehnat va qurilmalar unumdorligi kimyoviy reaksiyalarning tezligiga bog'liq.

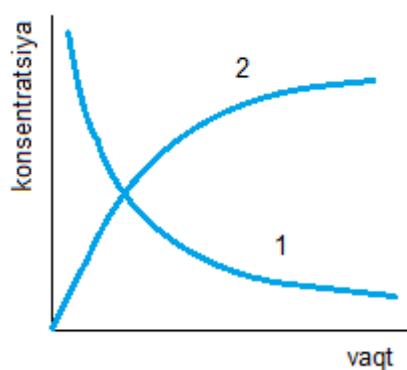
Kimyoviy reaksiyalar kinetikasining mazmunini ikki asosiy bo'lim tashkil qiladi:

1. Reaksiyaning mexanizmini hisobga olmasdan turib, tezligini rasmiy (formal)-matematik ifodasi bo'lib, formal kinetika deb nomlanuvchi bo'lim.
2. Kimyoviy ta'sirlanish mexanizmlari to'g'risidagi ta'limot bo'lib, molekulyar kinetika deb nomlanadi.

Agar reaksiya bir bosqichda sodir bo'lsa uni elementar kimyoviy reaksiya deyiladi. YOpiq sistemad borayontgan quyidagi elementar reaksiyani taxlil qilamiz:



A va B – reagentlar, ya'ni reaksiyaga kirishuvchi dastlabki moddalar, a va b – mos ravishda shu moddalarning koeffitsientlari; C va D – maxsulotlar, ya'ni reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalar, c va d – mos ravishda shu moddalarning koeffitsientlari.



10.1 rasm. Reaksiya mobaynida reagentlar (1) va maxsulotlar (2) miqdorining o'zgarishi.

Reaksiya davomida reagentlarning miqdori kamayib, maxsulotlarning miqdori ortib boradi (10.1 rasm). Reaksiya boshlanishida bog'liqlik to'g'ri chiziqli o'zgarsa, birozdan keyin o'zgarish gradienti kamayadi, reaksiya so'ngida (qaytar reaksiyaning muvozanat holatida) moddalarning miqdori o'zgarmay qoladi. Reaksiya tezligi reagentlar yoki maxsulotlar miqdorini vaqt birligi ichida o'zgarishini bildiradi. Hajm birligidagi modda miqdori, ya'ni konsentratsiya tezlikni aniqlashning eng yaxshi mezonidir.

Demak, kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyada qatnashuvchi biror modda konsentratsiyasini vaqt birligi ichida o'zgarishiga teng:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \pm \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1} \quad (10.1)$$

bu yerda: v – reaksiya tezligi, mol/l·s; dC yoki ΔC – reaksiyada qatnashuvchi biror modda konsentratsiyasining o'zgarishi, C_1 – shu moddaning avvalgi va C_2 – keyingi konsentratsiyasi; $d\tau$ yoki $\Delta \tau$ – reaksiya sodir bo'lgan vaqt, s, τ_1 – reaksiya boshlangan va τ_2 – tugallangan vaqt.

Agar tezlik reagent bo'yicha hisoblansa $C_1 > C_2$, tezlik maxsulot bo'yicha hisoblansa $C_1 < C_2$. Natija manfiy bo'lishi mumkin emas, shuning uchun matematik ifodada $\pm$ belgisi qo'yilgan.

Reaksiya tezligiga reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiati, konsentratsiyasi, temperatura, qattiq moddalarni yuzasi, katalizator ta'sir

ko'rsatadi. Masslar ta'siri qonuniga binoan reaksiya tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional:

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (10.2)$$

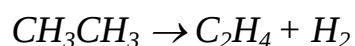
bu yerda: k – proporsionallik koeffitsienti bo'lib, reaksiyaning tezlik konstantasi deyiladi; $[A]$, $[B]$ – reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasi; a – reaksiyani A modda bo'icha tarkibi; b – reaksiyani B modda bo'yicha tartibi; $a+b$ – reaksiyaning umumiy tartibi.

(10.2) ifoda kimyoviy kinetikaning asosiy postulati deyiladi. Reaksiyaning tezlik konstantasini fizik ma'nosini aniqlash uchun reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasini 1 M ga teng deb olamiz. U holda reaksiya tezligi tezlik konstantasiga teng bo'ladi: $v = k$. Demak, reaksiyaning tezlik konstantasi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi 1 ga teng bo'lgandagi tezlikdir.

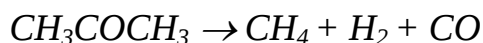
Reaksiyaning tezlik konstantasi k tezlikka nisbatan muhimroq kattalikdir. Sababi, tezlik moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq, konsentratsiya ko'proq bo'lsa, tezlik ham kattaroq bo'ladi. Reaksiyaning tezlik konstantasi esa moddalar konsentratsiyasiga bog'liq emas, ularning tabiatiga va temperaturaga bog'liq. SHuning uchun reaksiyaning borishi to'g'risida tezlik konstantasi aniq axborot beradi.

10.2. Kimyoviy reaksiyalarning molekulyarligi va tartibi.

Kimyoviy reaksiyalarni molekulyarligi va tartibi bo'yicha sinflanadi. Reaksiyalarning molekulyarligi bir vaqtda to'qnashib, kimyoviy reaksiyaga kirishgan molekulalarning soni bilan belgilanadi. Reaksiyalar ana shu belgisi bo'yicha monomolekulyar, ikki molekulyar (bimolekulyar) va uch molekulyar reaksiyalarga ajratiladi. Amalda uch molekulyar reaksiyalar kam uchraydi, to'rt molekulyar reaksiyalar uchramaydi. Chunki uchdan ortiq molekulalarning bir vaqtda bir-biri bilan to'qnashuvi ehtimoldan uzoqdir. Monomolekulyar reaksiyalarni sxematik $A \rightarrow B$ yoki $A \rightarrow B+C$ ravishda yoziladi. Misol sifatida etanning degidrogenlash reaksiyasini olish mumkin:

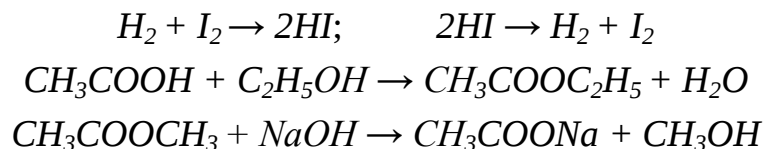


Dimetil efiri bug'larining termik parchalanishi ham monomolekulyar reaksiya:

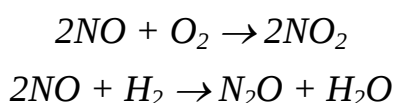


Shuningdek, molekulalar ichida atomlarning qayta giruhlanishi, izomerlanish reaksiyalari, atom yadrolarining parchalanish jarayonlari monomolekulyar reaksiyalarga misol bo'la oladi.

Elementar reaksiyada tabiati bir xil yoki har xil bo'lgan ikkita molekula ishtirok etadigan reaksiyalar ikki molekulyar (bimolekulyar) bo'ladi. Bimolekulyar reaksiyalarni sxematik $A + B \rightarrow C$ yoki $2A \rightarrow B + C$ ravishda yoziladi. Vodorod va yoddan vodorod yodid hosil bo'lishi va vodorod yodidning parchalanishi, eterifikasiya reaksiyasi, murakkab efirlarni sovunlanish reaksiyasi misol bo'ladi:



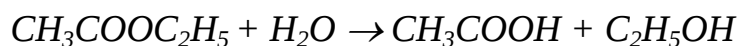
Uch molekulyar reaksiyalarga bir vaqtda uchta molekula to'qnashadigan quyidagi reaksiyalar misol bo'ladi:



Kimyoviy reaksiyalarning tartibi. Reaksiya tezligining konsentratsiyaga bog'liqlik ifodasidagi modda konsentratsiyasi darajasidagi son reaksiyaning shu modda bo'yicha tartibi, darajalar yig'indisi reaksiyaning umumiy tartibi deyiladi. Reaksiyalar no'linchi, birinchi, ikkinchi, uchunchi va yuqori, hatto karsli tartibli bo'lishi mumkin. Kasrli tartib oraliq bosqichlardan iborat murakkab reaksiyalarda kuzatiladi. No'linchi tartib moddalarni reaksion muhitga kelish tezligi ularni sarflanish tezligidan katta bo'lgan geterogen reaksiyalarda kuzatiladi. No'linchi tartibli reaksiyalarda reaksiya tezligi doimiydir ($v = k$).

Sodda elementar reaksiyalar uchun molekulyarligi va tartibi to'g'ri keladi. Lekin ular boshqa tushunchalar, reaksiyaning tartibi uning molekulyarligiga hamma vaqt to'g'ri kelavermaydi. Reaksiya molekulyarligi va tartibining mos kelmasligini ikki xil sabab bilan izohlash mumkin.

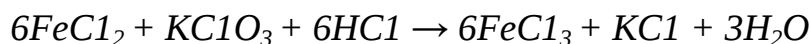
1) Reaksiyaning bitta yoki bir nechta qatnashchisi konsentratsiyasining doimiyliigi. Masalan, murakkab efirni gidroliz reaksiyasi misol bo'ladi:



Bu bimolekulyar reaksiya, lekin birinchi tartibli. Efir suvda erimaydi, geterogen reaksiya sodir bo'ladi. Suv ko'p bo'lganligi sababli, reaksiya zonasida uning konsentratsiyasi amalda o'zgarmaydi. Shuning uchun reaksiyaning tezligi faqat efirning konsentratsiyasini o'zgarishiga bog'liq. Reaksiya efir bo'yicha birinchi tartibli, suv bo'yicha no'linchi tartibli, reaksiyaning umumiy tartibi ham birga teng.

2) Reaksiyaning bosqichli ekanligi. Masalan azot (II)-oksidini xlorlash reaksiyasi $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ uch molekulyar, lekin ikki bosqichda sodir bo‘ladi: a) $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl_2$, b) $NOCl_2 + NO \rightarrow 2NOCl$. Birinchi bosqich juda tez boradi va beqaror birikma $NOCl_2$ hosil bo‘ladi. Ikkinchi bosqich sekin sodir bo‘ladi. Agar bosqichli reaksiyalarda bosqichlarning tezliklari keskin farq qilsa, reaksiyaning umumiy tezligi va tartibi eng sekin boruvchi bosqich bilan belgilanadi. Ushbu reaksiya ikkinchi tartibli reaksiyadir.

Yana bir misol:



Bu reaksiyaga kirishuvchi moddalarning stexiometrik koeffitsientlar yig‘indisi 13 ga teng. Bu murakkab va bosqichli reaksiya uchinchi tartibli reaksiya hisoblanadi.

Statistik sharoitdagi reaksiyalar kinetik tenglamalarini ko‘rib chiqamiz.

No‘linchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasini (10.1) va (10.2) ifodalarni birlashtirib, k ni k_0 (no‘linchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi)ga almashtirib hosil qilish mumkin:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = k_0 \quad (10.3)$$

Tenglikni integrallash quyidagi tenglamani hosil qiladi:

$$k_0\tau = [A]_0 - [A] \quad (10.4)$$

Demak, no‘linchi tartibli reaksiya uchun yarim o‘zgarish davri moddaning dastlabki miqdoriga proporsional.

Birinchi tartibli reaksiyaning tezligi:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = k[A] \quad (10.5)$$

Tenglamani o‘zgaruvchilarga bo‘lib, integrallaymiz:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = kd\tau \quad (10.6)$$

$$\ln \frac{[A]_1}{[A]_2} = k(\tau_2 - \tau_1) \quad (10.7)$$

A moddaning τ_1 vaqtdagi konsentratsiyasi $[A]_1$, τ_2 vaqtdagi konsentratsiyasi $[A]_2$, reaksiya boshlanmagan vaqtdagi konsentratsiyasi $[A]_0$.

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k\tau \quad (10.8)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k\tau} \quad (10.9)$$

k – birinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi. Tezlik konstantasining o‘lchov birligi tezlikning o‘lchov birligini konsentratsiyaning o‘lchov birligiga nisbatiga teng, shuning uchun uni o‘lchov birligi s^{-1} (yoki min^{-1}).

Ikkinchi tartibli reaksiyaning tezligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = k d\tau \quad (10.10)$$

Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalarning boshlang‘ich konsentratsiyalari turlicha bo‘lsa, ikkinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasini (10.7) ifodani integrallash orqali topiladi:

$$k\tau = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \quad (10.11)$$

Ikkinchi tartibli reaksiyaning yarim o‘zgarish davri reaksiyaga kirishuvchi moddalarning boshlang‘ich konsentratsiyasiga teskari proporsional. Boshlang‘ich konsentratsiya qancha katta bo‘lsa, uning yarmi shuncha kam vaqt ichida sarf bo‘ladi.

Uchinchi tartibli reaksiyalarning tezligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = k d\tau \quad (10.12)$$

O‘zgaruvchilarni bo‘lib, tenglamani integrallagandan so‘ng:

$$k\tau = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right\} \quad (10.13)$$

(10.13) tenglama uchinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasi hisoblanadi. Bunday reaksiyalar juda kam uchraydi. Uglerod (II)-oksidini yonish reaksiyasi misol bo‘lishi mumkin: $2SO + O_2 \rightarrow 2SO_2$.

Misol.

Quyidagi umumiy reaksiya $aA + bB \rightarrow \text{maxsulot}$ uchun reagentlarning berilgan boshlang‘ich konsentratsiyasi uchun boshlanhich reaktsiya tezligi tajribada topildi:

[A], M	[B], M	Tezlik, M/s
1,44	0,35	$5,37 \cdot 10^{-3}$
1,44	0,70	$2,15 \cdot 10^{-2}$
2,89	0,35	$2,69 \cdot 10^{-3}$

Reaksiya tezligining konsentratsiyaga bog‘liqligi quyidagicha yoziladi deb qabul qilib:

$$v = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$$

n , m va k larning qiymatini toping.

Yechish:

Soʻralgan kattaliklarni topish taktikasi shundan iborat boʻladiki, turli sonlar toʻplamini qoʻllagan holda tezlik qonunining ikkita ifodasi yoziladi. Sonlar toʻplami shunday tanlanadiki, bir moddaning konsentratsiyasi oʻzgarmas boʻlishi kerak. Keyin ifodalarning nisbati olinadi. Berilgan kattaliklardan foydalangan holda quyidagi ikkita tenglamani yozamiz:

$$\begin{aligned}5,37 \cdot 10^{-3} \frac{M}{s} &= k \cdot (1,44 M)^n \cdot (0,35 M)^m \\2,15 \cdot 10^{-2} \frac{M}{s} &= k \cdot (1,44 M)^n \cdot (0,70 M)^m\end{aligned}$$

Birinchi tenglamani ikkinchisiga boʻlganda hosil boʻladi:

$$\frac{5,37 \cdot 10^{-3} M/s}{2,15 \cdot 10^{-2} M/s} = \frac{k \cdot (1,44 M)^n \cdot (0,35 M)^m}{k \cdot (1,44 M)^n \cdot (0,70 M)^m}$$

Qisqartirishlardan soʻng:

$$0,25 = (0,50)^m$$

Bu tenglikdan $m = 2$ ekanligi aniqlandi.

Xuddi shunga oʻxshab birinchi va uchinchi tajribaviy qiymatlar toʻplamidan foydalangan holda ikkinchi modda boʻyicha reaksiya tartibini aniqlaymiz:

$$\begin{aligned}5,37 \cdot 10^{-3} \frac{M}{s} &= k \cdot (1,44 M)^n \cdot (0,35 M)^m \\2,69 \cdot 10^{-3} \frac{M}{s} &= k \cdot (2,89 M)^n \cdot (0,35 M)^m\end{aligned}$$

Tenglamalarning nisbatlari:

$$\frac{5,37 \cdot 10^{-3} M/s}{2,69 \cdot 10^{-3} M/s} = \frac{k \cdot (1,44 M)^n \cdot (0,35 M)^m}{k \cdot (2,89 M)^n \cdot (0,35 M)^m}$$

Qisqartirishlardan soʻng:

$$2 = (0,50)^n$$

Bu tenglikdan $n = -1$ ekanligi aniqlandi.

Nihoyat tezlik konstantasini aniqlash uchun tezlik qonuni ifodasiga hohlagan sonlar toʻplamini qoʻyish mumkin:

$$\begin{aligned}5,37 \cdot 10^{-3} \frac{M}{s} &= k \cdot (1,44 M)^{-1} \cdot (0,35 M)^2 \\5,37 \cdot 10^{-3} \frac{M}{s} &= k \cdot 0,085 M\end{aligned}$$

Bundan: $k = 6,32 \cdot 10^{-2} s^{-1}$

Ikkinchi va uchinchi sonlar tshplamini qo'yilganda ham tezlik konstantasining qiymati o'zgarmaydi.

10.3. Reaksiya tartibini aniqlash usullari.

Reaksiya tartibina aniqlash uchun bir necha eksperimental usullar mavjud: molekulyar tenglamalarga muvofiq kelish usuli, Vant-Goff usuli, yarim o'zgarish vaqti usuli, izolyasiyalash usuli va boshqalar.

Molekulyar tenglamalarga muvofiq kelish usulida uch-to'rt marta takrorlangan tajriba natijalari vaqt va reaksiyaga kirishgan moddaning miqdorini birinchi, ikkinchi va uchinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasiga qo'yilib, tezlik konstantasi hisoblanadi. Qaysi tenglamaga qo'yilganda k ning qiymati bir xil qolsa, shu tartibda bo'ladi.

Bunda grafik usulidan foydalanish ham mumkin. Buning uchun ordinatalar o'qiga $\lg \frac{[A]_0}{[A]_0 - [A]}$ qiymati, absissalar o'qiga esa τ ning qiymati qo'yiladi. Agar reaksiya birinchi tartibli bo'lsa, grafikda to'g'ri chiziq hosil bo'ladi. Bu chiziqning absisslar o'qi bilan hosil qilgan burchagining (α) tangensi tezlik konstantasiga teng bo'ladi: $k = 2,3tg \alpha$.

Vant-Goff usuli. Bu usulda reaksiya tartibini aniqlash uchun reaksiya dastlabki konsentratsiyalar ikki xil C_1 va C_2 bo'lgan sharoitda olib boriladi. Reaksiya tezligi konsentratsiyaning darajasi (n) ga proporsional bo'lganligidan, bu ikki tajribada kuzatilgan tezlik quyidagicha bo'ladi:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = kC_1^n; \quad \frac{dC_2}{d\tau} = kC_2^n \quad (10.14)$$

bu yerda n – reaksiyaning tartibi.

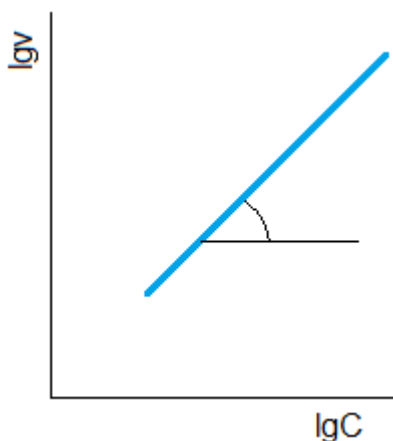
Tenglamalarni bo'lib logarifmlansa:

$$n = \frac{\lg \frac{dC_1}{d\tau_1} - \lg \frac{dC_2}{d\tau_2}}{\lg C_1 - \lg C_2}$$

yoki

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg C_1 - \lg C_2} \quad (10.15)$$

kelib chiqadi, v_1 va v_2 – tezliklar.



10.2 rasm. Reaksiya tezligini konsentratsiyaga bog'liqligi.

Bunda ham reaksiya tartibini grafik usulda aniqlash mumkin. Buning uchun faqat tartibi aniqlanayotgan moddaning bir necha (4-5 ta) konsentratsiyalarida, boshqa barcha sharoitlar bir xil bo'lganda tajribalar bajariladi. Har bir tajriba uchun bir xil vaqtda sodir bo'lgan reaksiyaning tezligi $v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$ formula bo'yicha hisoblanadi. Konsentratsiya logarifmi va tezlik logarifmining bog'liqlik grafigi chiziladi (10.2 rasm). To'g'ri chiziqning absissalar o'qi bilan hosil qilgan burchak tangensi shu modda bo'yicha reaksiya tartibiga teng: $n = tg \alpha$.

Yarim o'zgarish vaqti usuli. Dastlabki moddaning yarmisi ($[A]/2$) reaksiyaga kirishgan vaqtni τ deb olaylik. Bu kattaliklarni reaksiyalarning kinetik tenglamalariga qo'ysak, quyidagi ifodalar kelib chiqadi. Birinchi tartibli reaksiyalar uchun:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln 2 \quad (10.16)$$

Ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun:

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{[A]} = \frac{1}{k} \cdot [A]^{-1} \quad (10.17)$$

Uchinchi tartibli reaksiyalar uchun:

$$\tau = \frac{3}{k} \cdot [A]^{-2} \quad (10.18)$$

Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki τ va $[A]$ orasida ma'lum bir bog'lanish bor. Bu bog'lanishni umumiy ko'rinishda quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]^{n-1}} \quad (10.19)$$

bu yerda: n – reaksiya tartibi.

Bu usulda reaksiya tartibi aniqlanganda bir necha dastlabki konsentratsiyalar bilan tajriba o'tkaziladi. Olingan natijalar yuqorida keltirilgan tenglamalarning qaysi birini qanoatlantirsa, reaksiya shu tartibli bo'ladi.

Izolyasiyalash usuli. A , B va C moddalar reaksiyaga kirishayotgan va ularning konsentratsiyalari $[A]$, $[B]$ va $[C]$ bo'lsin. Bu vaqtda reaksiyaning tezligi:

$$v = k[A]^n[B]^m[C]^l \quad (10.20)$$

bo'ladi. Agar tajribani ortiqcha miqdorda B va C moddalar bilan o'tkazilsa,

ularning konsentratsiyalari reaksiya natijasida kam oʻzgarib, amalda oʻzgarmaydi deyish mumkin. Reaksiya tezligi faqatgina A moddaning konsentratsiyasi bilan hisoblanadi. Xuddi shunga oʻxshab B va C moddalar uchun ham reaksiya tezligi ifodasini chiqarish mumkin:

$$v = k_A[A]^n; \quad v = k_B[B]^m; \quad v = k_C[C]^l \quad (10.21)$$

(10.20) va (10.21) tenglamalardan:

$$k_A = k[B]^m[C]^l; \quad k_B = k[A]^m[C]^l; \quad k_C = k[A]^n[B]^m \quad (10.22)$$

kelib chiqadi.

Bu usulda reaksiyaga kirishuvchi har qaysi modda uchun reaksiya tartibi hisoblanib, soʻngra ularning yigʻindisidan reaksiyaning umumiy tartibi aniqlanadi.

10.4. Reaksiya tezligini temperaturaga bogʻliqligi. Vant–Goff, Arrenius tenglamalari.

Kimyoviy reaksiyalarning tezligi va tezlik konstantasi temperaturaga bogʻliq: temperatura ortganda reaksiya tezligi ham ortadi. Reaksiya tezligining temperaturaga taxminiy bogʻliqligi Vant-Goff qonuni bilan ifodalanadi: temperatura har 10° ga ortganda reaksiyalarning tezlik konstantasi 2-4 marta ortadi. Odatda, yuqori temperaturalarda reaksiya tezligining temperatura koeffitsienti (γ) oʻzgarib 1 ga yaqinlashadi, shuning uchun bu qonun amal qilmaydi.

Temperaturaning reaksiya tezligiga taʼsiri miqdoriy jihatdan Vant-Goff-Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi. Qaytar reaksiyalar uchun Vant-Goffning izoxor-izobar tenglamasi (5.22) ga koʻra:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Muvozanat konstantasini toʻgʻri va teskari reaksiyalar tezzik konstantalari nisbati ekanligini $K = \frac{k_1}{k_2}$ ekanligini hisobga olib, issiqlik effektini $\Delta H = E_1 - E_2$ deb qabul qilinsa (5.22) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \quad (10.23)$$

Bundan:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (10.24)$$

(5.17) tenglama integrallansa:

$$\ln k = C - \frac{E}{RT} \quad (10.25)$$

hosil bo‘ladi, bu yerda C – integrallash doimiysi. $C = \ln A$ deb qabul qilinsa quyidagi tenglama hosil bo‘ladi:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (10.26)$$

(10.26) tenglamada logarifmni qisqartirib, quyidagi shaklda yozish mumkin:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (10.27)$$

bu yerda: k – reaksiyaning tezlik konstantasi; A – o‘zgarmas koeffitsient, eksponensial ko‘paytuvchi deyiladi; e – natural logarifm asosi; E – reaksiyaning aktivlanish energiyasi; R – universal gaz doimiysi; T – temperatura.

(10.27) tenglama reaksiyaning tezlik konstantasini temperaturaga bog‘liqligini miqdoriy ifodalaydi va Vant-Goff-Arrenius qonuni deyiladi.

Kimyoviy reaksiyalarning temperaturaga bog‘liq bo‘lgan eng muhim kinetik parametri aktivlanish energiyasidir. Aktivlanish energiyasini aniqlash uchun kamida ikki xil temperaturada reaksiyaning tezligi va tezlik konstantasi aniqlanadi. SHu ikki temperatura uchun (5.26) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E}{RT_1} ; \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT_2}$$

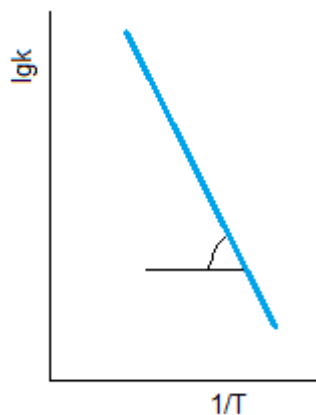
Birinchi tenglamadan ikkinchi tenglamani ayirilsa:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

bundan:

$$E = \frac{R(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1} \cdot 2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} \quad (10.28)$$

(10.28) tenglama bo‘yicha reaksiyaning aktivlanish energiyasi hisoblanadi.



10.3 rasm. Temperatura va tezlik konstantasining bog‘liqligi.

Reaksiyaning aktivlanish energiyasini grafik usulda ham aniqlash mumkin (10.3 rasm). Buning uchun moddalar konsentratsiyasi bir xil, temperatura har xil bo‘lgan 4-5 ta tajriba bajariladi. Har bir tajriba uchun reaksiya tezligi yoki tezlik konstantasi hisoblanadi. Tezlik konstantasining logarifmini ordinatalar o‘qiga, temperaturaning teskari qiymatini ($1/T$) absissalar o‘qiga qo‘yib, bog‘liqlik grafigi chiziladi. To‘g‘ri chiziqning absissalar o‘qiga

nisbatan burchagining tangensi bo'yicha aktivlanish energiyasi hisoblanadi:
 $E = 2,3tg \propto$.

10.5. Murakkab reaksiyalar. Fotokimyoviy va zanjir reaksiyalar.

Ko'pincha bir vaqtning o'zida bir necha xil oddiy reaksiyalar yonma-yon yoki ketma-ket boradi. Bunday reaksiyalar murakkab reaksiyalar deyiladi. Murakkab reaksiyalarga: qaytar, parallel, ketma-ket, tutash, zanjir reaksiyalar kiradi. Ma'lum sistemada bir vaqtning o'zida bir necha reaksiyalar borsa, bu reaksiyalarning har biri massalar ta'siri qonuniga bo'ysunadi.

Qaytar reaksiyalar. Bir vaqtda ikkita yo'nalishda (to'g'ri va teskari) boradigan qaytar reaksiyalar va ular uchun massalar ta'siri qonuni 5-mavzu doirasida muxokama qilindi. Bunday monomolekulyar reaksiyalarni quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin: $A \rightleftharpoons B$. Bunday reaksiyaning umumiy tezligi:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = k_1[A] - k_2[B] \quad (10.29)$$

bu yerda: k_1 – to'g'ri va k_2 – teskari reaksiyalarning tezlik konstantalari.

Bimolkulyar qaytar reaksiyalar sxemasi:



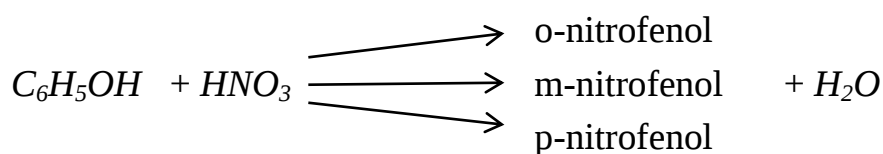
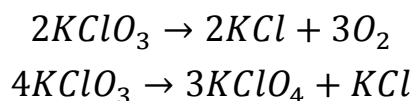
Bunday reaksiyalarning tezligi:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x)(d+x) \quad (10.30)$$

bu yerda: a, b, c, d – reaksiya uchun olingan moddalarning dastlabki konsentratsiyalari; x – reaksiyaga kirishgan modda konsentratsiyasi.

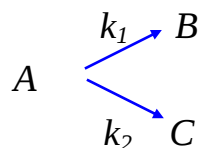
Parallel (yonma-yon boradigan) reaksiyalar. Bir vaqtning o'zida ikki yoki undan ortiq yo'nalishda reaksiyaga kirishsa parallel reaksiyalar deyiladi.

Bertole tuzini parchalanishi, fenolni nitrolanishi kabi reaksiyalar misol bo'ladi:



Murakkab reaksiyalardagi oddiy reaksiyalar yonma-yon borayotgan bo'lsa, bu murakkab reaksiyalarning umumiy tezligi oddiy reaksiyalar tezliklarining algebraik yig'indisiga teng.

Bu xil reaksiyalarni sxematik ravishda quyidagicha ifodalanadi:



A moddaning dastlabki miqdori a mol bo'lib, τ vaqt ichida x_1 mol B modda va x_2 mol C modda hosil bo'lgan bo'lsa, olingan moddaning dastlabki miqdoridan $x_1 + x_2 = x$ moli reaksiyaga kirishgan bo'ladi. Natijada τ vaqtdan keyin A moddadan $(a - x)$ mol qoladi. U holda B moddaning hosil bo'lish tezligi:

$$\frac{dx_1}{d\tau} = k_1(a - x) \quad (10.31)$$

C moddaning hosil bo'lish tezligi:

$$\frac{dx_2}{d\tau} = k_2(a - x) \quad (10.32)$$

A moddaning reaksiyaga kirishish tezligi bu ikki tezliklarning yig'indisiga teng:

$$\frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x) + k_2(a - x) \quad (10.33)$$

yoki

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(a - x) \quad (10.34)$$

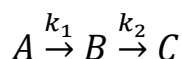
(10.34) tenglama integrallansa:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x} \quad (10.35)$$

kelib chiqadi. Bu tenglamaning oddiy monomolekulyar reaksiya uchun tenglamadan farqi chap tomoni ikkita reaksiya tezlik konstantalarining yig'indisidan iborat ekanligidir. Agar parallel uchta reaksiya sodir bo'lsa, tenglamaning chap tomonida uchta tezlik konstantalri yig'indisi qatnashadi.

Yana bir qoida: parallel reaksiyalarda hosil bo'ladigan moddalar konsentratsiyalarining nisbati doimo o'zgarmas bo'ladi.

Konsekutiv (ketma-ket) boradigan reaksiyalar. Bu xil reaksiyalar juda ko'p uchraydi, shuning uchun amaliy ahamiyatga ega. Bu xil reaksiyalarni sxematik ravishda quyidagicha yozish mumkin:



Dastlab A modddadan a mol olingan, B va C moddalar bo‘lmagan deb faraz qilaylik. τ vaqt ichida x mol B modda y mol C modda hosil bo‘lsa, u holda A modddadan $(a-x)$ mol, B modddadan $(x-y)$ mol qoladi. A modda reaksiyaga kirishib B modda hosil bo‘lish tezligi:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x) \quad (10.36)$$

B modda reaksiyaga kirishib C modda hosil bo‘lish tezligi:

$$\frac{dy}{d\tau} = k_2(x-y) \quad (10.37)$$

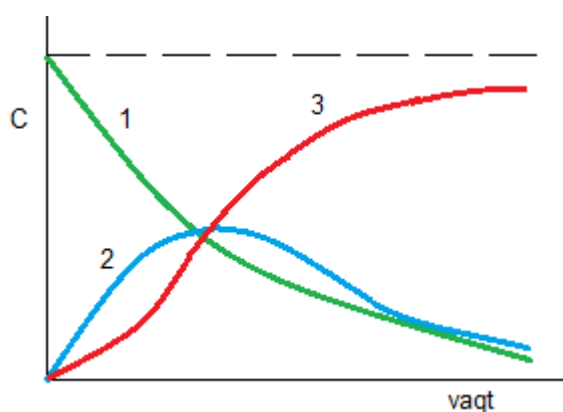
(10.25) va (10.26) tenglamalarni integrallab x va y ning qiymatini topamiz:

$$x = a(1 - e^{-k_1\tau}) \quad (10.38)$$

$$y = \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_2\tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1\tau}\right) \quad (10.39)$$

τ vaqtdagi B moddaning miqdori quyidagiga teng bo‘ladi:

$$x - y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} + e^{-k_2\tau}) \quad (10.40)$$



10.4 rasm. Moddalar konsentratsiyasini vaqtga bog‘liqligi:

1-A, 2-B, 3-C.

(10.38), (10.39) va (10.40) tenglamalar bo‘yicha moddalar konsentratsiyasini vaqtga bog‘liq ravishda o‘zgarishi 10.4 rasmda keltirilgan. Rasmdan ko‘rinib turibdiki, A moddaning konsentratsiyasi kamayib, C moddaning konsentratsiyasi esa ortib boradi. B moddaning konsentratsiyasi esa avval kamayib, so‘ngra ortib boradi va maksimumdan o‘tadi.

Oraliq B moddaning eng ko‘p to‘plangan vaqti tezlik konstantalarining mutloq qiymatiga emas, balki ularning nisbatiga bog‘liq. k_1/k_2 qanchalik katta bo‘lsa, 2 egri chiziqning maksimumi shunchalik yuqori bo‘ladi, B moddaning yig‘ilishi shuncha ko‘p bo‘ladi.

Ko‘pincha ketma-ket borayotgan reaksiyalardan birining tezligi katta, ikkinchisniki ancha kichik bo‘ladi. Sekin borayotgan reaksiyani cheklovchi reaksiya deyiladi, reaksiyaning umumiy tezligi eng sekin borayotgan reaksiya tezligiga teng bo‘ladi.

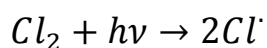
Tutash reaksiyalar. Biri ikkinchisi bilan faqat birgalikda sodir bo‘ladigan $A + V \rightarrow M$, $A + S \rightarrow D$ turdagi reaksiyalar tutash reaksiyalar deyiladi. Bunda ikkinchi reaksiya faqat birinchisi bilan birgalikda sodir bo‘lsa, B modda ikkinchi reaksiyaning induktori (boshlovchisi), C modda akseptor deyiladi. Ikkala reaksiya uchun umumiy bo‘lgan A modda aktor (asosiy) deyiladi. SHunday reaksiyalarga misol sifatida temir (II)-sulfat va vodorod yodidning vodorod peroksid bilan oksidlanishini olish mumkin. Temir (II)-sulfat vodorod yodidga bog‘liq bo‘lmagan holda oksidlanadi, lekin vodorod yodid bir o‘zi oksidlanmaydi. Oksidlanish reaksiyasi birgalikda olib borilsa, vodorod yodid temir (II)-sulfatga qo‘shilib oksidlanadi. N_2O_2 – aktor, $FeSO_4$ – induktor, HI – akseptor.

Zanjir reaksiyalar. Bir, ikki va ko‘p molekulalyar mexanizm bilan boradigan reaksiyalardan tashqari zanjir mexanizmi bilan boradigan murakkab reaksiyalar ham ko‘p uchraydi. Zanjir reaksiyalar deb radikallar, atomlar va ionlar ishtirokida bir qator va muntazam ketma-ket sodir bo‘ladigan elementar reaksiyalar iborat reaksiyalarga aytiladi. Ularga yonish, polimerlanish va kondensatlanish, yadroning parchalanishi, fotokimyoviy reaksiyalar va boshqalar kiradi.

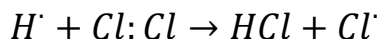
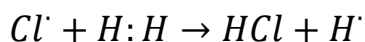
Zanjir reaksiyalar bosqichli mexanizm bo‘yicha sodir bo‘ladi. Ko‘pincha uchta bosqich haqida gap ketadi: 1) aktiv markazni hosil bo‘lishi, 2) zanjirni o‘sishi va 3) zanjirni uzilishi. Aktiv markaz sifatida juftlashmagan elektronlarga va yuqori kimyoviy aktivlikka ega bo‘lgan erkin radikallar, atomlar yoki ionlar bo‘lishi mumkin. Odatda aktiv markazlar biror tashqi ta’sir, issiqlik, yorug‘lik, ultrabinafsha yoki radiatsiya nurlari, mexanik ta’sir va boshqalar oqibatida hosil bo‘ladi. Aktiv markazlar barqaror molekulalar bilan osos ta’sirlashib, ularni ham aktiv holatga o‘tkazadi. O‘z navbatida yangi aktiv zarrachalar keyingi molekulalarni reaksiyaga kiritadi (zanjirni o‘sishi). Shu tariqa aktiv markaz yo‘qolguncha (zanjirni uzilishi) zanjirli reaksiya davom etadi.

Fotokimyoviy reaksiyalar misolida zanjirli reaksiya mexanizmini ko‘rib chiqamiz. Yorug‘lik yoki ultrabinafsha nur ta’sirida boradigan reaksiyalar fotokimyoviy reaksiyalar deyiladi. Fotokimyoviy reaksiyalar moddalarning hamma agregat holatlarida sodir bo‘lishi mumkin. Yorug‘lik nuri ta’sirida vodorod va xloridan vodorod xlorid sintez bo‘lish reaksiyasini ko‘rib chiqamiz.

I. Aktiv markazning hosil bo‘lishi. Xlor molekulasini yorug‘lik nurini yutib ikkita xlor atomini hosil qiladi:



II. Zanjirning o'sishi. Toq elektronga ega bo'lgan xlor atomi vodorod molekulasiga xujum qilib, kovalent bog'ini uzadi, vodorod xlorid molekulasi va vodorod atomi hosil bo'ladi. O'z navbatida vodorod atomi xlor molekulasidagi kovalent bog'ni uzadi:



III. Zanjirni uzilishi. Atomlarni o'zaro birikib molekula hosil qilishi natijasida zanjir uziladi:



Fotokimyoviy reaksiyalarga fotosintez jarayonlari, lyuminessensiya jarayonlari, bo'yog'larni quyosh nuri ta'sirida o'z rangini yo'qotishi, sintez (HC1), parchalanish (H₂O₂), oksidlanish, qaytarilish va boshqa reaksiyalar misol bo'la oladi.

Turli rangdagi nurlarning fotokimyoviy reaksiyalarga ta'sirini tekshirish qo'shimcha rangli nurlargina reaksiya borishiga sabab bo'lishini ko'rsatdi. Fotokimyoviy nurning ta'siri shundaki, reaksiyaga kirishayotgan moddaning atomlari yoki molekulalari kvant energiyani yutish bilan hayajonlangan holatga o'tadi va ularning ichki energiyasi ortadi. Fotokimyoviy jarayonlar ikki bosqichda o'tadi. Bu bosqichlar birlamchi va ikkilamchi fotokimyoviy reaksiyalardir. Birlamchi fotokimyoviy reaksiya bevosita nur ta'sirida boradi. Ikkilamchi fotokimyoviy reaksiyalar "qorong'i" reaksiyalar bo'lib, bu reaksiyalarning borishida nur ishtrok etmaydi. Masalan, vodorod xloridning sintezi reaksiyasida aktiv markazning hosil bo'lishi birlamchi, zanjirni o'sishi va uzilishi ikkilamchi reaksiyalardir.

10⁻⁸ sek vaqt ichida moddalar "qorong'ida" reaksiyaga kirishi kerak. Shu vaqt ichida aktiv molekulalar reaksiyaga kirishmasa, molekula aktiv bo'lmay qolib, o'zidan nur chiqaradi: $AB^* \rightarrow AB + h\nu$. Ba'zan energiya yutib hayajonlangan holatga o'tgan atom yoki molekula kimyoviy reaksiyaga kirishmasligi ham mumkin.

Nur chiqqan vaqtdagi yuz beradigan yorug'lanish hodisasi fluorensensiya yoki lyuminesensiya deyiladi. Ko'pincha hayajonlangan molekula nur chiqarmasdan, boshqa molekulaga o'zining ortiqcha energiyasini bersa, va energiya olgan molekula yorug'lansa, fotolyuminessensiya yoki fluorensensiya deyiladi. Agar hayajonlangan molekula fotokimyoviy reaksiyaga kirishmasdan nurlansa, uning energiyasi issiqlik energiyasiga aylanadi, bu vaqtda nurni yutgan

moddalar qiziydi. Hayajonlangan molekulaning qaytadan passivlashuvi dezaktivlanish deyiladi.

Agar bir mol moddagi har qaysi molekula bittadan kvant nur qabul qilsa, $N=6,02 \cdot 10^{23}$ molekulalarning energiya holatini hisoblanib, bu energiya miqdori yorug'likning fotokimyoviy ekvivalenti deb yuritiladi va bir mol modda uchun kilojoullarda ifodalanadi. Fotokimyoviy reaksiyalarni miqdoriy jihatdan baholash Eynshteyn ta'rifiga asoslanadi: moddaga necha kvant yorug'lik energiya yutilsa, shuncha dona molekula (yoki atom) birlamchi fotokimyoviy reaksiyaga kirishadi.

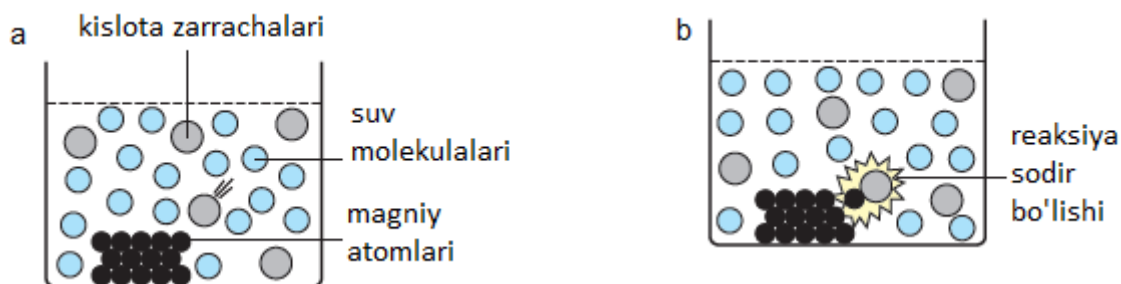
10.6. Molekulyar kinetika, aktiv to'qnashishlar nazariyasi.

Molekulyar kinetikaning predmeti kimyoviy reaksiyalar mexanizmini o'rganish va talqin etishdan iborat. Molekulyar kinetika rivojlanishining asosiy yo'nalishlari elementar ta'sirlashuvlarning borish qonuniyatlarini o'rganish bilan bog'liq. Elementar kimyoviy ta'sirlashuv deb zarrachalarning (molekula, atom, ion, radikal) har bir alohida ta'sirlashuvi yoki o'zgarishi tushiniladiki, buning natijasida reaksiya maxsulotlari yoki oraliq moddalar bo'lmish yangi zarrachalar paydo bo'ladi. Elementar kimyoviy ta'sirlashuv jarayonida zarrachalardagi atom yadrolarining joylashuvi va elektron zichliklari o'zgaradi, buning natijasida bog'lar uzilib, yangi kimyoviy bog'lar paydo bo'ladi.

Har bir elementar ta'sirlashuvning xususiyatlari unda ishtirok etuvchi zarrachalarning soni, tuzilishi va reaksiyon markazlarning tavsifi bilan bog'liq. Elementar ta'sirlashuvning davomiyligi reaksiyaga kirishuvchi molekulalarning molekulyar orbitallarida qayta qirilishning boshlanish va yakunlanish vaqti bilan belgilanadi. Har qanday elementar ta'sirlashuv oraliq holatlar orqali sodir bo'ladi. Oraliq holatni hosil qilish uchun reaksiyaga kirishuvchi molekulalar energetik g'ovning qiymatiga teng bo'lgan yoki undan kattaroq bo'lgan energiyaga ega bo'lishlari kerak. Undan tashqari, reaksiyaga kirishuvchi molekulalarning aktiv markazlarida atomlar fazoviy va energetik qulay holatda joylashishlari kerak. SHundan kelib chiqadiki, elementar ta'sirlashuv nazariyasi molekulalar engishi kerak bo'ladigan energetik g'ovning kattaligini hisoblan va oraliq holat hosil bo'lish ehtimolini aniqlash imkonini berishi kerak. Aynan shunday vazifalarni aktiv to'qnashuvlar nazariyasi bajaradi.

Kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun birinchi navbatda zarrachalar o'zaro to'qnashishi kerak. Vaqt birligi ichida to'qnashishlar sonini hisoblab chiqib, reaksiya tezligini aniqlash mumkindek tuyuladi. Masalan, vodorod yodid sintez

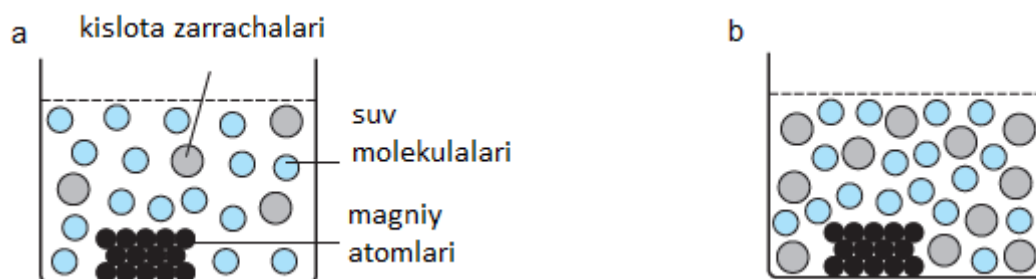
bo'lishida normal atmosfera bosimida har sekundda $5 \cdot 10^9$ ta yoik taxminan 10^{10} ta to'qnashuv sodir bo'lar ekan. Agar har bir to'qnashuv reaksiya bilan yakunlanganda bu reaksiya taxminan 10^{-10} sekundda tugallangan bo'lar edi. Lekin har qanday to'qnashuv ham reaksiya bilan yakunlanavermaydi. Agar har qanday to'qnashuv reaksiya bilan tugaganda, tabiatdagi barcha jarayonlar portlash bilan sodir bo'lar edi. To'qnashgan zarrachalarning aksariyati bilyard sharlari kabi urilib har tarafga tarqab ketaveradi. Ma'lum miqdordagi energiyaga ega bo'lgan zarrachalar to'qnashganda kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi. Magniy va xlorid kislotaning reaksiyasidagi to'qnashuvlar 10.5 rasmda tasvirlangan³⁹.



10.5 rasm. Xlorid kislotaning magniy atomlari bilan passiv (a) va aktiv (b) to'qnashuvlari.

Suyuqlik zarrachalari to'xtovsiz harakatlanadi. 10.5 rasmdagi (a) holatda kislota zarrachalarining energiyasi kimyoviy ta'sirlashish uchun etarli emas, (b) holatdagi to'qnashuvda qatnashayotgan zarrachalarning energiyasi bog'larni uzish uchun etarli. Reaksiya sodir bo'ldi, magniy xlorid va vodorod hosil bo'ldi.

Zarrachalarni reaksiyaga kirisha oladigan aktiv holatga o'tkazish uchun zarur bo'lgan minimal energiya aktivlanish energiyasi deyiladi. Vaqt birligi ichida ko'plab muvaffaqiyatli to'qnashuvlar sodir bo'lsa, vodorodning ajralishi tezlashadi. Reaksiya tezligi ham katta bo'ladi. Aktiv to'qnashuvlar kam bo'lganda, reaksiya tezligi ham kichik bo'ladi. Nima uchun konsentratsiya ortganda reaksiya tezligi ortadi? Buni quyidagi 10.6 rasm bilan izohlaymiz.



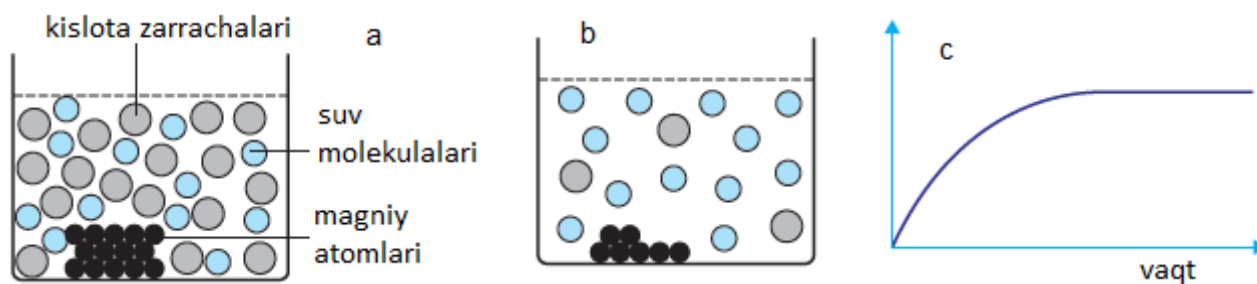
10.6 rasm. Kislota kamroq (a) va ko'proq (b) konsentratsiyasini to'qnashishlar soniga ta'siri.

³⁹ Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 138.

