

541

838

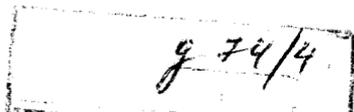
REPRODUCTION OF ORIGINAL

REPRODUCTION OF ORIGINAL

REPRODUCTION OF ORIGINAL

КОЛЛОИД ХИМИЯ

Ўзбекистон ССР Олий ва махсус ўрта
таълим министрлиги олий ўқув юртли-
рининг химия ихтисослигига ўқийдиган
студентлари учун дарслик сифатида
таъсия этган



ТОШКЕНТ, УЧИТУВЧИ Т.Ш. — 4

и
рри
)ДИ.
ИК-
са,
}ри
нар
iKi
iCH
I
ца-
ерс
•<em-
ян
,ат-
ри
jar
ан,
>ф-
)И-
нг
Ага
лар
V
ре
ид
р:
ц;
ш
н
н

Олт") ўй^уйт юртларшиг химия (Якультетларига мўлжяллапган программа > сидл ёзилган ушбу дарсликда коллоид химия фанининг наззрияси ва асогщ^ шунчалари баён ^илинган. Китобда коллоид химия р;онунлари, коллоид сне. ниш- хоссалари, уларни текшириш методлари ишлаб чив;ариш процессларига ч;ланган ҳолда ёритилган. Ю^ори молекуляр бирикмалар ва полиэлектролитларн! халк, ҳужалигининг турли со^аларида шылатилишига, атроф-му^итни мух,офаза, лиш масалаларнга катта эътибор берилган.

Китобдан биология- тупро^шунослик факультети студентлари, аспиранта!.:■< илмий ходимлар >;ам фойдаланиши мумкин.

Рецензент: Профессор ЮНУСОВ ЛАТИФ

СУЗ БОШИ

Коллоид химия курси — дисперс (майдаланган) системалар ва
■ аватда содир буладиган ^одисаларнинг физика-химиясига оид
„ /Либ, студентларни моддаларнинг дисперс ^олатлари ва сирт
рарнинг ^узига хос хусусиятлари ^а^идаги таълимот билан
Итиради; уларнинг кўз ^унгида дисперс системалар ^а^идаги ту-

1 ва тасаввурлар физика-химиявий фанларнинг улкан ва муста-
щаси эканлиги намоён булади. ”
Зирги замон коллоид химиясининг асосий проблемаси бир
дан дисперс фазаларнинг ^андай пайдо булганлиги, уларнинг
порлиги ва бопща хоссалари булса, иккинчи томондан, уз та-
билан бир-бирдан фарц ^илувчи фазалараро сирт чегараларда
буладиган механик ва электр хоссаларга э^абулган сиртларда

Бен структураларнинг ривожланиш масаласидан иборат,
ирс системалар ва сирт ^одисалар ^а^идаги таълимот техник*?
гг, ^ишлоқ; хужалиги, табиатни ^ури^лаш, сувларни тоз-

1 со^аларда), геология, тупро:;иунослик, шунингдек, •
i медицина, фармацевтикада ало^ида а^амият касб этади. Х..
егара сиртга эга булган мураккаб коллоид системалар (биокол-
, Iар, биомембраналар) тирик организмларда содир буладиган про.
ар учун ни^оятда катта а^амиятга эга.

зллоид химия замонавий техниканинг к>урилиш ва конструкцион
иаллари (бетон, ^отишма, керамика, шиша, резина, пластика,
ов мой ва бош^алар) ишлаб чи^аришда ^ам катта урин ту-

пбу дарслик олий ^у^ув юрларининг химия факультета учун
■ алланган программага мувофиц, авторларнинг Тошкент Давлат,
ерситети ва Тошкент Политехника институтида кўп йиллар
-и да^у^иган лекциялари асосида ёзилди. Дарсликда коллоид
■ курсига тегишли барча асосий назарий материаллар билан
^ада Узбекистонда коллоид химиянинг ривожланиши, кол-
<...:я со^асида узбек олимларининг эришган ютуқ;лари ^ам

ЛХИ

глари
ради.
изик-
диса,
глари
стлар
икки
нчиси

■ арка-
сперс
кет-

вкнн4н

олат-
ллари
малар
-злган,
Щоф-
Урли-
онинг

:пртга

улалар
Кйвати
Бино-
исперс
)!ЛОИД
Булар;
Бшш;
ганиц
аш дан

рсион
сасиго.

* о б. МОДДАНИНГ КОЛЛОИД *ОЛАТИ ВА ХОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ оЛИНИШИ

ЯРИШ. КОЛЛОИД ХИМИЯНИНГ РИВОЖЛАНИШ ТАРИХИ

ш химия — мустанцил фан булиб, бир атор хусусиятла ч бир-бирига ухшаш турли -туман системаларни текширад лимияни дисперс системалар ва сирт одисаларнинг физц система ва уларнинг физик, химиявий цмда механик хоссала фандир. Коллоид химияда текшириладиган объектд п. П. Песков томонидан 1930 йилларда таърифланган иккинчи план характерланади. Улардан бири дисперслик ва иккинчи

[jScst чликдир]

модданинг майда заррачалари бошица модда ичида тарц

ИЗАН %осил булган система дисперс система дейилади (диспе

■гтинча dispersere, яъни тарк,алмоқ;, булак-булак булиб

кет

уздан келиб чиадан). Тар алган модда дисперс фаза, иккинц

*Да эса дисперсион муит деб яомланади.