Suyultirilgan kislota kislotada kislot molekullari kam, suv molekullari ko'p bo'ladi (10.6 rasm, a). Kislot molekullarining magniy atomlari bilan to'qnashish imkoniyati ham kam bo'ladi. Kislotaning konsentratsiyasi ko'proq, zarrachalari soni ham ko'proq bo'lganda (10.6 rasm, b) kislot molekullarining magniy atomlari bilan to'qnashish ehtimoli, demak, reaksiya sodir bo'lish imkoniyati ko'proq. Shunday qilib, to'qnashishlar soni ortganda reaksiya sodir bo'lish imkoniyati ham ortadi.

Gazlarning reaksiyasi uchun bosimni o'zgarishi konsentratsiya o'zgarishiga olib keladi: bosim oshirilganda hajm birligidagi gazlarning miqdori, ya'ni zarrachalar sonini ortadi; shunda aktiv to'qnashuv sodir bo'lishi uchun imkoniyat ortadi.

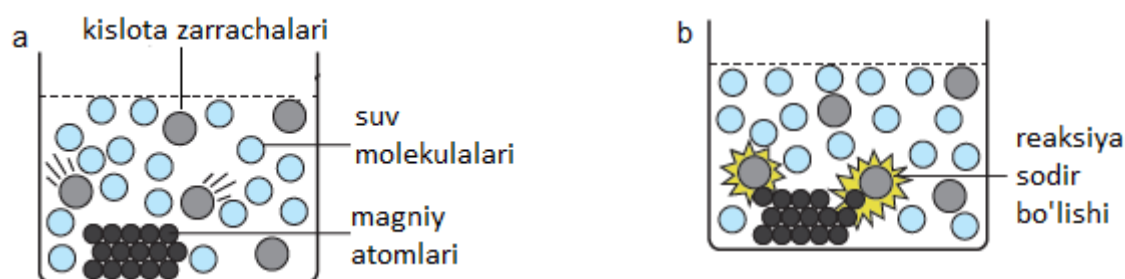
Endi vaqt o'tishi bilan magniy va kislot o'rtasidagi reaksiya sekinlashishini izohlaymiz (10.7 rasm)⁴⁰:



10.7 rasm. Reaksiya boshlanganda (a) va yakunlanishga yaqin (b) zarrachalar soni, tezlikning vaqtga bog'liqligi (c).

Dastlab kislot va magniy zarrachalari ko'p edi. To'qnashuvlar soni ko'p, reaksiya tezligi katta bo'ladi. Keyin kislot va magniy zarrachalari soni kamayadi, to'qnashuvlar soni ham kamayadi. Natijada vaqt o'tishi bilan vodorod chiqishi kamayadi. Oxirida egri chiziqli gorizontol holatga o'tadi.

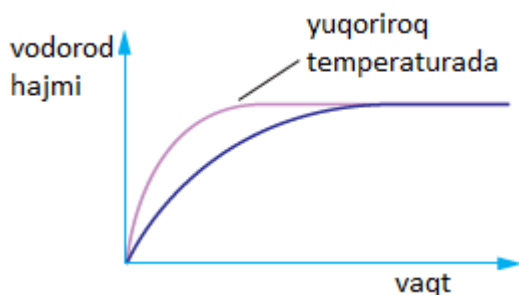
Temperatura ortganda reaksiya tezligi ortishini ko'ramiz (10.8 rasm).



10.8 rasm. Past temperaturada (a) va yuqori temperaturada (b) zarrachalarning to'qnashuvlari.

⁴⁰ Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 139.

Aralashma isitilganda zarrachalar tezroq harakatlanadi va to‘qnashuvlar soni ortadi.



10.9 rasm. Reaksiyada ajraladigan vodorod hajmini temperaturaga bog‘liqligi.

Yuqoriroq temperaturada vaqt va tezlikning bog‘liqlik grafigi keskinroq ko‘tariladi (10.9 rasm). Eng muhimi, temperatura ortganda aktiv to‘qnashuvlar soni keskin ortadi. Hisoblashlar ko‘rsatishicha temperatura har 10 gradusga ortganda umumiy to‘qnashuvlar soni taxminan 20% ga ortadi. Aktiv to‘qnashuvlar soni esa 2-4 marta ortadi, reaksiya tezligi ham shuncha marta ortadi.

Demak, reaksiya tezligini belgilovchi eng muhim omil aktiv yoki effektiv to‘qnashuvlar soni ekan. Aktiv to‘qnashuvlar soni (Z) reaksiyaning aktivlanish energiyasi (E) bilan quyidagicha bog‘langan:

$$Z = \text{const} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (10.41)$$

Aktivlanish energiyasi qancha kichik bo‘lib, temperatura qancha yuqori bo‘lsa, reaksiya tezligi shuncha katta bo‘ladi.

Nazorat savollari.

1. Kimyoviy kinetikaning asosiy tushunchalari.
2. Rasmiy (formal) kinetika deb nimaga aytiladi?
3. Reaksiya tezligi deb nimaga aytiladi va u qaysi omillarga bog‘liq?
4. Tezlik konstantasi deb nimaga aytiladi va u qaysi omillarga bog‘liq?
5. Kimyoviy reaksiyalarni kinetik sinflanishi.
6. Reaksiyaning molekulyarligi deb nimaga aytiladi?
7. Monomolekulyar, bimolekulyar, uch molekulyar reaksiyalarga misollar keltiring.
8. Reaksiya tartibi deb nimaga aytiladi va qanday tartibli reaksiyalar mavjud?
9. Nima uchun reaksiyaning molekulyarligi bilan tartibi mos kelmaydi? Misollar bilan izohlang.
10. No‘linchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasini keltirib chiqaring va izohlang.

11. Birinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasini keltirib chiqaring va izohlang.
12. Ikkinchi va uchinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamalari qanday?
13. Kimyoviy reaksiya tartibini qanday usullar bilan aniqlanadi?
14. Reaksiya tartibini aniqlashda kinetik tenglamani mos kelish usuli mohiyati qanday?
15. Reaksiya tartibini aniqlashda Vant-Goff, yarim o'zgarish vaqti, izolyasiyalash vaqti usullarining mohiyati qanday?
16. Reaksiya tartibini aniqlashda qanday grafik usullar mavjud?
17. Reaksiya tartibini aniqlashda hisoblash usullari avzaltroqmi yoki grafik usullarmi, nima uchun?
18. Reaksiya tezligini temperaturaga bog'liqligi to'g'risida Vant-Goff qonuni.
19. Vant-Goff-Arrhenius tenglamasini keltirib chiqaring va izohlang.
20. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi nima?
21. Reaksiyaning aktivlanish energiyasini qanday aniqlanadi?
22. Qaytar reaksiyaning muvozanat konstantasi, temperatura va aktivlanish energiyasi qanday bog'langan?
23. Qanday reaksiyalarga murakkab reaksiyalar deyiladi?
24. Parallel reaksiyalarga misollar keltiring va izohlang.
25. Parallel reaksiyalarning tezligi qanday hisoblanadi?
26. Ketma-ket reaksiyalarga misollar keltiring va izohlang.
27. Ketma-ket reaksiyalarning tezligi qanday hisoblanadi?
28. Tutash reaksiyalarni misol bilan izohlang.
29. Qanday reaksiyalarga zanjirli reaksiyalar deyiladi?
30. Zanjirli reaksiyalar qanday bosqichlardan iborat?
31. Zanjirli reaksiyalar mexanizmini tushuntiring.
32. Qanday reaksiyalar fotokimyoviy reaksiyalar deyiladi?
33. Fotokimyoviy jarayonlarda "yorug'da" va "qorong'ida" boradigan reaksiyalar deganda nimani tushunasiz?
34. Molekulyar kinetika nimani o'rganadi?
35. Aktiv to'qnashuvlar nazariyasining asosiy mohiyati nimadan iborat?
36. Aktiv to'qnashuvlar soniga moddalar konsentratsiyasi, temperatura qanday ta'sir ko'rsatadi?
37. Aktiv to'qnashuvlar soni, reaksiyaning tezligi, temperatura, aktivlanish energiyasi qanday bog'langan?

11. Kataliz

11.1. Katalizning umumiy xossalari va qonuniyatlari.

11.2. Gomogen kataliz. Geterogen kataliz.

1. Katalizning umumiy xossalari va qonuniyatlari.

Kataliz deb moddalar – katalizatorlar ta'sirida reaksiya tezligini o'zgarish hodisasiga aytiladi. Katalizator ishtirokidagi reaksiyalar katalitik reaksiyalar deyiladi. Katalizator – reaksiya tezligini o'gartirib, o'zi reaksiya maxsulotlari tarkibiga kirmaydigan modda. Agar katalizator reaksiya maxsulotlaridan biri bo'lsa, aktokatalitik reaksiya, jarayon esa avtokaliz deb nomlanadi. Kataliz jarayoni manfiy bo'lishi ham mumkin, ya'ni bazi moddalar reaksiya tezligini kamaytiradi. Reaksiya tezligini kamaytiruvchi moddalar ingibitor deb nomlanadi.

Kataliz kimyo sohasini rivojlantirishda keng qo'llaniladi. Kataliz yordamida yangi moddalar hosil qilish, texnologiya jarayonlarini soddalashtirish va sanoat uskunalari texnika iqtisadiy ko'rsatkichlarini oshirish, umuman kimyo sanoatini barcha talablariga javob berish mumkin. Hozirgi vaqtda sanoatning barcha tarmoqlarida katalitik reaksiyalar keng qo'llanilmoqda. Masalan ammiak, nitrat kislota va azotli o'g'itlar, turli sun'iy usullar bilan spirt, sun'iy kauchuk va ayniqsa keyingi yillarda polimerlanish jarayonlari yordamida turli plasmassalar, sun'iy tolalar va hokazolar olishda foydalaniladi. Shuningdek, neft qayta ishlash sanoatining kreking jarayonlarida katalizator qo'llaniladi. Hattoki odam organizmidagi biologik o'zgarishlar ham katalizatorlar – fermentlar ishtirokida boradi.

Katalitik jarayonlar bir necha xususiyatga ega:

- 1) katalizator juda oz miqdorda bo'lganda ham reaksiya tezligini o'zgartiradi.
- 2) katalizatorning ta'siri to'yinish darajasiga etgandan keyin katalizator miqdori oshsa ham reaksiya tezligi o'zgarmaydi.
- 3) reaksiyalarda katalizator miqdori o'zgarmaydi.
- 4) katalizator reaksiya muvozanatiga ta'sir etmaydi, qaytar reaksiyalarda qarama-qarshi jarayonni bir xilda o'zgartiradi
- 5) ba'zan aralash katalizatorlar (ikki va bir necha katalizatorlardan tuzilgan) kuchliroq ta'sir ko'rsatadi.
- 6) katalizator selektivlik (tanlanuvchanlik) xossasiga ega, ya'ni har qaysi reaksiyaning o'ziga xos katalizatorlari bo'ladi.

7) baʼzan eritma muhiti, yaʼni reaksiyada ishtrok etayotgan vodorod yoki gigroksil ionlari katalizatorlik vazifasini bajaradi (kislota va asos kataliz).

8) katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini pasaytirib reaksiya tezligini oshiradi.

9) har qanday katalizator reaksiya maxsulotiga taʼsir etadi, yaʼni bir xil katalizator ishtirok etsa bir xil maxsulot, boshqa bir katalizator ishtirok etsa boshqa xil maxsulot hosil boʻladi.

Katalizatorlar turli omillar taʼsirida aktivlashadi. Bularga temperatura, bosim, katalizatorlarning maydalanganlik darajasi va boshqa omillar kiradi. Koʻpincha katalizatorlarga boshqa modda aralashtirilsa katalizatorlarda turlicha oʻzgarish kuzatiladi. Katalizatorning taʼsiri kuchayishi (aktivlovchilar taʼsirida) yoki pasayishi mumkin. Katalizator taʼsirini kuchaytiradigan moddalar (aktivlovchilar) promotorlar deyiladi. Aktivlovchi qoʻshimchalar oʻz navbatida katalizator ham boʻlishi mumkin. Promotorlar ikki guruhga – struktura (tuzilish) hosil qiluvchilar va modifisirlovchi promotorlarga boʻlinadi.

Birinci guruh promotorlari katta konsentrasiyada boʻlganda taʼsir qiladi. Ular katalizatorning muvozanat tuzilishini mustaxkamlaydi, kristallarning amorflanishiga toʻsqinlik qiladi, yuzaning koʻp jinsliligini saqlaydi, solishtirma yuzani koʻpaytiradi. Masalan, Ni katalizatori ishtrokida fenolni siklogeksanga aylanishi 20%-li soda eritmasi qoʻshilganda yaxshi promotorlanadi.

Modifikasiyalovchi promotorlar juda kam miqdorda taʼsir qiladi, ular taʼsirida yuzada kimyoviy koʻp jinslilik yuzaga keladi, aktiv markazning soni koʻpayadi. Har qanday toza katalizator sirtiga juda oz miqdorda gazlar yutilgan boʻlib, ular promotorlik vazifasini bajaradi. Agar gazlar chiqarib tashlansa katalizator aktivligi yoʻqoladi.

Baʼzi moddalar katalizatorning aktivligini kamaytiradi, ular katalizator zaharlari, hodisa zaharlanish deyiladi. Katalizatorlarning zaharlanishi 4 xil boʻlishi mumkin: 1) qaytar zaharlanish, 2) qaytmas zaharlanish, 3) yigʻilib boradigan zaharlanish va 4) qulay zaharlanish.

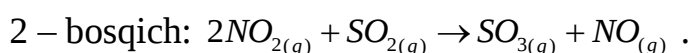
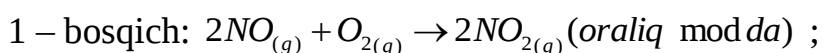
Qaytar zaharlanishda, zaharlanib, aktivligini yoʻqotgan katalizatorni turli usullar bilan yana aktivlashtirish mumkin. Qaytmas zaharlanishda esa zaharlangan katalizator aktivligini tiklab boʻlmaydi. Masalan, H_2S , $HgCl_2$, PH_3 va boshqalar katalizatorni qaytmas zaharlaydi.

Yigʻilib boradigan zaharlanishda esa katalizator reagent tarkibidagi oz miqdor zahar taʼsirida passivlashadi. Bunda vaqt oʻtishi bilan reaksiya tezligi kamaya boradi.

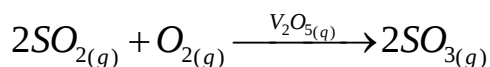
Qulay zaharlanish usulida esa katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi qo'shimchalar katalizator aktivligini kamaytirish bilan birga uni tabiatini va funksiyalarini o'zgartirib, natijada ko'p bosqich bilan boradigan jarayon biror oraliq bosqichida to'xtab qoladi. Ma'lum zahar ma'lum katalizator uchungina qo'llanishi mumkin. Har qanday zaharlarning ta'sirini temperatura kamaytiradi. Kataliz nazariyasi ikki guruhga bo'linadi: fizikaviy va kimyoviy nazariya.

2. Gomogen va geterogen kataliz.

Fazalar soniga ko'ra kataliz jarayoni ikki turga bo'linadi – gomogen va geterogen kataliz. Gomogen katalizda reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bir xil fazada bo'ladi, masalan hamma moddalar gaz holatida yoki eritmada bo'ladi. Gomogen kataliz nazariyasi kimyoviy nazariya bo'lib, unga ko'ra reaksiyaga kirishuvchi moddalardan birortasi katalizator bilan oraliq, ba'zan esa kompleks (koordinatsion) birikmalarni hosil qiladi. Bu oraliq modda ikkinchi modda bilan ta'sirlashadi va reaksiya mahsuloti hosil bo'ladi. Katalizator boshlang'ich holatda ajralib chiqadi. Oltingugurt (IV)– oksidini oksidlanish reaksiyasi faqat katalizator ishtirokida sodir bo'ladi. Oksid va kislorod – gaz, gazsimon katalizator, masalan azot (II)– oksidi qo'llanilganda gomogen kataliz sodir bo'ladi:



Geterogen katalizda reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator har xil fazada bo'ladi. Geterogen kataliz nazariyasi fizikaviy nazariya bo'lib, unga ko'ra reaksiyaga kirishuvchi moddalar katalizator sirtidagi mikrog'ovaklarga adsorbsiyalanadi. Katalizator sirtida kimyoviy jarayon sodir bo'ladi. Vodorod peroksidning marganets (IV)– oksidi ishtirokida parchalanishi geterogen katalizga misol bo'ladi. Oltingugurt (IV)– oksidini oksidlanish reaksiyasida katalizator sifatida vanadiy (V)- oksidi qo'llanilganda ham geterogen kataliz ro'y beradi:



Katalizning fizikaviy nazariyasi adsorbsiyalanish jarayoniga asoslangan. Katalizning asosiy nazariyasini D.I.Mendeleev yaratgan bo'lib, bu nazariyaga ko'ra yuza ta'sirida adsorbsiyalangan molekuladagi bog'lar bo'shashib, uzilishi

mumkin. Natijada reaksiyaning borishi osonlashadi. Lekin keyingi vaqtda olib borilgan tekshirishlar natijasida kimyoviy va fizikaviy nazariyalar birgalikda kataliz hodisasini tushuntirishi mumkinligi e'tirof etmoqda.

Katalizator yuzasida reagent va katalizator atomlari aktiv markaz hosil qilishi mumkin. Yuzada hosil bo'lgan birikmalarning tabiati, tuzilishi va ulardagi bog'lar harakteri shu birikma hosil qilgan molekulalarning tuzilishi, kimyoviy xossalriga, katalizator yuzasining xususiyatiga bog'liq.

Kataliz jarayoni adsorblanish jarayonidan va bir qancha kimyoviy jarayonlardan iborat. Bu hodisani tushuntirishda quyidagi nazariyalar mavjud.

1. Teylorning energetik nazariyasi.
2. Balandinning multplet nazariyasi.
3. Kobozevning aktiv ansambllar nazariyasi.

Teylorning energetik nazariyasiga ko'ra katalizator yuzasidagi atomlar katalizator ichidagi atomlardan o'z energiyasi ortiqcha bo'lishi bilan farqlanadi. Sababi katalizator ichidagi atomlarni boshqa atomlar bir tekis qurshab olgan, shuning uchun ularni valentliklari to'yingan, yuzadagi atomlarning valentliklari esa to'yinmaganligi sababli ortiqcha erkin energiya bo'ladi. Shuning uchun bu nazariya energetik nazariya deyiladi.

Kristallning qirralarida adsorblanish xossalari tekis yuzaliklarnikiga qaraganda kuchli bo'ladi. Sababi, qirralarda joylashgan atom valentliklari tekis yuzaga joylashgan atomlarning valentliklaridan ko'ra kamroq to'yingan bo'ladi. Balandining multplet nazariyasiga ko'ra adsorbsion aktiv markaz, katalitik aktiv markaz farq qiladi. Aktiv markazlar yuzada ma'lum geometrik tartibida joylashgan bo'lib, kristall panjarani aks ettiradi. Katalizator yuzasidagi bir necha aktiv markazlar tomonidan tortiladi. Aktiv markazlar soniga qarab, ikki (dublet), uch (triplet) va bir qancha (multiplet) larni hosil qiladi. Kataliz jarayoni sodir bo'lishi uchun reagentlar molekulasining tuzilishi bilan aktiv markazlarning tuzilishi orasida ma'lum geometrik muvozanat bo'lishi kerak. Bu xolda dastlab reagent katalizator bilan kompleks hosil qiladi. Metallarning katalizatorlik xossasi kristallarning shakliga bog'liq bo'ladi. Yuzada boradigan reaksiyalarning mexanizmiga aktiv markazlarning yuzadagi geometriyasi (joylashish) bilan bir qatorda ularning energiyalari ham ta'sir qiladi.

Kobozevning aktiv ansambllar nazariyasiga ko'ra reaksiyada katalitik effekt yuzaga chiqishi uchun katalizatorning bir necha molekulalari o'zaro yoki yoyuvchining bir necha molekulalari bilan amfor maxsulotlar ya'ni ansambllar hosil qiladi. Yoyuvchilar katalizator molekularini deformatsiyalaydi, natijada

katalizator aktivligi oshadi. Masalan, katta sirtga ega bo'lgan, ba'zan g'ovak moddalar (silikagel, ba'zi metallar, metall oksidlari, asbest, aktiv ko'mir) ga katalizator ta'sir etilsa, yoyuvchilarni hamma joyiga katalizator tekis taqsimlanadi, ya'ni yoyiladi. Masalan, platinalangan asbestda asbest katalitik yoyuvchi vazifasini bajaradi. Yoyuvchi ishlatilganda katalizatorning aktiv sirti ortib katalitik ta'siri kuchayadi va katalizatorlar tejaladi.

Aktiv markazlar ma'lum miqdordagi bir qancha yoki har xil atomlar ansamblidan iborat amfor holatda, ya'ni kristallanish oldi holatida bo'ladi. Amfor holatdagi ansamblarga nisbatan kristall faza yoyuvchi vazifasini bajaradi. Kristall fazaning yuzasi ayrim katakchalardan tuzilgan bo'lib, bu siljish katakchasi siljish sohasi deyiladi. Bu katakchalar bir-biridan geometrik va energetik g'ovaklar bilan to'silgan bo'lib, ma'lum temperaturada atomlarning guruhi ma'lum katakchalar ichidagina siljib katakchaga o'ta olmaydi. Nazariyaga ko'ra, katalizatorning aktivligi siljish katakchalarning kattaligiga, siljish katakchalarining soniga bog'liq. Metall yoyuvchilarda siljish katakchalarning soni g'ovak yoyuvchilardagilarga qaraganda ko'p bo'ladi. Shuning uchun zaharlanishga chidamli metall katalizator aktiv bo'ladi.

Katalizning elektron nazariyasi. Bu nazariya kvant-mexanik nazariyasiga asoslanadi: ya'ni issiqlik ta'sirida yoki kvant energiya yutish natijasida yuzada erkin valentlik paydo bo'ladi, moddalarning kristall yuzasiga kimyoviy bog'lanishga olib keladi. Bu 3 xil tarzda sodir bo'ladi: a) bir elektron orqali kuchsiz gomepolyar bog'lanish; b) ikki elektron orqali mustaxkam gomepolyar (kovalent) bog'lanish; c) adsorbsiyalanuvchi modda tabiatiga qarab donor va akseptor bog'lanish bo'lishi mumkin.

Kimyo sanoatida ko'pincha geterogen katalizdan foydalaniladi. Ko'p moddalar katalizator sifatida qo'llanilishi mumkin. Odatda katalizatorlar sirt yuzasi kattaroq bo'ladigan shakllarda tayyorlanadi (11.1-rasm)⁴¹.

Ammiak va kislorod asosida nitrat kislota olish uchun platina va rodiy katalizatori doka shaklida reaktor devorlariga joylashtiriladi (11.1-rasm). Katalizatorning qo'llanilishi reaksiyani pastroq temperaturada, berilgan temperaturada esa yuqori tezlik olib borish imkoniyatini beradi. Bu esa energiya va vaqt tejashini ta'minlaydi. Demak, katalizatorlar kimyoviy ishlab chiqarishda juda muhim vazifani bajaradi, maxsulot unumdorligini oshiradi.

⁴¹ Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 141.



11.1-rasm. Geregogen katalizda qoʻllaniladigan turli shakldagi katalizatorlar.

Nazorat savollari.

1. Kataliz hodisasi va katalizator deb nimaga aytiladi?
2. Katalizatorlar reaksiyaning borishiga qanday taʼsir koʻrsatadi?
3. Kislota va asos katalizatorlarga misol keltiring.
4. Katalizator ishtrokida reaksiyaning unumi oshadimi?
5. Avtokataliz va manfiy kataliz nima?
6. Katalizator qanday xususiyatlarga ega?
7. Gomogen va geterogen kataliz nima?
8. Gomogen kataliz qanday nazariyaga asoslangan?
9. Geterogen katalizning adsorbsion nazariyalari nimaga asoslangan?
10. Katalizatorning aktiv markazlari nima?
11. Promotorlar, yoyuvchilar va zaharlarning mexiyati nimadan iborat?
12. Kataliz hodisasining izohlovchi nazariyalari qaysilar?
13. Multplet nazariyaning mohiyati qanday?
14. Kobozevning ansambllar nazariyasining mohiyati qanday?
15. Sanoat korxonalarida qanday kataliz turi koʻproq qoʻllaniladi va nima uchun?
Misollar bilan izohlang.

VI DISPERS SISTEMALARNING SINFLANISHI, OLINISHI, MOLEKULYAR- KINETIK VA OPTIK XOSSALARI

12. Dispers sistemalarning asosiy tushunchalari va sinflanishi

12.1. Kolloid kimyo – dispers sistemalar va sirt hodisalar haqidagi fan.

12.2. Zarrachalarning o'lchami bo'yicha dispers sistemalarning sinflanishi.

12.3. Fazalarning agregat holatlari va ularning o'zaro ta'sirlashuvi bo'yicha dispers sistemalarning sinflanishi.

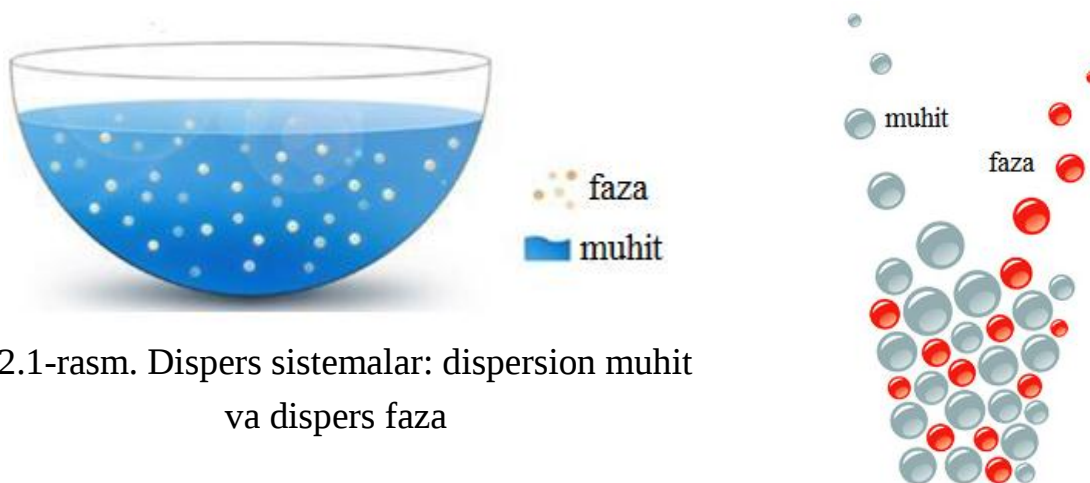
12.1. Kolloid kimyo – dispers sistemalar va sirt hodisalar haqidagi fan. Dispers sistemalarning asosiy belgilari.

Kolloid kimyo mustaqil fan bo'lib, sirt hodisalar va dispers sistemalar, ularning fizik-kimyoviy va mexanik xossalari to'g'risidagi fan. Kolloid kimyo fazalardan birortasi yuqori dispers sistemalarda bo'ladigan ikki va ko'p fazali sistemalarni o'rgatadi. Biror moddaning mayda zarrachalari boshqa modda muhitida tarqalishidan hosil bo'lgan sistema dispers sistema deyiladi.

Dispers sistemalarning ikkita asosiy belgisi mavjud: dispersligi va geterogenligi.

Dispers sistemalar geterogen sistemalar hisoblanadi, ya'ni bir necha fazalar, ko'pincha ikkita fazadan tuzilgan bo'ladi. Fazalardan biri juda ham maydalangan "disperslangan" holatda bo'ladi. Mayda qattiq zarrachalar, suyuqlik tomchilari, gaz pufakchalari *dispers faza* deyiladi. Ya'ni boshqacha qilib aytganda dispers faza qattiq, suyuq va gazsimon agregat holatda bo'lishi mumkin.

Dispers sistemaning ikkinchi tarkibiy qismi - muhitdir, bunda disperslangan modda zarrachalarining tarqalishi, *dispersion muhit* deyiladi (12.1-rasm).

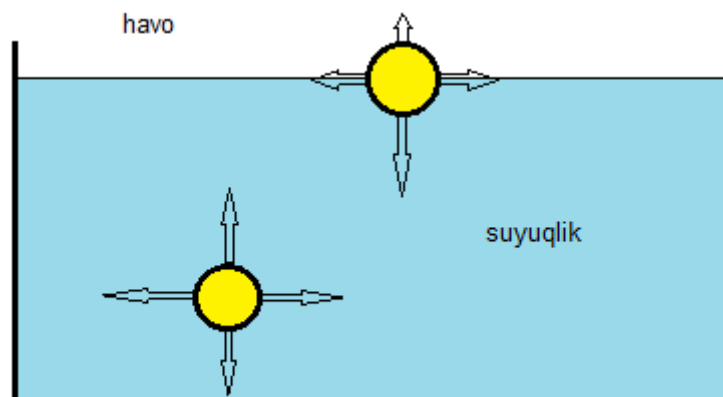


12.1-rasm. Dispers sistemalar: dispersion muhit
va dispers faza

Koloid sistemalarning geterogenligi dispers faza zarrachalari va dispers muhit oʻrtasidagi chegara sirti bilan aniqlanadi.

Tabiatda toza yoki sof moddalarni uchratish qiyin. Turli holatlarda ular aralashmalarni – gomogen yoki geterogen dispers sistemalarni hosil qiladi. Kolloid sistemalarning geterogenligi dispers faza zarrachalari va dispersion muhit oʻrtasidagi chegara sirti bilan aniqlanadi. Dispers fazaning maydalanganlik darajasi, yaʼni katta-kichikligi yoki uning dispersligi juda yuqori boʻladi. Kolloid zarrachalarning oʻrtacha oʻlchami 10^{-7} - 10^{-9} m dan iborat. Yuqori disperslik dispers faza va dispers muhit oʻrtasidagi chegaraning umumiy sirti S katta boʻlishiga olib keladi va 10^{-10} m²/kg ni tashkil etadi.

Fazaning yuzasida joylashgan molekulalar ichida joylashgan molekulalarga nisbatan molekulalar bilan bir tekisda qurshalgan emas (12.2 rasm). Yuzadagi molekulalar ichkarisidagi molekulalarga nisbatan ortiqcha energiyaga ega.



12.2 rasm. Suyuqlik ichidagi zarrachaga hamma tomondan bir xil kuch taʼsir etadi, suyuqlik yuzasidagi zarrachaga esa taʼsir etayotgan kuchlar bir xil emas.

Demak, kolloid sistemalar zarracha-muhit chegarasida katta erkin energiyaga ΔF ega bo'lib, uning qiymati

$$\Delta F = \sigma \cdot S \quad (12.1)$$

ga teng, bu yerda σ – sirt taranglik.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq erkin energiya o'z-o'zidan kamayishga intiladi, bu esa dispers fazalarning birlashishi ya'ni agregativ beqaror kolloid sistemalar hosil bo'lishiga olib keladi. Stabilizatorlar ishtirokidagina agregativ barqaror dispers sistemalarni olish mumkin. Stabilizatorlarning roli shundan iboratki, uning molekulalari yoki ionlari dispers fazaning zarrachalariga adsorbsiyalanadi va zarracha sirtida ionli yoki molekulyar solvatlangan adsorbsion qavat hosil bo'ladi. Bu qavat zarrachalar birlashishiga to'sqinlik qiladi.

Kolloid sistemalar tabiatda va texnikada keng tarqalgan. Tuman, tutun, penoplastlar, sut, qaymoq, moylar va bosma bo'yog'lar, qurilish materiallari, elim, latekslar, fotografiyada ishlatiladigan suspenziyalar, qotishmalar, rangli shisha va fizik-kimyoviy xossalarini kolloid kimyo o'rganadigan ko'pgina sistemalar turmushda va sanoatda juda keng miqyosida qo'llaniladi.

Masalan: sintetik ipak, viskozali, asetatli, mis-ammiakli va sintetik holda materiallarni kapron, anil, lavsan va boshqalar ishlab chiqarishda kolloid kimyoning jarayonlaridan – bo'kish, cho'kma hosil bo'lish, agregatlanish, koagulyasiya va adsorbsiya muhim ahamiyatga ega.

Diffuziya va adsorbsiya o'simlik, xayvonlardan olinadigan tabiiy tolalarni va kimyoviy tolalarni bo'yashda asos bo'lib hisoblanadi. Charm tayyorlash sanoatida terini bo'ktirish, oshlash va yumshatish, ya'ni ularni amalda ishlatishga tayyorlash – bo'kish, peptizasiya, adsorbsiya kabi kolloid-kimyoviy jarayonlardan iborat. Tayyor teriga esa kolloid sistema deb qarash mumkin.

Oziq-ovqat tayyorlashda, yog', margarin, mayonez, qaymoq, sut ko'p ishlatiladi, bularning hammasi kolloid sistemadir, non pishirish, kvas pishirish, qandolat buyumlarini, sut maxsulotlarini, muzqaymoqni tayyorlash asosida kolloid kimyoviy jarayonlar yotadi.

Yuqorida keltirilgan misollar, fan va texnikaning turli muammolarini tekshirishda kolloid kimyo umumiy negiz ekanligini ko'rsatadi. Bu bizning mamlakatda fan rivojlanishi sharoitida katta ahamiyatga ega. Hozirgi vaqtda kolloid kimyo fundamental umum ta'lim fani bo'libgina qolmay, balki ma'lumot berish imkoniga ega bo'lgan injenerlik fani, dispers sistemalardan foydalaniladigan texnika va texnologiya amaliy texnologik ahamiyatga ega bo'lgan fan hamdir.

12.2. Zarrachalarning o'lchami bo'yicha dispers sistemalarning sinflanishi.

Kolloid sistemalarni bir necha belgilariga asoslanib, sinflarga bo'linadi:

1. Dispers faza zarrachalarining o'lchamiga ko'ra;
2. Dispers faza va dispersion muhit moddasining agregat holatiga ko'ra;
3. Dispers faza va dispersion muhit moddasining o'zaro ta'sirlashuviga ko'ra (gidrofil, gidrofob, leofil, leofob);
4. Dispers fazaning kinetik harakatchanligiga ko'ra (erkin harakatlanuvchi va bog'langan);
5. Dispersion muhitning tabiatiga ko'ra (gidrozol, leozol, organozol, aerazol va h.k.).

Dispers faza zarrachalarining o'lchamiga ko'ra uch xil sistema bo'lishi mumkin (12.1 jadval).

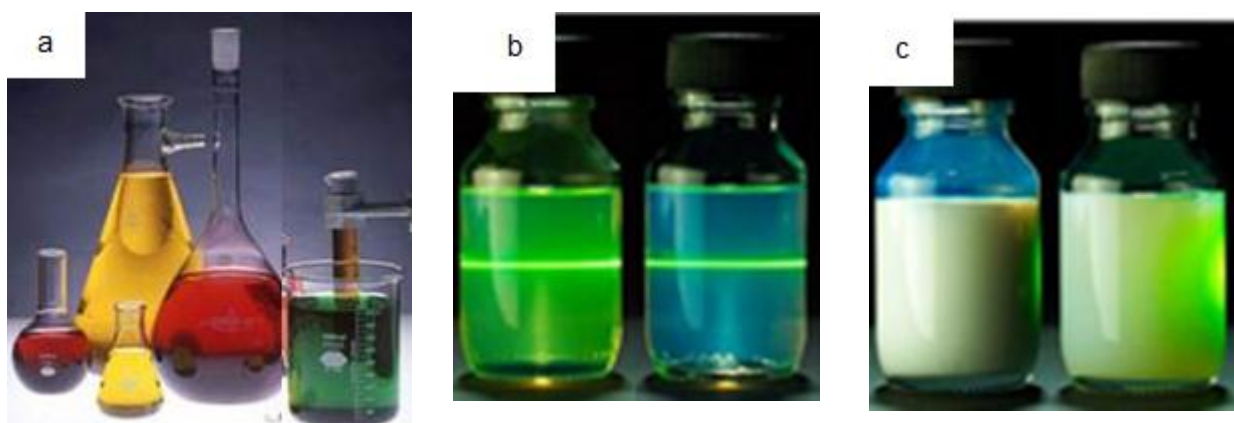
12.1 jadval. Dispers faza zarrachalarining o'lchamiga ko'ra sistemalarning sinflanishi.

Zarrachalarning o'lchami	Sistema nomi
1 nm gacha	Chin eritmalar (molekulyar yoki ionli)
1 nm dan 100 nm gacha	Yuqori dispers sistemalar yoki kolloid eritmalar
100 nm dan katta	Dag'al dispers sistemalar

Chin eritmalar gomogen, shaffof, barqaror. CHin eritma hisoblanmish molekulyar va ionli eritmalarini fizik kimyo bo'limida o'rgandingiz. Kolloid kimyoda keyingi ikki xil sistemalar o'rganiladi.

Kolloid eritmalar zarrachalarining o'lchamiga ko'ra ham, xossalriga ko'ra ham dag'al sistemalar bilan haqiqiy eritmalarini oralig'ida joylashadi. Kolloid eritma gomogen emas, geterogen, lekin uning geterogenligi oddiy ko'z bilan sezilmaydi, xossalari ham chin eritmalarga o'xshab ketadi. SHuning uchun kolloid eritmalarini mikrogeterogen sistema deb nomlanadi. Ular ozgina hiraroq bo'lishi mumkin, dastlab barqaror bo'ladi, keyinchalik beqaror holatga o'tadi. Beqaror holatga o'tish sabablari va uni barqarorlashtirish omillari keyingi mavzularda ko'rib o'tiladi.

Dag'al dispers sistemalarning geterogenligi yaqqol bilinib turadi, ular hira va loyqa bo'ladi. Bunday sistemalarda zarrachalar ancha yirik bo'lganligi uchun muallaq holatda turishi qiyin bo'ladi, sistema beqaror bo'ladi (12.3 rasm).



12.3 rasm. Dispers sistemalar: a) chin eritmalar; b) kolloid eritmalar; c) dag'al dispers sistemalar.

Yuqori disperslikka ega bo'lgan kolloid eritma zol deb nomlanadi. Zollarni atashda dispersion muhitga asoslanadi. Masalan, dispersion muhit suv bo'lsa – gidrozol, dispersion muhit organik modda bo'lsa – organozol deyiladi. Agar dispersion muhit gaz bo'lsa, bunday zollar aerozollar deyiladi.

12.3. Fazalarning agregat holatlari va ularning o'zaro ta'sirlashuvi bo'yicha dispers sistemalarning sinflanishi.

Dispers faza va dispersion muhit moddasining agregat holatiga ko'ra dispers sistemalarning sinflanishi 12.2 jadvalda keltirilgan.

12.2 jadval. Moddalarning agregat holatiga ko'ra dispers sistemalarning sinflari.

Belgilanishi	Dispers faza	Dispersion muhit	Nomi va misollar
S/S	Suyuqlik	Suyuqlik	Emulsiyalar: neft, krem, sut
Q/S	Qattiq	Suyuqlik	Suspenziyalar yoki zollar: loyqa suv, bo'yoq, hasta
G/S	Gazsimon	Suyuqlik	Ko'piklar: gazli suv
S/Q	Suyuqlik	Qattiq	Kapillyar sistemalar: nam tuproq, meva
Q/Q	Qattiq	Qattiq	Qotishmalar: metallarning qotishmalari, kompozision materiallar
G/Q	Gazsimon	Qattiq	Qattiq ko'piklar: penoplast, pemza
S/G	Suyuqlik	Gazsimon	Aerozollar: tuman, bulut
Q/G	Qattiq	Gazsimon	Aerozollar: tutun, kukun
G/G	Gazsimon	Gazsimon	Dispers sistema emas

12.2 jadvalda keltirilgan sistemalarning sakiztasi dispers sistema bo‘la oladi. Gaz moddalar hech qachon chegara sirtlari bilan ajralib turadigan geterogen dispers sistema bo‘la olmaydi. Tuman va bulut tabiat hodisalari natijasida hosil bo‘ladigan dispers sistemalaridir (12.4 rasm).



12.4 rasm. Dispers sistemalar: tuman va bulut.

Kosmetika buyumlari va maishiy vositalar ham dispers sistemalaridir (12.5 rasm)



12.5 rasm. Kosmetika buyumlari va maishiy vositalar – dispers sistemalar.

Sut va sut maxsulotlari, go‘sh t maxsulotlari, shokolad, gazlangan ichimliklar, non va boshqa oziq-ovqat maxsulotlari ham turli dispers sistemalaridir (12.6 rasm).



12.6 rasm. Oziq-ovqat maxsulotlari – dispers sistemalar.

G'isht, sement, beton, bo'yoqlar, paralon kabi deyarli barcha qurilish buyumlari dispers sistemalaridir (12.7 rasm).



12.7 rasm. Qurilish-xo'jalik buyumlari – dispers sistemalar.

To'qimachilik materiallarini kimyoviy pardoqlash uchun qo'laniladigan barcha eritmalar dispers sistemalardan iborat. Qog'oz ishlab chiqarish uchun tayyorlangan massa tolali xom ashyo, to'ldiruvchilar va yelimlovchi moddalarning suvdagi suspenziyasidir.

Dispers faza zarrachalari bilan dispersion muhit zarrachalari orasidagi bog'lanishga qarab, kolloid sistemalar liofob va liofil kolloidlarga ajraladi. Agar muhit suv bo'lsa, gidrofob va gidrofil deyiladi.

Liofob yoki gidrofob kolloidlarda dispers faza dispersion muhit bilan kuchli bog'lanmaydi. Liofil yoki gidrofil kolloidlarda dispers faza zarrachalari dispersion muhit zarrachalari bilan kuchli bog'lanadi. Dispers faza bilan dispersion muhitning bog'lanishini moddalarning tabiati belgilaydi. Odatda, tabiati, ya'ni qutbliligi yaqin bo'lgan komponentlardan tayyorlangan dispers sistemalardagi zarrachalar kuchli bog'langan bo'ladi.

Ko'pchilik olimlar kolloid sistemani uch sinfga bo'linishini ko'rsatadilar.

1. Haqiqiy kolloidlar metallar va ular sulfidlarining gidrozollari va boshqalar.

2. Dag'al dispers sistemalar (emulsiya, suspenziyalar) va kolloid dispers sistemalar (aerozollar, yarim kolloidlar).

3. Yuqori molekulyar moddalar va ularning eritmaları oqsillar, polisaharidlar, kauchuklar, poliamidlar va boshqalar.

Nazorat savollari.

1. Kolloid kimyo fani nimani o'rgatadi?
2. Disperslik, gomogenlik, geterogenlik nima?
3. Qanday sistemalarga dispers sistemalar deyiladi?

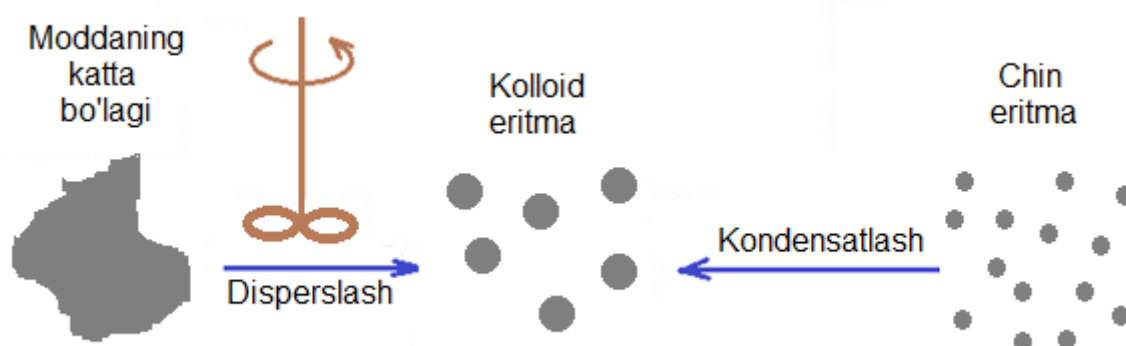
4. Dispers faza va dispersion muhit nima?
5. Dispers sistemalarning asosiy belgilari nimadan iborat?
6. Disperslik va geterogenlik belgilarining ma'nosini izohlang.
7. Kolloid zarrachalar qanday o'lchamlarda bo'ladi?
8. Kolloid sistemalar qanday belgilarga ko'ra sinflanadi?
9. Zarrachalarning o'lchamlariga ko'ra dispers sistemalarning qanday turlari bo'ladi?
10. CHin eritma, kolloid eritma va dag'al dispers sistemalarning asosiy farqlari nimadan iborat?
11. Nima uchun kolloid eritmalar mikroheterogen sistema deyiladi?
12. Dispers faza zarrachalarining o'lchami $5 \cdot 10^{-9}$ m bo'lgan sistema qanday nomlanadi?
13. Moddalarning agregat holatiga ko'ra dispers sistemalar qanday sinflanadi?
14. Tabiatda uchraydigan hodisalardan dispers sistemalarga misollar keltiring.
15. Zol deb nimaga aytiladi va ularning qanday turlarini bilasiz?
16. Aerosol, emulsiya, suspenziyalarga bir nechtdan misollar keltiring.
17. 12.4-12.7 rasmlarda tasvirlangan dispers sistemalar qanday turga kirishligini aniqlang.
18. Dispers faza va dispersion muhit harakatchan bo'lgan dispers sistemalarga misollar keltiring.
19. Dispers faza va dispersion muhit harakatsiz bo'lgan dispers sistemalarga misollar keltiring.
20. Dispers faza va dispersion muhitning biri harakatchan, ikkinchisi harakatsiz bo'lgan dispers sistemalarga misollar keltiring.
21. Liofob va gidrofob, liofil va gidrofil kolloidlar sistemalar deganda nimani tushinasiz?

13. Kolloid eritmalarni olish va tozalash usullari

- 13.1. Disperslash (maydalash) usuli bilan kolloid sistemalar olish. Kolloid tegirmonlar.
- 13.2. Kolloid sistemalar olishning fizik va kimyoviy kondensatlash usuli.
- 13.3. Kolloid eritmalarni tozalash usullari.

1. Disperslash (maydalash) usuli bilan kolloid sistemalar olish. Kolloid tegirmonlar.

Kolloid eritmalarini olish uchun zarrachalar o'lchamlarini sistemaga mos keluvchi o'lchamga etkazish kerak. Bunda dispersion muhit o'z holatini o'zgartirmaqdi, dispers faza zarrachalarining geometrik olchamlari o'zgaradi. Buning uchun yirikroq zarrachalarni maydalash, maydaroq zarrachalarni yiriklashtirish kerak bo'ladi. Shunga mos ravishta dispers sistemalar, jumladan kolloid eritmalarini olishning ikkita usuli mavjud: disperslash va kondensatlash. Disperslash (disperglassiya) – maydalash va aralashtirish. Kondensatlash (kondensasiya) – yiriklashtirish ma'nosini bildiradi (13.1 rasm).



13.1 rasm. Dispers sistemalarini olish usullari.

Disperslash usulida kolloid eritmalar hosil qilish uchun qattiq jism kolloid tegirmonida yoki xovonchada stabilizator bilan birga, shuningdek peptizasiya yo'li bilan kukun qilib maydalanib olinadi. Zolning koagulyasiya maxsulotini qaytatdan kolloid eritma holatiga o'tkazish peptizasiya deyiladi. Disperslash uch xil usulda bajarilishi mumkin:

1. Mexanik maydalash;
2. Elektr razryadi bilan maydalash;
3. Ultratovush yordamida maydalash.

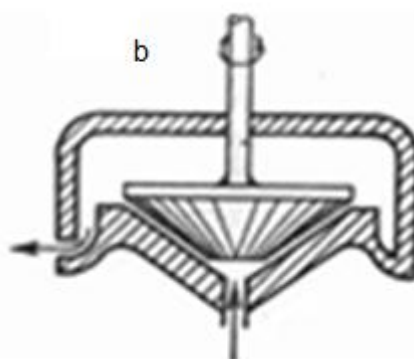
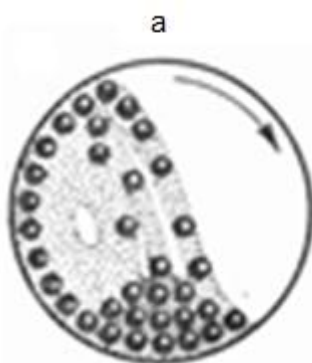
Disperslash uchun turli tegirmonlar qo'llaniladi. Eng sodda va dastlabki tegirmonlar yanchish, siqish, ishqalanish, zarba berish kabi mexanik ta'sir ishiga asoslangan (13.2 rasm).

Kukunsimon darajagacha maydalash (nozik maydalash) turla konstruksiyali tegirmonlar yordamida amalga oshiriladi: valli, diskli, bolg'ali, oqimli, silkinishli va hokazo. Ko'p moddalarni samarali maydalash uchun sharli tegirmonlar yaxshi samara beradi. Sharli tegirmonlarda bir vaqtda zarba va ishqalanish kuchlari ta'sir

etadi (13.3 rasm). Kolloid tegirmonlar ham moddalarni o'ta mayda darajagacha maydalash imkonini beradi. Bu mexanizmlar qattiq suyuq moddalarni suyuqlik muhitida suspenziya va emulsiyasini hosil qilish uchun ham qo'llaniladi.



13.2 rasm. Yanchish, siqish va ishqalanish ishiga asoslangan dastlabki tegirmonlar.



13.3 rasm. Sharli (a) va kolloid (b) tegirmonlarning ishlash prinsipi.