11

мрийгл дисперс фаза каттик;, сую ва газсимон агрегат ол

булиши мумкин. Шу сабабли дисперс системаларнинг хилла

Ла кул. аш; длар - говак моддалар ам дисперс системал

Дисперс системалар табиатда жуда кун тар алга

техникада турли-туман процессларда кенг кулланилади. Атро

мнзда мавжуд материаллар — тупрок;, ёгоч, таб сув, тур

, ози-оват ма сулотлари, резина, буёк, ва А, хазоларни

дисперс системаларга мисол була олади.

дисперс системаларда дисперс фаза заррачалари катта сирт

алганлигн сабабли уларнинг сиртидаги атом ва молекула

олатда булади. Купинча коллоид эритманинг сирт ава

ички аватидан хатто таркиб жиатидан фар иилади. Бнц

, зар андай дисперс системада аи атан учтафаза: диспе

, дисперсион муит ва сирт фаза мавжуддир. Шунга кгра колло

нча уч мух им проблема билан иш куришга тугри келади; булд

фтлэ содир буладиган зодисалзрни ва сирт каватларни ургани

i-icj jрс системаларнинг сирт фазага богли хоссаларини урган

дисперс системаларнинг мавжудлик шароитларини ургакишд

ат.

[дисперс системанинг барк;арорлиги дисперс фаза ва дисперсц
'заррачаларининг катта-кичиклик (дисперслик) даражаси
булади. Барча дисперс системалар заррачаларининг кат-
кгига араб уч синфга булинади: 1) да ал дисперс система.

(суспензия, эмульсия па кўпиклар); бу системаларда дисперг фаза заррачаларининг улчами 100 нм дан ортга бўлади; 2) коллоид системалар; буларда дисперс фаза заррачаларининг улчами 1 нм дан 100 нм гача бўлади ва 3) чин эритмалар; дисперс фаза заррачаларининг Улчами 1 нм дан кичик булади.

Коллоид системаларнинг *гетерогенлиги* бу системадаги заррачалар орасида чегарасирти, сирт қавати борлигидир; коллоид заррачаларни одатдаги микроскопда кўриб бўлмайди, чунки модда коллоид системаларда жуда кичик заррачаларга қадар майдаланган ҳолда бўлади. Уларни махсус оптик асбоблар билангина кўриш мумкин. Коллоид заррачалар филтрга кўз тешикларидан ўтиб кетади, лекин ўсимлик ёки ҳайвон организмдаги мембраналардан ўтмайди. Коллоид системанинг дисперс фазалари дисперсион муҳитдан маълум сиртлар билан ажралган мустақил фазани ташкил этади. Шунинг учун коллоид системалар *микрогетероген*, *субмикрогетероген* системалар деб аталади.

Кўпчилик олимлар коллоид эритмаларни ўрганиш натижасида коллоид эритмалар одатдаги *гетероген* эритмаларга ўхшайди, лекин улардан фарқлиқ ўз заррачалари улчамининг катта бўлиши билангина фарқ қилади, деган хулоса чиқарди. Шунинг учун катта молекуляр массага эга бўлган юк, ори молекуляр полимер моддаларнинг *гетероген* эритмаларини ҳам коллоид системалар билан бирга ўрганиш маъқул деб топилган.

Шундай қилиб, *коллоид химиянинг вазифаси юқри дисперсликка эга бўлган гетероген системаларни, бу системалардаги сирт ҳодисаларини ва юқри молекуляр системаларни ўрганишдан иборат*. Дағал дисперс системалар ҳам коллоид химияда ўрганиладиган объектлар жумласига кирилади.

Энди коллоид химиянинг ривожланиш тарихи аниқ тўхтаб ўтмиз. Коллоидлар ҳақидаги амалий маълумотлар эътибор билан Аристотель (Арасту) ва алхимикларнинг ишларида учрайди. Қадим замонларда коллоид-химиявий процесслар Хитойда, Индондонда, Мисрда, Римда, Урта Осиёда, қадимги Русь мамлақатида овқат тайёрлаш, тери пишириш, матоларни буяш ва бошқа ишларда қўлланилиб келган.

Дастлаб коллоид химия га асос солган киши инглиз олими Т. Грэм ҳисобланади. Лекин Грэмдан аввал бу соҳада М. В. Ломоносов, Берцелиус, Сельми, Мусин-Пушкин, Фарадей, И. Г. Боршчов, П. П. Веймарн ва бошқалар ҳам иш олиб борганлар.