Kolloid tegirmonlarning ishchi qismi zich joylashgan yuzalashgan asos va konusdan iborat bo'lib, qatta siqilish kuchi hisobiga dispers faza zarrachalari juda kichik o'lchamgacha maydalanishi mumkin (13.4 rasm).



13.4 rasm. Kolloid tegirmonning umumiy ko'rinishi va ishchi qismi⁴².

⁴² go.mail.ru/search_images?fr=main&q=коллоидная%20химия&frm=web

Kukun va suspenziyalar tayyorlashda maydalanish darajasini oshirish va vaqtini kamaytirish planetar tegirmonlar yordamida ham erishiladi (13.5 rasm). Planetar tegirmonning ishlash prinsipi sharli tegirmonga o'xshash, lekin samaradorligi juda yuqori. Tegirmon diskiga o'rnatilgan yarim shar idishlarga mayda sharchalar va maydalanishi kerak bo'lgan modda joylashtiriladi. Diskning aylanish tezligi elektr yuritkichning aylanish tezligiga



13.5 rasm. Planetar tegirmon.

teng. Modda intensiv zarba, ishqalanish, ezilish kuchlari ta'sirida maydalanadi.

So'nggi yillarda maydalash hamda suspenziya va emulsiyalar olish uchun biser tegirmonlar keng qo'llanilmoqda. Biser tegirmonining sxemasi va ishlash prinsipi 13.6 rasmda tasvirlangan.



13.6 rasm. Biser va biser tegirmonining ishlash sxemasi.

Biser, ya'ni mayda shisha sharchalar joylashtirilgan silindrga aralashtirgich tushirib, katta tezlikda aylantiriladi. Tegirmonda maydalan va intensiv disperslash jarayoni sodir bo'ladi. Silindrining hajmi bir necha litrdan bir necha kub metrgacha bo'lgan biser tegirmonlarining gorizonta va vertikal konstruksiyalari ma'lum (13.7 rasm).

Biser tegirmonlarining muhmi avzalliklaridan biri dispesrlash jarayonini uzluksiz ravishda olib borish mumkinligidir. Tigirmonni bir tomonidan o'lchangan moddalar yuborilsa, ikkinchi tomonidan tayyor aralashma quyib olinadi. SHuning uchun zamonaviy korxonalarda suspenziya va emulsiyalar biser tegirmonlarida tayyorlanmoqda.



13.7 rasm. Vertikal va gorizontaal biser tegirmonlari.

Disperslash uchun talab etiladigan ish ikki tashkil etuvchidan iborat. Ulardan biri jismni deformatsiyalash uchun sarflansa, ikkinchi qismi yangi sirt hosil qilish uchun sarflanadi. Elastik va plastik deformatsiya ishi jismni hajmiga proporsional:

$$W_{def} = kV \quad (13.1)$$

bu yerda V – jismning hajmi, k – proporsionallik koeffitsienti bo‘lib, kondensirlangan jismning bir hajmini deformatsiyalash uchun sarflangan ish.

Yangi yuza sirti hosil bo‘lish uchun sarflangan ish ko‘paygan yuzaga to‘g‘ri proporsional:

$$W_s = \sigma \Delta S \quad (13.2)$$

bu yerda σ – sirt taranglik yoki yuza birligini hosil qilish uchun sarflangan ish, ΔS – yangi hosil bo‘lgan sirtning yuzasi.

Shunda disperslash uchun sarflangan to‘liq ish:

$$W = W_{def} + W_s = kV + \sigma \Delta S \quad (13.3)$$

Hajmiy deformatsiya jismning hajmiga proporsional bo‘lganligi uchun, hajm esa $V \sim d^3$ (d – jismning chiziqli o‘lchami), yuzani o‘zgarishi uni dastlabki yuzasiga proporsional ekanligini hisobga olib, ya’ni $S \sim d^2$ bo‘lganligi uchun:

$$W = k_1 d^3 + k_2 d^2 \sigma = d^2 (k_1 d + k_2 \sigma) \quad (13.4)$$

(12.4) tenglamadan jismning o‘lchamlari katta bo‘ladigan bo‘lsa, sirt yuzasini hosil qilish ishini hisobga olmasa ham bo‘ladi, u holda:

$$W \approx k_1 d^3 \quad (13.5)$$

Ya’ni disperslash to‘liq ishining kattaligini plastik va elastik deformatsiya ishi belgilaydi. Katta o‘lchamdagi bo‘laklarni nisbatan kichikroq o‘lchamlargacha maydalash uchun shu ish sarflanadi.

Jismning bo‘laklari o‘lchami kichik bo‘ladigan bo‘lsa, to‘liq ishni hisoblashda deformatsiya ishining kattaligini hisobga olmasa ham bo‘ladi, u holda:

$$W \approx k_2 d^2 \sigma \quad (13.6)$$

(13.6) tenglama maydalashning ikkinchi bosqichi – disperslash ishining miqdorini bildiradi deyish mumkin. Bu bosqichda ish yangi sirt yuzasini hosil qilish, ya'ni kogeziyon kuchlarni yengishga sarflanadi.

Jism bo'lakchalarini maydalanishi birinchi navbatda defektli joyidan mikroyoriq paydo bo'lishi bilan boshlanadi. Jism maydalangan sari uni mutaxkamligi ortib boradi, defekt joylari kamayib boradi. Natijada disperslashni ikkinchi bosqichida sarflanadigan ish va energiyaning miqdori ortib ketadi.

Tadqiqotlar ko'rsatishicha jismni sirt energiyasini kamaytirish maydalashni osonlashtiradi. Rebinder effekti deb nomlanuvchi hodisa, ya'ni sirt aktiv moddalarni yuzaga adsorbsiyalanishi natijasida sirt taranglikni kamayishi qattiq moddaning mustaxkamligini ham kamaytiradi. Sirt aktiv moddalarni oz miqdorda qo'llanilishi sezilarli samara beradi. Ho'llovchi moddalar ham maydalashni osonlashtiradi. Bu moddalar dispersion muhitni defektlar orasiga kirib borishini osonlashtiradi. Ozgina suyuqlik, sirt aktiv modda eritmasi qattiq jismlarni maydalanishini osonlashtirganligini siz ham turmushda ko'rgan bo'lsangiz kerak.

Disperslash jarayoni uchun qancha ko'p ish sarflanganligi bilan bu usul bilan yuqri disperslikka ega bo'lgan kolloid eritmalarini hosil qilib bo'lmaydi. Amalda bu usul suspenziya va emulsiyalar tayyorlash uchun keng qo'llanidi.

13.2. Kolloid sistemalar olishning fizik va kimyoviy kondensatlash usuli.

Kolloid sistemalar olishning kondensatlash usulida fizikaviy va kimyoviy jarayonlar sodir bo'lishi mumkin. Ikkali holat ham gomogen muhitda kolloid dispersligiga ega bo'lgan yangi fazaning kondensatlanishiga asoslangan. Fizik kondensatlanish usuli bilan yangi faza hosil bo'lishining umumiy sharti eritma yoki bug'ning o'ta to'yingan holatga o'tishi bo'ladi. Eritma to'yinish darajasidan o'tgandan so'ng uning ba'zi joylarida bir necha molekulalardan iborat agregatlar hosil bo'ladi, ular yangi faza shakllanuvchi boshlanmalar bo'lib qoladi. Boshlanmalar vazifasini eritmada mavjud bo'lgan yoki unga qo'shiladigan kristallanish markazlari – qil, qo'shilgan ozgina zol yoki boshqa narsa bo'lishi mumkin. Kristallanish markazlari qancha ko'p, kristallni o'sish tezligi qancha kichik bo'lsa, hosil bo'ladigan zolning dispersligi shuncha yuqori bo'ladi.

Fizik kondensatlanish bug' yoki eritmani biror qattiq modda sirti bilan kontakti natijasida sodir bo'lsa, geterogen kondensatlanish deyiladi. Gomogen kondensatlanish bir fazada molekulalarning birikishi natijasida boshlanmalar shakllanishi bilan sodir bo'ladi. Odatda gomogen kondensatlanish o'ta to'yingan

bug‘ va eritmalarida sodir bo‘ladi. O‘ta to‘yingan eritmada yuqori dispers sistema hosil bo‘lishi uchun boshlanmalar shakllanishining tezligi kristallarning o‘shish tezligidan katta bo‘lishi kerak. Aks holda kinetik barqarorlikka ega bo‘lmagan yirik zarrachalar hosil bo‘ladi va cho‘kmaga tushib qoladi.

Gomogen eritmada geterogen sistema hosil bo‘lishi uchun kondensatsiya vaqtida Gibbs energiyasini yengib o‘tadigan ortiqcha energiya paydo bo‘lishi kerak. Bug‘ va eritmaning o‘ta to‘yinuvchanlik darajasi bug‘ va eritma uchun quyidagi nisbat bilan baholanadi:

$$\gamma = \frac{P}{P_s} \quad \text{va} \quad \gamma = \frac{C}{C_s} \quad (13.7)$$

bu yerda P – o‘ta to‘yingan bug‘ning bosimi, P_s – to‘yingan bug‘ning muvozanat bosini, C – o‘ta to‘yingan eritmada moddaning konsentratsiyasi, C_s – to‘yingan eritmada moddaning kristallga nisbatan muvozanat konsentratsiyasi.

Boshlanmalarni paydo bo‘lish Gibbs energiyasi uchta tashkil etuvchidan iborat: hajmiy, sirt va deformatsiya. Suyuq va gazsimon fazaoar uchun birinchi ikkitasi bilan cheklanish mumkin. Hajmiy tashkil etuvchi moddaning bug‘ va kondensirlangan fazadagi kimyoviy potentsiallari μ_b va μ_s farqi bilan aniqlanadi:

$$\Delta G^V = n(\mu_s - \mu_b) = \frac{V}{V_M}(\mu_s - \mu_b) \quad (13.8)$$

bu yerda n – boshlanmadagi moddaning mol miqdori, V_M – moddaning molyar hajmi.

Paydo bo‘ladigan sirt energiyasi teng:

$$\Delta G^S = \sigma \cdot S$$

Kondensatlanish boshlanmasining hosil bo‘lishi uchun Gibbs energiyasining to‘liq o‘zgarishi quyidagiga teng bo‘ladi:

$$\Delta G = \Delta G^V + \Delta G^S = \frac{V}{V_M}(\mu_s - \mu_b) + \sigma \cdot S \quad (13.9)$$

(13.9) tenglamadan ma’lum bo‘lishicha, bug‘ bosimi to‘yingan bug‘ bosimidan kam bo‘lsa $P < P_s$, $\mu_s > \mu_b$ bo‘ladi va unda $\Delta G > 0$, yangi faza o‘z-o‘zidan hosil bo‘lmaydi. $P > P_s$ va $\mu_s < \mu_b$ bo‘lganda yangi kondensatlangan faza hosil bo‘lishi mumkin.

Kondenatlanish boshlanmasi r radiusli bo‘lgan sferik shaklga ega bo‘lsa:

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3}{3}(\mu_s - \mu_b) + \sigma \cdot 4\pi r^2 \quad (13.10)$$

Bu tenglamani radius bo'yicha differensiallab no'lga tenglashtirilsa quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$\mu_b - \mu_s = \frac{2\sigma V_M}{r_{kr}} \quad (13.11)$$

bu yerda r_{kr} – boshlanmalarning kritik radiusi. Suyuqlik va bug'ning kimyoviy potensialini mos keluvchi bug' bosimi orqali ifodalansa:

$$\ln \gamma_{kr} = \ln \frac{P_{kr}}{P_s} = \frac{2\sigma V_M}{r_{kr} RT} \quad (13.12)$$

Kondensatsiya boshlanmalari paydo bo'lishining kritik energiyasi $\Delta G = f(r)$ funksiyasining maksimal kritik nuqtasiga to'g'ri keladi. SHu nuqtada (13.10) tenglama quyidagi lo'rinishga keladi:

$$\begin{aligned} \Delta G_{kr} &= \frac{4\pi r^3}{3} \left(-\frac{2\sigma V_M}{r_{kr}} \right) + \sigma 4\pi r^2 = -\frac{8}{3}\pi r_{kr}^2 \sigma + 4\pi r_{kr}^2 \sigma \\ &= 4\pi r_{kr}^2 \left(\sigma - \frac{2}{3}\sigma \right) \end{aligned} \quad (13.13)$$

yoki

$$\Delta G_{kr} = \frac{1}{3} \sigma S_{kr} \quad (13.14)$$

Shunday qilib gomogen kondeksatsiya boshlanmalari hosil bo'lishining Gibbs energiyasi boshlanma sirt eneprgiyasining uchdan bir qismiga teng ekan. Yangi sirt hosil bo'lish ishining qolgan uchdan ikki qismi fazaviy o'tishlarning energetik qulayligi bilan qoplanadi.

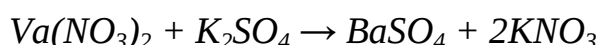
Fizik kondensatlanishning bir necha usullari bor. Shu usullardan biri bir modda bug'ini boshqa moddaga yuborishdir. Gazlar aralashmasining temperaturasi keskin kamayganda ham qaynash temperaturasi yuqoriroq bo'lgan gaz kondensatlanishi mumkin. Tabiatda tuman va bulut shu tarzda hosil bo'ladi. Havo harorati keskin pasaygan vaqtda suv bug'lari kondensatlanib havoda mayda muallaq tomchilarni – tumanni hosil qiladi.

Fizik kondensatlanishning yana bir usuli – erituvchini almashtirish usulidir. Biror moddaning eritmasiga asta-sekin aralashtirib turgan holatda bu eritmada erimaydigan suyuqlik qo'shiladi. Bunda molekulalarning kondensatlanishi sodir bo'ladi va kolloid zarrachalar hosil bo'ladi. Bunday usul bilan oltingugurt, fosfor, kanifol, antrasen va boshqa moddlarning spirtli eritmalarini suvga quyib, ularning gidrozollarini olish mumkin. Bunday zollarda dispers fazalarning manfiy zaryadli zarachalari hosil bo'ladi.

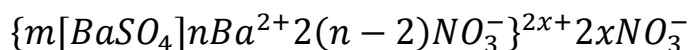
Kimyoviy kondensatlanish usulida yangi faza eritma muhitida erimaydigan modda hosil bo'lishi natijasida shakllanadi. Kimyoviy kondensatlanish quyidagi reaksiyalar natijasida sodir bo'ladi: 1) almashinish, 2) oksidlanish, 3) qaytarilish, 4) gidroliz reaksiyalari.

Turli reaksiyalarning optimal sharoitlari tajriba yo'li bilan topiladi. Lekin zol hosil bo'lishligi uchun ikkita shart bajarilishi kerak. Birinchidan, kristall zarrachalar o'sishining tezligi juda ham katta bo'lmasligi uchun reaksiyani suyultirilgan eritmada olib borish zarur, unda zarrachalar maydaroq (10^{-7} - 10^{-9} m) bo'ladi va sistema sedimentasion barqarorlik bilan ta'minlanadi. Ikkinchidan kristall sirtida qo'sh elektr qavat hosil bo'lishi uchun reaksiyaga kirishayotgan moddlardan birini mo'l miqdorda olish kerak.

Almashinish reaksiyasi. Bunday reaksiya orqali kshplab qiyin eruvchan moddalarning zollarini hosil qilish mumkin. Masalan, bariy nitrat va kaliy sulfatning suyultirilgan eritmalarini moddalardan biri ko'proq olingan nisbatda aralashtirib bariy sulfatning kolloid eritmasini hosil qilish mumkin:

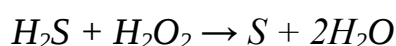


Bariy nitrat mo'l olingan holatda hosil bo'lgan zol mitsellasining formulasi quyidagicha yoziladi:



Kaliy sulfat mo'l olinganda kolloid zarrachaning ishorasi manfiy bo'ladi.

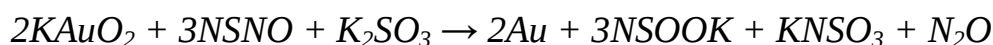
Oksidlanish reaksiyasi orqali oltingugurt zolini hosil qilish mumkin:



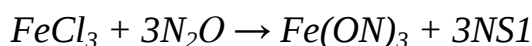
Qaytarilish reaksiyasiga misol sifatida oltin zolini hosil qilish reaksiyasini keltirish mumkin. Avvaliga quyidagi reaksiya bo'yicha kaliy aurat olinadi:



Uni formaldegid bilan qaytarilganda oltin zoli hosil bo'ladi:



Gidroliz reaksiyasi bo'yicha temir (III)-gidroksidining zolini olish mumkin:



Temir (III)-gidroksidining zolini hosil qilish uchun qaynab turgan suvga bir necha tomchi temir (III)-xlorid eritmasidan qo'shish kifoya qiladi. SHunda sariq-qo'ng'ir rannli temir (III)-xlorid eritmasi olcha rangli temir (III)-gidroksidining zoliga aylanadi (13.8 rasm).



13.8 rasm. Temir (III)-xlorid eritmasi (a) va temir (III)-gidroksidining kolloid eritmasi (b).

Kolloid eritma olishning yana bir usuli peptizatsiya deb ataladi. Peptizatsiya deb elektrolit taʼsirida gʻovaksimon choʻkmalarni qaytadan kolloid eritmaga oʻtkazishga aytiladi. Qaysi bir sabab bilan kolloid eritmaning dispers fazasi dispersion muhitdan ajralib qolgan boʻlsa yoki vaqt oʻtishi bilan dispers faza choʻkmaga tushib qolgan boʻlsa uni elektrolit eritmasi yordamida kolloid holatga oʻtkazish mumkin boʻladi.

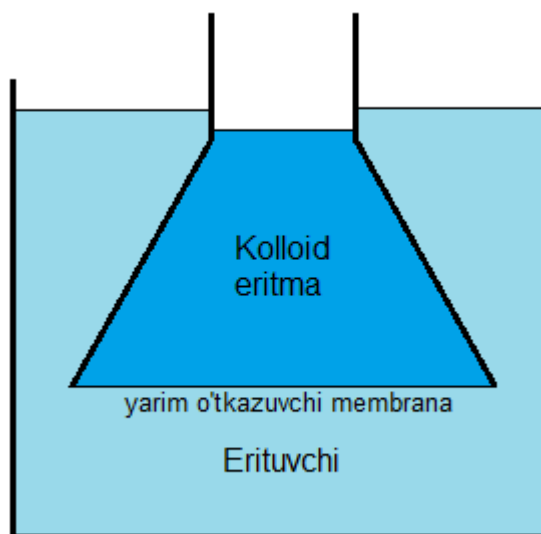
13.3. Kolloid eritmalarni tozalash usullari.

Kolloid eritmalarni qoʻshimcha ionlardan tozalash uchun dializ usulidan foydalaniladi. Dializ usulining mohiyati shundan iboratki, tarkibida qoʻshimcha ionlari bor kolloid eritma toza erituvchidan (suvdan) membrana orqali ajratiladi. Molekula va ionlarning kondensasiyasi oʻrtasida muvozanat qaror topmaguncha membranadan oʻta olish xususiyatiga ega boʻlgan molekula va ionlar erituvchiga oʻtadi. Erituvchining hamma vaqt almashtirish bilan zollarni qoʻshimchalardan tozalanadi.

Dializ uchun odatda kollodiydan, sellofan va boshqa materiallardan tayyorlangan oʻtkazuvchan membranalar ishlatiladi. Plyonka hosil qilish uchun shisha kolodiy eritmasi tarkibida taxminan 11 foiz azot bor spirt-efirli nitrosellyuloza eritmasi bilan toʻlatiladi. Soʻngra idishni aylantirib turib kollodiy eritmasidan boʻshatiladi; idish devorlaridan qolgan kollodiy eritmasi mumkin qadar tarqalishi kerak. Soʻngra idish toʻnkarilib uning ichidagi spirt va efir tamomila bugʻlanguncha kutib turiladi. Efir hidi yoʻqolgandan keyin, bugʻlanmagan erituvchini yoʻqotish uchun idish toza suv bilan bir necha marta

chayqatiladi. Soʻngra plyonkaning chetlari koʻchirilib plyonka bilan shisha oʻrtasidagi suv quyiladi. Bundan keyin hosil boʻlgan plyonkani koʻchirib olinadi.

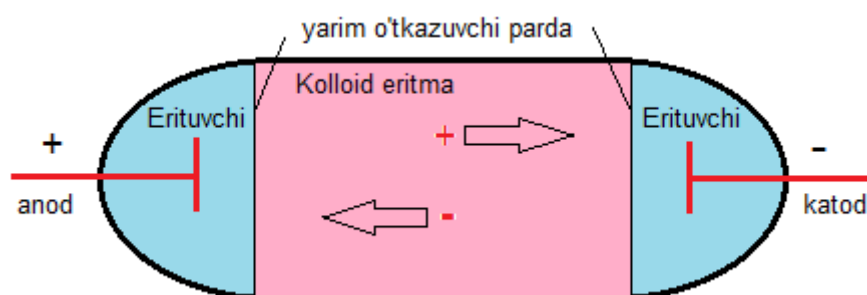
13.9 rasmda dializ jarayonini bajarish uchun qurilmaning sxemasi tasvirlangan. Stakanga toza erituvchi, masalan suv solinadi. Voronkasimon idishning pastki qismi yarim oʻtkazuvchi membrana sifatida kollodiy, sellofan plenkasi yoki xom teri bilan qoplanadi. Bu idishga kolloid eritma solinadi. Eritmani stakandagi suvga tushiriladi. Yarim oʻtkazuvchi pardaning mikrogʻovoklari orqali kolloid eritmadan elektrolit ionlari suvga oʻtadi, dispers faza zarrachalari oʻtolmaydi.



13.9 rasm. Dializator sxemasi

Stakandani suvni bir necha marta almashtirib, dializ jarayonini oxirigacha olib borish mumkin. Olingan naʼmuna qoʻshimcha ionga xos sifat reaksiya bermaganda dializ toʻxtatiladi.

Bundan tashqari elektrodializ ultrafiltrlash, ultrasentrafugalash usullari mavjud. 13.10 rasmda elektrodializ jarayonini bajarish uchun qurilmaning sxemasi keltirilgan.



13.10 rasm. Elektrodializator sxemasi.

Elektrodializatorida kolloid eritma yarim oʻtkazuvchi membrana bilan ajratilgan erituvchi orasiga joylashtiriladi. Erituvchi muhitiga elektrodlar joylashtiriladi va doimiy elektr toki manbasiga ulanadi. Kolloid eritmadagi kationlar katodga, anionlar anodga harakatlanib, eritmadan chiqarib yuboriladi.

Ultrafiltrlash usulida gʻovaklarining oʻlchami dispers faza zarrachalarining oʻlchamidan kichikroq boʻlgan nozik filtr orqali bosim bilan kolloid eritma

o'tkaziladi. Oddiy filtrlashdan farqli ravishda filtrda cho'kma emas, konsentrlangan, ionlar miqdori ancha kamaygan kolloid eritma ushlanib qoladi.

Nazorat savollari.

1. Kolloid sistemalarni olishning qanday usullari mavjud va ularning mohiyati nimada?
2. Disperslash usulida qanday qurilmalar qo'llaniladi va ularning ishlash prinsipi nimadan iborat?
3. Kolloid tegirmon va sharli tegirmonning ishlash prinsipi va avzalliklarini solishtiring.
4. Planetar tegirmon sharli tegirmonga nisbatan qanday avzallik va kamchiliklarga ega?
5. Biser nima va uning vazifasi qanday?
6. Biser tegirmoni qanday ishlaydi va uning avzalliklari nimada?
7. Biser tegirmonining qanday konstruksiyalarini bilasiz? Ularni taqqoslang.
8. Maydalash ishining kattaligi qanday tashkil etuvchilardan iborat?
9. Deformatsiyalash ishi nimani bildiradi va u qanday kattaliklarga bog'liq?
10. YAngi sirt hosil qilish ishi nima va u qanday kattaliklarga bog'liq?
11. Nima uchun disperslashning birinchi bosqichida deformatsiya ishi, ikkinchi bosqichida sirt hosil qilish ishining ahamiyati ko'proq?
12. Fizik kondensatslash deb nimaga aytiladi? Misollar keltiring.
13. Fizik kondensatslash mohiyatiga ko'ra qanday turlarga bo'linadi? Misollar bilan izohlang.
14. Fizik kondensatslash qanday usullarda amalga oshiriladi? Misollar keltiring.
15. Fizik kondensatslashning boshlanmalari nima?
16. Kondensatslashning Gibbs energiyasi qanday formulaga ega va qanday kattaliklarga bog'liq?
17. Kondensatsiya boshlanmalari paydo bo'lishining kritik energiyasi nima?
18. Kolloid sistemalarni olishda qanday shart-sharoitlarga rioya qilish zarur?
19. Peptizasiya deb nimaga aytiladi?
20. Kimyoviy kondensatlanishning mohiyati nimada?
21. Qanday hollarda kimyoviy kondetsatlanish usuli bilan barqaror kolloid eritma olinadi?
22. Kimyoviy kondensatlanish usulida qanday reaksiyalardan foydalaniladi?

23. Kolloid eritmalarolinishi chin eritmalarining olinishidan nima bilan farq qiladi va o'xshashliklari nimada?
24. Nima uchun va nimadan kolloid eritmalarini tozalash kerak?
25. Dializ nima va uni amalga oshiruvchi qurilma qanday tuzilgan?
26. Dializni to'liqroq amalga oshirish uchun nima qilish kerak?
27. Dializ kolloid sistemalarining barqarorligiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
28. Dializ yordamida kolloidlarni elektrolit qo'shimchalaridan butunlay tozalash mumkinmi?
29. Kolloid eritmalarda dializ jarayonidan qanday o'zgarishlar kuzatiladi.
30. Elektrodializning mohiyati va avzalliklari nimada?
31. Elektrodializ qanday qurilma yordamida amalga oshiriladi?
32. Ultrafiltrlashning mohiyati nimadan iborat?

14. Kolloid sistemalarining molekulyar–kinetik xossalari

- 14.1. Kolloid sistemalar Broun harakati, o'rtacha siljish kattaligi.
- 14.2. Diffuziya va diffuziya tezligi.
- 14.3. Kolloid eritmalarining osmotik bosimi.
- 14.4. Dispers sistemalarining sedimentatsiyasi.

14.1. Kolloid sistemalarda Broun harakati, o'rtacha siljish kattaligi.

Molekulyar-kinetik nazariya modda zarrachalarining o'z-o'zicha harakat qilish qonunlarini tekshiradi. Bularga kolloid eritmalarda bo'ladigan Broun harakati, diffuziya va osmotik bosim (osmos), sedimentasiya hodisalari kiradi.

Molekulyar-kinetik xossalari, ya'ni zarrachalar tartibsiz issiqlik harakatlariga sabab bo'luvchi xossalar kolloid eritmalarida quyi molekulyar eritmalariga nisbatan kuchsizroq ifodalangan, chunki kolloid zarrachalar o'lchamining kattaroqligi bilan farq qiladi.

Molekulyar-kinetik nazariya kolloid sistemalarini chin eritmalarining ba'zi bir uchrab turadigan xoli deb qaraydi: dispers fazani-erigan modda kabi, dispers muhitini-erituvchi kabi qaraladi. Bu diffuziya, osmos hodisasi, sedimentasion muvozanat va kolloidlarning boshqa o'ziga xos bo'lmagan xossalari, ya'ni kolloid zarrachalar sirtida molekulyar o'zaro ta'sirlashuv hosil bo'lishi bilan bog'liq bo'lmagan tushuntirishga katta imkon yaratadi.

Kolloid va chin eritmalar oʻrtasidagi sifat jixatidan farq yoʻqligini tushuntirish uchun koʻp vaqt va mexnat talab qilinadi, ular faqat miqdoriy harakterga ega. Chin eritmalar toʻgʻrisidagi molekulyar-kinetik tushuncha kolloid sistemalarga ham tatbiq etiladi. Buning uchun ikkita shartni bajarish talab etiladi:

1. Bu nazariya issiqlik harakatida, broun harakatini ham hisobga olgan xolda qatnashish uchun zarrachalari juda ham kam boʻlgan hamma sistemalarga tatbiq etiladi. Bu zarrachalar oʻlchami 10^{-4} m va undan kichik boʻlganlari, yaʼni odatdagi kolloidlar oʻlchami va baʼzi bir mikroetrogen sistemalardir;

2. Kolloid eritmalariga statistik qonunlarini qoʻllash uchun kolliid eritmaning hajm birligida zarrachalarni soni koʻp boʻlishi shart.

Broun haratati. Suyuqlik molekulalarining issiqlik harakatidan kelib chiqadi. Molekulyar-kinetik nazariya, kolloid zarracha bir sekundda yoʻnalishini 10^{20} marta oʻzgarishi mumkinligini koʻrsatdi.

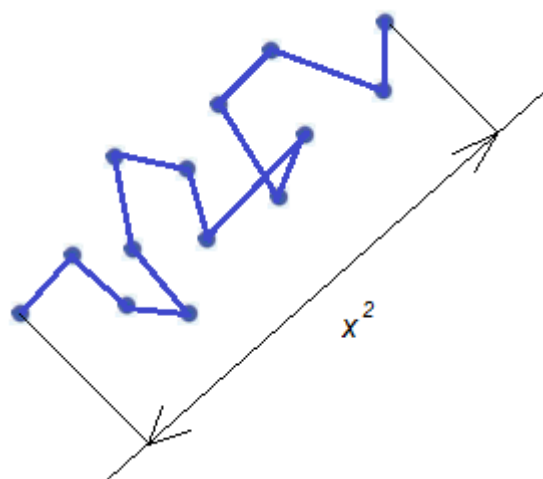
Zarrachalarning haqiqiy yoʻlini topish yoki tasvirlash mumkin emas. Zarrachalarning bir qayd etilgan nuqtadan ikkinchi qayd etilgan nuqtagacha siljishini koʻrish va tasvirlash mumkin. Bunda harakat belgilangan bir holatidan ikkinchi holatgacha faqat shartli siniq chiziqlar bilan ifodalanadi (14.1 rasm). Haqiqatdan esa, bu harakat fazoda murakkab egrisimon traektoriya bilan tasavvur etilishi kerak.

Odatda zarrachalar qandaydir muayyan yoʻnalishda harakat qilishi kuzatiladi. Miqdoriy hisoblashlar uchun siljishni oʻzi olinmay, balki zarrachaning τ vaqt ichida harakatlanish yoʻnalishi boʻyicha x oʻqiga tushirilgan proeksiyasi olinadi. Bu proeksiya oʻrtacha kvadrat siljish deb ataladi va quyidagi Eynshteyn tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$x^2 = 2D\tau \quad (14.1)$$

bu yerda: x^2 – oʻrtacha kvadrat siljish, D – diffuziya koeffitsienti.

Diffuziya koeffitsienti zarrachalarning oʻlchami va muhitning qovushqoqligiga bogʻliq, sharsimon zarrachalar uchun quyidagi formula bilan aniqlanadi:



14.1 rasm. Broun harakati va oʻrtacha kvadrat siljish.

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{KT}{6\pi\eta r} \quad (14.2)$$

bu yerda: R – universal gaz doimiysi, T – temperatura, η – dispersion muhitning qovushqoqligi, r – zarrachalarning radiusi, K – Bolsman doimiysi.

$$K = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/grad}$$

(14.2) ifodani (14.1) ifodaga qo'yilganda quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$x^2 = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{\tau}{3\pi\eta r} \quad (14.3)$$

(14.3) ifoda Eynshteyn-Smoxulovskiy tenglamasi deyiladi va Broun harakati natijasida dispers faza sharsimon yoki sferik zarrachasining harakatlanish yo'nalishi bo'yicha o'rtacha kvadrat siljishiga teng.

14.2. Diffuziya va diffuziya tezligi.

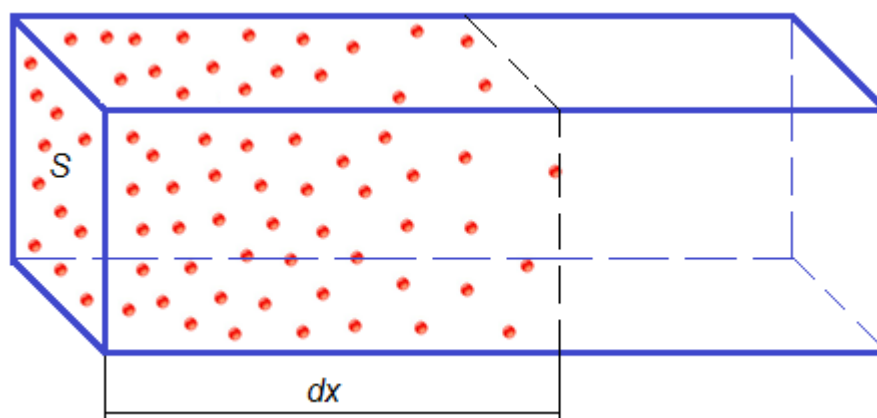
Zarrachalarning dispersion muhitda aralashish va tarqalish jarayoni *diffuziya* deyiladi. Diffuziya natijasida zarrachalar ko'proq konsentratsiyali sohadan (miqdori ko'proq bo'lgan soha) kamroq konsentratsiyali sohaga (miqdori kamroq bo'lgan soha) harakatlanadi. Diffuziya idishning butun hajmi bo'yicha zarrachalar konsentratsiyasining tenglashgunicha (zarrachalarning butun idish hajmi bo'yicha bir tekisda tarqalguncha) davom etadi. SHuning uchun diffuziya qaytmas jarayon deb hisoblanadi. Demak, diffuziya hodisasi zarrachalarning betartib harakati natijasida gaz va suyuqliklarda tarqalishidir.

Molekulalar va kolloid zarrachalar diffuziya tezligini o'lchash Fikning ikkita qonuniga asoslangan.

Fikning birinchi qonuniga muvofiq:

$$dm = -DS \frac{dC}{dx} d\tau \quad (14.4)$$

bu yerda: dm – diffuziyalangan modda massasi, D – diffuziya koeffitsienti, S – diffuziya sodir bo'layotgan yuza, dC – diffuziyalayotgan modda konsentratsiyasining o'zgarishi, dx – diffuziya sodir bo'lgan masofa, $\frac{dC}{dx}$ – konsentratsiya gradienti (masofa bo'yicha konsentratsiyaning o'zgarishi), $d\tau$ – diffuziyalanish vaqti (14.2 rasm).



14.2 rasm. Dispers sistema zarrachalarining diffuziyasi.

(14.4) formuladan ma'lum bo'lishicha, diffuziya koeffitsientiga, yuzaga va vaqtga to'g'ri proporsional ekan. Formuladagi manfiy ishoraning sababi masofa uzaygani sari diffuziyalangan modda massasi kamayib borishligidir.

Diffuziya tezligini konsentratsiyani vaqt birligida o'zgarishi sifatida qaralsa, uning qiymati Fikning ikkinchi qonuni bo'yicha topiladi:

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (14.5)$$

Diffuziya koeffitsientining qiymati avvalambor zarrachalarning o'lchamiga bog'liq. SHarsimon yoki sferik shakldagi zarrachalar uchun ularning radiusiga, kubsimon zarrachalar uchun qirrasining uzunligiga. SHarsimon zarrachalar uchun (14.2) formula bilan aniqlanadi. Bu formulalar ko'rinishicha zarrachalarning radiusi qancha katta bo'lsa, diffuziyalangan modda massasi ham, diffuzif tezligi ham shuncha kichik bo'ladi.

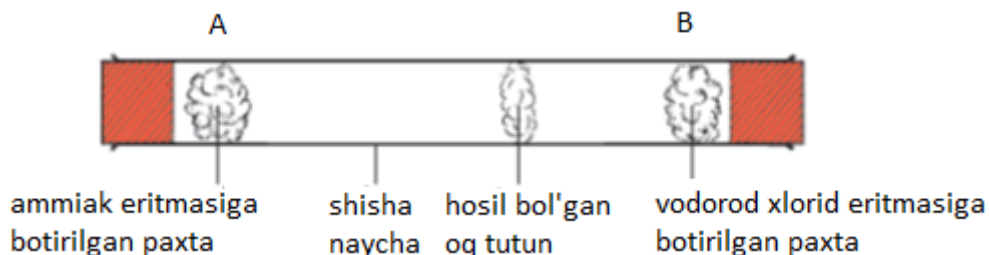
Diffuziya jarayoni amalda zarrachlarning o'lchamini aniqlash uchun qo'llaniladi. (14.4) formuladagi diffuziyalangan modda massasini yoki (14.5) formuladagi diffuziya tezligini amalda aniqlab, diffuziya koeffitsientini hisoblash mumkin. Diffuziya koeffitsienti ma'lum bo'lgandan so'ng zarrachalarning o'rtacha diametrini va u orqali zarrachaning molyar massasini hisoblash mumkin:

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A \quad (14.6)$$

bu yerda ρ – moddaning zichligi.

14.3 rasm asosida diffuziya tezligi to'g'risida fikr yuritishimiz mumkin. Shisha naycha olamiz. Paxta bo'lagini ammiak eritmasiga (novshadil spirtiga) botirib birinchi naychani chap tarafiga qo'yamiz. Shunday kattalikdagi ikkinchi paxta bo'lagini xlorid kislota eritmasiga bitirib, naychani o'ng tarafiga joylashtiramiz. Naychani ikki tarafini tiqin bilan berkitamiz. Chap tarafdin

ammiak gazi tarqaladi, o'ng tarafdin esa vodorod xlorid gazi tarqaladi. Naycha ichida oq tutun paydo bo'ladi. Ammiak va vodorod xlorid to'qnashib, ammoniy xlorid tutunini hosil qiladi. Lekin bu tutun naycha o'rtasida emas, ammiak botirilgan paxtadan uzoqroq, vodorod xlorid botirilgan paxtaga yaqinroq joyda paydo bo'ladi,



14.3 rasm. Turli moddalarning diffuziya tezligini solishtirish namoyishi⁴³.

Buning sababi nimada? Izoh oddiy: ammiak zarrachalarining massasi kamroq, vodorod xlorid zarrachalarining massasi kattaroq. Ammiakning nisbiy molekulyar massasi 17, vodorod xloridniki 36,5 ekanligini eslasak, hammasi ravshan bo'ladi. Ammiak molekulalari tezroq diffuziyalanadi va ko'proq masofani bosib o'tadi. Demak diffuziya tezligi zarrachalarning o'lchamiga yoki massasiga bog'liq.

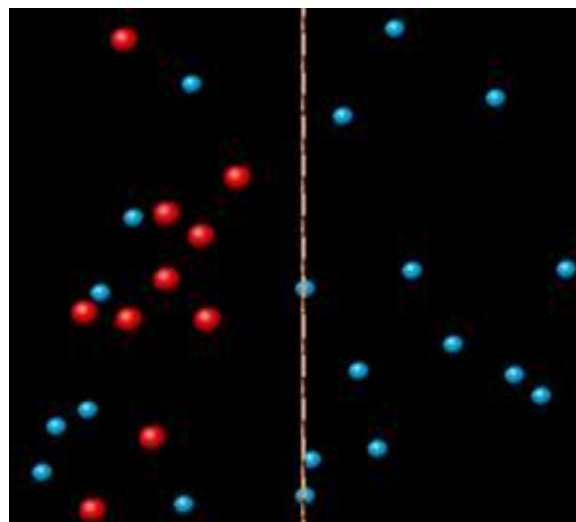
14.3. Kolloid eritmalarning osmotik bosimi.

Erituvchining yarim o'tkazgich parda orqali o'tish jarayoni osmos deyilib, bu xodisa natijasida *osmotik bosim* vujudga keladi. Osmotik bosim chin eritmalar to'g'risidagi mavzuda batafsil muxokama qilingan edi. Kolloid eritmalarda zarrachalarning hajm biriligidagi soni kam bo'lganligi uchun ularning osmotik bosimi chin eritmalarinikiga nisbatan kichik bo'ladi.

Osmos hodisasini izohlash uchun yarim o'tkazuvchi parda (to'siq, membrana) bilan ikki qismga ajratilgan idishning bir qismiga toza erituvchi, ikkinchi qismiga eritma joylashtiramiz. Yarim o'tkazuvchi to'siq xom teri, sellofan, viskoza kabi materiallardan tayyorlanib, ularning mikrog'ovoklari erituvchi molekulalarini o'tkazib, erigan modda zarrachalarini o'tkazmaydi. Eritmada erituvchining kimyoviy potentsiali toza erituvchinikidan pastroq, shuning uchun erituvchi molekulalari eritmaga o'ta boshlaydi. Yarim o'tkazgich to'siq bilan ajratilgan eritmaga erituvchini o'tish hodisasi osmos deb nomlanadi (14.4 rasm).

⁴³ Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 13.

Rasmdagi idishning oʻrtasida yarim oʻtkazuvchi membrana (toʻsiq) joylashgan. Toʻsiqning chap tarafida kolloid eritma: koʻk rangli kichikroq zarrachalar dispersion muhit, qizil rangli kattaroq zarrachalar dispers faza. Toʻsiqning chap tarafida toza erituvchi joylashgan. Xuddi chin eritmalaridagi kabi kolloid eritmalarida ham erituvchi va eritmani muvozanatga keltirish uchun zarur boʻlgan bosim osmotik bosim deb ataladi.



14.4 rasm. Kolloid eritmalarida osmotik bosimning paydo boʻlishi.

Turli eritmalarining osmotik bosimlari oʻrganib, Ya. Vant-Goff shunday xulosaga keldiki, juda suyultirilgan eritmalarida erigan modda xuddi shu sharoitdagi gazsimon modda kabi boʻladi. Shuning uchun suyultirilgan eritmalariga ideal gazlarning holat tenglamasini qoʻllash mumkin:

$$PV=nRT$$

bu yerda P – osmotik bosim, Pa; V – suyultirilgan eritmaning hajmi, l; n – erigan moddaning miqdori, mol; R – universal gaz doimiysi; T – temperatura, K. Modda miqdorini hajmga nisbati konsentratsiyaga teng ekanligini hisobga olib n/V konsentratsiyaga almashtirilsa, Vant-Goff qonunining matematik ifodasi kelib chiqadi:

$$\Pi = CRT \quad (14.7)$$

bu yerda C – eritmaning konsentratsiyasi, mol/l.

14.4. Dispers sistemalarning sedimentatsiyasi.

Suspenziya, emulsiya, aerozol kabi dispers sistemalarda dispers faza zarrachalari idish tagiga choʻkish yoki sistema yuzasiga qalqib chiqishga oʻta moyil boʻladi. Dispers faza zarrachalarining choʻkishi *sedimentatsiya* deyiladi, qalqib chiqishi esa *teskari sedimentatsiya* yoki *flotatsiya* deyiladi. Sistemadagi har bir zarrachaga ogʻirlik kuchi (gravitatsion kuch) F_g va Arximed kuchi F_A taʼsir etadi:

$$F_g = mg = V\rho g \quad \text{va} \quad F_A = V\rho_0 g \quad (14.8)$$

bu yerda m va V – zarrachaning massasi va hajmi, g – erkin tushish tezlanishi, ρ va ρ_0 – dispers faza va dispersion muhitning zichligi.

Bu kuchlar doimiy va qarama-qarshi tomonga yoʻnalgan. Sedimentatsiyani yuzaga keltiruvchi kuch F_{sed} ularning ayirmasiga teng:

$$F_{sed} = F_g - F_A = V(\rho - \rho_0)g \quad (14.9)$$

Agar dispers faza zichligi dispersion muhit zichligidan katta boʻlsa, F_{sed} musbat boʻladi va sedimentatsiya hodisasi yuz beradi. Agar dispersion muhitning zichligi dispers fazanikidan katta boʻlsa, F_{sed} manfiy boʻladi va teskari sedimentatsiya sodir boʻladi.

Sedimentatsiya qandaydir muhitda sodir boʻlganligi uchun unga qarishilik koʻrsatuvchi ishqalanish kuchi ham paydo boʻladi, u zarrachaning harakatlanish tezligiga toʻgʻri proporsional. Zarrachalarni harakatlantiruvchi kuch sedimentatsiya i ishqalanish kuchining ayirmasiga teng. Sedimentatsiya boshlanganda fyirma noʻldan farqli, maʼlum vaqtdan keyin noʻlga teng boʻlib qoladi. SHu vaqtda zarrachalar doimiy u tezlik bilan choʻka boshlaydi va uning qiymati quyidagiga teng:

$$u = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{B} \quad (14.10)$$

bu yerda B – ishqalanish koefitsienti.

Sferik shakldagi zarrachalarning ishqalanish koefitsienti Stoks qonuni bilan aniqlanadi:

$$B = 6\pi\eta r \quad (14.11)$$

bu yerda η – dispersion muhitning qovushqoqligi, r – zarrachaning radiusi.

(14.11) ifodani (14.10) tenglamaga qoʻyilsa va zarracha hajmini uning radiusi orqali ifodalansa, sedimentatsiya tezligi uchun Stoks tenglamasi hosil boʻladi:

$$u = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (14.12)$$

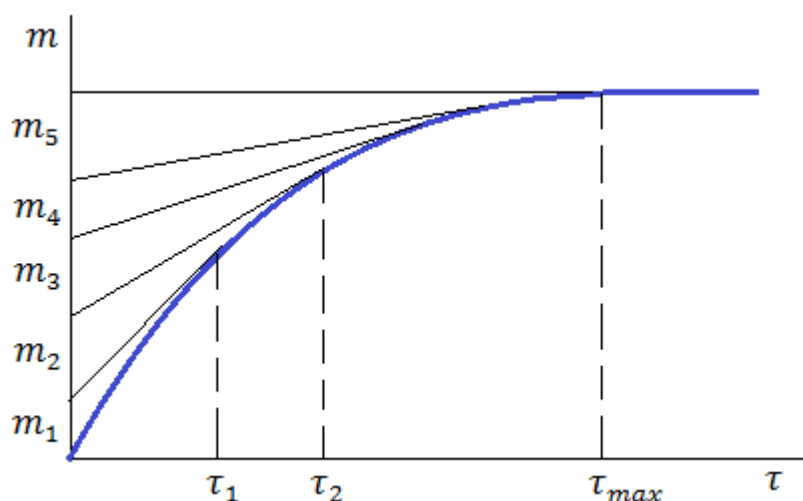
(14.12) ifoda sedimentatsiya tezligi zarracha radiusining kvadratiga, dispers faza va dispersion muhit zichliklarining farqiga toʻgʻri proporsional, muhitning qovushqoqligiga teskari proporsional ekanligini koʻrsatmoqda.

Turli eksperimental usullar bilan sedimentatsiya tezligini aniqlash sedimentatsion analizning asosini tashkil etadi. Bu analizni bajarishda Stoks formulasi qanday holatlarda amal qilishini bilishimiz kerak. Buning uchun asosiy ikkita shart bajarilishi kerak:

1) Zarrachalar oʻzaro bir-biriga taʼsir koʻrsatmasligi uchun ular orasidagi masofa etarli darajada katta boʻlishi kerak, yaʼni sistema suyultirilgan boʻlishi kerak.

2) Zarrachalarning o'lchami o'rtacha qiymatga ega bo'lishi kerak. Chunki juda mayda zarrachalar cho'kishi uchun ko'p vaqt talab etiladi, juda yirik zarrachalar tez cho'kadi va ham ikki holatda ham tezlikni o'lchash noqulay bo'ladi. Odatda sedimentatsion analiz dippersligi 10^{-2} dan 10^{-2} sm gacha bo'lgan suspenziya va emulsiyalar uchun bajariladi.

Sedimentatsion analizda graduirlangan silindrga tushirilgan osma pallali tarozi, sentrifuga yoki boshqa qurilma yordamida vaqt birligi ichida cho'kmaga tushgan zarrachalarning massasi aniqlanadi. Vaqtni massaga bog'liqlik grafigi tarzida sedimentatsiya egrisi chiziladi (14.5 rasm).



14.5 rasm. Polidispers suspenziyaning sedimentatsiya egrisi.

Dispers sistema barcha zarrachalarining o'lchami bir xil, ya'ni sistema monodispers bo'lsa sedimentatsiya egrisining birinchi qismi absissa o'qiga nisbatan ma'lum burchakni hosil qilgan to'g'ri chiziqdan iborat bo'ladi. Amalda bunday sistema uchramaydi. Zarrachalarining o'lchamlari turlicha bo'lgan polidispers sistemalarda bog'liqlik chizig'i avvaliga keskin ko'tariladi, keyin keskinlik kamayib, absissa o'qiga parallel to'g'ri chiziqqa aylanadi. Sedimentatsiya boshlanishida yirik zarrachalar tezroq cho'kadi, keyin maydaroq zarrachalar cho'kadi, nihoyat barcha zarrachalar cho'kib bo'lgandan so'ng egri chiziq to'g'ri chiziqqa aylanadi.