1861 йилда Т. Грэм эриган моддаларнинг пергамент қўзғалғин орқали суьга ўтиш (диффузияланиш) ҳодисасини текшириб, кристалл моддаларнинг (ош тузи, шакар) эритмалари яхши диффузияланишини, лекин алюминий гидроксид, рух гидроксид ва бошқа металлларнинг гидроксидлари, елим, альбумин, желатина, крахмал каби моддалар жуда заиф диффузияланишини аниқлади. Грэм эритмалари яхши диффузияланган моддаларни *кристаллоидлар* деб, ёмон диффузияланган ва кристалл тузилишга эга бўлмаган моддаларни *коллоидлар* деб атади (коллоид сўзи грекча «сколла», яъни елим сўзидан олинган). Грэмнинг фикрича, кристаллоидлар суьда эриганда чин эритмалар коллоидлар эриганда эса коллоид эритмалар ҳодиса бўлади. Грэм!

коллоид эритмаларни олиш ва тозалаш усулларини ишлаб чшуш. Унинг баъзи усулларидан ^озирда з^ам фойдаланилади. Грэм таълимотига биноан кристаллоидлар коллоидлардан катта фарк; ^илади. Лекин 1868 йилда Боршчов коллоид моддалар кристалл з^олида х,ам бўлиши мумкинлигини исботлаб берди. Сўнгра рус олими П.П. Веймарн Грэмнинг фикрлари тор маънога эга эканлигини исботлади; у коллоид з^олатда 200 тадан ортиц модда тайёрлаб, з^ар қандай модда з^ам шароитга ^араб коллоид з^олида х,ам, кристаллоид з^олатда з^ам бўла олишини курсатди.

Шундай ^илиб, з^ар ^андай модда з^ам баъзи шароитда коллоид эритма, баъзи шароитда эса чин эритма з^осил ^илиши мумкин. Масалан, ош тузи сувда эриганда чин эритма ^осил 1^илади, лекин ош тузини бензолда эритиб, унинг коллоид эритмасини з^осил ^илиш мумкин; совун сувда эриганда коллоид эритма з^осил бўлади, лекин совунни спиртда эритиб, унинг чин эритмасини тайёрлаш мумкин. Демак, коллоид %олат материянинг узига хос алоцида %олатидир.

Коллоид химиянинг ривожланишида рус ва совет олимларининг з,ам роли жуда катта. Масалан, 1762 йилда М. В. Ломоносов иви^лар устида иш олиб борди. У олтиннинг коллоид эритмасидан фойдаланиб рангли шишалар тайёрлади. 1797 йилда Мусин-Пушкин симоб металининг коллоид эритмасини з^осил 1^илди. 1808 йилда рус олими Ф. Ф. Рейс лой суспензияларининг электр хоссаларини текширди; Сабанеев 1889 йилда коллоид эритмаларнинг музлаш температураларини ўлчаш асосида коллоид заррачаларнинг «молекуляр» массаларини ани^лади. Рус олими Шведов 1889 йилда желатина эритмаси мисолида коллоид системаларнинг механик структура хоссаларини текширди. XIX асрнинг бошларида Броун з^аракатининг кашф этилиши коллоид химиянинг ривожланиши учун катта а^амиятга эга бўлди.

1906—1908 йилларда Смолуховский ва Эйнштейн коллоид системалардаги Броун з^аракати ва диффузия назариясини яратиб, коллоид химияни назарий жиз^атдан бойитдилар. Перрен, Сведберг, Ильин каби олимлар Эйнштейн ва Смолуховский назариясининг тўрилигини тажрибада тасди^ладилар.

Д. И. Менделеев коллоид химияни табиат з^а^идаги билимларнинг порло^ истицболга эга бўлган янги тармори деб қ;аради. У "узининг «Химия асослари» номли китобининг биринчи нашрида (1871 йил) «Коллоид химия масалалари физика ва химиянинг барча соз^алари учун ил рор ва цудратли а^амият касб этиши муцаррар» деб сзади.

Айниқ,са Октябрь революциясидан кейин мамлакатимнзда коллоид химия кенг ми^ёсда ривожланди.

Коллоид химиянинг тараадиётида совет олими А. В. Думанскийнинг з^ам хизмати катта, у^ коллоид эритмаларнинг ^овушо^лигини, электр утказувчанлигини, оптик хоссаларини урганди.

Проф. Н. П. Песков коллоид системаларнинг барцарорлик назариясини таклиф [илди, академик П. А. Ребиндер ва унинг шогирдлари коллоид дисперс ва дагал дисперс системаларда бўладиган адсорбция з^одисаларини, шунингдек, уларнинг структура-механик хоссаларини текширдилар.

Коллоид ва ю^ори молекуляр системаларни ўрганишда совет олимлари В. Н. Каргин, Б. В. Дерягин, И. И. Жуков, Догадкин, З. А. Роговин, С. М. Липатов, академик И. В. Петрянов-Соколов, И. Ф. Ермоленко, Ф. Д. Овчаренко, К- С. Ахмедов ва бошқа олимларнинг хизматлари катта.

Коллоид системалар турмуш ва саноатда гоят катта а^амиятга эга. Усимлик ва ^айвонлар организмнинг асосий таркибий ^исмлари (оцсил, цон ва бош^алар) коллоид ^олатда булади. Синтетик каучук, сунъий ипак, пластмасса ва ^оказолар ишлаб чгщариш технологиям з^ам коллоид химия юту^ларига асосланади.

Сунъий ипак ва синтетик материаллар (капрон, лавсан ва бош^алар) ишлаб чи^аришда бўктириш, коагуляция, адсорбция ва бош^а коллоид-химиявий процесслар катта а^амиятга эга. Усимликлардан олинган толаларни, ^айвонлардан олинган жунни, синтетик толаларни бўяш учун керакли буё^лар з^ам коллоид системалар ^олида булади. Чарм тайёрлаш саноатида терини бўктириш, куллаш, ошлаш.кулдан ювиш ва ^оказо процесслар коллоид химия усулларига асосланган. Металлургияда, кулолчилик ишларида, цемент, пластмасса, сунъий тошлар, рангли шиша, I^OFOЗ, совун, сурков моЗлар, лак ишлаб чи^аришда ?;амда техниканинг бош^а со^аларида, медицина ва қишлоқ; хўжалигида коллоид-химиявий процессларнинг а^амияти ни^оятда катта.

1- §. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Коллоид химияда х,ам системаларни синфларга бўлишда коллоид системаларнинг бир неча белгилари асос қилиб олинади. Барча коллоид системалар: а) дисперс фаза заррачаларининг катта-кичиклигига (дисперслик даражасига), б) дисперс системаларнинг агрегат ^олатига, в) дисперс фаза ва дисперсион му^ит орасида мавжуд бўлган ўзаро таъсирларига ^араб бир неча синфга бўлинади. Дисперс фаза заррачаларининг катта-кичиклигига {^араб дисперс системалар дагал дисперс, ўртача дагал дисперс ва ю^ори^4-дисперс системаларга ажратилади. Улар 1- жадвалда келтирилган.

1 - ж а д в а л

Дисперс системаларнинг заррачалар улчамига кура кклассификациям

Дисперс системанннг номй	Дисперс фаза заррачаларининг улчами, нм (1 над = 1 - 10 9,4)
Дагал дисперс системалар (суспензия ва эмульсиялар) Х^ртача дагал дисперс системалар (тутун, жуда майда муалла^ модда) Ю^ори дисперс системалар (коллоид системалар)	10^4 $10^2 - 10^8$ 10^2

Дисперсликни улчаш учун цуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$D = \frac{1}{a}, \quad (1.1)$$

бу ерда D — дисперслик, a — дисперс фаза заррачасининг куйдаланг кесим узунлиги, масалан, сферик заррача учун a сифатидз диаметр, куб шаклидаги заррача учун кубнинг цирраси I олинади. Заррачанинг улчами анча кичик булса, системаннинг дисперслик даражаси шунча катта булади.

Моддаларнинг майдаланиш даражасини ифодалашнинг иккинчи усули материалнинг солиштирма сирти $S_{\text{сол}}$ ни аниқлашдан иборат.

$$S_{\text{сол}} = \frac{S}{v} \left(M^{-1} \right) \text{ ёки } S_{\text{сол}} = \left(\frac{1}{\rho} \right) \text{ м}^2/\text{кг}.$$

агар v нинг урнига (бу ерда m — масса, d — зичлик)ни куйсак: $S_{\text{сол}} = \frac{\pi d^2}{4m} = \frac{1}{m} \text{ га эга буламиз.}$

Демак, иккала усул амалда бир хил натижага олиб келади. $\bar{S}_{\text{сол}} = \frac{S}{m}$ персликни ифодалашда асосан иккинчи усул ишлатилиди.

Дисперс системалар учун солиштирма сирт $10^{-6} \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$ атрофидаги айматларни ташкил этади. Агар солиштирма сиртнинг аймати $10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ дан ортик булмаса (яъни 10^{-6} м булса), бундай олда биз дагал дисперс системага эга буламиз. Булар жумласига суспензия, эмульсия ва кукунлар киради.

Коллоид системаларда I нинг аймати 10^{-7} м атрофида (ёки ундан кичик) бўлгани учун коллоид заррачаларнинг солиштирма сирти $S_{\text{сол}} > 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$ дир; аэрозоллар учун $S_{\text{сол}}$ ана шундай айматга эгамиз.

Демак, коллоид системалар юзори дисперслик билан характерланади; лекин коллоид системаларни синфларга ажратишда фахат дисперсликнинг узини асосий белги деб ам булмайди. У билан бир га боиша хоссаларини назарда тутиш керак.

Во. Оствальд дисперс системаларни агрегат олатига араб синфларга булишни таклиф илди. Дисперс фаза ва дисперсион музитнинг агрегат олатига араб дисперс системалар 9 хил типда булиши мумкин:

1. Г — Г 4. С — Г 7. || — Г
2. Г — С 5. С — С 8, К — С
3. Г — К, 6. С — К 9. К — К

Бу ерда Г — газ олатидаги модда; С — суюц модда; К, — цатти модда. Биринчи уринга дисперсион музит, иккинчи уринга эса дисперс фаза куйилган.