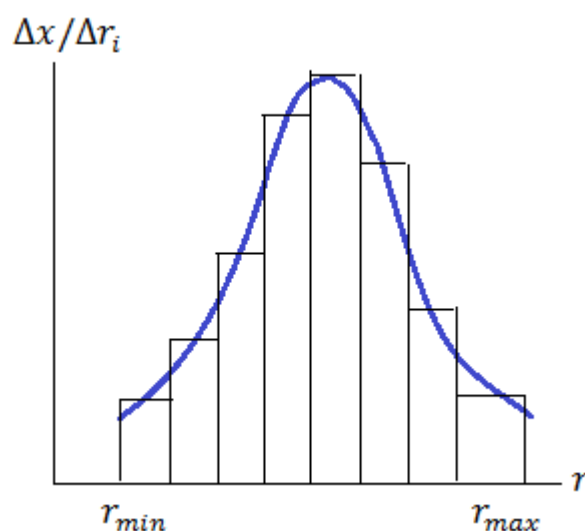
Egri chiziqning τ_1 , τ_2 , va h.k. vaqtga mos keluvchi bir nechta nuqtasidan ordinata o'qi bilan kesishguncha urinma o'tkaziladi. Urinmaning ordinata o'qidan kesgan kesmasi cho'kmaga tushgan zarrachalar massasiga m_1, m_2 , va h.k. proporsional bo'ladi. Suspenziya ustunining umumiy balangligi H hamda zarrachalarning umumiy massasi Q bo'lsa, har bir fraksiyaning cho'kish tezligi quyidagi formuladan topiladi:

$$u = \frac{m \cdot H}{Q \cdot \tau}$$

Topilgan tezlikni (14.12) formulaga qo'yib, zarrachalarning radiusi hisoblanadi. Radius ma'lum bo'lsa, zarrachalarning solishtirma sirtini hisoblash mumkin:

$$S_{sol} = \frac{3}{r\rho}$$

Polidispers sistemalarning qulay va yaqqol tavsifi sifatida zarrachalarning massalari bo'yicha taqsimlanish egrisini ko'rsatish mumkin. Differensial taqsimlanish egrisini hosil qilish uchun absissa o'qiga fraksiyaning o'rtacha radiusi r qo'yiladi, ordinata o'qiga fraksiyaning massa ulushi yoki qo'shni fraksiyalar massa ulushini ortishini radiuslar farqiga nisbati $\Delta x/\Delta r_i$ qo'yiladi (14.6 rasm). Egri chiziq qanchalik tor bo'lsa, sistemaning polidispersligi kam bo'ladi, ya'ni zarrachalarning o'lchamlari o'zaro yaqin bo'ladi.



14.6 rasm. Polidispers sistema zarrachalarini radius bo'yicha taqsimlanish differensial egrisi.

Nazorat savollari.

1. Kolloid va chin eritmalarning molekulyar-kinetik xossalarida umumiylik va farqlar?
2. Kolloid eritmalariga molekulyar-kinetik tushunchalarni qo'llash uchun qanday shartlar bajarilish shart?
3. Kolloid sistemalarda Broun harakati. Broun harakatida zarrachaning o'rtacha kvadrat siljishi.
4. Nima uchun zarrachaning Broun harakatini haqiqiy traektoriyasini tasvirlash mumkin emas?
5. O'rtacha kvadrat siljish uchun Eynshteyn va Eynshteyn-Smoxulovskiy tenglamalari.
6. Kolloid sistemalarda diffuziya. Diffuziya tezligi bo'yicha Fik qonunlari.
7. Fikning birinchi va ikkinchi qonunlari nimani bildiradi?

8. Kolloid sistemalarda diffuziyalangan modda massasi qanday omillarga bog'liq?
9. Diffuziya koeffitsientining fizikaviy ma'nosi hamda uning kattaligiga ta'siri etuvchi omillar.
10. Diffuziya jarayonini o'rganib, kolloid zarrachalarning mitselyar massasini qanday aniqlash mumkin?
11. Turli moddalarning diffuziya tezligini solishtirish bo'yicha qanday tajriba o'tkazish mumkin? SHunday tajribalardan bir nechtasini rejalashtiring.
12. Kolloid eritmalarda osmotik bosimning qanday ahamiyati bor?
13. Nima uchun kolloid eritmalarning osmotik bosimi bir xil foiz konsentratsiyali chin eritmalariga nisbatan pastroq bo'ladi?
14. Osmotik bosim to'g'risida Vant-Goff qonuni.
15. Sedimentatsiya xodisasi nimadan iborat?
16. Teskari sedimentatsiya nimani anglatadi va u yana qanday nomlanadi?
17. Suspenziya va emulsiyalarning muallaq zarrachalarining o'z-o'zidan harakatlanishiga qanday kuchlar ta'sir ko'rsatadi?
18. Sedimentatsiya kuchi qanday qilib aniqlanadi va u qanday omillarga bog'liq?
19. Sedimentatsiya tezligi bo'yicha Stoks formulasini keltirib chiqaring va uni izohlang.
20. Sedimentasion analiz yordamida nimani va qanday aniqlash mumkin?

15. Dispers sistemalarning optik xossalari

- 15.1. Dispers sistemalar optik xossalarini o'ziga xosligi. Opalessensiya – yorug'lik nurining sochilishi.
 - 15.2. Yorug'lik nurining yutilishi.
 - 15.3. Zarrachalar dispersligini aniqlashning optik usullari.
-
- 15.1. Dispers sistemalar optik xossalarini o'ziga xosligi. Opalessensiya – yorug'lik nurining sochilishi.

Dispers sistemalar optik xossalarini o'ziga xosligi ularning asosiy belgilari – dispersligi va geterogenligi bilan bog'liq. Dispers sistemalar bir jinsli bo'lmaganligi uchun ularning optik xossalari ham bir xil emas. Optik xossalarga zarrachalarning tuzilishi, o'lchamlari va shakli ko'proq ta'sir ko'rsatadi. Optik xossalarga: yorug'likning kolloid eritmalarda tarqalishi, kolloid eritmalarning

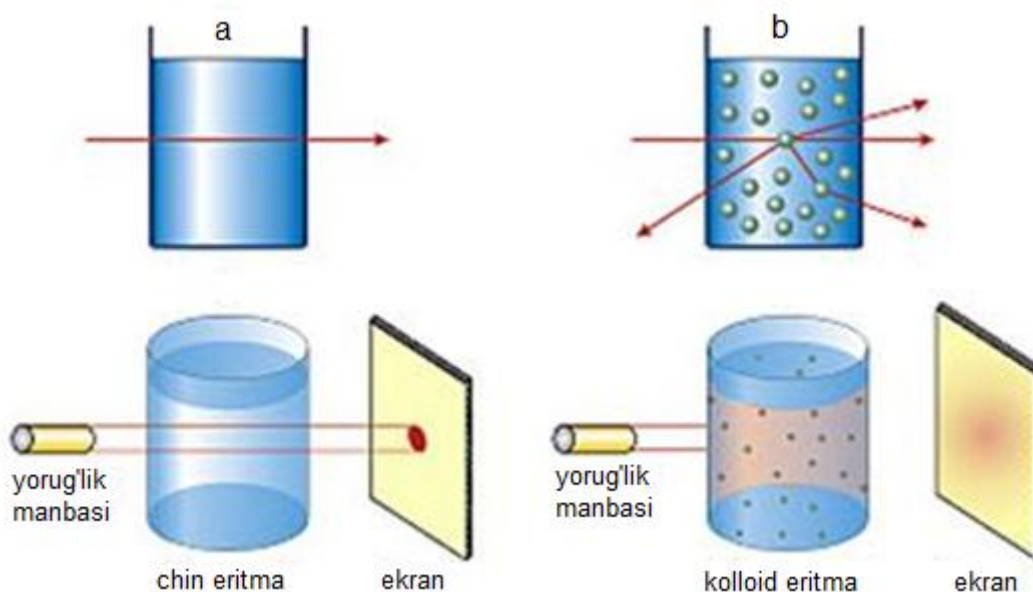
rangi, yorug'likning kolloidlarga yutilishi, ultramikroskop, elektromikroskopik va rentgenografik xossalari kiradi.

Chin eritmalarga xos bo'lmagan hodisa kolloid eritmalaridagi nur tutamini tarqatishidir, ya'ni Faradey–Tindal hodisasi kabi xossalarni kuzatish mumkin. Nurning sochilish (tarqalish, yoyilish) hodisasi kolloid kimyoda opolessensiya deb ataladi. Qorong'u xonada kolloid eritma bor shisha idish orqali o'tayotgan nur tutamini yon tomondan kuzatilsa, nurni kolloid eritmada tarqalishi hisobiga nur oqimi konussimon shaklga o'tganini kuzatish mumkin (15.1 rasm). Aynan shu hodisaga Faradey–Tindal effekti deb yuritiladi.



15.1 rasm. Faradey-Tindal effektining namoyishi.

Faradey-Tindal effektining sababi Kolloid eritmada zarrachalarning o'lchamidir. 15.2 rasmda chin eritmada va kolloid eritmada yorug'lik nuri o'tganda qanday hodisa sodir bo'lishligi sxematik tasvirlangan.



15.2 rasm. Chin eritmada (a) va kolloid eritmada (b) yorug'likning o'tishi.

Ma'lumki ko'rinadigan yorug'lik nurlarining to'lqin uzunligi 400-800 nm atrofida bo'ladi. Chin eritmada dispers faza zarrachalarining o'lchami 1 nm dan

kichik. Demak, yorug‘likning to‘lqin uzunligi zarrachalarining o‘lchamidan ancha katta, shuning uchun nurning ko‘p qismi to‘g‘ri o‘tib ketadi (15.2 rasm, a). Chin eritma ichida yorug‘lik ko‘rinmaydi, undan o‘tgan yorug‘lik ekranga tushganda yorqin yorug‘ dog‘ hosil bo‘ladi.

Kolloid eritmadagi dispers faza zarrachalarining o‘lchamlari yorug‘likning to‘lqin uzunligi bilan solishtiralli darajada, shuning uchun yorug‘lik nurlari zarrachaga urilib har tarafga sochilib ketadi (15.2 rasm, b). Yorug‘lik kolloid eritma ichida yorug‘ konussimon yo‘l hosil qilib ko‘rinadi, eritmadagi har bir zarracha go‘yoki kichkinagina lampochkaga o‘xshab qoladi. Eritmadan o‘tgan yorug‘likning kam qismi ekranga tushib, yoyilgan, hira dog‘ni hosil qiladi.

Shu o‘rinda aytib o‘tish kerakki, dag‘al dispers sistemalar, ya’ni suspenziya va emulsiyalar dispers faza zarrachalarining o‘lchamlari yorug‘lik nurining to‘lqin uzunligidan ancha katta. Shuning uchun yorug‘likning asosiy qismi eritmadan o‘tmasdan, orqaga qaytadi.

Zarrachalarining konsentratsiyasi va hajmi qanchalik katta bo‘lsa, dispers faza bilan dispers muhitlarning nur sindirish ko‘rsatkichlari o‘rtasidagi farq qanchalik katta bo‘lsa, shuningdek nur to‘lqin uzunligi kichik bo‘lsa tarqalgan nurning ravshanligi aniq bo‘ladi.

Tarqalgan yoki sochilgan nurning intensivligi Reley qonunining formulasi bilan aniqlanadi:

$$I_s = 24\pi^3 \frac{\nu V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 I_0 \quad (15.1)$$

bu yerda I_0 – tushuyotgan yorituvchi nurning intensivligi, I_s – sochilgan nurning intensivligi, ν – sistemaning hajm birligidagi zarrachalari soni, V – har qaysi zarrachaning hajmi, n_1 – kolloid zarrachani hosil qilgan moddaning yorug‘likni sindirish koeffitsienti, n_2 – dispersion muhitni hosil qilgan moddaning yorug‘likni sindirish koeffitsienti.

Bu formula zarrachaning o‘lchamlari 40–70 nm dan katta bo‘lmagan sistemalar uchungina qo‘llaniladi.

15.2. Yorug‘lik nurining yutilishi.

Eritmalarga tushirilgan yorug‘likning bir qismi o‘tadi, bir qismi sochiladi, bir qismi qaytadi, yana bir qismi yutiladi. Yorug‘likning yutilishi ko‘proq chin eritmalarga xos bo‘lgan hodisa. Bunda yorug‘ltk to‘liq yutilmaydi, balki ma’lum tshlqin uzunligiga ega bo‘lgan ma’lum bir sohasigina yutiladi. Yorug‘likning

yutilishi zarrachalarning o'lchamiga emas, balki modda tarkibidagi atomlarning, bog'larning tabiati, xossalriga bog'liq. Hatto, suv va benzol kabi shaffof va tiniq erituvchilar, shisha va olmov kabi shaffof kristall moddalar ham yorug'likning ma'lum sohasini yutadi. Yorug'likning yutilishi kolloid eritmalarida ham kuzatiladi.

Eritmaga yutilgan nurning intensivligi Lamber-Ber qonuni bilan aniqlanadi:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon l C} \quad (15.2)$$

bu yerda I – eritmaga yutilgan nurning intensivligi, I_0 – eritmaga tushayotgan nurning intensivligi, ε – moddaning tabiatiga, yorug'lik to'lqinining uzunligiga bog'liq bo'lgan va eritma konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmagan individual konstanta, molyar ekstinsiya koeffitsienti deyiladi. l – nur o'tayotgan eritma qatlamining qalinligi, C – eritmaning konsentratsiyasi, e – natural logarifm asosi.

Nur intensivliklarini bir tomonga o'tkazib, tenglamani logarifmlansa, quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = 2,3 \varepsilon l C \quad (15.3)$$

bu yerda D – eritmaning optik zichligi.

Tushayotgan nur intensivligini yutilgan nur intensivligiga nisbatining logarifmi eritmaning optik zichligi deb ataladi. Bu kattalik eritmalarining eng muhim optik xossaligidan biridir. Yutilayotgan to'lqin uzunliklariga mos keladigan sohalarda eritmaning optik zichligi yuqori bo'ladi.

Spektrofotometrik tadqiqot usullari ultrabinafsha va ko'rinadigan to'lqin uzunligidagi nurlarni eritmadan o'tkazish orqali nur yutilish sohasini va shu sohalardagi optik zichlikni aniqlashgan asoslangan. Zamonaviy spektrofotometrlar to'lqin uzunliklari 200 nm dan 1000 nm gacha bo'lgan nurlarni namunadan o'tkazilgan yutilish spektrlarini hosil qilish imkoniyatini beradi.

Spektrlardagi to'lqin uzunligining yutilish sohalari tekshirilayotgan modda tarkibidagi xromofor guruhlarining (π bog'larga ega bo'lgan) mavjudligi tufayli vujudga keladi. Har bir xromofor guruh faqat o'ziga tegishli bo'lgan to'lqin uzunligida yutilish spektrini hosil qiladi. Shuning uchun spektrlar taxlili asosida tekshirilayotgan namunada qanday xromofor guruhlari borligini aniqlash mumkin.

Yutilish spektrlarining intensivligi optik zichlikka to'g'ri proporsional. (15.3) formulaga ko'ra bir xil sharoitda bajarilgan tadqiqotda optik zichlik faqat xromofor guruhlarining, shunga mos ravishda erigan modda konsentratsiyasiga bog'liq. Demak, spektrofotometrik usul bilan miqdoriy analizni bajarish, ya'ni erigan modda konsentratsiyasini ham aniqlash mumkin.

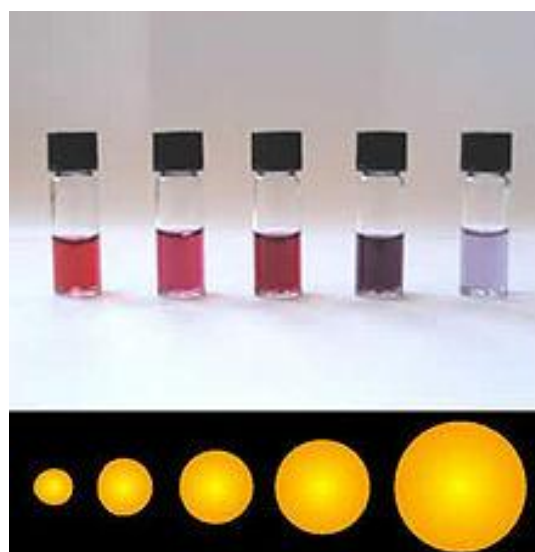
15.3. Zarrachalar dispersligini aniqlashning optik usullari.

Yorug'lik nuri qismlarining yutilish xossasi bilan difraksiya ya'ni yorug'lik zarrachani o'rab o'tishi hodisasining birga qo'shilishi natijasida kolloid eritmada biror rang hosil bo'ladi. Zollarning o'tayotgan yorug'likdagi rangi disperslik darajasiga, zarrachalarning kimyoviy tabiatiga va shakliga bog'liq holda o'zgaradi. Bir zolning bir hil konsentratsiyali eritmasida zarrachalarning o'lchami o'zgarishi bilan uning rangi ham o'zgaradi. Masalan, 15.1 jadvalda kumush zoli disperslik darajasiga ko'ra rangining o'zgarishi keltirilgan.

15.1 jadval. Kumush zoli zarrachalarining o'lchamlari va rangining bog'liqligi.

Zarracha o'lchami	Zolning rangi
79 nm	To'q sariq
90 nm	Qizil
110 nm	Ko'k binafsha
160 nm	Ko'k

15.3 rasmda ham kolloid zarrachalarning o'lchamlari o'zgarganda rangining o'zgarishi tasvirlangan. Kichik o'lchamli zarrachalarga ega bo'lgan eritma qizil rangni namoyon qilsa, katta o'lchamli zarrachalarga ega bo'lgan eritma binafsha rangli ekan. To'ltin uzunligi kichik bo'lgan binafsha va ko'k ranglar kichik o'lchamli zarrachalarda yoyilib ketishi natijasida eritma qizil bo'lib ko'rinadi. Aksincha, katta o'lchamli zarrachalar to'lqin uzunligi katta bo'lgan qizil nurlarni yoyadi.



15.3 rasm. Kolloid eritma zarrachalarining o'lchamiga ko'ra rangining o'zgarishi⁴⁴.

Kolloid sistemalarda zarrachalarning o'lchamlari, shakli, konsentratsiyasini aniqlashning bir nechta optik usullari mavjud. SHu usullar to'g'risida to'xtalib o'tamiz.

⁴⁴ go.mail.ru/search_images?fr=main&q=коллоидная%20химия&frm=web

Turbidimetriya usuli. Bu usul dispers sistemadan o'tgan yorug'likning intensivligini o'lchashga asoslangan. Sistemadan yoyilgan va unga yutilgan yorug'likni birga chiqarib tashlasak, o'tgan yorug'likni molekulyar eritmalarga tegishli bo'lgan Buger-Lamber-Ber qonuni asosida aniqlash mumkin. Agar optik zichlikni sistemaga tushayotgan va undan o'tgan yorug'lik intensivliklari nisbatini logarifmi sifatida olinsa, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$D = \ln \frac{I_0}{I_{o'}} = k \frac{Cd^3}{d^4 + \alpha\lambda^4} \quad (15.4)$$

bu yerda I_0 – sistemaga tushayotgan yorug'lik intensivligi, $I_{o'}$ – sistemadan o'tgan yorug'lik intensivligi, d – zarrachalarning diametri, k – Reley tenglamasidagi o'zgarmas kattaliklarni o'z ichiga olgan konstanta, α – zolning tabiatiga bog'liq bo'lgan konstanta.

(15.4) tenglama yordamida zarrachalarning o'lchamlarini aniqlash mumkin bo'ladi. Biroq zarrachalarning diametri juda kichik, ya'ni $d \leq 0,1\lambda$ bo'lganda d^4 ni hisobga olmasa ham bo'ladi. U holda (15.4) tenglamani quyidagi ko'rinishga keladi:

$$D = \frac{k\nu V^2 l}{\lambda^4} \quad (15.5)$$

λ va l o'zgarmas bo'lsa (15.5) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$D = k'\nu V^2 \quad (15.6)$$

(15.6) tenglamadan zarrachalarning o'lchami bir xil bo'lgan ikkita zolning optik zichliklari nisbati ulardagi zarrachalarning miqdorlari (sonlari) nisbatiga teng. Yuqoridagi tenglamalar zollardagi zarrachalarning o'lchamlari aniqlash, ularni o'zaro solishtirish uchun qo'llanilishi mumkin.

Nefelometriya usuli. Kolloid eritmalarining yorug'likning yoyilishi turli sistemalar uchun nefelometr yordamida o'lchanadi. Faradey–Tindal effekti zolning konsentratsiyasi haqida fikr yuritishga imkon beradi. Kolloid eritmani konsentratsiyasini aniqlovchi asbobga nefelometr deyiladi. Nefelometrning ishlashi sinaladigan zolda yoyilgan yorug'lik intensivligining standart zolda yoyilgan intensivligi bilan solishtirib ko'rishga asoslangan.

Nefelometrni ishlashi Reley tenglamasiga asoslangan. Agar zarrachalarni o'lchamlari va konsentratsiyasini aniqlash kerak bo'lsa, bitta burchak ostida tushuvchi nurning yoyilgan intensivligini I_s o'lchash etarli bo'ladi. SHuning uchun Reley tenglamasi quyidagi ko'rinishga keladi:

$$I_s = I_0 k \nu V^2 = I_0 k C V \quad (15.7)$$

bu yerda k – Reley tenglamasidagi konsentratsiya va hajmdan tashqari barcha

o'zgarmas kattaliklarni birlashtiruvchi konstanta.

(15.7) ifodadan ma'lum bo'lishicha zarrachalarining shakli va o'lchamlari bir xil bo'lgan ikkita zol tomonidan sochilgan nur intensivligini nisbati dispers faza zarrachalarining konsentratsiyalari nisbatiga teng ekan:

$$V = \text{const bo'lganda} \quad \frac{I_{s1}}{I_{s2}} = \frac{v_1}{v_2} \quad (15.8)$$

$$C = \text{const bo'lganda} \quad \frac{I_{s1}}{I_{s2}} = \frac{d_1^3}{d_2^3} \quad (15.9)$$

Demak, (15.8) va (15.9) tenglamalar yordamida tekshirilayotgan zol bilan standart zolni solishtirib, zarrachlarning o'lchamlari va konsentratsiyasini aniqlash mumkin.

Optik mikroskop. Oddiy optik mikroskop ob'ektni o'nlab marta kattalashtirish mikonini bersa, raqamli USB mikroskop minglab marta kattalashtirish imkonini beradi. Bunday mikroskoplar yordamida o'lchamlari 0,5 mkm dan 0,5 mm gacha bo'lgan zarrachalarni kattalashtirib o'rganish mumkin bo'ladi. Zamonaviy raqamli mikroskoplar kompyuterga ulangan bo'lib, zarrachalarni o'lchamlari, shakli, konsentratsiyasini aniqlashda keng imkoniyatlarga ega.

Mikroskopik taxlillarda kukunlar, suspenziyalar quyidagi talablarni qanoatlantirishi kerak: 1) konturlari bir-birin qoplaydigan darajada ko'p zarrachalar tutmasligi kerak; 2) shu bilan birga zarrachalarning miqdori turli shakl va o'lchamdagilarni qamrab olish uchun etarli bo'lishi kerak; 3) zarrachalar bitta optik tekislikda joylashishi kerak; 4) sistema tayyorlanish vaqtida sedimentatsiyaga uchrash holatiga yo'l qo'ymaslik kerak.

Kukun va suspenziyalarning disperslik darajasini aniqlashda solishtirish usulidan keng foydalaniladi. Mikroskopning predmet shishasiga tekshirilayotgan ob'ekt bilan birga zarrachalarining o'lchamlari ma'lum bo'lgan namuna ham qo'yiladi. Disperslik tekshirilayotgan va standart namunalardagi zarrachlar o'lchamlarining nisbati sifatida o'rganiladi.

Disperslik darajasini zarrachalarning soni bo'yicha ham aniqlash mumkin. Zarrachalarning umumiy massasi va zichligi ma'lum bo'lsa namunadagi ularning soni hisoblanadi. Zarrachalarni shakli sferik deb hisoblagan holda quyidagi formula bo'yicha o'lchamlari aniqlanadi:

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho n \quad \text{yoki} \quad r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi n \rho}} \quad (15.10)$$

Ultramikroskopiya. Kolloid sistemalarni tekshirish uchun ultramikroskopining kashf etilishi katta ahamiyatga ega bo'ldi. Oddiy mikroskopda jism o'tayotgan yorug'likda ko'rinadi, demak, unda kolloid zarrachalar tomonidan yoyilgan yorug'likni ko'ramiz. Ultramikroskopda esa ob'ekt yon tomondan tushirilayotgan kuchli yorug'lik tutami bilan yoritiladi. Muhit va zarrachalarning sindirish ko'rsatkichlari farq qilishligi tufayli yorug'lik sochiladi va go'yoki Tindal konusini hosil qiladi. Tirqishli ultramikroskop kolloid zarrachalarning o'lchamini aniqlashga imkoniyat yaratadi. Ultramikroskopning qo'llanilishi diametri 2-3 nm gacha bo'lgan zarrachalarni o'lchamini aniqlash, sonini sanash va harakatlanishini kuzatish imkonini beradi.

Elektron mikroskopiya. Hozirgi vaqtda kolloid zarrachalarning o'lchami va shaklini aniqlash uchun elektron mikroskoplar keng ishlatiladi, bunda yorug'lik nuri o'rniga tezkor elektronlar to'plamidan foydalaniladi. Kolloid zarrachalar shaklini elektron mikroskop yordamida aniq ko'rish mumkin. Bu asbobdan foydalanib kolloid zarrachalarni va hatto polimer molekulalarini, 0.5–1 nm kattalikdagi zarrachalarni ko'rish mumkin.

Kolloid zarrachalarning ichki sferasi va uning turli jarayonlar vaqtidagi o'zgarishi rentgenografik va elektronografiya usullarida aniqlanadi. Rentgenografiya usulida kolloid zarrachani ichki tuzilishi haqida ma'lumot olish mumkin. Bu usulda turli kolloidlarning ko'pchiligi kristall tuzilishga ega ekanligi aniqlandi. Kolloid sistemalarda dispers faza sirtini tekshirishda elektronografiya usulidan foydalaniladi. Bu usulda sirt qatlamda tuvchi atomlararo masofalarni bevosita aniqlash mumkin va ayniqsa adsorbsion qavatlarini puxta o'rganish mumkin.

Zamonaviy skanirlovchi elektron mikroskoplar (SEM) o'g'naliyotgan ob'ektni o'nlab million marta kattalashtirish imkonini beradi. Adabiyotlarda shunday mikroskoplar yordamida hattoki atom va molekulalarning tasvirini ko'ringanligi haqida ma'lumotlar berilgan. SEM tadqiqot usuli juda ko'p avzalliklarga ega. Uning yordamida har qanday mikroobetklarni shakli, o'lchamlari, harakatlarini o'rganish mumkin. Hozirgi vaqtda bu usul miqdoriy element analizida ham qo'llanilmoqda, modda tarkibidagi elementlarning foiz miqdorlari aniqlanmoqda.

Nazorat savollari.

1. Dispers sistemalar qanday optik xossalarni namoyon etadi?
2. Dispers sistemalarda yorug'lik nurlari o'tkazilganda qanday jarayonlar sodir bo'lishligi mumkin?
3. Tindal-Faradey effekti nimadan iborat?
4. Yoruqlikning yoyilish hodisasi nimadan iborat va u qanday nomlanadi?
5. Kolloid sistemalarda yorug'likning yoyilishi qanday qonunga bo'ysunadi?
6. Nima uchun kolloid eritmalar yorug'likning asosiy qismini atrofga sochadi?
7. Dispers sistemalarda yorug'likning yutilishi nima bilan izohlanadi?
8. Eritmalarda yorug'likning yutilishi qanday qonunga bo'ysunadi?
9. Optik zichlik nima va u qanday omillarga bog'liq?
10. Optik yutilish spektrlari nima va spektrlar qanday qurilma yordamida hosil qilinadi?
11. Moddaning xromofor guruhlari deganda nimani tushinasiz va ularni optik spektroskopiyada ahamiyati qanday?
12. Kolloid eritmaning rangi bilan o'lchamlari orasida qanday bog'liqlik mavjud?
13. Nima uchun svetoforming harakatni ta'qiqlovchi chirog'i sifatida qizil rang tanlangan?
14. Dispers sistemalarni tadqiq etishning qanday optik usullarini bilasiz?
15. Turbidimetriya usulining mohiyati nimada?
16. Zarrachalarning konsentrasiyasi, o'lchami va shakllarini aniqlashning qanday optik usullari yorug'lik yoyilish hodisasiga asoslangan?
17. Nifelometriya usulida zarrachalarning o'lchamlari qanday qilib aniqlanadi?
18. Optik va raqamli mikroskop haqida nimani bilasiz, ular nima uchun qo'llaniladi?
19. Ultramikroskopni oddiy mikroskopdan farqi va avzalliklari nimada?
20. Elektron mikroskopning ishlashi va imkoniyatlari haqida nimani bilasiz?

VII DISPERS SISTEMALARDA SIRT HODISALAR, ELEKTROKINETIK HODISALAR, BARQARORLIK OMILLARI

16. Sirt hodisalar va adsorbsiya

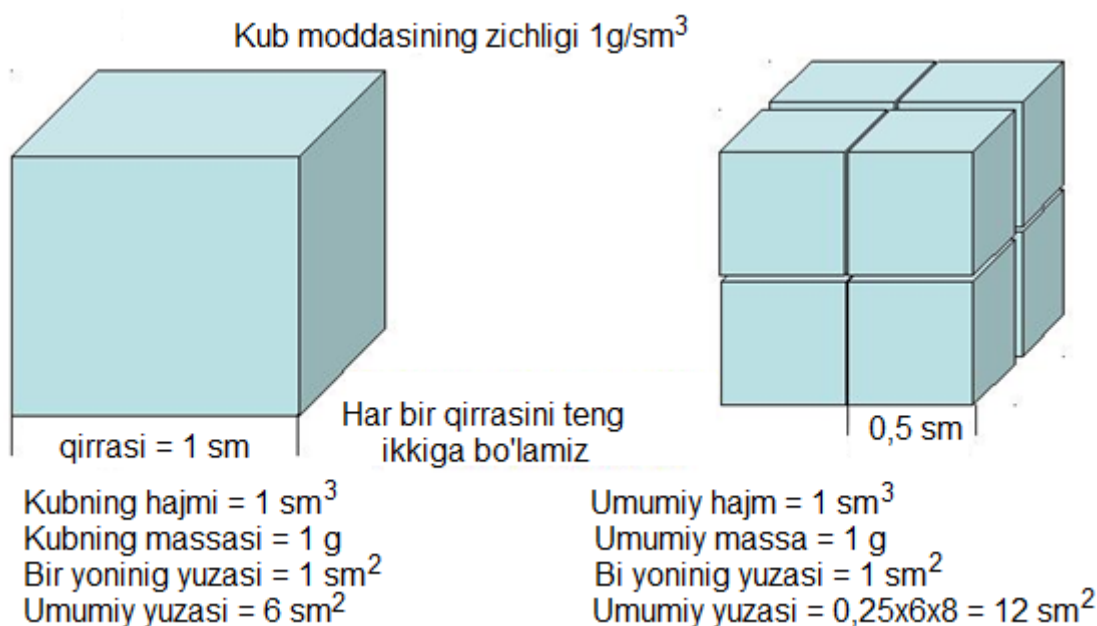
- 16.1. Sirt qatlamining o'ziga xosligi. Sirt tarangligi. Gibbsning sirt energiyasi.
- 16.2. Sirt aktiv moddalar. Sirt aktivlik. Dyukle-Traube qoidasi.
- 16.3. Xo'llanish, adgeziya, kogeziya.
- 16.4. Sorbsiya. Adsorbsiya.
- 16.5. Suyuqlik–gaz va suyuqlik–suyuqlik chegara sirtidagi adsorbsiya. Gibbsning absorpsion izoterma tenglamasi.
- 16.6. Qattiq adsorbent yuzasida adsorbsiya.
- 16.7. Adsorbsiya nazariyalari. Elektrolitlarning adsorbsiyasi.

16.1. Sirt qatlamining o'ziga xosligi. Sirt tarangligi. Gibbsning sirt energiyasi.

Kolloid kimyoda fazalararo sirtlarda sodir bo'ladigan jarayonlarni o'rganish muhim vazifa deb qaraladi, chunki dispers sistemalarning geterogenlik yoki ko'p fazalik belgisi kolloid kimyoda fazalararo sirtlar, sirt qavatlar mavjudligini ta'minlovchi belgi sifatida namoyon bo'ladi. Kolloid zarrachalar juda katta sirt yuzasiga ega, shuning uchun ular sirt energiyasiga ega. Sirt yuzasining o'zgarishi bilan sirt energiya ham o'zgaradi. Fazalararo sirt yuzasining (S) ayni faza hajmiga (V) bo'lgan nisbati solishtirma sirt deb ataladi:

$$S_{sol} = \frac{S}{V} \quad (16.1)$$

Masalan hajmi 1 sm^3 bo'lgan kubning har qaysi sirti 1 sm^2 dan, jami 6 sm^2 ga teng bo'ladi. Agar uni 10 bo'lakka bo'lsak, uning hajmi o'zgarmaydi, lekin uning sirti 60 sm^2 bo'lib qoladi, bu esa liofob kolloidlarning karakterli xususiyatlaridan biridir. 1 sm^3 bo'lgan kubning umumiy sirti qanchalik ko'payishi mumkinligi 16.1 rasmda ko'rsatilgan.

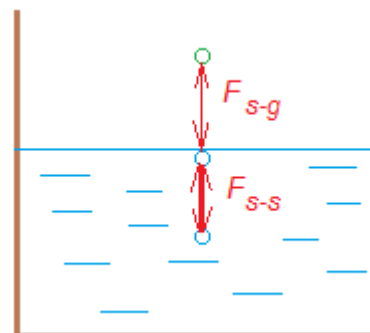


16.1 rasm. Moddani maydalaganda umumiy yuzaning ortishi⁴⁵.

16.1 rasmdan ko'rinishicha moddani maydalaganda umumiy hajm va umumiy massa o'zgarmaydi, lekin zarrachalarning umumiy yuzasi ortib boradi. Agar shu kubning har tomonini ikkiga emas, million bo'lakka bo'lib, har bir qirrasining uzunligini 10^{-6} sm ga teng qilinsa, umumiy solishtirma yuza $S_{sol} = 600\text{ m}^2$ ga teng bo'ladi.

Fazalararo sirtning mavjudligi tufayli yuzada sirt taranglik vujudga keladi.

16.2 rasmda suyuqlik-havo (gaz) chegara sirtida sirt taranglikning vujudga kelishi tasvirlangan. Suyuqlik sirtidagi molekulalarni ichki qatlamida molekulalar bilan tortishish kuchi (F_{s-s}) gaz fazada (F_{s-g}) fazadagi molekulalar bilan tortishish kuchidan ancha katta. Shu tariqa suyuqlik yuzasida sirt taranglik vujudga keladi. Suyuqlik o'z sirtini mumkin qadar kamaytirishga intiladi. Demak, suyuqlik sirtini kattalashtirish uchun ish sarf qilish kerak. Suyuqlik sirti kamayganda energiya ajralib chiqadi.



16.2 rasm. Suyuqlik sirtida sirt taranglikning vujudga kelishi.

Demak, suyuqlikning sirt qavati ma'lum energiya zahirasiga ega va uni suyuqlikning sirt energiyasi deyiladi:

$$dG = \sigma dS \quad (16.1)$$

⁴⁵ go.mail.ru/search_images?fr=main&q=коллоидная%20химия&frm=web

bu yerda: dG – suyuqlik sirtining Gibss energiyasi; σ – suyuqlikning sirt tarangligi; dS – suyuqlikning yuzasi.

Suyuqlik sirtini 1 m^2 kattalashtirish uchun sarf bo‘lgan energiya miqdori shu suyuqlikning sirt taranglik koeffisienti yoki sirt tarangligi deyiladi. Sirt taranglikning o‘lchamligi sirt birligiga to‘g‘ri keladigan energiya miqdori bilan ifodalanadi: SGS sistemasida $\text{erg/sm}^2 = \text{din}\cdot\text{sm/sm}^2 = \text{din/sm}$ bilan, SI sistemasida $\text{Dj/m}^2 = \text{N}\cdot\text{m/m}^2 = \text{N/m}$ bilan ifodalanadi. $1 \text{ Dj/m}^2 = 1000 \text{ erg/sm}^2 = 1 \text{ N/m} = 1000 \text{ din/sm}$ ekanligini nazarda tutish kerak. Masalan, 298 K da suvning sirt tarangligi $\sigma = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2 = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. Demak, sirt tarangligining kelib chiqish sababi suyuqlik molekulalari orasidagi bog‘lanishdir. Ayni modda molekulalari orasidagi bog‘lanish qancha kuchli bo‘lsa, ularning sirt tarangligi shuncha katta qiymatga ega bo‘ladi.

Moddalarning sirt tarangligi uning tabiatiga va temperaturaga bog‘liq. 16.1 jadvalda turli alkanlarning turli temperaturadagi sirt tarangligi keltirilgan.

16.1 jadval. n-Alkanlarning turli temperaturalarda hisoblangan va amaldagi sirt tarangligi⁴⁶.

n-Alkan	Temperatura, °C	Sirt taranglik	
		Hisoblangan	Amaldagi
C_5	0	18,23	18,25
	50	12,91	12,8
C_6	0	20,45	20,4
	60	14,31	14,3
C_7	30	19,16	19,17
	80	14,31	14,26
C_9	0	24,76	24,7
	50	19,97	20,05
	100	15,41	15,4
C_{14}	10	27,47	27,4
	100	19,66	19,6
C_{16}	50	24,9	24,9
C_{18}	30	27,5	27,5
	100	21,58	21,6

⁴⁶ K.S. Birdi. Surface and Colloid Chemistry. CRC Press USA, 2009. P. 92.

16.1 jadvaldan ko‘rinib turibdiki, alkanlarda uglerod sonining ortib borishi bilan sirt taranglik ham ortib boradi. Temperatura ortganda sirt taranglik kamayadi.

16.2. Sirt aktiv moddalar. Sirt aktivlik. Dyukle-Traube qoidasi.

Erituvchining sirt tarangligini kamaytiruvchi moddalar sirt aktiv moddalar deyiladi (SAM). Sirt tarangligiga taʼsir etmaydigan sirt befarq, uni oshiruvchi moddalar – sirt noaktiv moddalar deyiladi. Sirt noaktiv moddalarga tuzlarning eritmaları misol bo‘ladi. Ular suvda eriganda dissotsilanadi va chukli gidratlanadi, natijada suvning sirt tarangligi ortadi.

Odatda sirt aktiv moddalar organik moddalar bo‘lib, ular ikki turga bo‘linadi: chin eritma hosil qilib eriydigan moddalar – ularda uglerod atomlarining soni 7 tadan kam bo‘ladi. Bular qatoriga spirtlar, aldegidlar, ketonlar, kislotalar va boshqa kichik molekulyar organik moddalar kiradi. Ikkinchi turi – bu misella hosil qilib eriydigan moddalar – ular yana kolloid sirt aktiv moddalar deyiladi. Bular qatoriga oqsil, sovun va boshqalar kiradi. Bunday moddalar quyidagi xossalarga ega bo‘ladi: misella hosil qilish, ko‘pik hosil qilish va solyubilizasiyalanish. Misella hosil qilganligi uchun ham oqsillar eritmaları kolloid eritmalar qatoridan o‘rin oladi. Sovunlarni ko‘pik hosil qilib yuvish xossasi misella hosil qilish bilan bog‘liqdir. Ko‘pik hosil bo‘lganda misellalarda qutbli uglevodorodning qutbli boshi misellaning tashqi tarafiga, qutbsiz dumi esa misellaning ichki tarafiga qarab yo‘naladi va yog‘ molekularini sovun eritganda, ular misellaning ichki qismiga to‘planadi va suvning yuzasiga suzib chiqadi.

Kolloid SAM larning solyubilizasiyalash xususiyati deb, ularni muhitni tanlab erishiga aytiladi. Bir muhitda erishi kerak bo‘lmagan moddani, sirt aktiv moddalar o‘zining misellasi ichiga qamrab olib, boshqa – kerakli muxitda eritib beradi. Kolloid SAM larning solyubilizasiyalash xususiyatidan bo‘yovchi eritmalarıni tayyorlashda foydalanadilar. Chunki SAM larning solyubilizasiyalash xususiyati tufayli bo‘uoqlar eritmaga o‘tadi. SAM larning turlari, solyubilizatsiya, mitsella hosil bo‘lishi to‘g‘risidagi savollarga keyinroq yana qaytamiz.

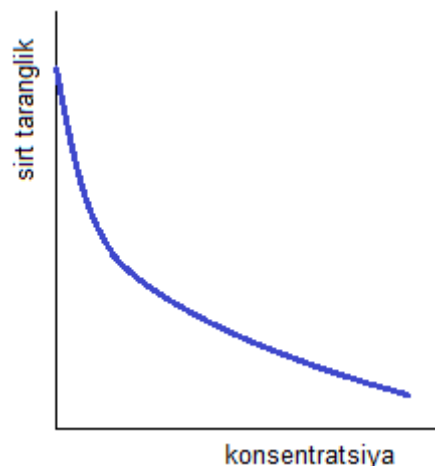
SAM lar uchun konsentratsiya bilan sirt taranglikning bog‘liqligi 16.3 rasmda tasvirlangan grafik ko‘rinishiga ega. Eritmalarning sirt tarangligi bilan konsentrasiyasi orasidagi boglanish Shishkovskiy tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$\sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + AC) \quad (16.2)$$

bu yerda σ_0 – toza erituvchining sirt tarangligi; σ – eritmaning sirt tarangligi; A va B – empirik konstantalar.

Sirt aktiv moddaning miqdoriy xususiyati sirt taranglikning konsentratsiya o'zgarishi bilan o'zgarishi, ya'ni sirt taranglikning konsentratsiyaga nisbati hisoblanadi. Lekin konsentratsiyaning ta'sirini ehtiborga olmaslik uchun konsentratsiya no'lga intilgandagi chegaraviy hosilasi, ya'ni cheksiz suyultirilgan eritma uchun olinadi. Bu kattalik sirt aktivlik deyiladi:

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} \quad (16.3)$$



16.3 rasm. Eritmadagi SAM ning konsentratsiyasi va sirt taranglikning bog'liqligi.

Sirt aktivlik moddaning eng muhim sirt tavsifi bo'lib, uning ko'p xossasi va qo'llanilish sohalarini belgilaydi. Sirt aktivlikning SI sistemasidagi o'lchov birligi $J \cdot m^2/mol$ yoki $N \cdot m^2/mol$ bilan ifodalanadi.

Dyuklo organik kislotalar bilan suv orasidagi bo'ladigan ta'sirni o'rganish natijasida, kislota tarkibida bitta CH_2 guruhining ortishi bilan kislota sirt aktivligi taxminan 3-3,5 marta ortishini aniqlashgan. Ushbu bog'liqlik Dyuklo-Traube qoidasi deb nomlanadi.

Shu o'rinda suyuqliklarning sirt tarangligini amaliy aniqlashning bir nechta usullari haqida to'xtalib o'tamiz.

Rebinder usuli yoki suyuqlik yuzasidan hamo pufakchasining chiqish bosimi usuli. Rebinder qurilmasida ichiga tekshirilayotgan suyuqlik joylashtirilgan kolbacha havosizlantirish sistemasiga ulanadi. Suyuqlik yuzasiga ingichka naychani uchi tegib turadigan qilib tushiriladi. Sistemadan havo so'rib olinganda naychadan havo pufakchalari ajrala boshlaydi. Pufakcha ajralishi uchun zarur bo'lgan bosim U simon monometr bilan o'lchanadi. Suyuqlikning sirt tarangligi qancha katta bo'lsa, pufakcha chiqishi uchun shuncha ko'p bosim zarur bo'ladi. Tajribada sirt tarangligi ma'lum bo'lgan biror suyuqlik, masalan suv, va tekshirilayotgan suyuqlik o'rganiladi. Tekshirilayotgan suyuqlikning sirt tarangligi quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$\sigma = \frac{P}{P_0} \cdot \sigma_0 = \frac{h}{h_0} \cdot \sigma_0 \quad (16.4)$$

bu yerda σ – tekshirilayotgan suyuqlikning sirt tarangligi, σ_0 – standart suyuqlikning sirt tarangligi, P va h – tekshirilayotgan suyuqlik yuzasida pufakcha

hosil bo'lish bosimi va monometr yelkalaridagi balandliklar farqi, P_0 va h_0 – standart suyuqlik yuzasida pufakcha hosil bo'lish bosimi va monometr yelkalaridagi balandliklar farqi.

Stalagmometr usuli. Bu usulda ma'lum hajmdagi suyuqlikni stalagmometr deb ataluvchi shisha idishning ingichka naychasidan yoki viskozimetr kapillyaridan oqib o'tish vaqtidagi tomchilar soni sanaladi. Suyuqlikning sirt tarangligi qancha katta bo'lsa, shuncha kam sondagi tomchilar hosil qiladi. Bu usulda ham tekshirilayotgan suyuqlik va standart suyuqlik o'rganiladi. Tekshirilayotgan suyuqlikning sirt tarangligi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{n_0 \rho}{n \rho_0} \quad (16.5)$$

bu yerda n_0 va n – standart suyuqlikning va tekshirilayotgan suyuqlikning tomchilar soni, ρ_0 va ρ – standart suyuqlikning va tekshirilayotgan suyuqlikning zichligi.

Suyuqlikning kapillyardan ko'tarilash usuli. Bu usul katta sathdagi suyuqlikka ingichka naycha yoki kapillyar tushirilganda suyuqlikning kapillyar bo'ylab ko'tarilishiga asoslangan. Sirt taranglik quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\sigma = \frac{hr\rho g}{2} \quad (16.6)$$

bu yerda h – suyuqlikning kapillyarda ko'tarilish balandligi, r – kapillyarning radiusi, ρ – suyuqlikning zichligi, g – erkin tushish tezlanishi.

Halqani uzish usuli. Bu usulda metallardan yasalgan halqa suyuqlik yuzasiga tushiriladi va mexanik kuch bilan uzib olinadi. Sirt taranglik qancha katta bo'lsa halqani uzish uchun shuncha ko'p kuch sarf bo'ladi. Dinamometr yordamida o'lchangan kuchning miqdori suyuqlik sirt tarangligiga to'g'ri proporsional:

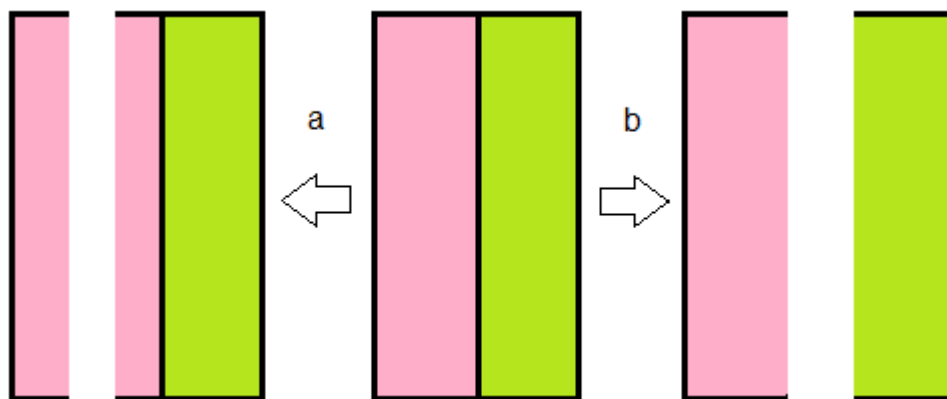
$$F = k \cdot \sigma \quad (16.7)$$

bu yerda F – halqani uzish uchun kerak bo'lgan kuch, k – halqaning shakli va o'lchamlari hamda qurilmaning tuzilishiga bog'liq bo'lgan umulashgan konstanta. Konstantaning qiymatini biror standart suyuqlik yordamida aniqlab olinadi.

3. Xo'llanish, adgeziya, kogeziya.

Faza ichidagi molekulalararo ta'sirlashuv va sirt tarangligi qattiq yoki suyuq modda sirtida suyuqlik tomchisinining xo'llash, oqish hamda adgeziya va kogaziya jarayonlarini keltirib chiqaradi.

Geterogen sistemalarda faza ichida va fazalararo ta'sirlashuv kuzatiladi. Faza ichidagi atom, molekula va zarrachalarning tortilishi *kogeziya* deyiladi. Kogeziya moddalarni kondensirlangan holatda mavjud bo'la olishini belgilaydi va turli tabiatli atomlararo, molekulalararo ta'sirlashuv natijasida hosil bo'ladi. Fazalararo ta'sirlashuvni adgeziya deyiladi. 16.4 rasmda kogeziya va adgeziya kuchlarning qayerda poqdo bo'lishligi tasvirlangan.



16.4 rasm. Ikki qattiq fazali sistemaning kogeziya kuchlar bo'yicha ajralishi (a) va adgeziya kuchlar bo'yicha ajralishi (b).

Adgeziya (yopishish), xo'llanish va yumalash (oqish) kondensirlangan fazalar orasida kuzatiladi. Adgeziya fizik va kimyoviy ta'sirlashuv hisobiga ikki jism ma'lum mustaxkamlikka ega bo'lgan bog'lar orqali birlashtiradi. Adgeziya ikkita suyuqlik o'rtasida, suyuqlik va qattiq jism o'rtasida, ikkita qattiq jism o'rtasida bo'lishi mumkin. Qattiq jismlar o'rtasida adgeziv kuchlar paydo bo'lishi uchun ularning ikkalasi yoki birortasini yuzasi suyuq oquvchan holatga o'tishi keark bo'ladi. Shunda zarrachalarning molekulyar-kinetik intensivligi ortadi va etarlicha kontakt bo'lishiga olib keladi.

Adgeziya va xo'llanish tabiatda ham, iqtisodiyotning turli sohalarida ham keng tarqalgan hodisalardir. Materiallarni elimlash, lok-bo'yoq va noorganik moddalarni material yuzasiga qoplash, bog'lovchi va to'ldiruvchi moddalar ishtirokida turli kompozitsion materiallarni olish, metallarni payvandlash, gul

bosish, bo'yash, tipografiya jarayonlarida adgeziya va xo'llanish xodisalari olinayotgan material va buyumlarning sifatini ta'minlovchi omillardir.

Kogezion va adgezion ta'sirlashuvning miqdoriy tavsiflarini ko'rib chiqamiz. Kogeziya ishi jismni yuza birligiga teng bo'lgan kesim bo'yicha ajratishga sarflangan energiyaga teng. Jism bo'linganda ikkita yuza hosil bo'lganligi uchun kogeziya ishining miqdori quyidagiga teng:

$$W_k = 2\sigma \quad (16.8)$$

bu yerda σ – qattiq jismning havo bilan chegarasidagi sirt tarangligi.

Kogeziya jarayonini faza ichidagi molekulalararo kuchlarning parametrlari, jumladan kristall panjaraning energiyasi, ichki bosim, bug'lanish energiyasi, qaynash temperaturasi, ichki bosim va boshqa parametrlar belgilaydi. Modda bug'ga aylanganda molekulalararo kuchlar to'liq uziladi, shuning uchun kogeziya ishini bug'lanish entalpiyasi $\Delta H_{bug'}$ belgilaydi:

$$\Delta H_{bug'} = \Delta G_{bug'} + T\Delta S_{bug'} \quad (16.9)$$

bu yerda $\Delta G_{bug'}$ – bug'lanish jarayonida Gibbs energiyasining o'zgarishi, $\Delta S_{bug'}$ – bug'lanish jarayonida entropiyaning o'zgarishi.

Kondensirlangan va bug' fazalarining muvozanat holatida Gibbs energiyasining o'zgarishi 0 ga teng, shuning uchun:

$$\Delta H_{bug'} = T\Delta S_{bug'} \quad (16.10)$$

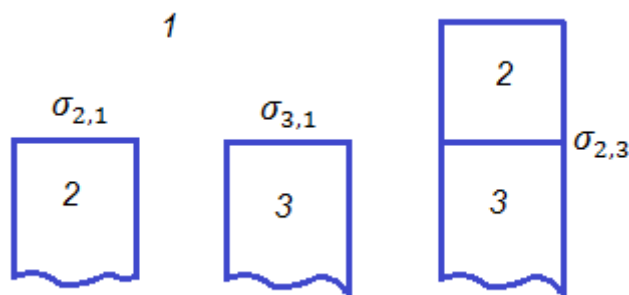
Qaynash temperaturasi bug' hosil bo'lish issiqligi L :

$$L = T_{qay}\Delta S_{qay} \quad (16.11)$$

Qaynash temperaturasi entropiyaning o'zgarishi ΔS_{qay} 1 mol modda uchun 85-90 kJ/mol·K ga teng bo'lar ekan. Demak, moddalarning kogeziya ishini qaynash temperaturasi va bug'lanish issiqligi bo'yicha aniqlash va solishtirish mumkin.

Adgeziya ishini sirt taranglik bilan bog'liqligini aniqlash uchun ikkita kondensirlangan 2 va 3 fazalar hamda ularni havo bilan 1 sirt orqali chegaralangan sistemani ko'ramiz (16.5 rasm). Sistemada fazalararo sirt taranglik vujudga keladi:

$$\sigma_{2,1}; \quad \sigma_{3,1}; \quad \sigma_{2,3}$$



16.5 rasm. Adgeziya ishi va sirt taranglik: 1 – gaz, 2 – suyuqlik, 3 – qattiq jism.

Adgeziya ishi W_a yuza birligida adgezion kuchlarni yengish uchun sarflangan ish bilan aniqlanadi. Butun kontakt maydoni bo'yicha to'lik adgeziya ishi W_s yuzaga S to'g'ri proporsional bo'ladi:

$$W_s = W_a S \quad (16.12)$$

Sistemaning Gibbs energiyasi adgeziya ishiga teng miqdorda kamayadi:

$$W_a = -\Delta G \quad (16.13)$$

Sistemaning dastlabki G_{das} va oxirgi G_{ox} holatlari uchun:

$$G_{das} = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} \quad \text{va} \quad G_{ox} = \sigma_{2,3} \quad (16.14)$$

$$\Delta G = G_{ox} - G_{das} = \sigma_{2,3} - (\sigma_{2,1} + \sigma_{3,1})$$

yoki

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} \quad (16.15)$$

(16.15) ifoda Dyupre tenglamasi va deyiladi va adgeziya vaqtda energiyani saqlanish qonunini ifodalaydi. Bu tenglamaga muvofiq, dastlabki mkomponentlarning sirt tarangligi qancha katta bo'lib, fazalaaro sirt taranglik qancha kichik bo'lsa, adgeziya ishining miqdori shuncha katta bo'ladi.

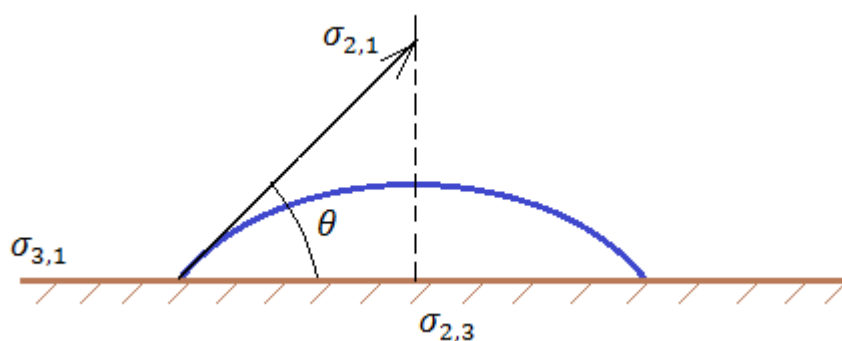
Adgeziya ishi bilan adgezion mustaxkamlik farqlanadi. Adgezion mustaxkamlik adgeziya ishi va adgeziya vaqtidagi komponentlarning deformatsiya ishi yig'indisiga teng:

$$W_m = W_a + W_{def} \quad (16.16)$$

Adgezion bog'lanish qancha mustaxkam bo'lsa, komponentlar parchalanmasdan ko'proq deformatsiyaga uchraydi.

Xo'llanish – suyuqlikni qattiq jism yoki boshqa suyuqlik bilan bir vaqtda uchta aralashmaydigan fazalarning (fazalardan biri havo) kontakti natijasida yuzaga keladigan sirt hodisasidir. Xo'llanish darajasi xo'llanish burchagi kattaligi bilan tavsiflanadi. Qattiq yuzaga joylashgan kichik suyuqlik tomchisi har xil shaklni olishi mumkin: sfera, yoyilgan va h.k. Qanday shaklni olishligi ho'llanish darajasiga bog'liq. Yaxshi xo'llanish oqish. Xo'llanish suyuqlikning qattiq jism bilan ta'sirlasnuvini dastladki bosqichidir.

Ho'llanish burchagi 16.6 rasmdagi sxemaga ko'ra aniqlanadi.



16.6 rasm. Qattiq jismni suyuqlik tomchisi bilan ho‘llanish burchagi.

Qattiq jismning sirt energiyasi suyuqlikni yoyishga intiladi. Qattiq jismnig havo bilan chegara sirt tarangligi $\sigma_{3,1}$. Qattiq jism bilan suyuqlik chegarasidagi energiya $\sigma_{2,3}$ aksincha suyuqlik tomchisini yig‘ishga intiladi. Suyuqlik ichidagi kogeziyon kuchlar ham suyuqlik tomchisini ichiga tortadi. Muvozanat vaqtida ular orasida quyidagi bog‘liqlik mavjud:

$$\sigma_{3,1} = \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \cos\theta \quad (16.17)$$

(16.17) tenglama Yung qonunining ifodasidir. Undan:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{2,1}} \quad (16.18)$$

Xo‘llanish burchagi qancha kichik bo‘lsa, $\cos\theta$ shuncha katta bo‘ladi, xo‘llanish shuncha yaxshi bo‘ladi. Xo‘llanish burchagiga ko‘ra shu suyuqlik berilgan qattiq jismni xo‘llaydi yoki xo‘llamaydi deb baho beriladi. Bu sifatlarning chegarasi $\theta = 90^\circ$ yoki $\cos\theta = 0$ ga teng bo‘lishligidir. $\theta < 90^\circ$ bo‘lganda xo‘llanadigan, $\theta > 90^\circ$ bo‘lganda xo‘llanmaydigan deb hisoblanadi.

Suv bilan ba’zi moddalarning xo‘llanish burchaklarini keltiramiz: kvars – 0, malaxit – 17, grafit – 55, talk – 69, parafin – 106, teflon – 108 gradus. Qattiq jism va suyuqlikning tabiati, qutbliligi yaqin bo‘lsa yaxshi xo‘llanadi. SHuning uchun qattiq jismlar ba’zi suyuqliklar bilan yaxshi xo‘llansa, boshqa suyuqliklar bilan yomon xo‘llanadi.

16.4. Sorbsiya. Adsorbsiya.

Bir modda zarrachalarini ikkinchi modda zarrachalariga singishi, yutilishi *sorbsiya* deb ataladi. Suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa modda molekulari, atomlari yoki ionlari yig‘ilishiga *adsorbsiya* deyiladi. Yutilish hajm bo‘yicha ketsa *absorbsiya* deyiladi. O‘z sirtiga boshqa modda zarrachalarini yutgan modda *adsorbent*, yutilgan modda esa *adsorbtiv* deyiladi. Adsorbsiya jarayoni satx yuzasida

ketadigan hodisa bo'lib u liozollarning koagulyasiyai, kolloid cho'kmalarni peptizasiyasi, zarracha zaryadining o'zgarishi, ularni xo'llanishi va boshqalar bilan bog'liqdir.

Adsorbsiya ikki xil: fizikaviy va kimyoviy bo'ladi. Birinchisi hodisa qaytar bo'lib u molekulalararo kuchlar ta'siriga bog'liq. Adsorbsiyada bir-biriga qarama-qarshi ikki jarayon bo'ladi: biri yutilish bo'lsa, ikkinchisi yutilgan moddaning ajralib chiqishi, ya'ni *desorbsiyasidir*. Har qanday qaytar jarayondagi kabi, yutilish va ajralib chiqish jarayonlarining tezliklari tenglashib, sistema adsorbsion muvozanat holiga keladi. Bu esa sistemada moddaning issiqlik harakati tufayli bir tekis tarqalishiga olib keladi.

Yutilgan modda miqdorini aniqlash uchun tajribada adsorbentning adsorbsiyadan oldingi va keyingi konsentrasiyalari topiladi. Adsorbentning 1 sm^2 sirtiga yoki 1 m^3 hajmiga yoki 1 g massasiga yutilgan moddaning g yoki mol hisobdagi miqdoridan adsorbsiyani mol/sm^2 yoki mol/m^3 yoki mol/g ifodalanadi va A bilan belgilanadi:

$$A = \frac{x}{S} \quad \text{yoki} \quad A = \frac{x}{V} \quad \text{yoki} \quad A = \frac{x}{m} \quad (16.19)$$

bu yerda x – yutilgan modda miqdori; S , V , m – adsorbentning solishtirma sirti, hajmi, massasi.

Adsorbsiyani tavsiflovchi boshqa kattalik yutilayotgan moddaning faza hajmidagi miqdoriga nisbatan sirt qatlamidagi ortiqcha miqdori adsorbentning sirti yoki massasiga nisbatan aniqlanadi. Bu kattalikni Gibbs adsorbsisiya deyiladi va G harfi bilan belgilanadi.

Adsorbsiya kattaligining sistemaning parametrlari bilan bog'liqligini uch xil ko'rinishda ifodalan mumkin:

1. O'zgarmas temperaturada adsorbsiya kattaligini konsentratsiyaga (bug' bosimiga) bog'liqligi:

$$A = f_T(C) = f'_T(P) \quad (16.20)$$

Bunday bog'liqlikni adsorbsiya *izotermasi* deyiladi.

2. Yutilayotgan moddaning doimiy konsentratsiyasida (yoki bug' bosimida) adsorbsiya kattaligining temperaturaga bog'liqligi:

$$A = f_C(T) = f'_P(T) \quad (16.21)$$

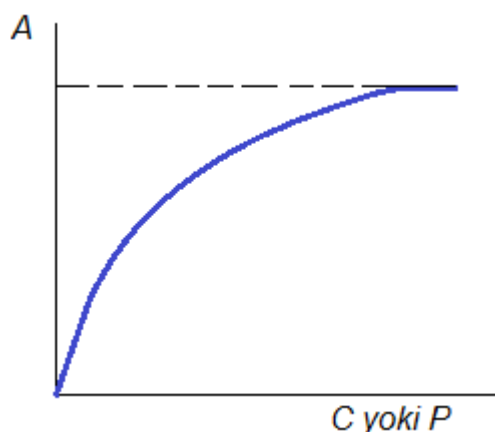
Bunday bog'liqlikni adsorbsiya *izopikasi* (yoki *izobarasi*) deyiladi.

3. Adsorbsiya kattaligi doimiy bo'lganda adsorbent hajmidagi uning konsentratsiyasi o'zgarishini temperaturaga bog'liqligi:

$$C = f_A(T) \quad \text{yoki} \quad P = f'_A(T) \quad (16.21)$$

Bunday bog‘liqlikni adsorbsiya *izosterasi* deyiladi.

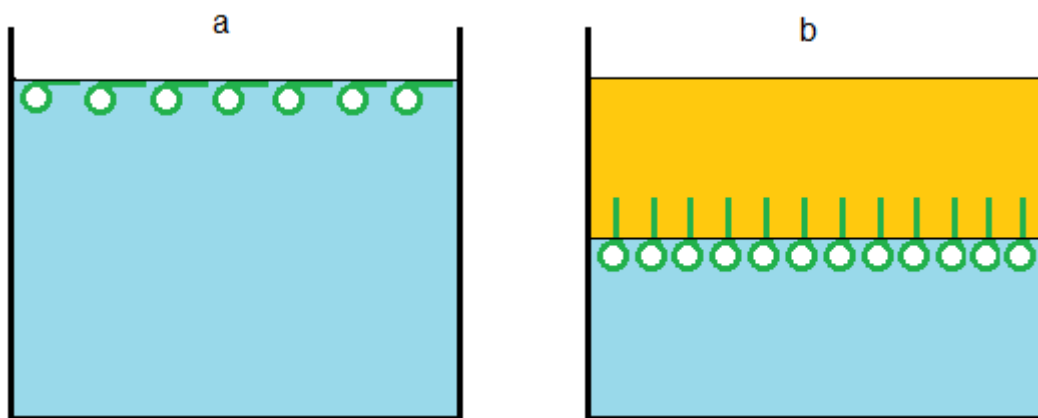
Adsorbsiya jarayonini tavsiflash uchun ko‘proq adsorbsiya izotermasidan foydalaniladi. Adsorbsiya izotermasi (16.7 rasm) 3 ta qismdan iborat bo‘lib, birinchi qismda grafikni boshidagi to‘g‘ri chiziqli qismda adsorbsiya P va C ga proporsional ravishda o‘zgaradi. Ikkinchi egri chiziqli qismida adsorbsiyaning ortish qadami kamayib boradi. Absissa o‘qiga parallel to‘g‘ri chiziq maksimal miqdordagi adsorbsiyani ifodalaydi.



16.7 rasm. Adsorbsiya izotermasi.

16.5. Suyuqlik–gaz va suyuqlik–suyuqlik chegara sirtidagi adsorbsiya. Gibbsning absorpsion izoterma tenglamasi.

Biror erituvchida ba’zi moddalar, masalan SAM eritilganda, erigan modda suyuqlik-havo chegara sirtida adsorbsiyalanadi. O‘zaro erimaydigan ikki suyuqlik aralashmasida, masalan suv-moy aralashmasida, SAM eritilganda erigan modda shu ikki suyuqlikning chegara sirtida adsorbsiyalanadi (16.8 rasm).



16.8 rasm. SAM ni suv-havo (a) va suv-moy (b) chegara sirtida adsorbsiyasi.

Adsorbsiya vaqtida faza hajmidagi va sirtidagi komponentlarning qayta taqsimlanishi sodir bo‘ladi, bu esa ularning kimyoviy potentsiali μ_i ni o‘zgartiradi. Sirtning ichki energiyasi uchun sirt va kimyoviy energiyalarni hisobga olganda

termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan tenglamasi quyidagi ko‘rinishga keladi:

$$dU = TdS + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i \quad (16.22)$$

Sirt energiyasi ekstensiv kattaliklarga proporsional bo‘lganligi uchun:

$$U = TS + \sigma s + \sum_i \mu_i n_i \quad (16.23)$$

ifodaning to‘liq differensial:

$$dU = TdS + SdT + \sigma ds + s d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (16.24)$$

(16.22) tenglamadan dU ning qiymatini (16.24) tenglamaga qo‘yilsa, hosil bo‘ladi:

$$SdT + s d\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (16.25)$$

O‘zgarmas temperaturada (16.25) ifoda quyidagi ko‘rinishga keladi:

$$s d\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (16.26)$$

(16.25) va (16.26) tenglamalar fazalararo sirt uchun Gibbs tenglamalari deyiladi. Barcha ekstensiv kattaliklar: ichki energiya, entropiya, komponentlarning mollar soni – sirtning yuzasi s ga bog‘liq, ularni sirt yuza birligiga nisbatan olish qulayroq. (16.26) ifodani sirt yuza birligiga bo‘linsa, hosil bo‘ladi:

$$-d\sigma = \sum_i G_i d\mu_i \quad (16.27)$$

bu yerda $G_i = n_i/s$ – i komponentning faza hajmidagi muvozanat konsentratsiyasiga nisbatan sirt qatlamidagi ortiqcha miqdori – *gibb adsorbsiyasining* kattaligi.

(16.27) ifoda *Gibbsning fundamental adsorbsion tenglamasi* deb nomlanadi. YUza hajmga ega emas deb hisoblab, Gibbs adsorbatning yuzadagi ortiqcha miqdorini sirt birligiga nisbatan oldi. Gibbs adsorbsiya kattaligi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$G_i = \frac{N_{um} - C_i V}{s} = \frac{V(C_{0i} - C_i)}{s} \quad (16.28)$$

bu yerda N_{um} – i moddaning sistemadagi umumiy mollar soni, C_{0i} – i moddaning sistemadagi dastlabki konsentratsiyasi, C_i – i moddaning muvozanat konsentratsiyasi, V – fazaning hajmi, s – fazalararo sirt.

Sirt qatlamining qalinligi va hajmini hisobga olganda (16.28) tenglama quyidagi ko‘rinishga keladi:

$$G_i = \frac{(C_s - C_i)V_s}{s} = \frac{A_i s - C_i V_s}{s} = A_i - C_i h_s \quad (16.29)$$

bu yerda C_s – i moddaning sirt qatlamidagi hajmiy konsentratsiyasi, A_i – i moddaning adsorbsiya kattaligi.

(16.29) tenglamada gibbs adsorbsiyasining o‘lchov birligi kimyoviy potensialning o‘lchov birligi orqali aniqlanadi.

(16.27) tenglama ko‘p komponentli sistemalar uchun chiqarilgan bo‘lib, qat’iy termodinamik munosabatni bildiradi. Lekin amalda u har doim ham qulay emas. Masalan, ko‘pincha qandaydir bir moddaning adsorbsiya kattaligi sirt taranglik bilan bog‘liqligini aniqlash kerak bo‘ladi.

Suyuqlik sirtidagi adsorbsiya bilan suyuqlikning sirt tarangligi orasida miqdoriy bog‘lanish borligini ham Gibbs ko‘rsatib berdi va ushbu bog‘lanishni quyidagi tenglama asosida ifodaladi:

$$G = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (16.30)$$

bu yerda G – erigan moddaning suyuqlik sirt birligiga yig‘ilgan miqdori; C – eritma konsentratsiyasi; R – gaz konstantasi; T – absolyut temperatura; $d\sigma/dC$ – konsentratsiya o‘zgarganda sirt trangligining o‘zgarishi.

$d\sigma/dC$ ni sirt aktivlik deyilishi to‘g‘risida avvalroq aytib ketgan edik. Eritma konsentratsiyasi oshganda sirt tarangligi kamaysa, $d\sigma/dC$ manfiy, lekin adsorbsiya G musbat qiymatga ega bo‘ladi, ya’ni modda suyuqlik sirtida adsorbilanadi. Agar konsentratsiya ortishi bilan suyuqlikning sirt tarangligi ko‘paysa, $d\sigma/dC$ musbat qiymatga ega bo‘ladi, unda adsorbsiya sodir bo‘lmaydi.

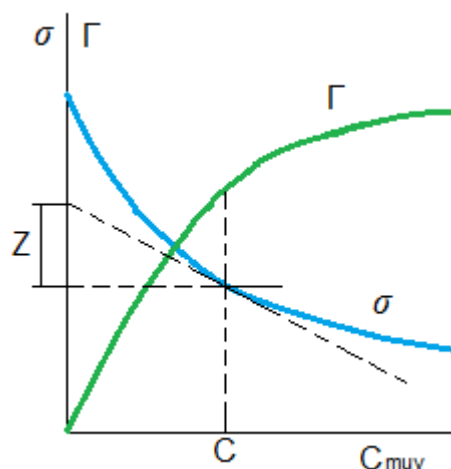
Sirt tarangligi σ izotermasi orqali adsorbsiya izotermasini chizish mumkin. Adsorbsiya izotermasidan $-d\sigma/dC$ ni topiladi va Gibbs tenglamasiga qo‘yiladi (16.9 rasm).

$$\frac{Z}{C} = -\frac{d\sigma}{dC}$$

ekanligini hisobga olsak:

$$G = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \frac{Z}{RT} \quad (16.31)$$

hosil bo‘ladi.



16.9 rasm. Sirt taranglik izotermasi (σ) va adsorbsiya izotermasi (G).

Bir necha sirt tarangligi σ nuqtalarini topib adsorbsiya izotermasini chizish mumkin

16.6. Qattiq adsorbent yuzasida adsorbsiya. Adsorbsiya nazariyalari.

O'zgarmas temperaturada qattiq adsorbent sirtiga yutilgan gaz yoki erigan modda miqdori bilan adsorbent og'irligi orasidagi bog'lanish Freyndlixning adsorbsiya tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$A = \frac{x}{m} = KC^{\frac{1}{n}} \quad (16.32)$$

bu yerda x – yutilgan modda miqdori; m – adsorbentning massasi; C – eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi; K va $1/n$ – tajribadan topiladigan o'zgarmas qiymatlar.

Qattiq modda sirtiga gazning adsorbsiya tenglamasida adsorbsiyalayotgan gazning muvozanat bosimi P hisobga olinadi:

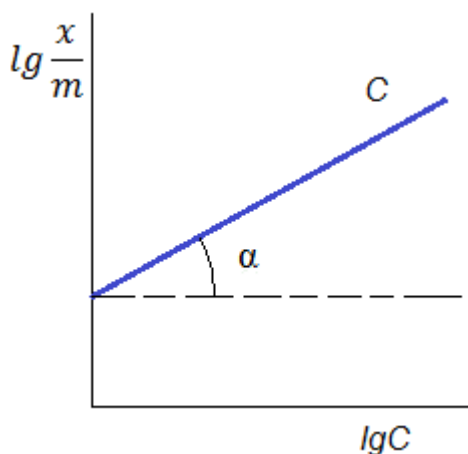
$$A = \frac{x}{m} = KP^{\frac{1}{n}} \quad (16.33)$$

K adsorbilanuvchi modda tabiatiga bog'liq. Uning fizik ma'nosi shuki, agar $C = 1$ va $m = 1$ bo'lsa $K = x$ teng bo'ladi. n ning qiymati 1,5 bilan 5 orasida bo'ladi. Freyndlix formulasi asosida A ni hisoblash uchun formuladagi K va n konstantalarning son qiymatlarini topish kerak. Buning uchun grafik usulidan foydalanamiz va formulani logarifm shaklda yozamiz:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C \quad (16.34)$$

$\lg \frac{x}{m}$ bilan $\lg C$ ning bog'liqlik grafi to'g'ri chiziqli ko'rinishga ega (16.10 rasm).

Shunday qilib bir necha konsentratsiyada x/m ni aniqlab grafikdan K va n ni topamiz. Logarifmik grafikdagi to'g'ri chiziqlarning ordina o'qidan kesgan kesmasi K ga teng. To'g'ri chiziqlarning absissa o'qi bilan hosil qilgan burchagi α tangensi $1/n$ ga teng.



16.10 rasm. Freyndlix tenglamasini logarifmik koordinatalarda chizilgan grafigi.

Freyndlix tenglamasi o'rtacha konsentrasiya va bosimlarda to'g'ri natija beradi. Freynlix tenglamasi adsorbsiyaning tajribaviy ma'lumotlarini qayta ishlashda, texnologik hisoblashlarda keng qo'llaniladi. Biroq bu tenglama empirik xarakterga ega bo'lib, adsorbsiya mexanizmi va sabablari to'g'risida muxokama yuritmaydi. Adsorbsiya mexanizmini muxokama etuvchi bir nechta nazariyalar mavjud. Endi ular bilan tanishamiz.

Lengmyurning monomolekulyar adsorbsiya nazariyasi.

1916 yil Lengmyur bu nazariyani yaratganda quyidagilarga asoslangan:

1. Adsorbsion kuchlar ma'lum atomlar atrofida lokallangan bo'lib, ularning tabiati kimyoviy kuchlar tabiatiga yaqin bo'ladi.
2. Adsorbsiya jismning hamma joylarida emas, balki uning adsorbsion markazlar deyiladigan qismlarida sodir bo'ladi.
3. Adsorbsion sirtga yutilgan modda monomolekulyar qavat hosil qiladi.
4. Adsorbsion molekulalar bir-biriga ta'sir qiladi.
5. Adsorbilangan molekulalar bir-biri bilan ta'sirlashmaydi.

Qattiq jism va gaz chegara sirtidagi adsorbsiya uchun Lengmyur formulasi:

$$A = A_{\infty} \frac{KP}{1 + KP} \quad (16.35)$$

bu yerda A – adsorbsiya kattaligi, A_{∞} – adsorbsion qavatning sig'imi yoki sirt yuza birligiga yoki adsorbentning massa birligiga to'g'ri keladigan adsorbsion markazlar soni, K – adsorbsion muvozanat konstantasi, P – adsorbatning muvozanat bosimi.

Bu tenglama kichik va katta bosimlarda adsorbsiyani to'g'ri aks ettiradi. Bosim juda kichik bo'lsa, bu formuladagi $1+KP$ ni hisobga olmasa ham bo'ladi va u izotermadagi birinchi to'g'ri chiziqni ifodalaydi, katta bosimlarda esa $KP=1$ bo'ladi, unda $A = A_{\infty}$ bo'ladi, ya'ni adsorbsiya maksimumga etgandan keyin bosim ortsa ham adsorbsiya o'zgarmay qoladi.

Eritmalar uchun esa Legmyur formulasi quyidagicha yoziladi:

$$A = A_{\infty} \frac{KS}{1 + KS} \quad (16.36)$$

bu yerda C – eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentrasiyasi.

(16.35) va (16.36) ifodalar *Legmyurning adsorbsiya izoterma tenglamalari* deyiladi. Izoterma grafigi 16.11 rasmda tasvirlangan. Lengmyur tenglamasidagi adsorbsion muvozanat konstantalari adsorbent bilan adsorbatning ta'sirlashuv energiyasini tavsiflaydi. Ta'sirlashuv qancha kuchli bo'lsa, muvozanat konstantasi shuncha katta bo'ladi.

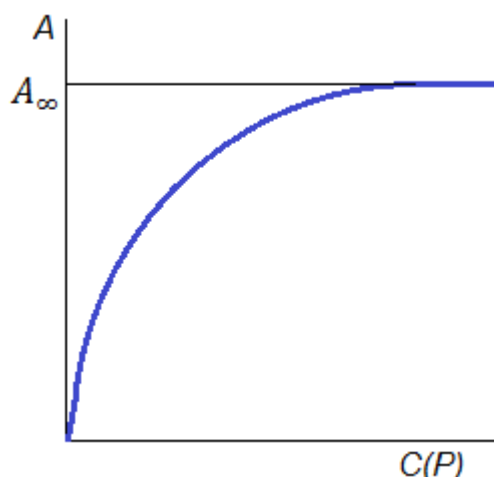
Lengmyur tenglamasidagi konstantalarni topish uchun tenglamani chiziqli ko'rinishga keltirish kerak:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \cdot \frac{1}{C} \quad (16.37)$$

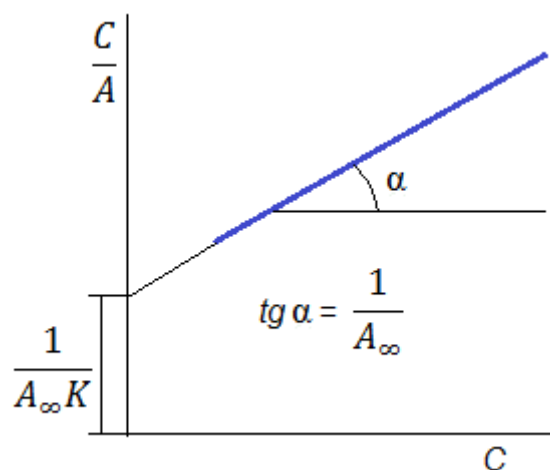
yoki

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{1}{A_{\infty}} \cdot C \quad (16.38)$$

C/A ni C bilan bog'liqlik grafigi chiziqli ko'rinishga ega (16.12 rasm).



16.11 rasm. Lengmyurning adsorbsiya izotermasi.



16.12 rasm. CHiziqli koordinatalarda adsorbsiya izotermasi.

Lengmyurning chiziqli adsorbsiya izotermasidagi to'g'ri chiziqning absissa o'qi bilan hosil qilgan burchak tangensi orqali maksimal adsorbsiyani aniqlanadi. To'g'ri chiziqni ordina o'qidan kesgan kesmasi orqali adsorbsion muvozanat konstantasi hisoblanadi.

BET nazariyasi.

Brunauer, Emmet va Teller (BET) 1935-1940 yillarda Lengmyur va Polyani nazariyalarini umumlashtirib yangi polimolekulyar adsorbsiya nazariyasini yaratdilar. Bu nazariya quyidagi qoidalardan iborat:

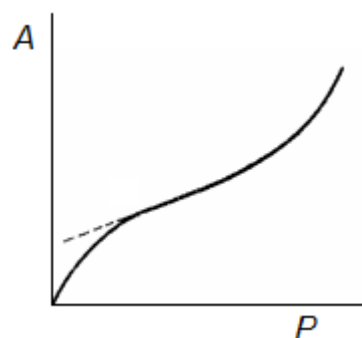
1. Adsorbent sirtida energetik jixatdan bir xil qiymatga ega bo'lgan va adsorbktiv molekulalarini tutib tura oladigan aktiv markazlar mavjud.
2. Adsorbent sirtiga adsorбилangan molekulalar bir-biriga hech qanday ta'sir ko'rsatmaydi.
3. Adsorbent sirtiga adsorбилangan molekulalarning birinchi qavatini ikkinchi qavat hosil bo'lishiga imkon beradigan markaz deb qarash mumkin va hokozo.

4. Birinchi qavatdan boshqa barcha qavatlardagi molekulalarning statistik holat yig'indilari xuddi suyuqlikning statistik holat yig'indisi kabi bo'ladi, deb taxmin qilinadi. Adsorbsiya izotermasini xarakterlovchi tenglama:

$$A = A_{max} \frac{KP/P_S}{\left(1 - \frac{P}{P_S}\right) [1 + (K - 1) \frac{P}{P_S}]} \quad (16.39)$$

Bu yerda A_{max} – monomlekulyar qavatdagi yutilgan modda miqdori; K – adsorbsiya energiyasi; P – tajriba vaqtidagi muvozanatda bosim yoki bug'ning ayni sharoitdagi bosimi; P_S – yutilgan modda miqdorining to'yingan bug' bosimi.

Polimolekulyar adsorbsiya izotermasi S shaklida bo'ladi. Bunda yuqoriga ko'tarilish kapillyar kondensasiya bilan bog'liq bo'ladi va ko'p qavatli (16.13 rasm) adsorbsiya sodir bo'ladi. Demak, BET nazariyasiga ko'ra adsorбилangan faza ayrim-ayrim molekulalarning zanjiridan iborat komplekslardan tashkil topadi. Har bir qavat ikkinchi qavat hosil bo'lishiga imkon beradigan markaz deb qarash mumkin.



16.13 rasm. Polimolekulyar adsorbsiya izotermasi

Lengmyur va BET nazariyalari adsorbentning solishtirma sirtini S_{sol} topishga imkon beradi:

$$S_{sol} = A_{\infty} N_A q \quad (16.40)$$

bu yerda N_A – Avagadro doimiysi, q – adsorbatning bitta molekulasiga egallagan yuza.

Qattiq jism sirtida suyuqliklarning adsorbsiyasi.

Qattiq jism sirtida suyuqliklarning adsorbsiyasi katta ahamiyatga ega, chunki u zollarning hosil bo'lishi, barqarorligi va ularni buzish asosida yotadi.

Eritmadan moddaning adsorбилanishi. Tajribada qattiq jism sirtiga yutilgan erigan modda miqdorini aniqlash uchun, uning konsentrasiyasini kamayishi yoki adsorbent og'irligining ortishi o'lchanib quyidagi tenglama orqali topiladi:

$$A = \frac{(C_0 - C_1)V}{m} \cdot 1000 \quad (16.41)$$

bu yerda C_0 va C_1 – moddaning adsorbsiyaga qadar va adsorbsiyadan keyingi konsentrasiyalari, mol/l; V – eritmaning hajmi, l; m – adsorbent massasi, g.

Adsorbilanish darajasi yutuvchi va yutiluvchi moddalarning tabiatiga, temperaturaga, gazning bosimiga yoki eritmaning konsentrasiyasiga, shuningdek, adsorbentning solishtirma sirtiga bogʻliqdir.

Kimyoviy adsorbsiya (xemosorbsiya).

Kimyoviy kuchlar hisobiga ketadigan adsorbsiya xemosorbsiya yoki kimyoviy adsorbsiya deyiladi. Koʻpincha fizik adsorbsiya kimyoviy adsorbsiyaga oʻtadi. Fizik adsorbsiya hatto past temperaturada ham katta tezlik bilan ketadi va unga hech qanday energiya sarflash kerak emas.

Fizik adsorbsiya issiqligi 8-35 kJ/mol, kimyoviy adsorbsiya issiqligi 800 kJ/molga teng. Xemosorbsiyada adsorbsiya grafigi monomolekulyar boʻlishi, fizik adsorbsiyada adsorbsiya grafigi mono yoki polimolekulyar boʻlishi mumkin.

Adsorbsiya vaqtida ajralib chiqadigan issiqlik adsorbsiya issiqligi deyiladi.

Adsorbsiya issiqligi ikki xil boʻladi: 1. Integral; 2. Differensial issiqlik.

1 g adsorbentga gaz yoki bugʻ yutilganda ajralib chiqqan umumiy issiqlik miqdori adsorbsiyaning integral issiqligi deyiladi. Adsorbentga maʼlum miqdorda modda yutilgandan keyin yana bir mol modda yutilganda ajralib chiqadigan issiqlik adsorbsiyaning differensial issiqligi deyiladi.

Adsorbentlar qutbli va qutbsizliga qarab ikki xil boʻladi:

1. Qutbli adsorbentlar suvni, suvli eritmalarini yaxshi adsorbsiyalaydi, bunday adsorbentlarni gidrofil adsorbentlar deyiladi.
2. Qutbsiz adsorbentlar, benzolni va shunga oʻxshash yogʻ moddalarni yaxshi adsorbsiyalaydi, ularni gidrofob adsorbentlar deyiladi.

Gidrofil adsorbentlarga silikagel, gilmoya (bentonit); gidrofob adsorbentlarga koʻmir, oltingugurt misol boʻladi. Amaliyotda asosan adsorbent sifatida aktivlangan koʻmir, silikagel, har xil tabiiy silikatlar, alyumogel metallarni oksidlari, har xil gilmoyalar ishlatiladi.

Aktivlangan koʻmir eritmalarini rangsizlantirishda, oziq-ovqat sanoatida shakar sharbatlarini, meva soklarini tozalashda, tibbiyotda ishlatiladi. Aktivlangan koʻmir faqat zaharni emas balki qondagi organizm uchun kerakli boʻlgan oqsil moddalarni ham yutadi, yana koʻmir kukunlari buyrakda, oʻpkada uchrashi mumkin. Shu sababli koʻmir, sirop, albumin plyonkasi, selyuloza asetati kabi gidrofil modda bilan qoplanadi. Silikagel – gazlarni quritishda ishlatiladi. Gilmoyalar – keramika ishlab chiqarishda, yogʻ maxsulotlarini tozalashda ishlatiladi.

16.7. Elektrolitlarning adsorbsiyasi.

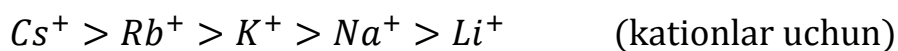
Molekulyar adsorbsiya bilan bir qatorda ionlar adsorbsiyasi ham mavjud. Ionlar adsorbsiyasi ko‘pincha qaytmas jarayondir. Eritmani suyultirish bilan desorbsiya ketmaydi, temperatura oshishi bilan ko‘pincha ionlar adsorbsiyasi oshadi. Bu esa erigan modda zarrachalarining suyuqlik sirtida va uning hajmida baravar bir tekis tarqalmaganligi natijasida suyuq fazada sirt chegara hosil bo‘lishiga olib keladi va eritmaning sirt qavatida ionlar konsentrasiyasining eritmadagiga qaraganda kam bo‘lishiga sababchi bo‘ladi. Ya‘ni bu yerda manfiy adsorbsiya kuzatiladi. Natijada eritmaning sirt qavatida manfiy zaryadga ega bo‘lib qoladi. Ionlarning eritma sirtida manfiy adsorbsiyasiga sabab, ionlarning gidratlanish energiyasi suv molekulalarining bir-biri bilan birikish energiyasidan katta bo‘ladi. Bu hol sirt tarangligining ko‘payishiga olib keladi. Sirt tarangligi katta ekan, demak manfiy adsorbsiya bo‘ladi.

Ba‘zi vaqtlarda ionlar adsorbsiyasi molekulyar xarakterga ega bo‘ladi. Elektrolit eritmasidagi ham anion va ham kation bir xil ekvivalent miqdorda yutilsa molekulyar adsorbsiya bo‘ladi.

Ionlar adsorbsiyasining molekulyar adsorbsiyadan farqi, bunda tanlab ketish va almashinish adsorbsiyasi ketadi. Tanlab ketish adsorbsiyada yoki kationlar yoki anionlar adsorbsiyalanadi. Bunda adsorbsiya yutuvchi modda tabiatiga, ion zaryadining ishorasiga, yutiluvchi modda tabiatiga ham bog‘liq bo‘ladi (valentlik, zarrachalar radiusi, solvatlanish darajasi).

Kationlarning adsorbsiyasida valentlikni ta‘siri katta. Kationning valentligi qancha katta bo‘lsa, uning adsorbsiyasi shuncha ko‘p bo‘ladi. Bir xil valentlikka ega bo‘lgan ionlar har xil adsorbsiyalanadi, bunga sabab, ionlarning o‘lchamlari va gidratlanish darajasining har xil bo‘lishidir. Radius qancha katta bo‘lsa ionlar shuncha kam gidratlanadi va adsorbsiya shuncha ko‘p bo‘ladi.

Bir xil valentli ionlar adsorbsiyalanish jixatdan quyidagi qatorga joylashadi:



Bu qatorda har bir keyingi element, o‘zidan oldin kelgan elementdan kam adsorbsiyalanadi. Bunday qatorni liotrop qatori deyiladi. Ionlar kolloid zarracha sirtida ayniqsa yaxshi adsorbsiyalanadi. Shuning uchun kolloidlarda elektr zaryadining miqdori va ishorasi shu ionlarning borligiga bog‘liq bo‘ladi.

Almashinish adsorbsiyasi. Qattiq jismga birinchi navbatda shu jismning kristallik panjarasi tarkibida bo‘lgan ionlar adsorbsiyalanadi. Masalan: $Al(OH)_3$ ga

birinchi bo'lib Al^{3+} yoki OH^- ionlar adsorbilanadi. Baʼzan adsorbent oʻz tarkibidagi ionlardan birini elektrolit ionlariga almashtiradi. Bunga almashtirish adsorbsiyasi deyiladi.

Almashtirish adsorbsiyasini masalan, elektrolit eritma adsorbsiyasi natijasida bentonit sirtidagi kationlar K^+ va Na^+ hamda boshqa ionlarga almashinadi. Natijada bentonitning disperslik darajasi oʻzgaradi. Agar tarkibida bir necha modda aralashmasi boʻlgan eritma qalin adsorbent ustunidan (masalan, adsorbent toʻldirilgan ustundan) oʻtkazilsa aralashmadagi har qaysi modda adsorbentning maʼlum qismlariga adsorbilanadi. Natijada adsorbent qavatida bir zona hosil boʻladi. Bu hodisani rus botanigi Svet 1903 yilda topgan va rangli modda xlorofilni adsorbent ustunidan oʻtkazilganda turli rangli zonalar hosil boʻlgan va aralashmaning komponentlari bir-biridan ajratilgan. Bu usul xromatografik adsorbsion usul deyiladi.

Ion almashish xromatografiyasida – ion almashish jarayoni permutit va seolit deyilgan noorganik adsorbentlar yordamida amalga oshiriladi. Permutit $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 5H_2O$ tarkibli alyumosilikat boʻlib, u kaolin, ortoklaz va soda aralashmasini qizdirib suyuqlantirish natijasida olinadi. Permutit eritmaga tushsa, uning Na ionlari Ca , Mg , Fe kabi ionlar bilan almashinadi. Suvlarni texnikada permutit orqali tozalashadi.

Nazorat savollari.

1. Adsorbsiya, absorbsiya, sorbsiya, fizik va kimyoviy adsorbsiya tushunchalarga taʼrif bering.
2. Gaz va bugʻlar fizik adsorbsiyalanganda qanday belgilar kuzatiladi?
3. Eritmada musbat yoki manfiy adsorbsiya boʻlganligini qanday bilish mumkin?
4. Sirt taranglik nima va uning oʻlchov birligi nima?
5. Sirt taranglikka taʼsiri boʻyicha moddalar qanday turlarga boʻlinadi?
6. Qanday moddalar sirt aktiv modda boʻlishi mumkin?
7. Sirt aktivlik nima?
8. Dyukle-Traube qoidasini taʼriflang va izohlang.
9. Sirt taranglikni aniqlashni qanday usullarini bilasiz?
10. Kogeziya, adgeziya, xoʻllanish tushunchalariga taʼrif bering.
11. Kogeziya ishi qanday omillarga bogʻliq va qanday aniqlanadi?
12. Adgeziya ishi qanday omillarga bogʻliq va qanday aniqlanadi?
13. Adgezion mustaxkamlik nima va adgeziya ishi bilan qanday munosabatda?

14. Xo‘llanish darajasi va xo‘ddanish burchagi nima?
15. Xo‘llanish darajasi bo‘yicha moddalar qanday turlarga bo‘linadi? Misollar keltiring.
16. Nima uchun simob shisha, yog‘och, plastmassa yuzasida yumalash xususiyatiga ega?
17. Sirt aktiv moddalar suyuqlik sirtida va va ikki suyuqlik chegarasida qanday adsorbsiyalanadi?
18. Adsorbsiyani miqdoriy kattaligi nima?
19. Gibbsning fundamental adsorbsion tenglamasini keltirib chiqaring.
20. Gibbs adsorbsiyasi kattaligi bilan eritmaning sirt tarangligi qanday bog‘lanishga ega?
21. Adsorbsiya izotermasi nima?
22. Sirt taranglik izotermasi asosida adsorbsiya izotermasi qanday qilib quriladi?
23. Gaz va suyuq moddalarning qattiq jisimga adsorbilanishi qanday usullar bilan aniqlanadi?
24. Eritmaning konsentrasiyasi, sirt tarangliginig kamayishi va adsorbsiya o‘rtasida qanday bog‘lanish bor?
25. Adsorbsiyalanish muvozanat nimadan iborat?
26. Qattiq jism yuzasida gaz va eritmalarining adsorbsiya bo‘yicha Freyndlix tenglamasini izohlang.
27. Freyndlix formulasi bilan Lengmyur formulasi orasida qanday farq bor?
28. Lengmyur formulasidagi konstantalar qanday aniqlanadi?
28. Polimolekulyar adsorbsion nazariyaning mohiyati nimadan iborat?
29. Kimyoviy adsorbsiyaga misol keltiring.
30. Ion almashinish adsorbsiyasi to‘g‘risida nima bilasiz?

17. Kollid sistemalarning elektrokinetik xossalari

- 17.1. Kolloid zarrachalarning tuzilishi.
- 17.2. Qo‘sh elektr qavatning tuzilishi. Elektrolitlarning qo‘sh elektr qavatga ta’siri.
- 17.3. Elektrokinetik hodisalar.

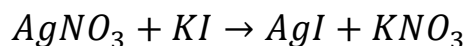
17.1. Kolloid zarrachalarning tuzilishi.

Geterogen sistema o‘zining sirt energiyasining kamaytirishga intilishi natijasida sirt qavatidagi qutubli molekula, ion va elektrolitning harakati ma’lum

yoʻnalishda oʻzgaradi. Ionlar kimyoviy potentsiali katta boʻlgan fazadan kimyoviy potentsiali kichik boʻlgan fazaga oʻtadi, natijada bir-biriga tegib turgan fazalar chegarasida qarama-qarshi ishorali zaryadlar hosil boʻladi. Shuning uchun potentsialiga, zaryadiga va boshqa xossalariga ega boʻlgan qoʻsh elektr qavat hosil boʻladi. Zollarning agregativ turgʻunligi koʻpincha qoʻsh elektr qavat ionlarining solvatlanishiga bogʻliq.

Kimyoviy kondensatlanish usuli bilan kumush yodid zolini hosil qilish uchun kumushning biror suvda eriydigan tuzi, masalan kumush nitratning suyultirilgan eritmasiga yodning biror suvda eriydigan tuzi, masalan kaliy yodidning suyultirilgan eritmasini taʼsir ettirish kerak. Avval aytganimizdek, barqaror kolloid sistema hosil boʻlishi uchun moddalardan birortasi moʻl miqdorda olinishi kerak. Qaysi moddaning moʻl miqdorda olinganligi juda muhim, chunki kolloid zarrachaning tuzilishi va xossalarini koʻp jihatdan aynan shu narsa belgilaydi.

Masalan, kumush nitrat moʻl olingan holatni koʻrib chiqamiz. Eritmalar aralashtirilganda ion almashinish reaksiyasi natijasida kumush yodidning mikrozarachalari hosil boʻladi:

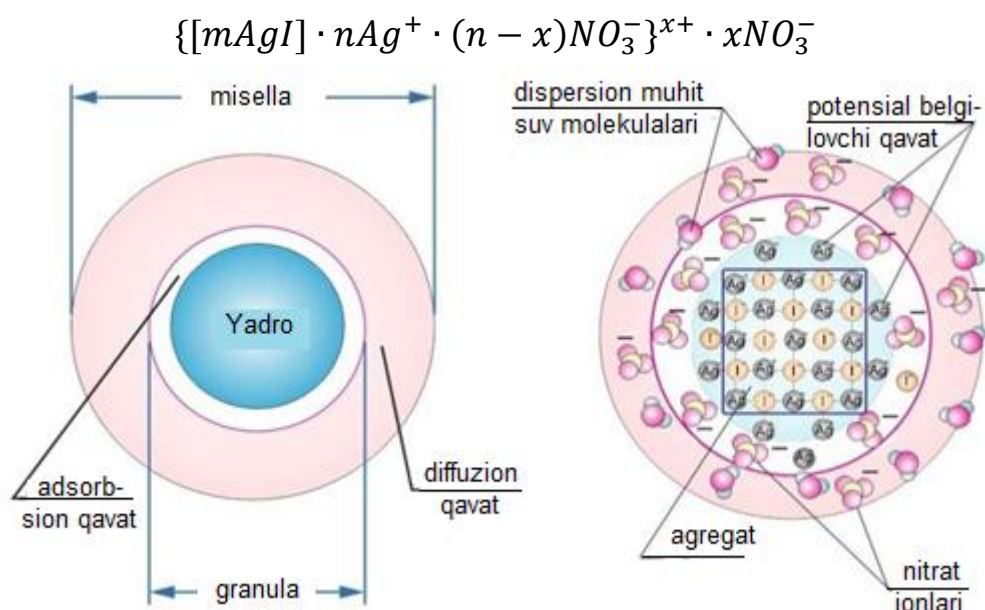


Har bir zarrachada oʻnlab, yuzlab, minglab kumush yodid molekullari agregatlangan boʻladi. Bu zarrachalar kolloid zarrachaning yadrosini tashkil etadi (17.1 rasm). YAdro sirtiga eritmadagi ionlarning birortasi adsorbsiyalanadi. Binobarin, yadroda qanday elementning atomi boʻlsa, moʻl olingan moddaning ortiqcha miqdordagi shu elementning ionlari adsorbsiyalanadi. Bizning holatda kumush nitrat moʻl olingan, demak kumush ionlari adsorbsiyalanadi. Ularni potensial belgilovchi ionlar deyiladi.