Бу системаларнинг биринчиси, яъни Г — Г фахат гомоген системадир, чунки газга газ кушилса, улар уртасида (одатдаги шаротнда) хеч андай чегара сирт хрсил булмайди. Шу сабабли у коллоид системалар жумласига кирмайди. Долган системаларнинг ар бири ам

гомоген, ^ам гетероген ^олда бўлиши мумкин. Масалан, ош тузининг сувдаги эритмаси х,ам, мишьяк (III) -сульфиднинг сувдаги коллоид эритмаси ^ам С — К, система типига мисол бўла олади. Лекин замонавий тасаввурларга кура J^ар ^андай реал моддани ^ам дисперс система деб қараш уринли ^исобланади. Масалан, газсимон му^итни олайлик, унда зичлик ўзгариши (флуктуация) туфайли, у 1^иск;а мударат дисперс система хоссаларига эга бўлган гетероген ^олат намоён қилади. Реал кристалл моддани олсак, унда панжара дефекти юзага чиқиб, у ^ам дисперс система хоссаларини касб этади. Тоза реал сую^ликларга келганда бу ерда ^ам гетерогенликдан ^очиқ цутулиб бўлмайти, чунки суюқликда ассоциатлар, суюи^ кристаллар мавжуддир. Шу муло^азаларга кура Г — Г системани з^ам дисперс системалар руйхатида қолдиришга туғри келади. Дисперс системаларнинг говорила айтилган барча типлари 2- жадвалда келтирилган (бу жадвалга чин эритмалар киритилган эмас).

2-жадвал.

Дисперс системаларнинг типлари

Дисперсион му^итнинг агрегат ^олати	Дисперс фазанинг агрегат ^олати	Системага мисоллар
газ	газ	Ер атмосфераси
газ	цагги^ модда	тутун
газ	суюқлик	булут > аэрозоллар туман J
Суюқлик	1^атти^ жисм	суспензиялар, ^атти^ жисмларнинг сую^ликдаги коллоид эритмалари кўпиклар
сую^лик	газ	эмульсиялар, сут; сувдаги ёр, нефтдаги сув, бензиндаги сув эмульсиялар и ва ^оказо.
сую^лик	сую^лик	
р^атти^ жисм	газ	пемза, пенопластлар, микроровакли жисмлар, геллар (иви^ жисмлар)
^аттиц жисм	суюқлик ■	
^аттиц жисм	^аттик; жисм	аралашмалар, ^аттик; коллоид эритмалар, рангли шишалар.

Одатда юқори дисперсликка эга бўлган коллоид эритма золь деб аталади. Масалан, кумушнинг коллоид эритмаси кумуш золи, темир (III)- гидроксиднинг коллоид эритмаси темир (III)- гидроксид золи деб аталади.

Золларни аташда дисперсион му^итни ^осил қилувчи модданинг табиати асос и,илиб олинади; дисперсион му^ити сув бўлган золь — гидрозоль, дисперсион му^ити органик моддадан иборат золь — органо-золь дейилади (хусусан, алказоль, бензолъ каби номлар ^ам учраб туради). Агар дисперсион му^итни газ ташкил этган бўлса, бундай золь аэрозоль деб аталади. Туман ва тутун аэрозоллар жумласига ки-

ради. Суюк; дисперсион муз^{ит}га эга булган золлар *лиоколлар* деб ата-лади (грекча *лио* — сую^{лик} сузидан келиб чивдан).

Сую^{лик}нинг сукнушкадаги дагал дисперс системаси *эмульсия*, *i'at'ai*[^] жисмнинг сую^{лик}даги дагал дисперс системаси *суспензия* дейилади.

Дисперс системаларни уларнинг агрегат з^олатига [^]араб синф-ларга булиш турли-туман коллоид системаларни умумлаштиришда жуда цулайлик тугдиради. Лекин бу классификация х^ам ўз камчи-лигига эга, чунки дисперс фаза заррачалари кичиклашиб борган сари турли коллоид системаларда дисперс фазанинг агрегат з^олатлари орасидаги фар[^] аста-секин йу^ола боради. Дарз[^]аци[^]ат, фараз 1[^]илай-лик, иккита коллоид эритма з^осил қилинган бўлсин, биринчи эрит-мани з^осил цилиш учун айна моддани к[^]аттиц зфлатда олиб сувда эритилган бўлсин; иккинчи эритма ўша модданинг сукщ[^] олатдаги-сини сувда эритиб тайёрланган бўлсин. Албатта бу икки коллоид эритма уз[^]хоссалари билан бир-биридан з[^]еч фар[^] илмайди.