Kumush ionlariga bevosita yaqin joyda qarama-qarshi ionlar – nitrat ionlari joylashadi. Ular birgalikda kolloid zarrachaning adsorbsion qavatini hosil qiladi. Nitrat ionlari dispersion muhitning kinetik harakati taʼsirida boʻlganligi uchun ularning adsorbsion qavatdagi miqdori kumush ionlarinikidan kamroq boʻladi. YAdro va adsorbsion qavat birgalikda granula deb nomlanadi. Undagi kumush inlarining miqdori musbat boʻlganligi uchun granula, yaʼni kolloid zarracha musbat zaryadlangan boʻladi.

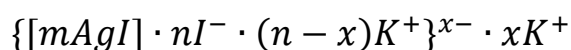
Nitrat ionlarining qolgan qismi adsorbsion qavatdan uzoqroq sohada kinetik harakatchan holatda joylashadi. Bu qavatni diffuzion qavat deyiladi. YAdro, adsorbsion qavat, diffuzion qavat hammasi birgalikda mitsella deb nomlanadi. Mitsellaning umumiy zaryadi 0 ga teng. Mitsellaning formulasi quyidagicha

yoziyadi:



17.1 rasm. Kumush yodid kolloid eritmasidagi mitsellaning tuzilishi⁴⁷.

Xuddi shu kolloid eritmani kaliy yodidni mo‘l miqdorda olib hosil qilinsa, mitsella boshqacha tuzilishga ega bo‘ladi. Unda potensial belgilovchi ionlar yodid ionlari, qarama-qarshi ionlar kaliy kationlari bo‘ladi. Kolloid zarrcha manfiy zaryadga ega bo‘ladi:



Demak, g‘ar qanday holatda ham dispers faza zarrachasi sirtida qo‘sh elektr qavat – adsorb-sion va diffuzion qavat hosil bo‘ladi.

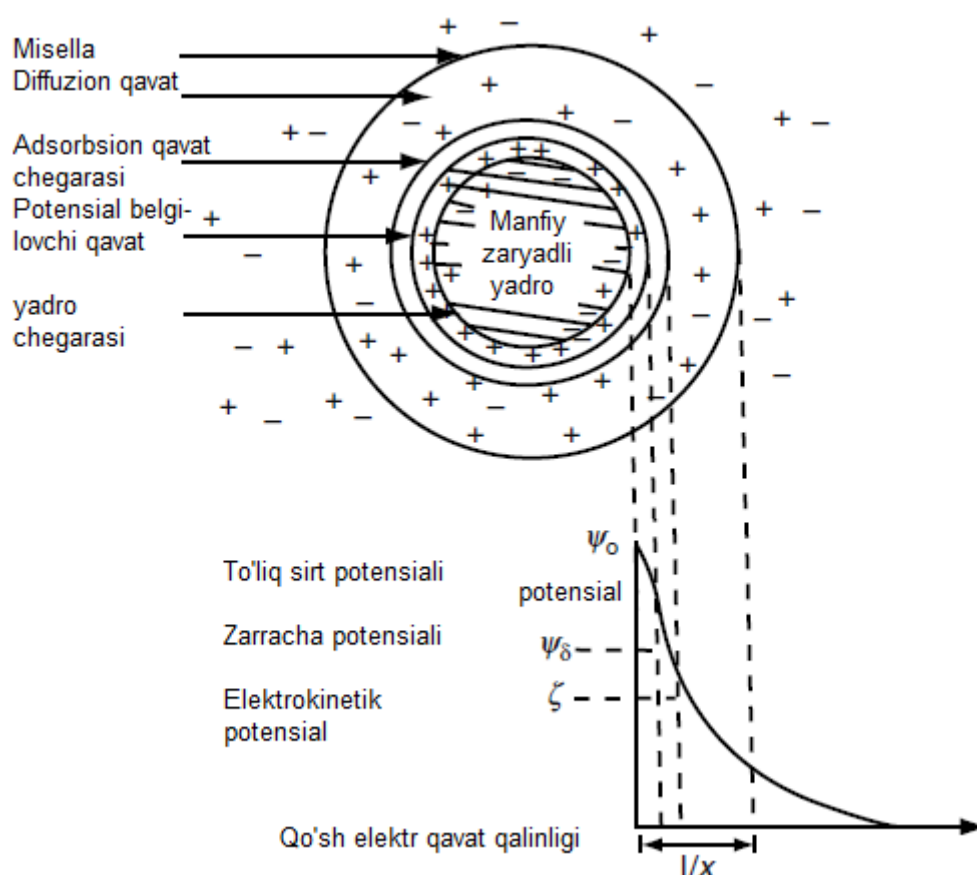
17.2. Qo‘sh elektr qavatning tuzilishi. Elektrolitlarning qo‘sh elektr qavatga ta’siri.

Qo‘sh elektr qavat hosil bo‘lishi haqidagi tasavvurni dastlab Kvinke ilgari surdi. Qo‘sh elektr qavatning tuzilishini birinchi marta Gelmgols va Perren tushuntirib berdilar. Ularning fikricha, qo‘sh elektr qavat xuddi yassi kondensator kabi tuzilgan bo‘lib, zaryadlar fazalar chegarasida ikkita qarama-qarshi ionlar qatori shaklida joylashadi. Ikki qavatning biri qattiq jism sirtiga bevosita yopishib turadi, ikkinchisi (ya‘ni birinchisiga nisbatan qarama-qarshi zaryadli qavat) esa suyuqlik muhitida bo‘ladi. Qavatlar orasidagi masofa juda kichik bo‘lib, uning qalinligi molekulalarning (yoki solvatlangan ionlarning) radiuslari kattaligiga yaqin bo‘ladi. Qattiq faza sirtiga musbat va manfiy ionlar adsorbilanadi.

1913 yilda Gui-Chepmen qo‘sh elektr qavat tuzilishi haqida nazariyani

⁴⁷ go.mail.ru/search_images?fr=main&q=коллоидная%20химия&frm=web

yaratdilar. Bu nazariyaga ko'ra qo'sh elektr qavat hosil bo'lishida bir tomondan qarama-qarshi zaryadlarni ikki qavat shaklida yig'ishga intilgan elektrostatik tortishuv kuchi va ikkinchi tomondan ionlarni suyuqlik ichida tarqatuvchi Broun harakat kuchi borligi katta ahamiyatga ega. Gui-Chepmen qo'sh elektr qavat tarkibidagi qarshi ionlar qavatini difuz (yoyiq) tuzilishga ega deb faraz qildilar. Bu nazariyaga muvofiq, qattiq faza sirtidagi elektr qavat o'ziga ekvivalent miqdorda eritmadan qarama-qarshi ishorali zaryadlarni tortib olib, monoion qavat hosil qilishga intiladi, lekin suyuqlik ichidagi issiqlik harakati bu ionlarni eritma qismiga tarqatib turadi (17.2 rasm).



17.2 rasm. Kolloid zarracha qo'sh elektr qavatining tuzilishi va potentsiali⁴⁸

Qo'sh elektr qavatning tuzilishi haqidagi 1924 yilda Shtern taklif qilgan nazariyada Gelmgols-Perren va Gui-Chepmen nazariyalari birlashtiriladi. U quyidagi faraziyalarni ilgari suradi. Birinchidan, har qanday ion o'ziga xos aniq o'lchamga ega. Ikkinchidan, ionlar Van-der-Vaals kuchlari ta'sirida o'ziga xos ravishda – qattiq faza sirtiga adsorбилana oladi.

Lekin qarshi ionlar qattiq faza sirtiga ion radiusidan kattaroq masofaga qadar yaqinlasha olmaydi, chunki Van-der-Vaals kuchlari elektrik tabiatga ega

⁴⁸ K.S. Birdi. Surface and Colloid Chemistry. CRC Press USA, 2009. P. 158.

bo'lmaganidan ularning ta'siri masofa kattalashishi bilan tezda susayib ketadi; bu kuchlar sirtidan taxminan 0,1-0,3 nm uzoq masofalarga qadargina o'z ta'sirini ko'rsata oladi. Shtern fikriga muvofiq, qarshi ionlarning faqat bir qismi qattiq faza yaqinida 1-2 molekula radiusiga teng masofada Gelmgols qavatini hosil qiladi.

Agar misella elektr maydonga joylashtirilsa, u holda diffuzion qavat kuchsiz bog'langan ionlar elektrodlardan biriga tomon ko'cha boshlaydi, manfiy zaryadlangan zarracha esa boshqa elektrodlanga qarab harakatlanadi. Misella chegarada "uzulgandek" bo'lib adsorbsion va diffuzion qavatlar orasida to'la potensial sakrashini tashkil etuvchisi bo'lgan boshqa potensial aniqlanishi mumkin. Bu potensial elektro-kinetik potensial yoki dzetta-potensial deb ataladi.

Demak, suyuqlik qattiq zarrachaga nisbatan yoki zarracha suyuqlikka nisbatan harakat qilganda qo'sh elektr qavatining adsorbsion va diffuzion qavatlari chegarasida hosil bo'ladigan potensial dzetta potensial yoki elektrokinetik potensial deyiladi, u ξ (dzetta) bilan belgilanadi.

Kolloid eritmaga qo'shimcha elektrolit qo'shilganda elektrokinetik potensial o'zgaradimi degan savolga to'xtalib o'tamiz. Avval indiferent elektrolitning ta'sirini ko'ramiz. Indiferent elektrolitlar tarkibida kolloid zarrachasini kristall panjarasiga ta'sir etuvchi ionlar yo'q. Amaliyotda indinerent elektrolitlar ta'sirida kolloidlarni koagulyasiyai o'rganiladi. Bu elektrolitlar kolloid zarrachaning umumiy potensialiga hech qanday ta'sir ko'rsatmaydi. Elektrokinetik potensialga esa ta'sir ko'rsatadi.

Sistemaga qo'shilgan elektrolitning kolloid zarrachadagi potensial belgilovchi ionlar bilan bir ishorali ioni adsorbsion qavatdagi qarama-qarshi ionlarni kamaytiradi. Bu esa elektrokinetik potensialni biroz oshiradi. Biroq xuddi shu elektrolitning diffuzion qavatdagi onlar bilan bir xil ishorali ionlari elektrokinetik potensialni kamaytiradi. Chunki diffuzion qavatda bir xil zaryadli ionlar miqdorining ortishi ularning bir qismini adsorbsion qavatga o'tishga majbur qiladi. Adsorbsion qavatda potensial belgilovchi va qarama-qarshi ionlarning miqdori bir-biriga yaqinlashadi, bu esa adsorbsion va diffuzion qavatlar chegarasidagi potenciallar farqini kamaytiradi.

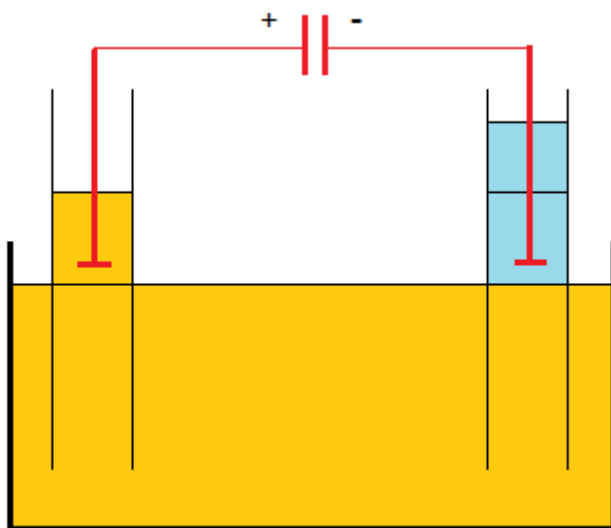
Elektrolit ionining qay darajada ta'sir etishligi ko'p jihatdan uning valentligiga bog'liq. Ionning valentligi qancha yuqori bo'lsa, uning ta'siri shuncha kuchli bo'ladi. Shuning uchun diffuzion qavatdagi ionlar bilan ishorasi bir xil, lekin valentligi yuqoriroq bo'lgan ionlar elektrokinetik potensialni sezilarli kamaytiradi. Umuman har qanday indeferent elektrolitning qo'shilishi eritmadagi ionlar zichligini oshiradi, diffuzion qavatning qalinligini kamaytiradi.

Elektrolit etarlicha ko‘p miqdorda qo‘shilganda diffuzion qavat yo‘qoladi. Natijada ξ -potensial no‘lga tenglashguncha kamayadi, bu esa sistemani izoelektrik holatiga olib keladi (ya‘ni musbat va manfiy zaryadlar tenglashadi).

Elektrokinetik potensialga noindiferent elektrolit ta‘sirini ko‘ramiz. Bunday elektrolitning bitta ioni dispers fazasining kristall panjarasini tuzilishida qatnashadi, bu elektrolitning potensial belgilovchi ioni φ_0 potensialni oshirishi mumkin. Uning yonidagi ion, qarshi ion zaryadi bilan bir xil bo‘lgan ion esa ikkilamchi elektr qavatni siqa boshlaydi. Elektrolitning kichik konsentratsiyada ion sirtga ta‘sir etib, kristall panjara tuzilib bo‘lgandan so‘ng, ikkinchi holat yuz beradi. Shuning uchun sistemada noindiferent elektrolitning konsentratsiyasi oshishi bilan ξ -potensial avval oshib, so‘ng kamayadi.

17.3. Elektrokinetik hodisalar.

Elektrokinetik hodisalar kolloid zarrachalarda qo‘sh elektr qavatning va elektrokinetik potensialning mavjudligi tufayli namoyon bo‘ladi. Elektrokinetik hodisalarni dastavval Reys tajriba yo‘li bilan kuzatgan. Tajriba o‘tkazish uchun oddiy loy namunasini olgan. Loyli idishning ikki chetiga shisha naychalar tushirgan (17.3 rasm).



17.3 rasm. Elektrokinetik hodisalar bo‘yicha Reys tajribasining sxemasi.

Naychalarni yarmigacha suv to‘ldirib, ularga elektrodلarni tushirgan. Elektrodلarni domimiy tok manbasiga ulagandan so‘ng biroz vaqtdan keyin anod tushirilgan naychadagi suvning loyqalanganligini, katod tushirilgan naychada suv sathi ko‘tarilganligini aniqlagan.

Tajribadan qanday xulosa chiqariladi? Xuddi elektroliz jarayonida sodir bo'lgani kabi kolloid zarrachalar elektr toki ta'sirida elektrodلarga harakat qilar ekan. Katod tushirilgan naychadagi suvning loyqalanishi loy zarrachalarning naychaga ko'tarilganligidan dalolat beradi. Bu o'z navbatida loy zarrachalari manfiy zaryadlanganligini bildiradi. Anod tushirilgan naychadagi suv sathining ko'tarilishi sistemaning dispersion muhiti hisoblanadigan suvning anodga siljiganligin bildiradi. Bu o'z navbatida suvda ortiqcha musbat ionlar borligigi bildiradi.

SHunday qilib ikkita elektrokinetik hodisa – elektroforez va elektrosmos aniqlandi. *Elektroforez* – kolloid zarrachalarning tashqi elektr maydon ta'sirida elektrodلarga tomon harakat qilish hodisasidir. *Elektrosmos* – elektr maydonida suyuq dispersion muhit zarrachalarining dispers faza zarrachalariga nisbatan elektrodلardan biri tomon harakatlanishidir.

Dorn effekti (cho'kish potentsiali) – bu hodisa elektroforezga qarama – qarshi hodisa bo'lib u Dorn tomonidan kashf etilgan. Og'irlik kuchi ta'siri ostida qattiq faza kolloid eritmadan cho'kkanida qattiq faza bilan suyuqlik chegarasida elektr potentsial paydo bo'lishi Dorn effekti, hosil bo'lgan potentsial esa cho'kish potentsiali deyiladi.

Oqib chiqish potentsiali – elektroosmosga qarama-qarshi hodisa bo'lib, Kvinke tomonidan kashf etilgan. Suyuqlik bosim ta'siri ostida kapillyar naydan yoki g'ovoksimon jismdan oqib chiqish joyida elektr potentsial – “oqib chiqish” potentsiali paydo bo'ladi. Bu hodisa Kvinke effekti deb nomlanadi.

Elektroforetik tadqiqotlarda dispers faza zarrachalarining elektrodلarga tomon harakatlanish chiziqli tezligi u (m/s) bilan elektrokinetik potentsialni bog'lovchi quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$u = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 H \zeta}{\eta} \quad (17.1)$$

bu yerda ε – muhitning dielektrik konstantasi; ε_0 – elektr doimiysi $8,85 \cdot 10^{-12}$ (F/m); H – tashqi elektr maydon gradienti, ya'ni elektr kuchlanishni masafa bo'ylab o'zgarishi (V/m); η – muhitning qovushqoligi, N·sek/m².

(17.1) formuladan ma'lum bo'lishicha, elektrokinetik potentsialning qiymati qancha katta bo'lib, muhitning qovushqoligi qancha kichik bo'lsa elektroforez tezligi shuncha katta bo'ladi.

Elektroosmotik tezlik sifatida elektrodga tomon siljigan suyuqlikning hajmi inobatga olinadi va hisoblash uchun quyidagi formula qo'llaniladi:

$$V = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 I \xi}{\eta \kappa} \quad (17.2)$$

bu yerda V – hajmiy tezlik (m^3/s); I – tok ruchi; κ – sistemaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi ($\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Agar bosim ta'sirida o'tkazuvchi suyuqlikni g'ovak jism orqali o'tishga majbur etilsa, u holda oqib chiqish potentsiali deb ataluvchi potentsiallar farqi E hosil bo'ladi. Oqib chiqish potentsiali qo'sh elektr qavatdagi ionlarning qanday joylashganligiga bog'liq – diffuzion qavatda ionlar qancha ko'p bo'lsa, ya'ni elektrokinetik potentsial qiymati qancha katta bo'lsa, oqib chiqish potentsiali ham shuncha katta bo'ladi. Berilgan bosim bilan oqib chiqish potentsiali orasida ham xuddi shunday bog'lanish mavjud:

$$E = \frac{P \varepsilon \varepsilon_0 \xi}{\eta \kappa} \quad (17.3)$$

bu yerda P – suyuqlikni harakatga keltiruvchi bosim (N/m^2); κ – kapilyarni yoki g'ovokli jismni to'ldirib turgan suyuqlikning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi ($\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Demak, barcha elektrokinetik hodisalarning miqdoriy kattaligi eng avvalo elektrokinetik potentsialning qisimatiga bog'liq ekan.

Nazorat savollari.

1. Kimyoviy kondensatlash usuli bilan kolloid eritma olishda nima uchun komponentlardan birining miqdorini mo'lroq olish kerak?
2. Variy xlorid va natriy sulfat eritmalaridan olingan kolloid sistemaning tuzilishini a) bariy xlorid mo'l bo'lganda, b) natriy sulfat mo'l bo'lganda yozing.
3. Qanday ionlarga potentsial belgilovchi ion deyiladi?
4. Mitsellaning adsorbsion qavatida qanday ionlar joylashadi?
5. Kolloid zarracha zaryadining ishorasi nimaga bog'liq?
6. Qo'sh elektr qavat nima va u qanday tuzilgan? Uning tuzilishi to'g'risida qanday nazariyalarni bilasiz?
7. Kolloid zarrachaning to'liq potentsiali nima?
8. Elektrokinetik potentsial deb nimaga aytiladi? U to'liq potentsialdan nima bilan farq qiladi?
9. Elektrlitlarning qo'shilishi qo'sh elektr qavatga qanday ta'sir ko'rsatadi?
10. Qanday tajriba asosida elektroforez hodisasi kashf etilgan?
11. Elektroforez nima?

12. Elektroosmos nima?
13. Dorn effekti va choʻkish potentsiali nima?
14. Kvinke effekti va oqish potentsiali nima?
15. Elektroforez tezligini aniqlovchi formulani yozing va izohlang.
16. Elektroosmos tezligi qanday aniqlanadi?
17. Nima uchun oqish potentsialining kattaligi suyuqlikka taʼsir etuvchi bosimga bogʻliq?
18. Elektrokinetik hodisalarda ξ -potensialning ahamiyati qanday?

18. Dispers sistemalarning barqarorligi va koagulyasiyasi

- 18.1. Dispers sistemalar barqarorligini turlari. Barqarorlik omillari.
- 18.2. Dispers sistemalar koagulyasiyasi va uning kinetikasi.
- 18.3. Liofob dispers sistemalar barqarorligi va koagulyasiyasi asoslari.
- 18.4. Elektrolitlar taʼsiridagi koagulyasiya.

18.1. Dispers sistemalar barqarorligini turlari. Barqarorlik omillari.

Kolloid eritmalar va suspenziyalarning chin eritmalaridan oʻziga xos farqi shundan iboratki, kolloid eritmalar va suspenziyalar barqaror sistemalarni hosil qilmaydi. Dispers sistemalarda dispers fazaning tekis taqsimlanishiga, zarrachalarning birlashishiga va dispers fazaning buzilishiga olib keluvchi turli jarayonlar sodir boʻladi.

Kolloid sistemalar barqarorligi ikki xil kinetik (yoki sedimentasion) va agregativ boʻladi. Zarrachalar taqsimlanishi gipsometrik qonun bilan miqdoriy ifodalovchi kinetik barqarorligi Broun harakati va zarrachalarining ogʻirlik kuchi bilan aniqlanadi. Agar dispers sistemalarning zarrachalari yetarlicha kichik boʻlsa, ogʻirlik kuchi taʼsiriga qaramasdan, Broun harakati tufayli eritmada muallaq holatda qoladi. Bunday sistemalar kinetik barqaror sistemalar deyiladi. Suspenziyalar va emulsiyalar sedimentasion jihatidan barqaror emas. Demak, dagʻal dispers sistemalar sedimentasion jihatidan barqaror boʻlmagan mikrogenterogen sistemalaridir.

Sistemalarning disperslik darajasini saqlash xususiyatini, yaʼni turli omillar taʼsiridan zarrachalarning muayyan oʻlchamlarini saqlash xususiyati agregativ barqarorlik deyiladi.

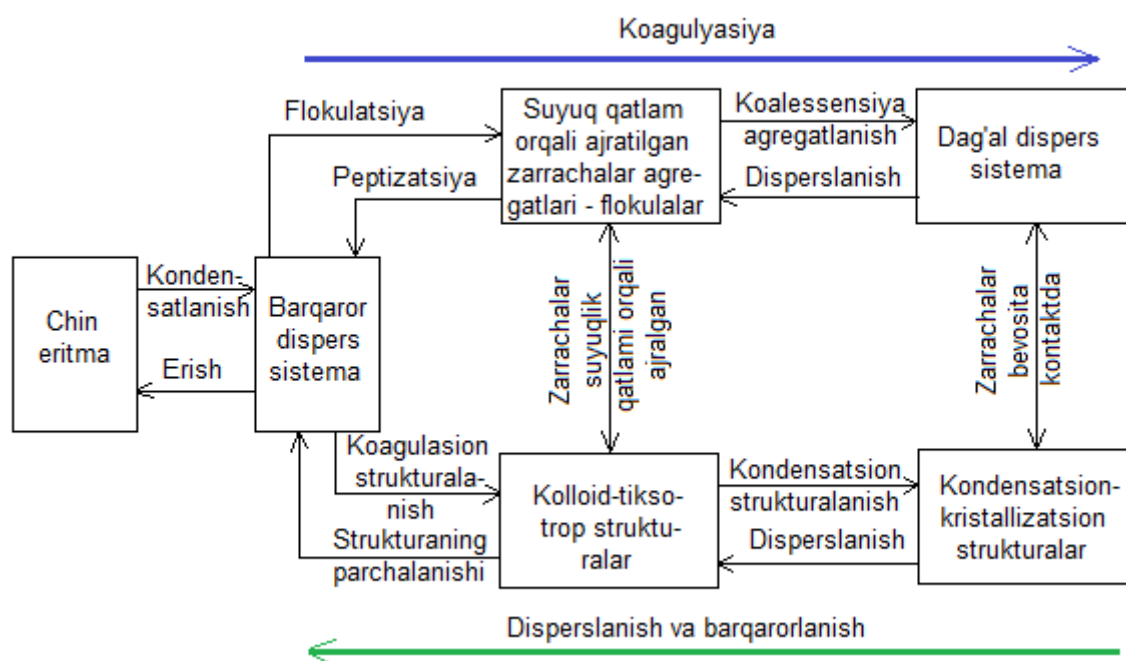
Dispers sistemalar agregatlanishga termodinamik va kinetik jihatdan

mustaxkamlikka ega bo'lishi mumkin. Termodinamik barqaror sistemalar fazalarning birining o'z-o'zidan disperslanishi natijasida hosil bo'ladi. Termodinamik barqaror sistemalar liofil, termodinamik barqaror bo'lmagan sistema liofob deb nomlanadi. Liofob sistemalar kinetik barqaror bo'lib, barqarorlik ma'lum vaqtgacha davom etadi.

Ko'p dispers sistemalar ortiqcha sirt energiyasiga ega, shuning uchun ularda o'z-o'zidan zarrachalarni yiriklashish jarayoni sodir bo'ladi. Bunda solishtirma yuzaning kamayishi hisobiga sirt energiyasi ham kamayadi.

Zarrachalarning yiriklashuvi ikkita yo'l bilan sodir bo'ladi. Ulardan biri *izotermik haydash* deyiladi va mayda zarrachalarni kimyoviy potentsiali kamroq bo'lgan yirik zarrachalarga qo'shilishi natijasida sodir bo'ladi. Ikkinchi yo'l ko'proq uchraydi va koagulyasiya deb nomlanadi. *Koagulyasiya* – zarrachalarni bir-biriga qo'shib (yopishib) yiriklashuvidir. Umuman olganda, koagulyasiya deganda sistemaning agregativ barqarorligi yo'qolishini tushunamiz. Suyultirilgan sistemalardagi koagulyasiya keyinchalik sedimentatsion barqarorlikni keltirib chiqaradi va dispers faza dispersion muhitdan ajralib qolishiga olib keladi. Suyuq va gazsimon dispers faza zarrachalarining qo'shilishi *koalesSENSiya* deb nomlanadi. Konsentrlangan sistemalarda koagulyasiya natijasida hajmiy strukturalari o'zgarib, *strukturalanish* sodir bo'lishi mumkin.

Dispers sistemalarning turli xil holatlari va buholatlarning bir-biriga o'tish jarayonlari 18.1 rasmda sxema tarzida keltirilgan.



18.1 rasm. Dispers sistemalarda sodir bo'ladigan jarayonlar.

Koagulyasining birinchi bosqichida bir nechta zarrachalar o‘zaro birikadi, ular orasida suyuqlik qatlami saqlanib turadi. Bu jarayon *flokulyasiya* deb nomlanadi. CHuqurroq koagulyasiya suyuq qatlamlarning parchalanishiga va zarrachalar o‘rtasida bevosita kontakt paydo bo‘lishiga olib keladi. Konsentralangan sistemalarda koagulyasion strukturalanish natijasida kolloid-tiksotrop strukturalar, keyinchalik qattiq kondensatsion strukturalar hosil bo‘ladi. Strukturalanish qonuniyatlarini keyinroq ko‘rib chiqamiz.

Liofob sistemalarni koagulyasiyalanishga nisbatan barqarorligi broun harakati intensivligi va zarrachalarni o‘rab turuvchi sirt qatlamlarining xossalari bilan belgilanadigan koagulyasiya tezligiga bog‘liqdir. Fazalararo qatlamlarning tabiati va zarrachalarning uzoqlashish mexanizmiga ko‘ra omillar sinflanadi. Albatta koagulyasiyani keltirib chiqaruvchi asosiy kuch ortiqcha sirt energiyasi bo‘lganligi uchun, asosiy omillar sirt energiyasini kamaytirishga qaratilgan. Bular termodinamik omillar bo‘lib, zarrachalarni birlashtiruvchi effektiv to‘qnashuvlarni kamaytiradi, koagulyasiyani kamaytiruvchi, xatto yo‘qqa chiqaruvchi potensial to‘siq barpo etadi. Biroq shu bilan sistema barqaror bo‘lib qoldi degani emas, chunki kinetik omillarning ham ta’siri bor.

Dispers sistemalar barqarorligining quyidagi termodinamik va kinetik omillari mavjud:

1. *Elektrostatik omil.* Dispers faza zarrachalari yuzasida qo‘sh elektr qavatining hosil bo‘lishi natijasida fazalararo tortilish kamayadi. Barcha zarrachalar bir xil zaryadga ega bo‘lganligi uchun bir-biridan uzoqlashishga harakat qiladi.

2. *Adsorbsion-solvatlanish omili.* Dyupre tenglamasi bo‘yicha adgeziya ishi va Gibbsning adsorbsion tenglamasi bo‘yicha dispers faza zarrachalarini muhit bilan ta’sirlashuvi natijasida fazalararo tortishuvning kamayishi.

3. *Entropiya omili.* Ultramikrogeterogen sistemalardagi broun harakati natijasida zarrachalarning sistema hajmi bo‘yicha bir tekisda tarqalishiga intilishi.

4. *Struktur-mexanik omil.* Zarrachalar sirtida qayishqoqlik va mexanik mutaxkamlikka ega bo‘lgan pardalar mavjud. Ularni parchalash uchun qanchadir energiya va vaqt sarflanishi zarurligi struktur-mexanik omilni tashkil etadi.

5. *Gidrodinamik omil* muhitning qovushqoqligi hamda dispers faza va dispersion muhitning zichligi hisobiga koagulyasiya tezligini kamaytiradi.

6. *Aralash omillar* real dispers sistemalar uchun ko‘proq kuzatiladi. Odatda agregativ barqarorlik bir necha omillar bir vaqtdagi ta’siri orqali ta’minlanadi. Ayniqsa, termodinamik va kinetik omillar bir vaqtda, masalan, fazalararo

tortilishning kamayishi bilan birga fazalar orasidagi qavatning struktur-mexanik xossalari namoyon bo'lganda sistemaning yuqori barqarorligi kuzatiladi.

18.2. Dispers sistemalar koagulyasiyasi va uning kinetikasi.

Koagulyasiya termodinamik beqaror dispers sistemalarda sodir bo'ladigan hodisadir. Dispers sistemalardagi koagulyasiya tezligi har xil bo'lishi mumkin. Ba'zi sistemalar hosil qilingandan bir necha sekund o'tib koagulyasiyaga uchraydi, ba'zilar – bir necha kun, oy, xatto yillab ham barqaror bo'ladi.

Koagulyasiya kinetikasining miqdoriy nazariyasi M.Smoxulovskiy, G.Myuller, N.A.Fuks va boshqa olimlar tomonidan rivojlantirilgan. Sferik zarrachalarning to'qnashishligi uchun kritik masofa taxminan zarrachalar radiuslarining yig'indisiga teng deyilgan. Tasavvurlarga asosan bir vaqtda ikkitadan ortiq zarrachalarning to'qnashish ehtimoli kam. Bu esa koagulyasiya jarayonini rasman bimolekulyar kimyoviy reaksiya sifatida taxlil qilish imkonini beradi.

Tasodifiy to'qnashuvlar nazariyasiga ko'ra harakatlanuvchi zarrachaning diffuziya koeffitsienti n va m zarrachalarning diffuziya koeffitsientlari yig'indisiga teng: $D_{nm} = D_n + D_m$. Ikki zarrachaning nisbiy siljishi $\Delta_n - \Delta_m$ diffuziya koeffitsienti bilan Eynshteyn-Smoxulovskiy qonuniga ko'ra bog'langan:

$$D_{nm} = \frac{(\Delta_n - \Delta_m)^2}{2\tau} = \frac{\Delta_n^2}{2\tau} - \frac{2\Delta_n\Delta_m}{2\tau} + \frac{\Delta_m^2}{2\tau} = D_n + D_m$$

Zarrachalarning bir-biriga va qarama-qarshi harakatlanish ehtimoli bir xil bo'lganligi uchun $\Delta_n\Delta_m$ deyarli no'lga teng.

Fikning birinchi qonuniga ko'ra n – o'lchamli zarrachalarning oqimi:

$$I = \frac{D_{nm} s dv_n}{dx} = D_{nm} \cdot 4\pi x^2 \frac{dv_n}{dx} \quad (18.1)$$

bu yerda s – sferik zarrachaning yuzasi, $s = 4\pi x^2$; v_n – zarracha konsentratsiyasi, x – zarracha bosib o'tgan masofa.

Hisoblash uchun boshlang'ich vaqtda v_n sonidagi zarrachalar cheksiz uzoqlikda joylashgan deb olamiz. Zarrachalarning to'qnashish vaqtida u orasidagi masofa radiuslari yig'indisi R_{nm} gacha qisqaradi. Har bir to'qnashuv agregatlanishga olib keladi, deb hisoblasak, to'qnashuvlardan keyin $v_n = 0$ bo'lib qoladi. (18.1) ifodani R_{nm} dan cheksizgacha integrallab, o'zgaruvchilarga bo'lgandan keyin quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$I \int_{R_{nm}}^{\infty} \frac{dx}{x^2} = 4\pi D_{nm} \int_0^{v_n} dv_n$$

yoki

$$I = 4\pi D_{nm} R_{nm} v_n \quad (18.2)$$

Eynshteyn tenglamasiga ko'ra diffuziya koeffitsienti zarrachalar o'lchamiga teskari proporsional, shuning uchun to'qnashuvchi zarrachalarning hajmi katta farq qilmasa $D_{nm}R_{nm}$ ko'paytma zarrachalar o'lchamiga bog'liq emas deb olish mumkin. Unda (18.2) tenglamadagi v_n oldidagi hadlari konstantaga teng bo'ladi.

(18.2) tenglama koagulyasiyaning boshlang'ich bosqichidagi to'qnashuvlar sonini ko'rsatadi. Umumiy to'qnashuvlar sonini vaqtga nisbati, ya'ni birlamchi zarrachalarning berilgan vaqtdagi yo'qolish tezligi quyidagiga teng:

$$-\frac{dv}{d\tau} = 8\pi D R v^2 \quad (18.3)$$

Ma'lum vaqtdan keyin to'qnashib bo'lgan ikkilamchi, uchlamchi va h.k. zarrachalar to'qnashishni boshlaydi. Barcha zarrachalar to'qnashuvining tezligi quyidagicha yoziladi:

$$-\frac{dv_{\Sigma}}{d\tau} = 4\pi D R v_{\Sigma}^2 \quad (18.4)$$

bu yerda v_{Σ} – turli o'lchamli zarrachalarning berilgan vaqtdagi summar konsentratsiyasi.

Zarrachalar to'qnashuvlari sonini hisoblash uchun, ularning barchasi agregatlanishga olib keladi, deb qabul qilish kerak. Biroq bu, zarrachalar to'qnashuvining o'rtacha energiyasi ularni yopishishi uchun kerak bo'lgan energiyadan , ya'ni potensial g'ovdan katta bo'lsa, sodir bo'ladi. To'qnashuv samaradorligi Bolsman doimiysiga proporsional. Aktiv to'qnashuvlar nazariyasiga ko'ra to'qnashuv vaqtida zarrachalarni fazoda joylashuvi, o'lchamlari, shaklini hisobga oluvchi sterik ko'paytma ni ham hisobga olish kerak. SHunda berilgan vaqtda koagulyasiya tezligi:

$$-\frac{dv_{\Sigma}}{d\tau} = 4\pi D P \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) v_{\Sigma}^2 \quad (18.5)$$

Bimolekulyar reaksiya tezligi bilan solishtirilsa:

$$-\frac{dv_{\Sigma}}{d\tau} = K v_{\Sigma}^2 \quad (18.6)$$

koagulyasiya tezlik konstantasi quyidagiga tengligini ko'rsatadi:

$$K = 4\pi DRP \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (18.7)$$

Koagulyasiya jarayonida zarrachalarning umumiy soni (11.8) qonuniyat bo'yicha kamayadi. Ma'lum vaqtdan keyin ularning sonini bilish uchun tenglamani integrallab quyidagi ifoda hosil qilindi:

$$v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 + K v_0 \tau} \quad (18.8)$$

Koagulyasiya konstantasini nazariy aniqlash qiyin. Shuning uchun yarim koagulyasiyalanish vaqti θ degan tushuncha, ya'ni zarrachalarning yarmi koagulyasiyaga uchraydigan vaqt tushunchasi kiritildi. (18.8) tenglamadan kelib chiqadiki:

$$v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta} \quad (18.9)$$

(18.9) tenglama koagulyasiya kinetikasi bo'yicha tajriba natijalarini qayta ishlash uchun keng qo'llaniladi. Sistemaning hajm birligidagi umumiy zarrachalar soni koagulyasiya jarayonida kamayib boradigan zarrachalar yig'indisidan iborat:

$$v_{\Sigma} = \sum_i v_i = v_1 + v_2 + v_3 + \dots = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta} \quad (18.10)$$

Bu qator geometrik progressiya yig'indisi hisoblanadi:

$$q = \frac{\tau/\theta}{1 + \tau/\theta}, \quad v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 - q} \quad (18.11)$$

Bundan har bir darajadagi zarrachalar sonini oson topish mumkin:

$$v_m = \frac{v_0(\tau/\theta)^{m-1}}{(1 + \tau/\theta)^{m+1}} \quad (18.12)$$

Agar τ yarim koagulyasiya vaqti bo'lsa, $v_{\Sigma} = v_0/2$; $v_1 = v_0/4$; $v_2 = v_0/8$; $v_3 = v_0/16$ va h.k. SHunday qilib, yarim koagulyasiya vaqtida umumiy zarrachalar soni ikki marta kamayadi, birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va h.k. zarrachalar soni ularning dastlabki sonining 1/4, 1/8, 1/16 va h.k. qismiga teng bo'lib qoladi.

Koagulyasiyaning kinetik nazariyasiga ko'ra tez koagulyasiya va sust koagulyasiya farqlanadi. Agar ikkita zarracha bir biri bilan birinchi marta to'qnashgandayok, o'zaro birikib yirikroq zarracha hosil qilsa, bunday koagulyasiya «tez koagulyasiya» deyiladi va uning tezligi dispers faza zarrachalarining broun harakati intensivligiga bog'liq bo'ladi. Bu holatda (18.7) tenglamadagi energetik g'ov 0 ga P konstantasi 1 ga teng bo'ladi. Tez koagulyasiya konstantasi:

$$K_t = 4\pi DR \quad (18.13)$$

$R = 2r$ va $D = kT/6\pi\eta r$ ekanligini hisobga olinsa:

$$K_t = \frac{4kT}{3\eta} \quad (18.14)$$

Yarim koagulyasiyalanish vaqti:

$$\theta_t = \frac{3\eta}{4kTv_0} \quad (18.15)$$

(18.14) tenglamadan tez koagulyasiya konstantasi faqat temperatura va muhitning qovushqoqligiga bog'liq ekanligi kelib chiqadi. Temperatura ortganda suyuqliklarning qovushqoqligi kamayadi, shuning uchun temperatura koagulyasiyaga ko'proq ta'sir ko'rsatadi. Temperatura ortganda koagulyasiya konstantasi ortadi, yarim koagulyasiyalanish vaqti kamayadi.

Sust koagulyasiya jarayonida $E \neq 0, P \neq 1$. (18.7), (18.13) va (18.14) tenglamalaridan sust koagulyasiya konstantasini quyidagicha ifodalan mumkin:

$$K_s = K_t P \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (18.16)$$

yoki

$$K_s = \frac{4kT}{3\eta} P \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (18.17)$$

To'qnashuvlar samaradorligi bilan potensial g'ovning bog'liqligi shundaki, ΔE ning qiymati kT dan ancha katta bo'lsa, koagulyasiya tezligi no'lga yaqinlashadi. Sunda sistema agregativ barqaror bo'lib qoladi. Sust koagulyasiya konstantasi tez koagulyasiya konstantasidan necha marta ortiqqligi koagulyasiyani sekinlatish koeffitsienti W deyiladi:

$$W = \frac{1}{P} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (18.18)$$

W koeffitsientni barqarorlik omili yoki koeffitsienti ham deyiladi.

18.3. Liofob dispers sistemalar barqarorligi va koagulyasiyasi asoslari.

Dispers sistemalarning barqarorligi va koagulyasiyasi dispers faza zarrachalarini o'zaro yoki qandaydir yuza bilan ta'sirlashuviga bevosita bog'liqdir. Har qanday barqarorlik nazariyasi zarrachalarga o'zaro qarama-qarshi bo'lgan tortilish (yaqinlashtiruvchi) va itarilish (uzoqlashtiruvchi) kuchlarning munosabatiga asoslangan (18.2 rasm).



18.2 rasm. Dispers faza zarrachalariga ta'sir etuvchi kuchlar.

Zarrchalarga ta'sir etuvchi kuchlarning tabiatiga ko'ra bir nechta nazariyalar yaratilgan. Tortilishning molekulyar tashkil etuvchisini va itarilishning elektrostatik tashkil etuvchisini hisobga oluvchi barqarorlik va koagulyasiya nazariyasi eng ko'p e'rif etildi. Bu nazariya asoschilari Deryagin, Landau, Fervey, Overbek ismlarining bosh harflari bilan nomlanadi: DFLO nazariyasi.

Bu nazariyaning mohiyatini tushinish uchun issiqlik harakatini hisobga olmasa bo'ladigan darajada katta zarrachalar uchun eng sodda holatni ko'ramiz. Katta zarrachalarning ta'sirlashuvini tekis parallel platinkalarning ta'sirlashuviga tenglashtirish mumkin, bunda zarrachaning chiziqli o'lchami qo'sh elektr qavat qalinligidan ancha katta deb olinadi.

Zarrachaning yuza birligiga ta'sir etuvchi umumiy energiya:

$$U = U_e + U_m \quad (18.19)$$

bu yerda U_e – elektrostatik itarilish energiyasi, U_m – molekulyar tortilish energiyasi.

Bu energiyalarning har birini plastinkalar orasidagi masofaning funksiyasi sifatida qarash mumkin:

$$dU_e = P_e dh \quad (18.20)$$

$$dU_m = P_m dh \quad (18.21)$$

bu yerda P_e – ajratuvchi bosim, P_m – torttiruvchi bosim.

Odatda P_m bosim sistema sirt energiyasini kamaytirishga intilishidan kelib chiqadi, uning tabiati Van-Der-Vaals kuchlari bilan bog'liq. P_e bosim faqat elektrostatik kuchlardan kelib chiqadi, shuning uchun:

$$dP_e = \rho d\varphi \quad (18.22)$$

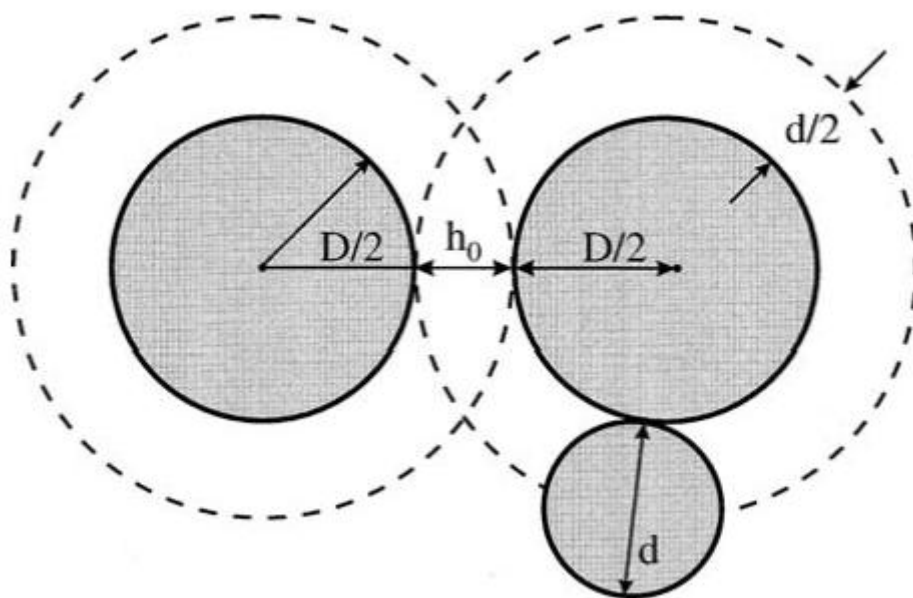
bu yerda ρ – qo'sh elektr qavatdagi zaryadning zichligi, φ – qo'sh elektr qavatning elektr potentsiali.

Zarrachalar ta'sirlashganda faqat diffuzion qavat deformatsiyaga uchraydi deb qabul qilamiz va potentsialning kam o'zgarishi uchun quyidagi tenglama bilan cheklanamiz:

$$\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\kappa x} \quad (18.23)$$

bu yerda φ_δ – qo‘sh elektr qavatning diffuzion qavati potentsiali, κ – diffuzion qavatning qalinligiga teskari kattalik.

Plastinkalar o‘zaro ta’sirlashmaydigan $h=2x$ masofada joylashgan bo‘lsa, ularning qo‘sh elektr qavati qoplanmaydi, potentsial deyarli no‘lgacha kamayadi. Agar masofa undan kam bo‘lsa, qo‘sh elektr qavatlar qoplanadi, o‘rtasida $2\varphi_x$ ga teng bo‘lgan potentsial paydo bo‘ladi (18.3 rasm).



18.3 rasm. Diametri D ga teng bo‘lgan ikkita zarracha h_0 masofada joylashganda ularning diffuzion qavatlari o‘zaro qoplanadi. Kichikroq zarrachaning diametri d ga teng⁴⁹.

(18.23) tenglamani integrallab, o‘zgaruvchilarni o‘rniga qo‘ygandan keyin kichik potentsiallar sohalarida ajratuvchi bosimning quyidagi ifodasi hosil bo‘ladi:

$$P_e = 2\varepsilon_0 \varepsilon \kappa^2 \varphi_\delta^2 e^{-\kappa h} \quad (18.24)$$

bu yerda ε_0 – elektr doimiysi, ε – muhitning dielektrik singdiruvchanligi.

YUqori potentsial sohalar va plastinkalar orasidagi masofa katta bo‘lgan holat uchun ajratuvchi bosim quyidagiga teng bo‘ladi:

$$P_e = 64C_0 RT \gamma^2 e^{-\kappa h} \quad (18.25)$$

bu yerda

$$\gamma = \frac{\exp\left[\frac{zF\varphi_\delta}{2RT}\right] - 1}{\exp\left[\frac{zF\varphi_\delta}{2RT}\right] + 1}$$

⁴⁹ K.S. Birdi. Surface and Colloid Chemistry. CRC Press USA, 2009. P. 212.

C_0 – eritmadagi qarama-qarshi ionlarning konsentratsiyasi, z – qarama-qarshi ionning zaryadi, F – Faradey soni.

Kichik potentsiallarda ajratuvchi bosimning elektrostatik tashkil etuvchisi potentsialning qiymatiga kuchli bog‘liq bo‘ladi, potentsialning qiymati kamayishi bilan uning ta’siri ham kamayib boradi. Katta potentsiallarda uning qiymati ajralish bosimiga ta’sir ko‘rsatmaydi.

Kichik potentsiallarda plastinalarning ajralish energiyasi quyidagiga teng bo‘ladi:

$$U_e(h) = 2\varepsilon_0\varepsilon\kappa^2\varphi_\delta^2 e^{-\kappa h} \quad (18.26)$$

Potensialning katta qiymatlarida esa:

$$U_e(h) = \frac{64C_0R}{\kappa} \gamma^2 e^{-\kappa h} \quad (18.27)$$

Shunday qilib plastinkalarni itarilish energiyasi ular orasidagi masofa kamayganda eksponensial qonuniyat bo‘yicha ortadi.

Endi plastinkalarni tortilish energiyasini ko‘rib chiqamiz.

Zarrachalarning molekulyar tortilish tenglamasini chiqarish uchun bitta molekulani adsorbentni sirtiga tortilish energiyasi tenglamasidan foydalanamiz. Bu tenglama bir plastinadagi barcha molekulalarni ikkinchi plastinaga tortilish energiyasi summasiga nisbatan quyidagi ko‘rinishga keladi:

$$dU_m(h) = \left[-\frac{\pi n C}{6} \frac{1}{(r+h)^3} \right] ndr \quad (18.28)$$

bu yerda n – tortilayotgan molekulalar soni, $r+h$ – molekula markazidan plastinagacha bo‘lgan masofa, C – ta’sirlashuvchi moddalarning tabiatiga bog‘liq bo‘lgan konstanta.

(18.28) tenglmani integrallab, biroz o‘zgartirish kiritsak, quyidagi tenglama hosil bo‘ladi:

$$U_m(h) = -\frac{A_{12}}{12\pi h^2}, \quad A_{12} = \pi^2 n^2 C \quad (18.29)$$

(18.29) tenglamadan ko‘rinishicha plastinalarni tortilish energiyasi ular orasidagi masofaning kvadratiga teskari proporsionaldir. Bu esa plastinalarning ortilish energiyasi masofa bo‘yicha molekula va atomlarning tortilish energiyasiga nisbatan kamroq kamayishini bildiradi. Kolliod zarrachalar atom va molekulalarga nisbatan uzoqroq masofalarda ham o‘zaro tortiladi. Sistemaning muhiti mavjud bo‘lganda A_{12} konstanta A ga almashtiriladi. Faza va muhit kuchliroq ta’sirlashganda A ning qiymati kamroq bo‘ladi.