Шунга кўра Зигмонди Во. Оствальднинг классификациясини ўзгартириш кераклигини кўрсатди. Унинг таклифига мувофи[^] кол-лоид системаларни синфларга ажратишда асос [^]илиб фацат диспер-сион муз^{ит}нинг агрегат з^олати олиними керак. У з^олда Во. Оствальд таклиф этган 8 та синф[^] урини фа[^]ат учта синф эгаллайди. Улардан бирида дисперсион муз^{ит} ролини газ бажарса, иккинчисидасующлик ва учинчисида [^]аттик; модда бажаради. Энди учинчи хил классифика-цияни [^]араб чицамиз.

Дисперс фаза заррачалари билан дисперсион муз^{ит} заррачалари орасидаги *богланишга* [^]араб, коллоид системалар *лиофоб* ва *лиофил* коллоидлар деган икки группага бўлинади (бу терминлар грекча «лио» — эритаман, «фобос» — [^]ур[^]инч ва «филео» — яхши кўраман сўзларидан келиб чивдан). Агар дисперсион муз^{ит} сув бўлса, лио-фоб ва лиофиль сўзлари ўрнида *гидрофоб* ва *гидрофиль* сўзлари ишла-тилади.

Лисфоб коллоидларда дисперс фаза дисперсион муз^{ит} билан кучли бэгланмайди; шу сабабл.[^] лиофоб золларнинг заррачалари алоз[^]ида молекулалардан иборат Сўлмай, балки бир к[^]анча молекулаларнинг агрегатини (уюмини) ташкил [^]илади. Бу системаларда коллоид заррачаларнинг [^]ўлчамлар[^]ни дисперсион му[^]ит молекулаларининг ўлчамларидан бир неча марта катта булганлиги учун коллоид заррача билан сую^{лик} орасида чегара сирт пайдо булади. Шу сабаблиулар ультра - микрогетероген ва микрогетероген системалар жумласига киради. Маълум бир моддани сующликка туширишнинг ўзи билангина Са[^]арор лиофоб золь з^осил [^]илиб булмайди; бунинг учун яна учинчи модда (яъни молекуляр ёки электролит-стабилизатор) иштирок этиши лозим.

Лиофоб коллоидларга олтин, платина, кумуш, олтингургурт золлари, металл сульфидларнинг гидрозоллари ва шу 'кабилар киради.

Лиофиль коллоидларда дисперс фаза заррачалари дисперсион муз^{ит} заррачалари билан кучли богланади ва айна сую^{лик}да муста-к[^]ил равишда (яъни з[^]еч кандай учинчи модданинг иштирокисиз) эрий олади. Лиофиль коллоидларга о[^]сил; желатина, пепсин ва молекуляр

массалари жуда катта бўлган юкори молекул яр моддаларнинг эритмалари киради. Дозирги ваътда коллоид системаларни лиофоб ва лиофиль коллоидлар деб икки синфга ажратилмайдиган бўлди (лекин «лиофоб», «лиофиль», «гидрофоб», «гидрофиль» терминлар саъланиб болди). Улар дисперс фаза ва дисперсион муит заррачалари орасидаги боғланишларни характерлаш учун ишлатилмоқда. Купчилик олимлар коллоид системаларни цуйидаги уч синфга бўлишни тавсия к;иладилар:

1. ^аи^{ий} коллбидлар (металларнинг гидрозоллари, металл сульфидларнинг гидрозоллари ва з^оказо).

2. Дагал дисперс системалар (эмульсия, суспензиялар) ва коллоид дисперс системалар (аэрозоллар, ярим коллоидлар ва з^оказо).

3. Ю^{ори} молекуляр моддалар ва уларнинг эритмалари (оцсиллар, полисахаридлар, каучуклар, полиамидлар ва з^оказо).

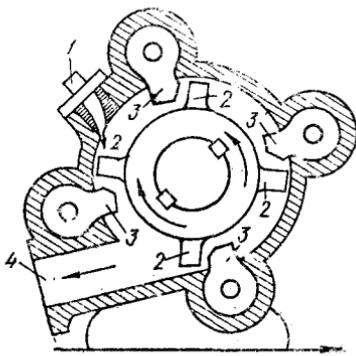
3-§. КОЛЛОИДЛАРНИНГ ОЛИНИШ УСУЛЛАРИ

Коллоид эритмалар з^{осил} цилиш усуллари бир-бирига царамцарши икки приндипга асосланган. Бу принциплардан бири йирик-ро^в заррачаларни майдалашдаи, иккинчиси эса молекула ёки ионлардан йирик^о заррачалар з^{осил} цилишдан (агрегатлашдан) иборат; биринчи хил усуллар *диспергация*, иккинчилари *конденсация* усуллари дейилади. Коллоид системаларда дисперс фаза заррачаларининг ўлчамлари 1 нм дан то 100 нм гача бўлиши керак. Заррачаларнинг ўлчами ана шундай бўлган суюц коллоид системани диспергация йўли билан х^{осил} цилишнинг иккита шарти бор—биринчидан *дисперс фаза моддаси шу дисперсион муитда* мумкин қадар камэрвчан бўлиши лозим, иккинчидан системада дисперс фаза ва дисперсион муз^{ит}дан таш^{ари} яна *учинчи модда бўлиши керак*, бу модда коллоид ёррачалар сиртига ютилиб, дисперс фаза билан дисперсион муз^{ит} заррачалари ўртасида мустаз^{кам} боғланишии вужудга келтиради. Коллоид эритмаларни барцарор к;иладиган моддалар *стабилизаторлар* дейилади. Диспергация ус^{лида} коллоид эритмалар з^{осил} цилиш учун цаттиц _лисм стабилизатор билан бирга кукун цилиб майдаланади

ёки электр ёхуд ультратовуш ёрдами билан сую^{лик} ичида кукунга айлан-тирилади.

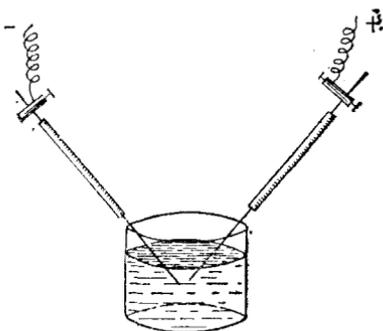
К^{атти} жисми коллоид заррачалар ўлчамида майдалаш учун коллоид тегирмон ва вибротегирмон-^п (1- оасм) ишлатилади.

Коллоид тегирмоннинг ишлаши к;уйидаги икки иринципга асосланади: 1) моддани жуда з^{ам} майдалаш учун тез-тез бериладиган енгил зарблар яхши таъсир этади; 2) коллоид тегирмонда бериладиган зарба майдаланадиган модданинг бевосита ўзига эмас, балки суюқлик ор^{али} берилади. Коллоид



1- расм. Коллоид тегирмон.

эритмаси тайёрланадиган модда аввал майдаланади, сукиушк (дисперсион муз^ит) ва стабилизатор билан аралаштирилади, сунгра у тешик (1) ор^али тегирмонга солинади. Суюцлик ва унинг ичидаги ^аттик; жисм ўц^а ўрнатилган куракча (2) ёрдами билан тез ^ориштирилади (куракча минутига 10000— 15000 марта айланади). Натижада суюцлик ва цагта^ модда заррачалари жуда тез з^аракатланади ва з^аракатсиз тишлар(3) га келиб урилиб, майдаланади. Тайёр майдаланган махсулот тегирмоннинг паст цисмидаги тешик (4) ор^али чи^ариб олинади.



2- раем. Металларни электр ёрдами билан [чанглатиб, коллоид эритма ^осил қилиш схемаси.

Коллоид тегирмон ёрдамида буёц, олтингургурт, графит, кварц ва боиша моддаларнинг коллоид эритмалари тайёрланади. Коллоид олтингургурт медицинада дори сифатида ва ^ишло^ хўжалиги зараркунадларига 1^арши курашда ишлатилади.

Металларни электр ёрдами билан «чанглатиш» усули. Бу усулни 1898 йилда Бредиг таклиф этган эди. Бунда коллоид эритмаси олиниши керак бўлган металдан ясалган иккита сим дисперсион муз^итга туширилиб, уларнинг бири электр манбаининг мусбат ^утбига, иккинчиси эса манфий 1^утбига уланади; симлар бир-бирига тегизилиб, электр ёйи зфсил цилинади, сунгра улар бир-биридан бир оз узо^лаштирилади. Бу ва^тда металл эритувчи ичида чанглана бошлайди. Бар^арор золь з^осил бўлиши учун озгина иишор йушилади. Бу усулда, асосан, «асл металларнинг» золлари олинади (2- раем).

Чанглатиш билан коллоид эритма х;осил цилишда аввал металл бугланади, сунгра унинг молекулалари узаро бирикиб, коллоид эритма заррачаларини з^осил ^илади; шунинг учун з^ам бу усул конденсацион усуллар ^аторига киритилади.

Кейинро^ бу усулни Сведберг анча такомиллаштирди. Дисперсион муз^итни парчаламайдиган ва иситмайдиган ультра юкори частотали токлардан фойдаланиб ҳар хил сую^ликларда турли металларнинг золларини олишга муваффа^ бўлинди. Натрий ва калийнинг эфирдаги коллоид эритмалари шу усулда з^осил ^илинган.

Ультратовуш ёрдамида «чанглатиш» усули. Коллоид эритмалар з^осил ^илиш учун ультратовуш билан «чанглатиш» усули з^ам цулланилади. Агар ультратовуш тўлцинлари майдонига бир-бири билан аралашмайдиган иккита сукнушк солинган идиш тўйилса, икки суюцликнинг эмульсияск хреил бўлади. Бу усул билан кўпгина моддаларнинг коллоид эритмаларшш з^осил қилиш мумкин. Совет олимлари Ржевкин з^амда Островский бу усул ёрдамида Ag, Pd, Sn, Bi металларининг коллоид эритмаларини з^осил қилдилар.