Zaarchalarni umumiy ta'sirlashuv energiyasini itarilish va tortilish energiyalari yeg'indisi tarzida ifodalan mumkin. Kichik potentsiallar sohalari uchun:

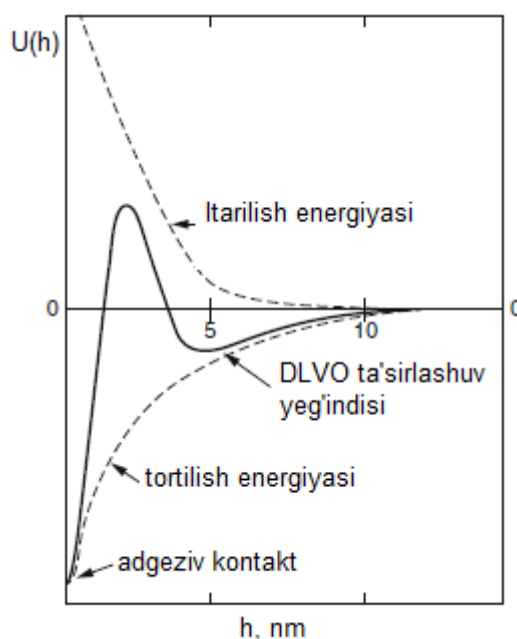
$$U(h) = 2\varepsilon_0\varepsilon\kappa^2\varphi_\delta^2 e^{-\kappa h} - \frac{A}{12\pi h^2} \quad (18.30)$$

Potentsiallar va plastinkalar orasidagi masofa katta bo'lganda:

$$U(h) = \frac{64C_0R}{\kappa}\gamma^2 e^{-\kappa h} - \frac{A}{12\pi h^2} \quad (18.31)$$

DLFO nazariyasi bo'yicha zarrachalarning o'zaro ta'sirlashuvi (18.30) va (18.31) tenglamalar asosida aniqlanadi. Masofa ortishi bilan musbat itarilish energiyasi eksponensial kamayib boradi, manfiy tortilish energiyasi masofa kvadratiga nisbatan kamayib boradi (18.4 rasm). Natijada zarrachalar orasidagi masofa kichik bo'lganda va katta bo'lganda lura o'rtasida tortilish energiyasi ustunroq bo'ladi. O'rtacha masofalarda itarilish energiyasi ustunroq bo'ladi. Tortilish energiyasining eng ko'p manfiy qiymati adgeziv kontaktga to'g'ri keladi. Energiyalar yeg'indisi grafigining ikkinchi minimumi zarrachalarni suyuqlik qatlami orqali tortilishiga mos keladi.

O'rtacha masofalardagi maksimumi zarrachalarni yopishib qolishiga to'sqinlik qiluvchi potensial g'ovni bildiradi. Zarrachalarning ta'sirlashuv kuchlari o'nlab nanometrlargacha ta'sir ko'rsatishi mumkin, maksimal energiya 10^{-2} J/m² va undan ko'proq bo'lishi mumkin. Tajribalar ko'rsatishicha $\varphi_\delta = 20$ mV bo'lgandayoq agregativ barqarorlikni ta'minlovchi potensial g'ov paydo bo'ladi. A konstantaning qiymati kamayishi bilan potensial g'ov ortib boradi.



18.4 rasm. Elektrostatik itarilish va molekulyar tortilish kuchlarining zarrachalar orasidagi masofaga bog'liqligi⁵⁰.

⁵⁰ Tharwat Tadros. Encyclopedia of Colloid and Interface Science. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013. P. 90.

18.4. Elektrolitlar ta'siridagi koagulyasiya.

Kolloid eritmaga elektrolit qo'shilgandan so'ng zarrachalar bir-biri bilan yaqinlashib, o'zaro tortisha boshlaydi, natijada kolloid eritma sust koagulyasiyalanadi. Elektrolitdan yana qo'shilsa, koagulyasiya tezlashib, zarrachalar bir-biri bilan birlasha boshlaydi. Koagulyasiyani boshlash uchun etarli bo'lgan elektrolitning eng kam konsentratsiyasi koagulyasiya chegarasi deyiladi.

DLFO nazariyasiga asosan dispers sistemaga elektrolit qo'shilganda zarrachalar sirtidagi qo'sh elektr qavat siqiladi, qalinligi kamayadi. Zarrachalar bir-biriga yaqinlashganda tortilish kuchlari ustun kelib, ular birlashadi. Qo'sh elektr qavatning siqilishi qo'shilgan elektrolit ionlarini zarrachalar sirtida adsorbsiyalanishi natijasida potensialning kamayishi hamda eritmaning ion kuchi ortishi bilan adsorbsion qavatdan eritmaga diffuziyalanishining kamayishi hisobiga sodir bo'ladi.

Elektrolitlar ta'sirida quyidagi koagulyasiya qoidalari amal qiladi:

kolloid eritmaga har qanday elektrolitdan etarli miqdorda qo'shilganda koagulyasiya sodir bo'ladi;

ochiq koagulyasiya bo'lishi uchun elektrolit konsentratsiyasi koagulyasiya konsentratsiyasi qiymatidan ortiq bo'lishi kerak;

koagulyasiyaga elektrolitning faqat bir ioni (kolloid zarracha zaryadiga qarama-qarshi zaryadli ioni) sabab bo'ladi. Musbat zaryadli kolloidlar anionlardan, manfiy zaryadli kolloidlar kationlardan koagulyasiyaga uchraydi;

kolloidning koagulyasiya chegarasi avvalo koagulyasiyaga uchratayotgan ion valentligiga bog'liq, ionning valentligi katta bo'lsa, uning koagullash xususiyati ham kuchli bo'ladi.

Kolloid zarrachalarning elektr potentsiali o'rtacha qiymatga ega bo'lgan hollarda elektrolit ionining koagulyasiya chegarasi bilan ion zarayadining bog'liqligi bo'yicha quyidagi formulani taklif qilindi:

$$\gamma = C \frac{\varepsilon(KT)^5}{A^2 e^6 z^6} \quad (18.32)$$

bu yerda A – tortilish konstantasi, C – kolloid eritmaning konsentratsiyasi, e – elektron zaryadi, z – koagulyasiyalovchi ionning zaryadi.

Bir xil konsentratsiyali eritma uchun bir xil temperaturada ion zaryadidan boshqa kattaliklar doimiy bo'ladi, shuning uchun:

$$\gamma = \frac{const}{z^6} \quad (18.33)$$

Demak, elektrolitning koagulyasiya chegarasi ion zaryadining oltinchi darajasiga teskari proporsional. Bu tenglama Shulse–Gardining empirik qoidasini tasdiqlaydi. Shulse–Gardi qoidasi quyidagicha ta’riflanadi: koagulyasiyalovchi ionning valentligi qancha katta bo’lsa, uning koagulyasiya kuchi shuncha ko‘p, konsentratsiyasi esa shuncha kam bo‘ladi.

Ion zaryadlirin (18.33) tenglamaga qo‘ysak, qo‘yidagi munosabat hosil bo‘ladi:

$$\gamma^I : \gamma^{II} : \gamma^{III} = 1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} \quad (18.34)$$

Shulse–Gardi tajriba yo‘li bilan quyidagi munosabatni aniqlashgan:

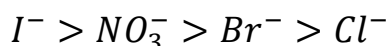
$$\gamma^I : \gamma^{II} : \gamma^{III} = 1 : \frac{1}{20} : \frac{1}{500} \quad (18.35)$$

Eksperimental kattaliklarni hisoblangan kattaliklarga nisbatan kamroq ekanligi zaryad ortishi bilan ionlar spetsifik adsorbsiyasining ta’siri deb qaraldi. Demak, DLFO nazariyasining soddalashtirilgan variantlari ham koagulyasiya o‘yicha eksperimental qonuniyatlarni taxminan, lekin to‘g‘ri ifodalaydi.

Bir xil ionlar bilan birikkan (masalan, NO_3^-) kationlarning manfiy kolloidlarni koagulyasiyalash ta’siri quyidagicha o‘zgaradi:



Anionlarning musbat kolloidlarni koagulyasiyalash qobiliyati quyidagi qatorda kamayib boradi:



Bu qatorlarda koagulyasiya chegarasi ortib boradi va ularni liotrop qatorlar deyiladi. Keltirilgan liotrop qatorlarda ion radiusining kamayib borishini ko‘rishimiz mumkin. Demak, bir xil zaryadli ionlar uchun ion radiusi ortganda koagulyasiyalash xususiyati ortadi.

Zol sezilarli tezlik bilan koagulyasiyalangandagi dzeta-potensial kritik dzeta-potensial deyiladi va uning qiymati ko‘pchilik zollar uchun 25–30 mV. Ko‘pincha, dzeta-potensialning qiymati koagulyasiya vaqtida 70 mV dan 30–25 mV gacha pasayadi. Ba’zan ξ -potensial koagulyasiya vaqtida kam o‘zgaradi.

Dispers sistemalarning elektrolitlar ta’sirida koagulyasiyasini o‘rganish natijasida zarrachalarning qayta “zaryadlanishi” deb atalgan hodisa aniqlandi. Shu bilan birga zolga qo‘shilayotgan elektrolit konsentratsiyasiga bog‘liq koagulyasiya sodir bo‘lishi bilan bo‘lmasligining almashinib kelishi, ya’ni koagulyasiya zonalari, boshqacha aytganda noto‘g‘ri qatorlar deb nomlanuvchi jarayonlarning mavjudligi ko‘rsatildi.

Koagulanish bir necha hil elektrolitlar aralashmalari ta'sirida ham vujudga keladi va uch hil bo'lishi mumkin:

1. Bir elektrolitning koagulyasiyalash qobiliyati ikkinchi elektrolitnikiga qo'shiladi. Bu hodisa elektrolit ta'sirining "additivligi" deyiladi.
2. Bir elektrolit ikkinchi elektrolit ta'sirini kuchaytiradi, bu hodisa "sinergizm" yoki "sensibilizatsiya" deyiladi.
3. Bir elektrolitning koagulyasiyalash ta'siri ikkinchi elektrolit qo'shilganda kamayadi, ya'ni antogonizm hodisasi vujudga keladi.

To'qimachilik materiallarini kimyoviy pardoqlashga tayyorlash uchun eritmalar, kimyoviy va yakuniy pardo beruvchi eritmalarining barchasi dispers sistemalaridir. Bu eritmalar uzoq vaqt samarali ishlashligi uchun ular agregativ va sedimentatsion barqaror bo'lishi kerak. Barqarorlikning elektrostatik va struktur-mexanik omillaridan foydalanish yaxshi natijalarni beradi.

Agregativ barqaror dispers sistemalarni stabilizator ishlatilgandagina hosil qilish mumkin. Agar dispersion muhit suv yoki tarkibida kislorodi bor organik erituvchi (spirt, aseton va boshqalar) bo'lsa, ionlar yordamida stabillangan bo'lishi mumkin. Bunday holda elektrolitlar stabilizatorlar bo'lib hizmat qiladi.

Barqarorlikning struktur-mexanik omili kolloid sistemalarining stabilizatori sifatida sirt aktiv moddalar va yuqori molekulyar birkmalar (kraxmal, jelatin, sintetik polimerlar, kauchuklar va boshqalar) ishlatilishi hisoblanadi.

Sirt aktiv moddalar suvli muhitda ham, organik erituvchi muhitida ham stabilizatorlar sifatida ishlatiladi. Sirt aktiv moddalar zarracha sirtiga adsorbsiyalanib, ularning sirt energiyasini kamaytiradi. Natijada zarrachalarning tortilish energiyasi kamayib, agregativ barqarorlik ta'minlanadi. SHuning uchun ham barcha pardoqlovchi eritmalar tarkibiga sirt aktiv moddalar kiradi. Ular to'g'risida keyingi mavzuda batafsilroq to'xtab o'tamiz.

Ishlab chiqarishda ba'zan dispers sistemani beqarorlashtirish, ya'ni koagulyasiyaga uchratish kerak bo'ladi. Suspensiyon qog'oz massasidan qog'oz quyish, ishlab chiqarish oqova suvlarini tozalash jarayonlari shular jumlasidandir. Bu holda eritmaga turli flokulyantlar, koagulyantlar qo'shiladi.

Qog'oz quyish uchun tayyorlangan aralashmadan tolasimon massani to'ldiruvchi, elimlovchi moddalar bilan birgalikda qog'oz quyish agregatining to'rida bir tekisda cho'kishligini ta'minlash uchun massaga elektrolitlar qo'shiladi. Elektrolit tarkibidagi ionlarning kattaroq valentli bo'lishligi jarayon samaradorligini oshiradi.

Texnologik oqova suvlarni tozalash, birinchidan ular tarkibidagi qimmatli

moddalari ushlab qolish, ikkinchidan, atrof-muhitni ifloslanishdan saqlash maqsadida bajariladi. Oqova suvlardagi zarrachalar, ayniqsa kimyoviy birikmalarning zarrachalari muallaq, kinetik va agregativ barqaror holatda bo‘ladi. Oqova suvlarni tozalashning fizik-kimyoviy usullari keng qo‘llaniladi. Bunda elektrolit eritmalari yordamida flokulyasiya va koagulyasiya jarayonlari amalga oshiriladi. Bu jarayonlar natijastda yiriklashgan zarrachalar sedimentatsiyaga uchraydi, ya’ni cho‘kadi flotatsiyaga uchraydi, ya’ni suzib chiqadi.

Nazorat savollari.

1. Dispers sistemalarning qanday barqarorlik turlarini bilasiz?
2. Dispers sistemalarning agregativ va kinetik barqarorligi deb nimaga aytiladi?
3. Koagulyasiya deb nimaga aytiladi? Koagulyasiya hosil qiluvchi omillar.
4. Dispers sistemalarda kuzatiladigan koagulya yo‘nalishida sodir bo‘ladigan jarayonlarni izohlang.
5. Dispers sistemalardagi disperslash va barqarorlashtirish jarayonlarini izohlang.
6. Dispers sistemalarning qanday barqarorlik omillarini bilasiz?
7. Nima uchun koagulyasiya kinetikasi bimolekulyar kimyoviy reaksiyaniki kabi talqin etiladi?
8. Koagulyasiya vaqtida zarrachalarning umumiy miqdori qanday qonuniyat bo‘yicha kamayadi?
9. Tez koagulyasiya va sust koagulyasiyalarning ma’nosini tushintiring.
10. Koagulyasiya konstantasi nima? Uning qiymati nimaga bog‘liq?
11. Kolloid sistemalarning koagulyasiya tezligining elektrolit konsentrasiyasiga bog‘liqligi.
12. YArim koagulyasiya vaqti nima va uning ahamiyati qanday?
13. Dispers sistemaning barqarorlik koeffitsienti nima?
14. Zarrachalar yuza birligiga ta’sir etuvchi umumiy energiya nimaga teng?
15. DLFO nazariyasiga ko‘ra kichik potensiallar sohasida ajratuvchi bosimning qiymati qanday kattaliklarga bog‘liq?
16. YUqori potensiallar sohasida ajratuvchi bosimning qiymati qanday kattaliklarga bog‘liq?
17. DFLO nazariyasi bo‘yicha kolloid zarracha potensiallarini masofa bo‘yicha o‘zgarish grafigini tushintiring.
18. Elektrolitlar ta’sirida koagulyasiyaning qanday qoidalari bor?

19. Elektrolitik itarilish kuchlari va molekulyar tortishishni hisobga olgan xolda kolloid sistemalarning elektrolitlar bilan koagulyasiyasini tushuntiring.
20. Koagulyasiya chegarasi nima?
21. Shulse–Gardi qoidasi ta’riflang va izohlang. Nima uchun Shulse–Gardi aniqlagan koagulyasiya chegarasining qitsmati hisoblangan qiymatidan biroz farq qiladi?
22. Sirt aktiv moddalar bilan dispers sistemalarni barqarorlashtirishning mohiyati nimada? Misollar keltiring.
23. Kolloid sistemalarning barqarorligi va koagulyasiyasi hozirgi zamon nazariyasining qoidalarini bayon eting.
24. To‘qimachilik materiallarini kimyoviy pardoqlash jarayonlarida dispers sistemalar barqarorligi va koagulyasiyasining ahamiyati nimada?
25. Qog‘oz ishlab chiqarish texnologiyasida dispers sistemalar barqarorligi va koagulyasiyasining ahamiyati nimada?

19. Dispers sistemalarning ayrim sinflari

- 19.1. Sirt aktiv moddalarning sinflanishi va umumiy tavsifi.
- 19.2. SAMlarning mitselyar eritmalari. Mitsella hosil bo‘lish kritik konsentratsiyasi. Solyubilizatsiya.
- 19.3. Mikroeterogen sistemalar.
- 19.4. YUqori molekulyar birikmalarning eritmalari – kolloid eritmalar sifatida
- 19.5. Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalari.

19.1. Sirt aktiv moddalarning sinflanishi va umumiy tavsifi.

Organik moddalarning ko‘pchiligi sirt aktiv moddalar hisoblanadi. Molekulasining tarkibida gidrofil va oleofil qismlarning mavjudligi barcha SAM larga xos jihatidir. Sirt aktiv moddalar suvdagi eritmalarda disotsiylanish qobiliyatiga qarab ionogen va noionogen sirt aktiv moddalarga bo‘linadi. Ionogen sirt aktiv moddalar kation sirt aktiv, anion sirt aktiv va amfoter (amfolit) sirt aktiv moddalarga ajaratiladi.

Kation sirt aktiv moddalar suvda disotsiyalansa, sirt aktiv kationlar hosil bo‘ladi. Ularga birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi alifatik va aramatik aminlarning tuzlari kiradi. Ular yaxshi koagulyant sifatida suvni tozalash va qurilish ishlarida,

bakteritsid, fungitsid, dezinfeksiyalovchi, korroziya ingibitorlari sifatida qo'llaniladi.

Anion sirt aktiv moddalar suvda anionlar hosil qiladi. Ularga kiradi:

a) karbon kislotalar va ularning tuzlari: $C_{17}H_{35}COONa$ – natriy sterat (sovun), $C_{17}H_{33}COONa$ – natriy oliyat, $C_{17}H_{31}COONa$ – natriy palmetat;

b) alkilsulfatlar $ROSO_2OM$;

c) alkilarilsulfonatlar $RArOSO_2OM$;

d) boshqa funksional guruh tutuvchi moddalar, masalan, fosfatlar, tiosulfatlar.

SAM sifatida $C_{10} - C_{17}$ fraksiyali sintetik yog' kislotalarining tuzlari keng qo'llaniladi. Qo'llanish sohasiga ko'ra ular turli kationlar birga olinadi. Ishqoriy metallarning tuzlari suvli eritmalarda qo'llanilsa, ikki va uch zaryadli kationlarning tuzlari uglevodorodlar muhitida qo'llaniladi. Biroq, kislotali muhitda va ba'zi ionlar ishtirokida yog' kislotalari suvda erimaydigan tuzlarni hosil qiladi. Bu jihatdan alkilsulfatlar va alkilarilsulfonatlar kislotali va tuzli muhitda ham qo'llanilishi mumkin.

Amfoter sirt aktiv moddalarga tarkibida ikkita funksional guruhi bo'lib, ulardan biri kislota xossasiga va ikkinchisi asos xossasiga ega. Bular muhit (pH) ga qarab kation sirt aktiv yoki anion sirt aktiv bo'la oladi. Masalan, ularga tarkibida $-NH_2$, va $-COOH$ guruhlari bor bo'lgan moddalar kiradi.

Noionogen SAM lar eritmalarda ionlarga dissotsilanmaydi. Ularni etilen oksidiga spirtlarni, karbon kislotalarni, aminlarni, alkilfenol va boshqa birikmalarni biriktirib hosil qilinadi. Masalan, oksietillangan alkilspirt quyidagi formulaga ega: $RO(CH_2CH_2)_nH$

Noionogen SAM ning uglevodorod radikali 6 tadan 18 tagacha uglerod atomlariga ega bo'lib, n ning qiymati yuzlargacha yetishi mumkin. Odatda, SAM turli uzunlikdagi polioksietilen zanjiriga ega bo'lgan gomologlardan iborat bo'ladi, shu zanjir uning gidrofil xususiyatini ta'minlaydi. Zanjir uzunligin o'zgartirib, SAM ning kolloid-kimyoviy xossalarini boshqarish mumkin. OP markali alkilfenol efirlarining sirt aktiv moddasi yaxshi yuvish xususiyatiga ega. Biroq aromatik guruhi bo'lganligi uchun uning biologik parchalanishi qiyin, shu jihatdan so'nggi yillarda qo'llanilishi cheklangan. Alkil zanjirli noionogen SAM lar oson biologik emiriladi.

Barcha difil sirt aktiv moddalar chin eritma hosil qiluvchi va kolloid eritma hosil qiluvchi turlarga bo'linadi. Birinchi guruhga uncha katta bo'lmagan radikalli moddalar kiradi. Ular namlovchi, xo'llovchi, ko'pirtiruvchi, flokulyant,

dispergator va h.k. sifatida qo'llaniladi. Mitsellyar eritma hosil qiluvchi kolloid sirt aktiv moddalar alohida ahamiyatga ega.

19.2. SAMlarning mitselyar eritmaları. Mitsella hosil bo'lish kritik konsentratsiyasi. Solyubilizatsiya.

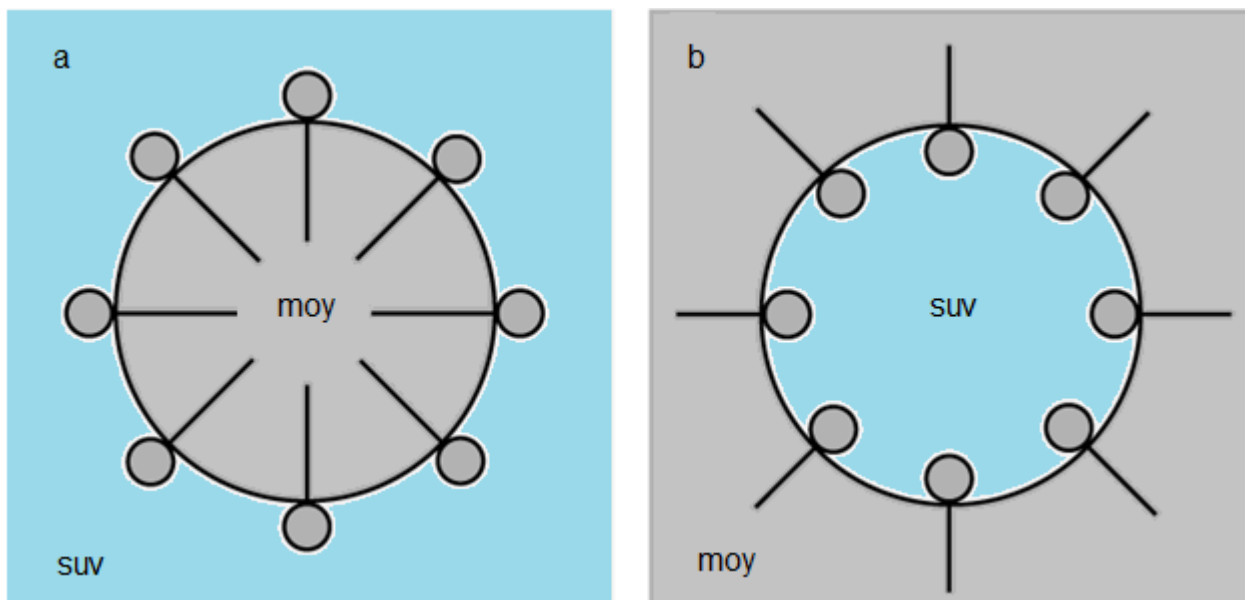
Kolloid SAM larning asosiy o'ziga xosligi shundan iboratki, ular termodinamik barqaror (lioofil) geterogen dispers sistema hosil qila oladi. Ular juda yuqori sirt aktivlikka ega ekanligi bilan bir qatorda mitsella hosil qilish xususiyatiga ega. Mitsella hosil qiluvchi sirt aktiv moddalar chin eritmalar va kolloid eritmalar o'rtasidagi vaziyatni egallaydi. Mitsella hosil qiluvchi moddalarga sovun va har xil kukunlar misol bo'la oladi. SAM larning o'z-o'zidan mitsella – lioofil kolloid eritma hosil qilishi uchun yetarli bo'lgan konsentratsiyasi *mitsella hosil qilish kritik konsentratsiyasi* (MKK) deyiladi.

Sovunning kir yuvish ta'siri bir qator kolloid-kimyoviy jarayonlar natijasidir. Yuviluvchi modda sirti – kir yuvish vositasi orasida o'zaro ta'sirini oshishiga aralashtirish, chayqatish, harorat va shunga o'xshash tadbirlar yordam beradi. Sovun eritmaları ta'sirida uglevodorodlarning suvdagi eruvchanligi ortadi, ya'ni sovun molekulalari uglevodorod molekulalari bilan ta'sirlashuvi natijada misellalar kelib chiqadi. Ionogen guruhlar ana shu misellalar tomonidan adsorbsiyalanib, uglevodorod zvenolari orasiga o'rnashadi va sistemani barqaror holatiga olib keltiradi. Bunda solyubilizatsiya jarayoni sodir bo'ladi. Demak, moddalarning sirt aktiv moddalar misellalarida erish hodisasi solyubilizatsiya deyiladi.

Ma'lumki, Dyukle-Traube qoidasiga binoan, SAM radikalining bitta $-CH_2-$ guruhiga ortishi sirt aktivligini taxminan 3,2 marta orttiradi. Bu quyi molekulyar SAM larga tegishli qoida. Biroq, molekulyar massasi nisbatan katta bo'lgan kolloid SAM larda ham uglerodlar soni ortganda sirt aktivligi kamroq darajada bo'lsa ham ortib boradi.

Sirt aktivlikdan tashqari SAM larning yana bir muhim xususiyati *gidrofil-lipofil balansi* (GLB) hisoblanadi. Qutbli guruhning gidrofil xossalari bilan qutbsiz uglevodorod radikalining lipofil (lipos – yog') xossasining nisbati GLB soni bilan tavsiflanadi. GLB soni turli SAM larning mitsella hosil qilish va emulsiyalarni barqarorlashtirish xususiyatini solishtirish orqali aniqlanadi.

SAM suv–moy yoki moy–suv turidagi barqaror emulsiyani hosil qilish qobiliyati GLB ni aniqlash imkonini beradi (19.1 rasm).



19.1 rasm. Moy–suv (a) va suv–moy (b) barqaror emulsiyasi⁵¹.

Suv va moyning emulsiyasi hosil bo‘lishida SAM ikki suyuq faza chegara sirtida adsorbsiyalanadi. SAM molekulasining gidrofil qismi suv fazasiga yo‘nalgan, uzun gidrofob radikali moy fazasiga yo‘nalgan. SAM chegara sirtini to‘liq o‘rab olgani holda sirt energiyasini kamaytiradi va zarrachalarni bir-biriga qo‘shilib yiriklashishiga to‘sqinlik qiladi. Shu tariqa termodinamik va kinetik barqaror emulsiya hosil bo‘ladi.

GLB ni hisoblash uchun shartli ravishda natriy oleatnikini 18, trietanoaminnikini 12, olein kislotanikini 1 deb qabul qilingan. Gidrofillik qancha ko‘p bo‘lsa, GLB shuncha katta bo‘ladi, uning qiymati 1 dan 40 gacha o‘zgaradi. Suv va moyning ma’lum emulgator va tekshirilayotgan SAM bilan standart emulsiyasi tayyorlanadi. Emulsiyani 24 soat ushlab turib, eng barqaror emulsiyani tanlab quyidagicha GLB hisoblanadi:

$$GLB_{sm} = \frac{W_A GLB_A + W_B GLB_B}{W_A + W_B} \quad (19.1)$$

bu yerda GLB_{sm} – barqaror standart emulsiya hosil qiluvchi SAM ning GLB soni, W_A – ma’lum bo‘lgan emulgator miqdori va GLB_A soni, W_B – tekshirilayotgan SAM miqdori va GLB_B soni.

GLB sonini aniqlashning boshqa usullari ham bor. GLB sonining fizik ma’nosi shundaki, u SAM molekulasini moy fazasidagi adsorbsiya ishini suv fazasidagi adsorbsiya ishiga nisbatini bildiradi. Moyning suvdagi barqaror emulsiyasirni hosil qilish uchun GLB soni 10 dan 16 gacha, suvning moydagi

⁵¹ go.mail.ru/search_images?fr=main&q=коллоидная%20химия&frm=web

emulsiyasini hosil qilish uchun esa GLB soni 3 dan 5 gacha bo'lishligi tavsiya etiladi.

Yarim kolloid sistemalar. Yarim kolloid sistemalarning mikrogeterogenligi ularning o'ziga xos belgilaridan hisoblanadi, bu xossalr asosan kolloid eritmalarining chin eritmalaridan farq qilishidir. Biroq, bir vaqtning o'zida zol holatida ham chin eritma holatida yoki gel (iviq) holatida bo'ladigan sistemalar ham bor. Bunday sistemalar qaytar termodinamik muvozanat holatida turadi. Yarim kolloid deb ataladigan bunday sistemalar: sovun va yuvuvchi vositalar eritmaları, baʼzan boʻyoqlar, oshlovchi moddlar kiradi.

Yarim kolloid eritmalar sistemalarda chin eritma, zol va gel muvozanat holatida turadi (chin eritma-zol-gel). Kolloid holatda yarim kolloid hosil qilish uchun haroratni kamaytirish yoki dispers fazaning konsentrasiyasini oshirish zarur. Molekulalararo tortilish kuchlari tufayli suvli eritmalarda uglevodrod zanjirlari assosiyalangan molekulalrga birlashib, molekulyar massasi 12000- 22000 bo'lgan sferik va plastinkasimon misellalar hosil qiladi.

MKK chin eritmaning taxminan 90% kolloid sistemaga to'la o'tishiga mos keladigan konsentrasiyadir. Ba'zi bir eritmalarining masalan, gomogen sistemaning geterogen sistemaga o'tishi yorug'lik yoyilishining kuchayishiga ko'ra kolloid-kimyoviy xossalrining o'zgarishi bo'yicha misellaning hosil bo'lishi to'g'risida fikrlash mumkin. Shuning uchun eritmaning qator konsentrasiyasi uchun loyqalanish qiymatini tajriba yo'li bilan aniqlab, $\tau = f(C)$ koordinatalarda egri chiziq tuziladi, hamda egri chiziqning keskin ko'tarish bo'yicha MKK topiladi.

MKK ni osmometrik usul bilan aniqlash mumkin. Misella hosil bo'lishning kritik konsentrasiyasini solyubilizasiya usul bilan ham aniqlanadi.

Agar suvli konsentrlangan sirt aktiv modda eritmasiga suvda erimaydigan organik modda qo'shilsa (aromatik uglevodorodlar, ba'zi bo'yoqlar va boshqalar) vaqt o'tishi bilan tiniq, yoyilmaydigan eritma hosil bo'ladi. Bunda sirt aktiv moddaning misellalarda erish hodisasi, ya'ni solyubilizasiya yoki kolloid erish sodir bo'ladi. Solyubilizasiyalangan modda miqdorini yarim kolloid eritmaning konsentrasiyasiga bog'liqligini aniqlab, tajriba yo'li bilan MKK ni topish mumkin.

Solyubilizasiya polimerlarni emulsiya holatida olishda, bo'yivchi eritmalarini barqarorlashtirishda, farmasevtika, poligrafiya, oziq-ovqat sanoatida va boshqa maqsadlarda keng ko'lamda ishlatiladi.

19.3. Mikroeterogen sistemalar.

Zollarga nisbatan dag'alroq bo'lgan dispers sistemalar mikroeterogen sistemalar deyiladi. Ulardagi zarrachalarning o'lchami 10^{-7} dan 10^{-4} metrgacha bo'ladi. Ko'pincha bu zarrachalarni oddiy optik mikroskop yordamida ko'rish mumkin, shuning uchun ham mikroeterogen deb nomlangan. Mikroeterogen sistemalar gazsimon dispersion muhitli (aerazol, kukun) va suyuq dispersion muhitli (ko'pik, suspenziya, emulsiya) sistemalar kiradi. Ularning xossalari asosan adsorbsiya, xo'llanish, adgeziya kabi sirt hodisalari bilan belgilanadi. SHu bilan birga ularning har biriga tegishli bo'lgan o'ziga xos xossalarini o'rganish katta nazariy va amaliy ahamiyatga ega.

Aerollar. Aerollar gazsimon muhit, masalan havoda, suyuqlik yoki qattiq dispers faza zarrachalaridan iborat sistemadir. Gaz tomondan sirt qatlamini hosil qilib bo'lmaganligi uchun ularda barqarorlikning termodinamik omili amal qilmaydi. Bu sistemalar faqat kinetik barqarorlikka ega shuning uchun katta konsentratsiyalarda mavjud bo'la olmaydi. 1 sm^3 aeroldagi zarrachalar soni 10^7 dan ko'p bo'lmaydi. Gaz muhitida broun harakati ancha intensiv bo'lganligi uchun zarrachalar tez koagulyasiyaga uchraydi va tez cho'kib qoladi.

Aerollar katta amaliy ahamiyatga ega. Tabiatda bulut va tumanning hosil bo'lishi, ishlab chiqarishda va turmushda qo'llaniladigan sepish, namlash, himoya qatlamini xosil qilish vositalari, deyarli barcha sanoat korxonalarida ajralib chiqadigan tutun va changlar shular jumlasidandir. Ayniqsa, paxta tozalash va to'qimachilik korxonalarida hosil bo'ladigan momiq changi xom ashyoni behuda sarf bo'lishiga, atrof-muhitni ifloslanishiga, ishchi-xodimlar salomatligi yomonlashishiga sabab bo'ladi. Havodagi dispers faza zarrachalarini ushlab qolish uchun chang kameralari, inersion chantutgich va siklonlar, skrubberlar qo'llaniladi. Lekin ularda nisbatan yirikroq (3-5 mkm) zarrachalar ushlab qolinadi. Mayda zarrachalarni ushlab qolish uchun elektrofiltlardan foydalanish kerak.

Suspenziyalar. Suyuq dispersion muhit va qattiq dispers fazadan iborat mikroeterogen sistemalar suspenziya deyiladi. Ulardagi dispers faza zarrachalarining o'lchamlari 10^{-6} dan 10^{-4} metrgacha bo'ladi. Suspenziyalarning olinish va barqarorlashtirish usullari ko'p jihatdan kolliod eritmalar – zollarnikiga o'xshash bo'ladi. Suspenziyalarning kolliod eritmalaridan keskin farqlanishi ularning molekulyar-kinetik va optik xossalarida bilinadi. Suspenziyalarda diffuziya va osmos hodisalari deyarli kuzatilmaydi. Suspenziyalardan yorug'lik o'tkazilganda opalessensiya hodisasi sodir bo'lmaydi, hiralik namoyon bo'ladi,

chunki yorug'lik nurlari yoyilmasdan zarrachalarga urilib sinadi va orqaga qaytadi.

Suspenziyalarda elektr potentsiali va qo'sh elektr qavatning tuzilishi zarrachalarning o'lchamiga kamroq bog'liq. Biroq dispers sistemadagi solishtirma sirtning ortishi qo'sh qavatdagi qarama-qarshi ionlarning konsentratsiyasini ortishiga, va o'z navbatida sistemaning ko'plab xossalari ta'sir ko'rsatadi. Suspenziya agregativ barqarorligining entropiya omili mavjud emas, koagulyasiya tezligi broun harakatiga bog'liq emas. Agregativ barqarorlikning boshqa omillari suspenziya va ilozollarda o'zaro yaqin bo'ladi. Sedimentatsion beqaror bo'lgan suspenziyalarning cho'kmalali zarrachalarning birinchi kontaktidayoq hosil bo'lganligi sababli dastlabki strukturasini saqlab qoladi, ko'pincha bo'sh cho'kmalar hosil bo'ladi. Koagulyasiyaga va sedimentatsiyaga uchragandan keyin bo'sh cho'kmalarni yana dispers holatga o'tishi – peptizatsiya hodisasi suspenziyalarga xosdir.

Emulsiyalar. Dispersion muhit ham, dispers qaza ham suyuqlik bo'lgan erkin dispers sistemalaridir. Emulsiya hosil qiluvchi suyuqliklar bir-birida erimaydi yoki qisman eriydigan bo'ladi. Dispers fazani hosil qiluvchi suyuqlik o'lchamlari 10^{-7} m dan ko'z bilan ko'rish mumkin bo'lgan kattaligacha tomchilar holida ikkinchi suyuqlik muhitida tarqalgan bo'ladi. Emulsiya hosil qilgan suyuqliklardan biri qutbli, ikkinchisi qutbsiz bo'ladi va u "moy" deb ataladi. Emulsiyalar tabiatda uchraydi (sut, o'simliklar soki va h.k.), insoniyat faoliyatining ko'p sohalarida katta ahamiyatga ega: qurilishda (suspenzion qoplamalar), to'qimachilik, qog'oz va charm (moylovchi, oxorlovchi, oqartiruvchi, bo'yovchi, elimlovchi kompozitsiyalar), oziq-ovqat, kimyo sanoati, meditsina, farmatsevtika, kosmetika juda keng qo'llaniladi.

Suspenziyalar barcha geterogen sistemalar kabi katta solishtirma chegara sirtiga ega, termodinamik beqaror sistemadir. Emulsiyalarda suyuqlik tomchilarining o'z-o'zidan qo'shilishi – koalesensiya hodisasi ro'y beradi. Jarayon flokulyasiya bilan yakunlansa, bir necha tomchilardan iborat agregatlar hosil bo'ladi, ma'lum sharoitda ular yana parchalanib ketishi mumkin. Agar kattaroq agregatlar hosil bo'lsa dispers faza cho'kadi yoki suzib chiqadi va suyuqliklar ikki qatlmaga ajralib qoladi.

Suspenziyalarning barqarorligi zarrachalarning disperslik darajasi, ayrim fazalarni hosil qiluvchi suyuqliklar zichliklarining farqi, muhitning qovushqoqligi bilan belgilanadi. Albatta yuqori dispers emulsiyalar dag'al dispers emulsiyalarga nisbatan sedimentatsion barqarorligi yuqoriroq. Emulsiyaning koalesensiyaga

barqarorligi dispers fazaning konsentratsiyasi bilan, aniqrog'i hajm birligidagi zarrachalar soni bilan va to'qnashuvlar chastotasi bilan belgilanadi. Suyultirilgan emulsiyalar uzoq vaqt saqlanishi mumkin, konsentrlangan emulsiyalarni barqarorlashtirish uchun emulgator qo'shish kerak bo'ladi.

Ko'piklar. Bular yuqori konsentrlangan geterogen sistema bo'lib, dispers faza gaz pufakchalaridan iborat, dispersion muhit esa pufakchalar orasida yupqa pardani hosil qiladi. Ko'pikning bo'nday strukturasi uni yuqori konsentrlangan emulsiyalarga yaqinlashtiradi. Biroq, o'xshashligiga qaramasdan ko'piklar suspenziyalarga nisbatan ancha beqarordir. Gaz–suyuqlik chegarasida sirt taranglik kerakli darajada kamaymaydi, yupqa parda katta sirt energiyasiga ega bo'ladi.

Ko'pik hosil qiluvchilar sifatida turli sirt aktiv moddalar, jumladan, sovunlar, yog' kislotalari, spirtlar va boshqalar qo'llaniladi. Ko'pik hosil qiluvchilar ikki turga bo'linadi: 1) birinchi turdagi – i quyi spirtlar va kislotalar, ular eritma hajmida va adsorbsion qavatda molekulyar holatda bo'ladi. Bunday SAM saqlovchi ko'pik tezda parchalanadi. 2) ikkinchi turdagi – sovunlar, SAM ning mitsellyar eritmalari. Bunday SAM lar ishtirokida fazalarning chegara sirtida mustaxkam gelsimon parda hosil bo'ladi, shuning uchun ko'piklarning barqarorligi yuqoriroq bo'ladi.

Ko'piklarning barqarorligini struktur-mexanik xossalari, qavatlarning adsorbsion-solvatlanish xossalari va ajratuvchi bosim ta'minlaydi. Ko'piklar dispersligi, barqarorligi, karraliliga bilan tavsiflanadi. Ko'pikning dispersligi mikrofotografiyalar asosida turli fraksiyali ko'piklar sonini hisoblash orqali aniqlanadi. Ko'pikning barqarorligi alohida pufakni hamda pufaklar ustunini "erkin yashash" vaqti bo'yicha topiladi.

19.4. Yuqori molekulyar birikmalarning eritmalari – kolloid eritmalar sifatida

Ko'pgina yuqori molekulyar birikmalar (YUMB) odatda erituvchilarda yaxshi erib kolloid eritmalarining xossalari ega bo'lgan eritmalar hosil qiladi. Ularda satx chegarasi bo'lmaydi. Deyarli hamma kauchuklar benzolda, benzinda va boshqa uglevodorodda (qutubsiz suyuqliklarda) eriydi; oqsillarda va boshqa YUMB tarkibida ko'p qutubli guruhlar bor molekulalar qutubli eruvchilarda – suv, aseton va boshqalarda eriydi. YUMB ning eritmalari nihoyatda turg'un bo'ladi. YUMB eritmalarining xossalarini ularning o'ziga hos xususiyatlari: molekulyar massasining kattaligi, demak, ularning molekulyar o'lchamining kattaligi; makromolekulalarning shakli belgilaydi.

Polimer makromolekulasi eritmada solvatlangan holatda bo'lad. Ammo shuni ham aytish kerakki, polimer makromolekulasi qiyin solvatlanadi va uning solvatlanish darajasi kichik bo'lad. Shuning uchun makromolekulaning solvatlanishi asosida polimer eritmasiga xos bo'lgan xususiyatlarni to'la tushunib bo'lmaydi. Polimerlar eritmasining hamma va har qanday xususiyatlari polimer eritmasining makromolekulyar nazariyasi yordamida tushuntiriladi.

Yuqori molekulyar birikmalarning erishi o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayon bo'lib, ko'pincha issiqlik ajralib chiqadi. Jelatinani suvga, kauchukni benzolga solinganda tashqaridan hech qanday energiya berilmasa ham polimer eritmaları hosil bo'la beradi. Yuqori molekulyar birikmalar eriyotganda stabilizator kerak emas (liofob eritma tayyorlashda stabilizator qo'shiladi). Polimer moddalar eritmasi termodinamik barqaror sistemadir. Bu eritmalar istalgan muddatgacha o'z barqarorligini saqlab qoladi.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmasining asosiy xususiyatlaridan biri uning qaytarilishidir. Boshqacha aytganda, eritma muvozanatga har tomonlama kela beradi va muvozanat holat muvozanat sodir bo'lish yo'liga bog'liq emas. Shuning uchun ham chin eritmalarining muvozanat holati tenglamasini, Gibbsning fazalar qoidasini yuqori molekulyar birikma eritmalariga ham qo'llash mumkin.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmasining qaytar xususiyat va muvozanat holatga ega ekanligi benzilsellyuloza, nitrotsellyuloza, polivinilxlorid va shu kabi bir qator polimer eritmalarida ham kuzatildi. Hamma vaqt eritmaning geterogen sohasida o'zgaras temperaturada erigmaning turg'un konsentratsiyasi olinadi. Demak, polimer moddalarning erishi past molekulyar moddalarning erishi kabi chegarali bo'lad va polimer eritmalariga fazalar qoidasi to'la qo'llaniladi. Shunday qilib, polimer moddalar eritmasi chin eritmadir.

Yuqori molekulyar birikmalarning eritmaları chin eritma xossalaridan tashqari yana kolloid sistemalariga xos bo'lgan xususiyatlarga ham egadir. Polimer moddani u erimaydigan erituvchida kolloid holatgacha disperlash (maydalash) yoki polimer eritmasida erituvchini almashtirish bilan assotsilangan makromolekulani kolloid zarracha o'lchamiga kondensirlash (yiriklashtirish) orqali kolloid eritma olinadi. Olingan dispers barqaror bo'lishi uchun sistemaga stabilizator (emulgator) qo'shiladi. Bunday sistemalariga sintetik latekslar misol bo'la oladi.

Polimerning biror erituvchidagi eritmasini hosil qilish imkoniyati o'zgaras bosimda Gibbs energiyasining qiymati bilan aniqlanadi. Polimerni erish jarayonida ham zarrachalar soni ortadi. Bunda entropiya musbat qiymatga ega bo'lad, ya'ni

$\Delta S > 0$. Har qanday fizik-kimyoviy jarayonlar kabi polimerning erish jarayoni ham sistema energiyasining kamayishi bilan sodir bo‘ladi. Agar $\Delta G < 0$ bo‘lsa, erish jarayoni energiyaning kamayishi bilan sodir bo‘ladi va berilgan polimer berilgan erituvchida erishi mumkin.

Polimerlarning bir jinsli termodinamik barqaror sistemalar – eritmalar hosil qilish qobiliyatiga quyidagi omillarning ta‘sir ko‘rsatadi:

- erituvchi va polimerlarning tabiati;
- polimerlarning molekulyar massasi;
- temperatura va polimer zanjirining qayishqoqligi;
- polimerlarning kimyoviy tarkibi;
- polimerlarning strukturasi;
- makromolekulalararo kimyoviy bog‘lar;
- mexanik aralashtirish.

Makromolekulaning zanjirsimon tuzilishi polimer erish jarayonining o‘ziga xos bo‘lgan xususiyatlarini vujudga keltiradi. Polimer eritmasi hosil qilishning o‘ziga hosliklaridan biri bo‘kishdir. Polimerlarning kichik molekulyar erituvchi tanlab, shishishi natijasida hajmning ko‘payishiga bo‘kish deyiladi. Polimer molekulasi va erituvchining o‘zaro diffuziyasi deyish ham bo‘kish sababi – YUMB larga hos jarayon bo‘lib, eriydigan modda bilan erituvchi molekulalarining o‘lchami hamda ularning diffuzion tezligi o‘rtasida katta farq bo‘ladi.

Polimerlarning bo‘kishi har doim erish bilan tugallanmaydi. Ma‘lum chegaragacha bo‘kish natijasida erish sodir bo‘lmaydi va polimer ma‘lum hajmgacha bo‘kadi, ya‘ni gel hosil bo‘ladi. To‘rsimon strukturaga ega bo‘lgan polimerlar masalan, uglevodorodda vulkanlangan kauchuk ma‘lum chegaragacha bo‘kadi.

YUMB eritmaları va kolloid eritmaların umumiy xossalari:

- 1) Dispers faza zarrachalarining o‘lchami o‘zaro yaqin;
- 2) Molekulalar o‘lchamlari katta bo‘lishi natijasida YUMB eritmaları o‘zining molekulyar-kinetik xossalari bo‘yicha kolloid eritmalarga yaqin;
- 3) YUMB eritmaları tipik kolloid sistemalarga nisbatan kam miqdorda bo‘lsa ham nur tarqatish xususiyatiga ega;
- 4) Oquvchanligi bo‘yicha Nyuton qonuniga bo‘ysinmaydi;
- 5) Ko‘p miqdor elektrolitlar qo‘shilganda YUMB larning eritmada ajralib chiqishi kuzatiladi.
- 6) Vaqt o‘tishi bilan strukturalanish xossasiga ega.

Shu bilan birga bu eritmaların farqlanuvchi xossalari ham bor:

- 1) Kolloid eritmada zarracha yuzlab, minglab quyi molekulyar birikma agregatlanagan holatda bo'ladi, YUMB ning yuzlab, minglab quyi molekulyar monomer molekulalari kimyoviy bog'lanib, bitta yirik makromolekulani hosil qilgan;
- 2) YUMB eritmasi gomogen sistema, kolloid eritma mikroeterogen sistema;
- 3) YUMB eritmasi ham kinetik, ham termodinamik barqaror sistema, kolloid eritma kinetik beqaror, koagulyasiya hodisasiga uchraydi;
- 4) YUMB ning xatto suyultirilgan eritmasini qovushqoqligi kolloid eritmanikidan ancha katta.

Suyultirilgan liozollar va YUMB eritmalarining qovushqoqlik nazariyasi Eynshteyn tomonidan asoslangan. Nazariya makroskopik qattiq sferik zarrachalarning haraklanishidagi siljish va qo'shimcha aylanma harakatlarini hisobga oluvchi gidrodinamik tenglamalarga asoslangan. Eynshteyn dispers sistemaning qovushqoqligi η , dispersion muhitning qovushqoqligi η_0 va dispers fazaning hajmiy ulushi φ uchun quyidagi bog'liqlikni taklif etgan:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha 2,5\varphi) \quad (19.2)$$

α – dispers faza zarrachasining shakliga bog'liq bo'lgan koeffitsient. Sferik zarrachalar uchun $\alpha = 2,5$ ga teng.

Dispers sistemaning nisbiy va solishtirma qovushqoqligi uchun (19.2) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\eta_{nis} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \alpha\varphi \quad (19.3)$$

$$\eta_{sol} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{nis} - 1 = \alpha\varphi \quad (19.4)$$

Eynshteyn nazariyasidan kelib chiqadiki, suyultirilgan va barqaror dispers sistemalar Nyuton suyuqliklari jumlasiga kiradi, ularning qovushqoqligi dispers fazaning hajmiy ulushiga bog'liq, lekin dispersligiga bog'liq emas.

Eynshteyn nazariyasini Shtaudinger suyultirilgan polimer eritmasining qovushqoqligi uchun qo'lladi. Unga ko'ra tayoqchasimon makromolekulalar tutuvchi eritmaga quyidagi bog'liqlik to'g'ri keladi:

$$\eta_{sol} = KMC \quad (19.5)$$

bu yerda K – berilgan polimeranalogik qator va berilgan erituvchi uchun xarakterli bo'lgan koeffitsient, M – polimerning molekulyar massasi, C – polimerning eritmada massa ulushi.

(19.5) tenglamadan polimer eritmasi solishtirma qovushqoqligini konsentratsiyaga nisbati (keltirilgan qovushqoqlik) eritma konsentratsiyasiga bogʻliq emas va polimerning molekulyar massasiga toʻgʻri proporsional:

$$\eta_{kel} = \frac{\eta_{sol}}{C} = KM \quad (19.6)$$

(19.6) tenglama polimerning molekulyar massasini aniqlash uchun qoʻllaniladi. K konstantasining qiymatini shu polimerning quyi molekulyar fraksiyasi molekulyar massasini krioskopik yoki osmometrik usulda aniqlab topiladi.

Shtaudinger tenglamasi faqatgina qattiq tayoqsimon zarrachalar uchun chiqarilganligi uchun ham notoʻgʻri natija olinadi. Real polimer molekullari esa oʻzining qayishqoqligi tufayli eritmada turli konformatsiyalarda boʻlishi mumkin. Shuning uchun ham tajribadan qoniqarli natijalar olish maqsadida tenglamaga oʻzgartirishlar kiritish taklif qilingan. Shtaudinger tenglamasiga doimiy qoʻshimcha aʼzo kiritiladi va tenglamadagi η_{sol}/C oʻrniga xarakteristik qovushqoqlik $[\eta]$ ishlatiladi:

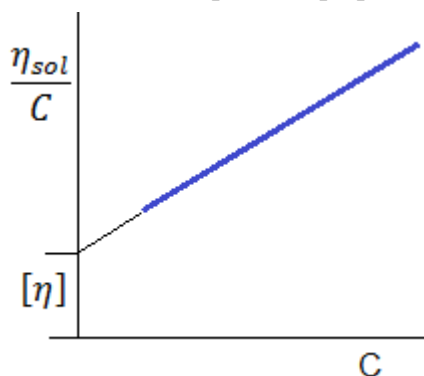
$$[\eta] = K_m M + y \quad (19.7)$$

y – erituvchi tabiatiga bogʻliq.

Xarakteristik qovushqoqlik quyidagi formuladan topiladi:

$$[\eta]_{\lim C \rightarrow 0} = \eta_{sol}/C \quad (19.8)$$

Xarakteristik qovushqoqlikni eksperimental aniqlash uchun η_{sol}/C ning C ga bogʻliqlik grafigini chizib η_{sol}/C ning qiymatini $C_o \rightarrow 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilish kerak (19.2 rasm). Bu toʻgʻri chiziqning ordinata oʻqidan kesgan boʻlagi xarakteristik qovushqoqlikning qiymatidir.



19.2 rasm. Xarakteristik qovushqoqlikni aniqlash grafigi.

Xarakteristik qovushqoqlik polimer alohida-alohida makromolekulagacha disperslangan cheksiz suyultirilgan eritmaning qovushqoqligini koʻrsatadi. Shuning uchun η ning qiymati alohida makromolekulaning oqimga koʻrsatgan gidrodinamik qarshiligini belgilaydi, deb hisoblash mumkin.

Makromolekula qancha uzun boʻlsa, ularning oqimga koʻrsatuvchi gidrodinamik qarshiligi shuncha koʻp boʻladi. Bundan shu narsa kelib chiqadiki, xarakteristik qovushqoqlik bilan erigan polimer zanjirining uzunligi orasida bogʻlanish

bo'lishi kerak.

Hozirgi vaqtda molekulyar massani topish uchun ko'pchilik hollarda quyidagi umumiy ko'rinishga ega bo'lgan Mark-Kun-Xauvink empirik tenglamadan foydalaniladi:

$$[\eta] = K_m M^{\alpha} \quad (19.9)$$

bu yerda K_m – bir polimergomologik qatordagi polimerlarning ma'lum erituvchidagi eritmasi uchun doimiy koeffitsient; α – eritmadagi makromolekula shaklini xarakterlovchi qiymat.

19.5. Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalari.

Jismlarning strukturasi deganda uni tashkil etuvchi tarkibiy qismlar – atomlar, molekulalar va kichik zarrachalarning fazoda qanday bog'liqlikda joylashganligi tushiniladi. Qator sabablarga ko'ra agregativ barqaror dispers sistemalarning strukturasi chin eritmalarning strukturasi o'xshash bo'ladi. Bu yerda ham asosiy farq dispers sistemalar zarrachalarining katta o'lchamda ekanligi, dispersligi va geterogenligidir. Strukturalarning paydo bo'lishi va xarakterini, odatda mexanik xossalar bo'yicha o'rganiladi. Qovushqoqlik, qayishqoqlik, plastiklik, mustaxkamlik bevosita jismlarning tuzilishi, strukturasi bilan bog'liq, ularni struktur-mexanik xossalar deyiladi. Sistemaning struktur-mexanik xossalarini o'zgarishini *reologiya* – moddiy sistemalarning deformatsiyasi va oqishi to'g'risidagi fan o'rganadi.

Kolloid sistemalar fizik-kimyosining eng muxim vazifalaridan biri dispers sistemalar struktur-mexanik xossalarini o'rganish va shu munosabat bilan ularning tuzilishi va kimyoviy tarkibini ham o'rganishdir. Kolloid va mikroheterogen sistemalar strukturasi kogulyasion (tiksootrop-qaytar) va kondensasion-kristallazasion (qaytmas buzuluvchan) sistemalariga bo'lish mumkin. Birinchi turdagi sistemalariga dispers sistema agregativ turg'unligining pasayishi natijasida hosil bo'luvchi strukturalar kiradi. Ikkinchisiga esa zarrachalar orasidagi bog'lanish asosiy valentlik hisobiga tashkil topgan strukturalar kiradi. Bunday strukturalar yo zarrachalari orasidagi mustaxkam kimyoviy bog'lanish hosil bo'lish hisobiga yoki yangi faza kristalanish jarayonida paydo bo'ladigan kristallarni o'sishi tufayli yuzaga keladi.

Kondensasion-kristallizasion strukturalarining mustaxkamligi koagulyasion strukturalarnikidan bir necha marta yuqoridir, ular tiksotrop emas va qaytmas buziladigan.

Sistemalarni strukturalash yangi reologik xossalar kompleksini o'z ichiga oladi. Masalan, ular normal yoki chin suyuqliklarning oqimi uchun o'rinli bo'lgan Nyuton qonuniga bo'ysunmaydi. Nyuton qonuniga ko'ra jismning siljish kuchlanishi deformatsiya tezligiga proporsional. Bu qonun quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$P = \eta \varepsilon ; \quad \varepsilon = \frac{dv}{dx} \quad (19.10)$$

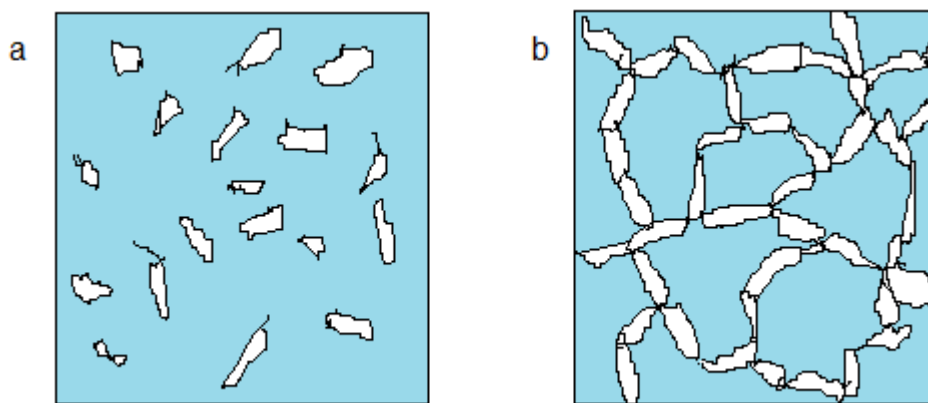
bu yerda P – suyuqlikni v tezlik bilan oquvchanligini ta'minlovchi siljish kuchlanishi, η – muhitning qovushqoqligi, ε – oquvchanlik rivojlanishi deformatsiyasining tezlik gradienti.

Nyuton qonuniga asosan siljish kuchlanishining ozgina o'zgarishi tezlik gradientining proporsional o'zgarishiga olib keladi. Qonunga bo'ysinuvchi suyuqliklarning qovushqoqligi siljish kuchlanishini tezlik gradientiga nisbati sifatida aniqlanadi. Qovushqoqlik siljish kuchlanishiga bog'liq bo'lmay faqat suyuqlikning haroratiga va tabiatiga bog'liqdir. Bunday suyuqliklar normal yoki Nyuton suyuqliklari deb ataladi. Zarrachalari sferik shaklga ega bo'lgan ko'pgina dispers sistemalar suyultirilgan (*AgI, AgCl* zollarning suspenziyalari) oqqanda Nyuton qonuniga bo'ysunadi.

Zarrachalar assimetrik shaklga ega bo'lgan dispers sistemalar [*Fe(OH)₃, Al(OH)₃* zollari, bo'yoqlari, loy va boshqa suspenziyalar, shungdek yuqori polimerlarning eritmaları) Nyuton qonunlariga bo'ysunmaydi va strukturalangan sistemalar deb ataladi.

Strukturalangan sistemalar qanday hosil bo'lishligini ko'rib chiqamiz. Dispers sistemalar va yuqori molekulyar birikmalarning eritmalarida vaqt o'tishi bilan ba'zan o'z-o'zidan, ba'zan qandaydir tashqi ta'sir natijasida strukturalanish hodisasi ro'y beradi. Tashqi ta'sir sifatida erituvchi moddani bug'lantirish natijasida konsentratsiyani ortishi, temperaturani keskin kamayishi, struktura hosil qiluvchi moddani qo'shilishi kabi omillar bo'lishi mumkin. Hajm birligidagi zarrachalar sonini kamayishi, ularning kinetik harakatchanligini keskin kamayishi natijasida zarrachalar o'rtasida zanjirsimon bog'lar hosil bo'ladi.

Sferik shakldagi zarrachalarning strukturalanish ehtimoli kamroq. Cho'ziqroq shakldagi, ayniqsa tayoqchasimon shakldagi zarrachalar oson strukturalanadi. Zarrachalar uchlari bilan birikib, to'rsimon strukturalarni hosil qiladi (19.3 rasm). Dispersion muhit suyuqligi paydo bo'lgan to'rlarning yacheykalariga joylashib qoladi. Strukturalangan sistemaning qovushqoqligi keskin kamayadi, xatto oquvchanlik butunlay yo'qoladi.



19.3 rasm. Strukturalanmagan (a) va strukturalangan dispers sistemalar.

Strukturalangan dispers sistemalarni gellar, YUMB eritmalarini iviqlar deb nomlanadi. Makromolekula qutbli guruhlarining bir-biri bilan taʼsir etishi natijasida molekulalararo taʼsirlashish yoki vodorod bogʻlar hosil boʻlishi mumkin. Shunday qilib, gel va iviq hosil boʻlishi molekulalararo taʼsir kuchlarining yuzaga kelishi va bu fazoviy tuzilishdagi kuchlarning sekin-asta tartibga tushish jarayonidan iboratdir.

Koʻpincha gel va iviq hosil boʻlishida bir-birlari bilan taʼsirlashayotgan molekulalarning ayrim qismlari qisman tartiblanadi. Tartiblanish darajasi moddalarning tabiati va strukturalanish sharoitga bogʻliq. Temperatura, konsentratsiyasi, elektrolitlar va boshqa qator omillar tartibli tuzilishning hosil boʻlishiga katta taʼsir koʻrsatadi. Odatda temperaturaning ortishi gel va iviq hosil boʻlishiga qarshilik koʻrsatadi. Haqiqatan broun harakati intensivligining ortishi bilan molekulalararo bogʻlar va ularning yashash vaqti kamayadi, natijada, strukturalanish qiyinlashadi: temperaturaning pasayishi bilan gel va iviq hosil boʻlishi osonlashadi. Shuni aytish kerakki, eritmaning iviqqa, iviqning eritmaga oʻtishi toʻxtovsiz davom etadi, yaʼni kristallanish va suyuqlanish temperaturalari kabi iviqlanishning ham qatʼiy belgilangan temperaturasi boʻlmaydi.

Yuqori molekulyar modda eritmasi konsentratsiyasining ortishi bilan ularning iviqlanish temperaturai ham ortadi. Masalan, jelatinaning 30-40 foizli konsentrlangan eritmasi 30°C da, uning 10 foizli suyultirilgan eritmasi 22°C atrofida iviqqa aylanadi.

Sistemaning minimal strukturalanish konsentratsiyasi moddalarning tabiati bilan uning eritmada molekula shakliga bogʻliq. Masalan, agar-agarining 0,2 foizli eritmasi uy temperaturaida yaxshi iviqlanadi, kauchukning konsentrlangan eritmasi uy temperaturaida iviqqa aylanmaydi. Kauchuk eritmaları faqat quyi

temperaturalardagina (-30° dan -40°C gacha) iviq hosil qiladi. Kauchukning yomon iviqlanishi uning molekulasida qutbli guruhlarining yo'qligi bilan tushuntiriladi.

Yuqori molekulyar amfoter elektrolitlarning, masalan, oqsillarning iviqlanishiga eritma pH i katta ta'sir ko'rsatadi. pH izoelektrik nuqtaga to'g'ri kelganda polimer juda yaxshi iviqlanadi, chunki makromolekula zanjirida bir xil sondagi bir-biriga qarama-qarshi zaryadlangan ion guruhlar joylashgan, ular polimer makromolekulalari orasida bog' hosil qiladilar. pH o'zgarishi bilan izoelektrik nuqtaning ikkala tomonidagi makromolekulalar bir xil zaryadga ega bo'lib qoladi, bu esa bog' hosil bo'lishiga yo'l qo'ymaydi va iviqlanishga halal beradi. Lekin bu eritmaga ko'p miqdorda elektrolit qo'shilsa, ionogen guruhlarining ionlanish darajasi kamayadi va qaytadan iviqning hosil bo'lish tendensiyasi ortadi.

Yuqori molekulyar moddalar eritmasining iviqlanishiga past molekulyar elektrolitlar ham ta'sir ko'rsatadi.

Molekulalararo bog'larning hosil bo'lishidan tashqari ma'lum sharoitda birgina makromolekulaning turli uchastkalari orasida ham bog'lar yuzaga keladi. Bu holda globulyar iviq hosil bo'ladi. Suyultirilgan polimer eritmasining konsentratsiyasi juda kichik bo'lgani uchun molekula zanjirlari eritmada bir-biri bilan uchrashmaydi, ya'ni molekulalararo bog' hosil bo'lish imkoniyati bo'lmaydi. Shuning uchun birinchi qarashda iviq hosil bo'lishi mumkin emasdek tuyuladi. Lekin molekulaning zanjiri qayishqoq bo'lib, unda bir-biriga ta'sir eta oladigan atomlar guruhi borligidan makromolekulaning turli segmentlari orasida molekulyar bog'lar yuzaga keladi. Natijada alohida burilgan molekulalar iviq hosil qiladi. Bunday globulyar iviqni hosil qilgan polimer molekulasining zanjiri o'z konformatsiyasini endi o'zgartira olmaydi va polimerning qovushoqligi kamayadi. Bunday globulyar iviqlar buzilmaguncha, eritma butunlay iviqlanmaydi, chunki bog' hosil qilishi mumkin bo'lgan guruhlar globula ichida bog' hosil qilib, band bo'lib qoladi. Agar eritmani suyultirish bilan globulyar iviq parchalansa va so'ngra sovitilsa, eritma odatdagi oquvchanligini yo'qotib, butunlay iviqqa aylanadi. Ma'lum sharoitda tayyorlangan jelatina eritmasi globulyar iviqqa misol bo'la oladi.

Gel va iviqlarning eng muhim xususiyatlaridan biri uning mexanik xossasidir. Ula mustahkam fazoviy tuzilishga ega bo'lganligi uchun siljitish kuchlanishining ma'lum qiymatigacha oquvchanlikka ega bo'lmaydi. Siljitish kuchlanishidan pastda gel va iviqlar o'zlarini elastik jismdek tutadi.

Siljitish kuchlanishining kritik miqdori zarrachalararo bog'ning mustahkamligi va soniga bog'liq. Agar bog'lar mustahkam bo'lmasa, mexanik

aralashtrish yoki chayqash tuzilishni buzadi va sistema suyuqlikka aylanadi. Tashqi kuchning olinishi natijasida eritma ba`zan yana o`z-o`zidan strukturalanib qolishi ham mumkin. Agar gel va iviq mustahkam bo`lsa, ya`ni kimyoviy bog`lar natijasida hosil bo`lsa, kuchli mexanik energiya ta`sirida buziladi va avvalgi holatiga qaytib kelmaydi.

Gel va iviqning xossasiga konsentratsiya juda katta ta`sir ko`rsatadi. Ma`lum hajm birligidagi sistema o`zida juda kam zarrachalararo bog` tutsa, u odatda juda elastik bo`ladi. Zarrachararo bog`lar ko`p bo`lgan sistemalar esa kam elastik bo`ladi.

Agar gel va iviq hosil qiluvchi bog`lar mustahkam bo`lib, temperatura struktura yo`qotilguncha oshirilganda ham saqlanib qolsa, iviq temperatura o`zgarishi bilan shishasimon holatdan yuqori elastik holatga o`tadi va relaksatsion hodisaning hammasi yuzaga keladi. Aksincha, bunday bog`lar ko`p bo`lmasa, temperaturaning ko`tarilishi bilan bog`lar soni kamayib boradi. Ma`lum temperaturada bu bog`lar hosil qilgan fazoviy tuzilish yo`qolsa, sistema buziladi va eritmaga aylanadi. Bu hodisa gel va iviqning suyuqlanishidan iborat bo`lib, odatda juda kichik temperatura intervalida sodir bo`ladi.

Strukturalangan sistemaning o`ziga xos xususiyatlaridan biri erituvchi chiqarib yuborilganda ham o`zining ichki tuzilishini saqlab qolishidir. Masalan, bir-biridan faqat turli miqdorda erituvchi tutishi bilan farqlanuvchi ikki iviq quyi temperaturada quritilsa va so`ng bu ikki iviq erituvchida bo`ktirilsa, o`zining avvalgi shakliga qaytib keladi.

Ba`zi strukturalar o`ziga hos xususiyatlarga ega, masalan, to`r bo`shliqlaridagi suyuqlik ikkinchi suyuqlik bilan siqib chiqariladi. Agar ikkinchi olingan suyuqlik birinchisi bilan aralashadigan bo`lsa, jarayon iviqni ikkinchi suyuqlikka tushirish bilan amalga oshiriladi. Agar suyuqliklar o`zaro aralashmasa, jarayon ikkala suyuqlikni o`zida erita oladigan uchinchi suyuqlik vositasida bajariladi. Masalan, suvli iviqdan suvni spirt bilan siqib chiqarish mumkin, u keyin qandaydir uglevodorod, jumladan, benzol bilan ham almashtirilishi mumkin. Ko`pincha yangi tayyorlangan strukturalangan sistema vaqt o`tishi bilan tarkibidagi erituvchini chiqarib yuborib, o`z hajmini kamaytiradi. Natijada suyuq va iviqsimon makrofaza hosil bo`ladi. Bu hodisa *sinerezis* deb ataladi. Sinerezis hodisasining sodir bo`lish sabablaridan biri shuki, iviq hosil bo`lishda sistema muvozanatga kelmagan bo`ladi. Ivish hodisasi sekin-asta borganligi uchun iviqning hosil bo`lish vaqti cho`zilib ketishi ham mumkin. Bunda iviqlar uzoq vaqt o`z tuzilishini bog`larni ko`paytirish tomoniga qarab o`zgartiradi va vaqt o`tishi

bilan iviqning hajmi kamayadi. Bu esa iviqda ortiqcha erituvchi hosil bo'lishi va uning toza holda ajralib chiqishiga olib keladi. Bunday hodisa polimerlarning kichik konsentratsiyali eritmalaridan iviq tayyorlashda oson sodir bo'ladi. Bu holda polimer molekulasini diffuziyalangan ko'p miqdordagi erituvchini saqlab turadi, go'yo iviq bilan erituvchi o'zaro muvozanatda bo'ladi. Ammo vaqt o'tishi bilan, ya'ni bog'lar sonining ortishi bilan to'rt o'zida ortiqcha erituvchini tutib turolmay qoladi va uni siqib chiqaradi.

Sinerezis vaqtida gel va iviq hajmining kamayishi sistemaning boshlang'ich konsentratsiyasiga bog'liq. Boshlang'ich konsentratsiya qancha kam bo'lsa, sinerezis vaqtida sistema hajmi shuncha ko'p o'zgaradi. Odatda temperaturaning ortishi gel va iviqning cho'kishini uchun zarur bo'lgan molekulalar qayta joylashishini osonlashtiradi, ya'ni sinerezisning sodir bo'lishiga yordam beradi. Lekin temperaturaning haddan tashqari oshirilishi sistemaning suyulishiga ham olib keladi. Tashqi bosim tabiiy ravishda sinerezis hodisasining sodir bo'lishiga yordam beradi. Sinerezis hodisasi biologiya, tibbiyot, texnika va sut sanoatida, sintetik moddalar ishlab chiqarishda juda muhim ahamiyatga ega.

Nazorat savollari.

1. Sirt aktiv moddalar qanday belgilari bo'yicha sinflanadi?
2. Kation SAM larga qanday birikmalar kiradi va ular nima maqsadlarda ishlatiladi?
3. Anion SAM larga qanday birikmalar kiradi va ular nima maqsadlarda ishlatiladi?
4. Amfoter SAM larga qanday birikmalar kiradi va ular nima maqsadlarda ishlatiladi?
5. Noionogen SAM larga qanday birikmalar kiradi va ular nima maqsadlarda ishlatiladi?
6. Yarim kolloidlar qanday xossalari bilan tavsiflanadi? Yarim kolloidlarga misollar keltiring?
7. Yarim kolloidlarning misellalar massasini qanday usullar bilan aniqlash mumkin?
8. Mitsellaning tuzilishini izohlang.
9. Mitsella hosil bo'lish kritik konsentratsiyasi nima?
10. Solyubilizatsiya deb nimaga aytiladi?
11. Solyubilizatsiya hodisasi texnologik jarayonlarda qanday ahamiyatga ega?

12. Suspenziyalar, emulsiyalar, ko'piklar, aerozollarnig olinishi va xossalari.
13. Yuqori molekulyar birikmalarni qanday asosiy xossalari harakterlaydi?
14. YUMB eritmalari qanday qanday xossalarga ega?
15. YUMB larni erish termodinamikasining asosiy qoidalarini bayon eting?
16. YUMB eritmalari va kolloid eritmalar xossalarining o'xshashlik jihatlari va farqlarini izohlang.
17. Liozollarning qovushqoqligi to'g'risida Eynshteyn nazariyasini tushintiriing.
18. YUMBlarning molekulyar massasini qanday aniqlash mumkin?
19. Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalariga nimalar kiradi va qanday o'rganiladi?
20. Dispers sistemalarda strukturalarni hosil bo'lishi
21. Qanday shakldagi zarrachalar qiyinroq va osonroq strukturaladi?
22. Dispers strukturalarning strukturalanishi qanday omillarga bog'liq?
23. Strukturalangan sistemalarning nomi va o'ziga xos xossalri.
24. Sinerezis nima va uning ahamiyati nimada?
25. Normal va strukturalangan sistemalarning qovushoqligi.

GLOSSARIY

<i>O`zbekcha nomi</i>	<i>Inglizcha nomi</i>	<i>Ruscha nomi</i>	<i>Ma`nosi</i>
<i>Absorbsiya</i>	<i>Absorption</i>	<i>Абсорбция</i>	Adsorbent hajmiga (ichiga) gaz va suyuqlikning yutilishi.
<i>Adsorbent</i>	<i>Adsorbent</i>	<i>Адсорбент</i>	Yuzasida boshqa moddalarni yutuvchi modda.
<i>Adsorbsiya</i>	<i>Adsorbition</i>	<i>Адсорбция</i>	Suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa modda molekulalari, atomlari yoki ionlari yig`ilishi.
<i>Adsorbsiya issiqligi</i>	<i>Heat absorption</i>	<i>Теплота адсорбции</i>	Adsorbsiya vaqtida ajralib chiqadigan issiqlik.
<i>Aerozol</i>	<i>Aerosol</i>	<i>Аэрозоль</i>	Dispersion muhiti suv bo`lgan zollar.
<i>Agregativ barqarorlik</i>	<i>Aggregative stability</i>	<i>Агрегатив- ная устойчи- вость</i>	Har hil kuchlar ta`sirida disperslikni saqlash qobiliyati.
<i>Anod</i>	<i>Anode</i>	<i>Анод</i>	Musbat zaryadlangan elektrod.
<i>Atom</i>	<i>Atom</i>	<i>Атом</i>	Kimyoviy bo`linmas eng kichik zarracha.
<i>Atom qutblanish</i>	<i>Atomic polarization</i>	<i>Атомная поляризация</i>	Molekulani tashkil etuvchi atomlarning nisbiy siljishi.
<i>Bog`lanish energiyasi</i>	<i>Binding energy</i>	<i>Энергия связи</i>	1 mol modda tarkibidagi bog`larni uzish uchun sarflanadigan energiya.
<i>Bog`ning uzunligi</i>	<i>Bond length</i>	<i>Длина связи</i>	Bog`langan atomlarning yadrolari orasidagi masofa.
<i>Bug`lanish issiqligi</i>	<i>Vaporization heat</i>	<i>Теплота испарения</i>	1 mol modda bug`langanda (kondensatlanganda) ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori.
<i>Chin eritma</i>	<i>True solution</i>	<i>Истинный раствор</i>	Zarrachalarining o`lchami 1 nm gacha ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ). Tiniq, shaffof, barqaror, yorug`likni o`tkazadi.
<i>Dag`al dispers sistema</i>	<i>Coarse- disperse system</i>	<i>Грубодис- персная система</i>	Zarrachalarning o`lchami 100 nm dan katta. Loyqa, o`ta beqaror, yorug`likni o`tkazmaydi,

			strukturalanish xossasiga ega.
Dializ	Dialysis	Диализ	Kolloid eritmalarni qo‘shimcha ionlardan tozalash usuli.
Diffuziya	Diffusion	Диффузия	Gaz va suyuqlikdagi zarrachalarning issiqlik harakati natijasida o‘z-o‘zidan tarqalishi. Yuqori kontsentratsiyali sohadan past kontsentratsiyali soha tomon zarrachalarning harakati.
Dispers sistema	Disperse system	Дисперсная система	Biror moddaning mayda zarrachalari boshqa modda muhitida tarqalishidan hosil bo‘lgan sistema.
Disperslash	Dispersion	Диспергирование	Katta zarrachalarni maydalab, dispers muhit bilan aralashtirish.
Dissotsiya-lanish darajasi	Degree of dissociation	Степень диссоциации	Dissotsiyalangan molekulalar sonini (miqdorini, konsentratsiyasini) umumiy molekulalar soniga nisbati.
Donor-akseptor bog‘lanish	Donor-acceptor bond	Донорно-акцепторная связь	Bir elementning bo‘linmagan elektron jufti (donor), ikkinchi elementning bo‘sh orbitali (akseptor) hisobiga hosil bo‘ladigan bog‘.
Dorn effekti	Dorn effect	Эффект Дорна	Dispersion muhit suyuqligini membranadan o‘tish vaqtida potentsial hosil bo‘lish hodisasi.
Dzeta potentsial	Electrokinetic potential	Дзета-потенциал	Elektrokinetik potentsial.
Ebuliosko-piya	Ebullioscopy	Эбулиоскопия	Eritmaning qaynash temperaturasi ortishiga asoslangan tadqiqot usuli.
Ekstraksiya	Extraction	Экстракция	Bir erituvchida erigan moddani boshqa, birinchi erituvchi bilan aralashmaydigan, erituvchi (ekstragent) bilan ajratib olinishi.
Ekstraktsiya	Extraction	Экстракция	Eritmada erigan moddani erituvchi bilan aralashib ketmaydigan boshqa suyuqlik bilan ajratib olish.
Ekzotermik reaksiyalar	Exothermal reaction	Экзотермическая	Issiqlik ajralishi bilan boradigan reaksiyalar.

		<i>реакция</i>	
<i>Elektrod</i>	<i>Electrode</i>	<i>Электрод</i>	Ion o'tkazuvchi faza (elektolit) bilan kontaktda bo'lgan elektron o'tkazuvchi faza.
<i>Elektroforez</i>	<i>Electrophoresis</i>	<i>Электрофорез</i>	Dispers fazani tashqi elektr toki maydoni ta'sirida qarama-qarshi qutb tomon harakatlanishi.
<i>Elektroliz</i>	<i>Electrolysis</i>	<i>Электролиз</i>	Elektrolitlarning eritmalaridan yoki suyuqlanmalaridan o'zgaras elektr toki o'tkazilganda, elektrodalarda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.
<i>Elektron qutblanish</i>	<i>Electronic polarization</i>	<i>Электронная поляризация</i>	Elektronning atom yadrosiga nisbatan siljishi.
<i>Elektronga moyillik</i>	<i>Affinity to elektron</i>	<i>Сродство к электрону</i>	Atomga elektron qo'shilishida ajralib chiqadigan energiya.
<i>Elektroosmos</i>	<i>Electroosmosis</i>	<i>Электроосмос</i>	Dispersion muhitni tashqi elektr toki maydoni ta'sirida qarama-qarshi qutb tomon harakatlanishi
<i>Elektron</i>	<i>Elektron</i>	<i>Электрон</i>	Atom tarkibiga kiruvchi manfiy zaryadlangan mikrozarra.
<i>Endotermik reaksiya</i>	<i>Heat absorbing reaction</i>	<i>Эндотермическая реакция</i>	Enyergiya yutilishi bilan sodir bo'ladigan reaksiya.
<i>Erigan moddaning hajmiy ulushi</i>	<i>Volume fraction of soluted substance</i>	<i>Объёмная доля растворённого вещества</i>	Erigan modda hajmini eritmaning hajmiga nisbati, 100 ml eritmadagi erigan moddaning hajmi.
<i>Erigan moddaning molyar ulushi</i>	<i>Molar fraction of soluted substance</i>	<i>Молярная доля растворённого вещества</i>	Erigan modda miqdorini (n) eritmadagi barcha moddalar miqdorlari yig'indisiga nisbati.
<i>Erigan moddaning foizi konsentratsiyasi</i>	<i>Percentage of soluted substance</i>	<i>Процентная концентрация растворённого вещества</i>	Erigan modda massasini eritmaning massasiga nisbati, 100 g eritmadagi erigan moddaning massasi.
<i>Erish issiqligi</i>	<i>Heat of</i>	<i>Теплота</i>	1 mol modda qandaydir miqdordagi

	<i>solution</i>	<i>растворения</i>	toza erituvchida eriganda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori (entalpiya o'zgarishi).
<i>Eritma titri</i>	<i>Solution titer</i>	<i>Титр раствора</i>	1 ml eritmadagi erigan moddaning massasi.
<i>Eruvchanlik koeffitsienti</i>	<i>Solubility factor</i>	<i>Коэффициент растворимости</i>	100 g erituvchida erishi mumkin bo'lgan moddaning maksimal massasi.
<i>Faza</i>	<i>Phase</i>	<i>Фаза</i>	Sistemaning boshqa qismlaridan chegaralangan hamda mustaqil tarkib va termodinamik potensialga ega bolgan moddalar.
<i>Fotokimyoviy reaksiyalar</i>	<i>Photochemical reactions</i>	<i>Фотохимические реакции</i>	Yorug'lik yoki ultrabinafsha nur ta'sirida boradigan reaksiyalar.
<i>Galvanik element</i>	<i>Galvanic element</i>	<i>Гальванический элемент</i>	Kimyoviy reaksiya energiyasini elektr energiyasiga aylantiruvchi har qanday qurilma.
<i>Geterogen sistema</i>	<i>Heterogeneous system</i>	<i>Гетерогенная система</i>	Moddalari o'zaro chegara sirtlari bilan ajralgan sistema.
<i>Geterogen kataliz</i>	<i>Heterogeneous catalysis</i>	<i>Гетерогенный катализ</i>	Reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator har xil fazada bo'ladi.
<i>Gidrozol</i>	<i>Hydrosol</i>	<i>Гидрозоль</i>	Dispersion muhiti suv bo'lgan zollar.
<i>Gomogen kataliz</i>	<i>Homogeneous catalysis</i>	<i>Гомогенный катализ</i>	Reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bir xil fazada bo'ladi.
<i>Gomogen sistema</i>	<i>Homogeneous system</i>	<i>Гомогенная система</i>	Sistema qismlarini o'zaro ajratuvchi chegara sirt bo'lmasa.
<i>Galvanostegiya</i>	<i>Electroplating</i>	<i>Гальваностегия</i>	Bir metall yuzasiga ikkinchi metallni elektro toki yordamida qoplash.
<i>Hosil bo'lish issiqligi</i>	<i>Combination heat</i>	<i>Теплота образования</i>	Oddiy moddalardan 1 mol murakkab modda hosil bo'lganda (1 mol murakkab modda oddiy moddalarga parchalanganda) ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori.
<i>Ion</i>	<i>Ionic bond</i>	<i>Ионная связь</i>	Zaryadlangan zarrachalar ya'ni

<i>bog'lanish</i>			ionlar o'rtasida elektrostatik tortishish kuchlar hisobiga hosil bo'ladigan bog'.
<i>Ionlanish energiyasi</i>	<i>Energy of ionisation</i>	<i>Энергия ионизации</i>	Atomdan elektron ajratib olish uchun sarflanadigan energiya.
<i>Issiqlik effekti</i>	<i>Heat effect</i>	<i>Тепловой эффект</i>	O'zgarmas bosim yoki hajmda sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiyalar vaqtida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlikning maksimal miqdori.
<i>Issiqlik sig'imi</i>	<i>Heat capacity</i>	<i>Теплоёмкость</i>	Modda massa yoki miqdor birligining temperaturasi 1 K ga ko'tarish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdori.
<i>Izolirlangan sistema</i>	<i>Isolated system</i>	<i>Изолированная система</i>	Tashqi muhit bilan modda va energiya almashinmaydigan sistema.
<i>Kataliz</i>	<i>Catalysis</i>	<i>Катализ</i>	Katalizatorlar ta'sirida reaksiya tezligini o'zgarish hodisasi.
<i>Katod</i>	<i>Cathode</i>	<i>Катод</i>	Manfiy zaryadlangan elektrod.
<i>Kimyoviy adsorbtsiya</i>	<i>Chemical adsorption</i>	<i>Химическая адсорбция</i>	Kimyoviy kuchlar hisobiga ketadigan adsorbtsiya.
<i>Kimyoviy kinetika</i>	<i>Chemical kinetics</i>	<i>Химическая кинетика</i>	Kimyoviy jarayonlar, kimyoviy reaksiyalar tezligi va unga ta'sir etuvchi omillar hamda ularning vaqt davomidagi mexanizmi va qonuniyatlari to'g'risidagi ta'limotdir.
<i>Kimyoviy muvozanat</i>	<i>Chemical balance</i>	<i>Химическое равновесие</i>	To'g'ri va teskari reaksiya tezligi tenglashadigan holat.
<i>Koagulyatsiya</i>	<i>Coagulation</i>	<i>Коагуляция</i>	Dispers faza zarrachalarning molekulyar kuchlar ta'sirida o'zaro birlashib, yiriklasha borish jarayoni.
<i>Koagulyatsiya chegarasi</i>	<i>Threshold of coagulation</i>	<i>Порог коагуляции</i>	Koagulyatsiya vujudga keltiruvchi elektrolitning minimal konsentratsiyasi.
<i>Kolloid eritma</i>	<i>Colloidal solution</i>	<i>Коллоидный раствор</i>	Zarrachalarining o'lchami 1 nm dan 100 nm gacha. Biroz hiraroq, vaqt

			o'tishi bilan zarrachalari qo'shilib yiriklashadi va beqaror bo'lib qoladi, yorug'lik nurini atrofga sochadi.
<i>Komponent</i>	<i>Component</i>	<i>Компонент</i>	Sistemadan ajratib olish mumkin bo'lgan, mustaqil mavjud bo'la oladigan, sistemaning tarkibiy qismi hisoblanuvchi alohida kimyoviy modda.
<i>Kondensatlash</i>	<i>Condensation</i>	<i>Конденсация</i>	Chin eritmalarini qo'shib, suvda erimaydigan yirikroq zarrachalarni hosil qilish.
<i>Konduktometrik titrlash</i>	<i>Conductometric titration</i>	<i>Кондуктометрическое титрование</i>	Eritma tarkibidagi ionlar miqdorini eritmaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchab topish usuli.
<i>Konsentrlangan eritma</i>	<i>Concentrated solution</i>	<i>Концентрированный раствор</i>	Eritmada erigan moddaning miqdori ko'p bo'ladi.
<i>Kovalent bog'lanish</i>	<i>Covalent bond</i>	<i>Ковалентная связь</i>	Atomlarning umumiy elektron jufti (juftlari) hisobiga hosil bo'ladigan bog'.
<i>Krioskopiya</i>	<i>Cryoscopy</i>	<i>Криоскопия</i>	Eritmaning muzlash temperaturasi pasayishiga asoslangan tadqiqot usuli.
<i>Kristallanish</i>	<i>Freezes or solidifies</i>	<i>Кристаллизация</i>	Suyuqlikni qattiq modda holatiga o'tishi.
<i>Kristallanish issiqligi</i>	<i>Crystallization heat</i>	<i>Теплота кристаллизации</i>	1 mol modda kristallanganda (suyuqlanganda) ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori.
<i>Kondensatlanish</i>	<i>Condenses</i>	<i>Конденсация</i>	Gazni suyuq modda holatiga o'tishi.
<i>Liozol</i>	<i>Lyosol</i>	<i>Лиозоль</i>	Dispersion muhiti suyuqlik bo'lgan zollar.
<i>Metall bog'lanish</i>	<i>Metallic bond</i>	<i>Металлическая связь</i>	Metallarning tashqi pog'onasidagi erkin elektron huddi gazga o'xshab betartib va to'xtovsiz harakatlanib, metall atomlarini va ionlarini bog'lashi natijasida hosil bo'ladigan

			bogʻ.
<i>Mikrozarracha</i>	<i>Microparticle</i>	<i>Микрочас- тица</i>	Oddiy koʻz va mikroskop bilan koʻrinmaydigan juda kichik zarracha.
<i>Molekula</i>	<i>Molecule</i>	<i>Молекула</i>	Moddaning kimyoviy xossalarini oʻzida saqlovchi eng kichik zarrachasi.
<i>Molekulyar refraksiya</i>	<i>Molecular refraction</i>	<i>Молекуляр- ная рефракция</i>	Molekuladagi hamma elektronlarning qutblanishi.
<i>Molyal konsen- tratsiya</i>	<i>Molal concentration</i>	<i>Моляльная концен- трация</i>	1000 g erituvchidagi erigan moddaning miqdori.
<i>Molyar konsen- tratsiya</i>	<i>Molar concentration</i>	<i>Молярная концен- трация</i>	Erigan modda miqdorini eritmaning hajmiga nisbati, 1 dm ³ yoki 1 litr (l) eritmadagi erigan moddaning mollar soni.
<i>Muvozanat konstantasi</i>	<i>Equilibrium constant</i>	<i>Константа равновесия</i>	Toʻgʻri reaksiya tezlik konstatasini teskari reaksiya tezlik konstantasiga nisbatiga yoki muvozanat vaqtidagi mahsulotlar konsentratsiyalari koʻpaytmasini dastlabki moddalar konsentratsiyalari koʻpaytmasiga nisbati.
<i>Neytrallanish issiqligi</i>	<i>Neutraliza- tion heat</i>	<i>Теплота нейтралли- зации</i>	Vodorod va gidroksil ionlaridan 1 mol suv hosil boʻlishining issiqlik effekti.
<i>Neytron</i>	<i>Neutron</i>	<i>Нейтрон</i>	Yadro tarkibiga kiruvchi zaryadsiz mikrozarracha.
<i>Normal konsen- tratsiya</i>	<i>Normal concentration</i>	<i>Нормальная концен- трация</i>	Erigan moddaning ekvivalent miqdorini eritmaning hajmiga nisbati, 1 litr eritmadagi erigan moddaning ekvivalent miqdori.
<i>Nuklon</i>	<i>Nucleon</i>	<i>Нуклон</i>	Yadrodagi zarracha.
<i>Ochiq sistema</i>	<i>Open system</i>	<i>Открытая система</i>	Boshqa sistemalar yoki atrof muhit bilan ham energiya, ham moddalar almashinadigan sistema.

<i>Optik zichlik</i>	<i>Optic density</i>	<i>Оптическая плотность</i>	Tushgan nur intensivligini yutilgan nur intensivligiga nisbatining logarifmi.
<i>Organozol</i>	<i>Organosol</i>	<i>Органозоль</i>	Dispersion muhiti organik moddadan iborat zollar.
<i>Orientatsion qutblanish</i>	<i>Orientation polarization</i>	<i>Ориентационная поляризация</i>	Maydon yoʻnalishi boʻyicha qutbli molekulalarning joylashishi.
<i>Parallel reaksiyalar</i>	<i>Simultaneous reactions</i>	<i>Параллельные реакции</i>	Bir vaqtning oʻzida ikki yoki undan ortiq yoʻnalishda boradigan reaksiyalar.
<i>Paraxor</i>	<i>Parachor</i>	<i>Парахор</i>	Modda molekulasining tuzilishini suyuqlikning sirt tarangligi orqali aniqlash.
<i>Peptizatsiya</i>	<i>Peptization</i>	<i>Пептизация</i>	Zolning koagulyasiya mahsulotini qaytadan kolloid eritma holatiga oʻtkazish.
<i>Potensiometrik titrlash</i>	<i>Potentiometric titration</i>	<i>Потенциометрическое титрование</i>	Solishtirma elektrod va aniqlanayotgan ionni saqlangan eritmaga tushirilgan elektrodlardan tuzilgan elementlarning elektr yurituvchi kuchini aniqlash yordamida eritmadagi elektrolitning miqdorini yoki ionning aktivligini aniqlash.
<i>Promotorlar</i>	<i>Promoters</i>	<i>Промоторы</i>	Katalizator taʼsirini kuchaytiradigan moddalar.
<i>Proton</i>	<i>Proton</i>	<i>Протон</i>	Yadro tarkibiga kiruvchi musbat zaryadlangan mikrozarra.
<i>Qaytar reaksiyalar</i>	<i>Reversible reactions</i>	<i>Обратимые реакции</i>	Bir vaqtda ikkita yoʻnalishda (toʻgʻri va teskari) boradigan reaksiyalar.
<i>Sedimentatsion barqarorlik</i>	<i>Sedimentation resistance</i>	<i>Седиментационная устойчивость</i>	Dispers faza zarachalarining sistema butun hajmida bir hil tarqalishi.
<i>Sirt aktiv modda</i>	<i>Surface-active substance</i>	<i>Поверхностно-активное вещество</i>	Erituvchining sirt taranglikni kamaytiruvchi modda.

<i>Sirt noaktiv modda</i>	<i>Surface-inactive substance</i>	<i>Поверхностно-неактивное вещество</i>	Sirt taranglikni oshiruvchi modda
<i>Sirt taranglik koeffitsienti</i>	<i>Surface tension coefficient</i>	<i>Коэффициент поверхностного натяжения</i>	Suyuqlik sirtini 1 kv.m kattalashtirish uchun bajarilgan ish.
<i>Solishtirma issiqlik sig'imi</i>	<i>Specific heat capacity</i>	<i>Удельная теплоёмкость</i>	1 g moddaning temperaturasi 1 K ga ko'tarish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdori.
<i>Stablizatorlar</i>	<i>Stabilizers</i>	<i>Стабилизаторы</i>	Dispers sistemalarning hosil bo'lishida ularning barqarorligini ta'minlovchi modda.
<i>Standart hosil bo'lish issiqligi</i>	<i>Standard formation heat</i>	<i>Стандартная теплота образования</i>	1 mol murakkab moddani oddiy moddalardan $1,013 \cdot 10^5$ Pa bosim va barcha moddalar barqaror agregat holatlarda bo'lgan sharoitdagi hosil bo'lish reaksiyasining issiqlik effektidir.
<i>Standart sharoit</i>	<i>Standard condition</i>	<i>Стандартные условия</i>	Normal atmosfera bosimi $P^0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ va temperatura $T^0 = 298\text{K}$.
<i>Sublimatlanish</i>	<i>Sublimation</i>	<i>Сублимация</i>	Qattiq moddani suyuqlanmasdan gaz holatiga o'tishi.
<i>Sust koagulyatsiya</i>	<i>Slow coagulation</i>	<i>Медленная коагуляция</i>	Ikkita zarracha bir-biri bilan birinchi to'qnashganda koagulyatsiyaga uchramaydi, koagulyatsiya tezligi koagulyantning miqdoriga bog'liq.
<i>Suyultirilgan eritma</i>	<i>Diluted solution</i>	<i>Разбавленный раствор</i>	Eritmada erigan moddaning miqdori kam bo'ladi.
<i>Suyuqlik</i>	<i>Liquid</i>	<i>Жидкость</i>	Moddaning agregat holati, o'z shakliga ega emas, u qanday idishga solinsa, o'sha idish shaklini oladi, idishning butun hajmini egallash uchun suyuqlik gazlar kabi

			kengaymaydi. Uni siqish amalda qiyin. Zarrachalar orasidagi masofa ularning o`lchamlaridan kichik, lekin zarrachalar orasida ayrim bo'shliqlar mavjud. Shu bo'shliqlar hisobiga suyuq modda zarrachalari bir joydan ikkinchi joyga siljiydi, ya'ni suyuqlik oqish xossasiga ega.
<i>Tez koagulyatsiya</i>	<i>Fast coagulation</i>	<i>Быстрая коагуляция</i>	Ikkita zarracha bir-biri bilan birinchi to'qnashgandayoq o'zaro birikib yirik zarracha hosil qilgan koagulyatsiya.
<i>To'yingan eritma</i>	<i>Saturated solution</i>	<i>Насыщенный раствор</i>	Eritmada erigan moddadan yana qo'shilsa erimaydi.
<i>To'yinmagan eritma</i>	<i>Unsaturated solution</i>	<i>Ненасыщенный раствор</i>	Eritmada erigan moddadan yana qo'shilsa erib ketadi.
<i>Vodorod bog'lanish</i>	<i>Hydrogen bond</i>	<i>Водородная связь</i>	Tarkibida elektromanfiyligi katta bo'lgan elementlar (<i>F, O, N, Cl, Br</i>) va ular bilan bog'langan <i>H</i> bo'lgan birikmalarda elektron zichliklarining farqi hisobiga hosil bo'ladigan molekullalararo va ichki molekulyar bog'.
<i>Vodorod elektrod</i>	<i>Hydrogen electrode</i>	<i>Водородный электрод</i>	H^+ bo'lgan eritmaga tushirilgan, 1 atm da H_2 bilan to'yintirib turilgan platinirlangan platina tayoqchasi.
<i>Vodorod ko'rsatkich</i>	<i>Gidrogen ion exponent</i>	<i>Водородный показатель</i>	Eritmadagi vodorod ionlari konsentratsiyasining manfiy o'nli logarifmi.
<i>Yonish issiqligi</i>	<i>Heat of combustion</i>	<i>Теплота горения</i>	1 mol modda yonganda ajralib chiqadigan issiqlik miqdori.
<i>Yopiq sistema</i>	<i>Closed system</i>	<i>Закрытая система</i>	Boshqa sistemalar yoki atrof muhit bilan energiya almashinmaydigan, lekin moddalar almashinadigan sistema.
<i>Zanjir reaksiyalar</i>	<i>Chain reactions</i>	<i>Цепные реакции</i>	Bir, ikki va ko'p molekulyar mexanizm bilan boradigan reaksiyalardan tashqari zanjir

			mexanizmi bilan boradigan murakkab reaksiyalar.
<i>Zarracha</i>	<i>Particle</i>	<i>Частица</i>	Moddiy olamni, jismlarni tashkil etuvchi, o'lchamga va shaklga ega bo'lgan mayda kichik birligi.
<i>Xemosorbsiya</i>	<i>Chemio-sorption</i>	<i>Хемосорбция</i>	Kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi bilan boradigan adsorbsiya.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011, 857 p.
2. Robert J. Silbey, Robert A. Alberty, Moungi G. Bawendi. Physical Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. 2005, 958 p.
3. Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011, 320 p.
4. K.S. Birdi. Surface and Colloid Chemistry. CRC Press USA, 2009, 744 p.
5. Tharwat Tadros. Encyclopedia of Colloid and Interface Science. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013, 1449 p.
6. Рустамов Х.Р. Физик кимё. Дарслик. Т.: Ўқитувчи, 2000, 488 б.
7. Бобоев Т., Рахимов Х.Р. Физик-коллоид кимё. Дарслик. Т.: Ўқитувчи, 2004, 502 б.
8. Nurillaev Sh.P. Fizikaviy kimyo. Darslik. T.: "IQTISOD-MOLIYA", 2014, 496 b.
9. Естратова К.И. Физическая и коллоидная химия. М.: "Высшая школа", 1990, 487 с.
10. go.mail.ru/search_images?fr=main&q=коллоидная%20химия&frm=web
11. <http://bookre.org/reader?file=636291>
12. http://libedu.ru/l_b/frolov_yu_g_/kurs_kolloidnoi_himii__poverhnostnye_javleniya_i_dispersnye_sistemy.html