Коллоид эритмалар пептизация усули билан з(ам) (осил ^илиниши мумкин. Золнинг коагуляция ма^сулотини цайтадан коллоид эритма ҳолатига ўтказиш пептизация дейилади. Пептизацияни амалга ошириш учун коллоид чўкмасига (коагулятга) бирор электролит қўшиб, эритувчи билан аралаштирилади. Коллоид эритма олишда ишлатилган электролит пептизатор дейилади. Пептизатор сифатида электролитлар ва баъзи сирт актив моддалар ишлатилади. Пептизация тезлигига турли факторлар (пептизаторнинг химиявий хоссаи, концентрацияси, чўкманинг ^олати ва унинг миқдори, температура, аралаштириш тезлиги, рН, ультратовуш, радиоактив нурлар ва доказолар) таъсир этади.

Пептизация мураккаб процесс бўлиб, у пептизаторнинг дисперсион му^итга, чўкма сиртига адсорбиланишига, сольват ^аватлар х,осил бўлишига ва х>оказоларга боғлиқ^ . Думанскийнинг фикрича пептизация вақтида чўкма билан пептизатор орасида комплекс бирикмалар типидagi бир қатор оралик, ма^сулотлар уносил бўлади; агар коллоид заррачалар сиртига стабилизаторнинг ўзи ютилиб коллоид эритма ^осил цилса, бундай пептизация бевосита пептизация дейилади; агар коллоид заррачалар сиртигастабиллизаторнинг ўзи ютилмай, балки унинг эрувчи модда билан ^осил ^илган ма^сулотлари ютилса, билвосита пептизация дейилади^ Масалан, $Fe(OH)_3$ чўкмасига $FeCl_3$ таъсир эттириб, $Fe(OH)_3$ нинг гидрозоллини х^сил ^илиш бевосита пептизациядир, чунки бу ^олда темир ионлари коллоид заррача сиртларига ютилиб, уларга мусбат заряд беради: мусбат зарядли заррачалар бир-биридан ^очганлиги учун чўкма тезда яна эритувчига тар^алади (дисперсланади). $Fe(OH)_3$ нинг ивик; чўкмасига HCl нинг кучсиз эритмасини таъсир эттириб, $Fe(OH)_3$ гидрозоллини >осил ^илиш билвосита пептизацияга мисол бўлади, чунки бу ^олда пептизатор ролини HCl билан $Fe(OH)_3$ орасида содир буладиган реакция ма^сулоти $FeOCl$ бажаради.

КОНДЕНСАЦИЯ УСУЛИ

Конденсация усули икки хил бўлади: физик конденсация ва химиявий конденсация.

Физик конденсация усули. Физик конденсация усулларидан бири дисперсион муҳитга ^атти^ жисм бугини юбориш усулидир. Бу усул билан симоб, селен, олтингургурт, фосфор золлари олинади. Совет олимлари А. И. Шальников ва С. З. Рогинскийлар модда бугини ^аттик; совитилган сиртда конденсатлаб, коллоид эритмалар х;осил *цтиши* усулини ишлаб чи^дилар. Улар бу усул ёрдамида жуда кўп металл ва металлмасларнинг сувдаги ^амда органик му^итдаги коллоид эритмаларини олишга муваффа^ бўлдилар. Бу олимлар шу йўл билан Hg, Cd, Se, P, S нинг гидрозолларини, Hg, Cd, K, Rb, Cs, Na ларнинг органоколларини)осил ^илдилар. 3- расмда Шальников ва Рогинский усулида коллоид эритма тайёрланадиган асбобнинг схемаси кўрсатилган.

Асбобнинг *a* қисмига бурлапувчи ^аттик; модда (масалан, натрий), *b* ^исмига дисперсион муҳит (масалан, бензол), *v* ^исмига сую^ ^аво

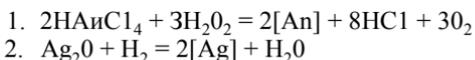
солинади. Асбобнинг *a* ва *b* цисмлари издирилганда *Na* ва бензол бугланиб, суюқ заво солинган *v* идиш сиртида конденсатланади. Суюқ хаво олиб цуйилгач (бугланиб булгач), конденсатланиш натижасида осил булган коллоид эритма асбобнинг *г* исмига йигилади.

Физик конденсация усулларига эритувчини алмаштириш усули хам киради. Бу усулнинг молятини цуйидаги мисолда кўрсатиб ўтамыз. Маълумки, баъзи органик кислоталар этил спиртда яхши, лекин сувда ёмон эрийди. Бундай кислоталарнинг сувдаги коллоид эритмаларини осил илиш учун аввал кислота спиртда эритилади, жўнгра осил булган эритмага аста-секин су в ушиб суолтирилади.

Сув спирт билан зар қандай нисбатда аралаша олганлигидан, спиртда эриган органик кислотанинг сувли спиртда эрувчанлиги пасайиб, унинг сувдаги коллоид эритмаси осил булади. Шу йул билан, масалан, олтингугуртнинг спиртдаги эритмасига сув кўшиб, олтингугуртнинг сут каби о коллоид эритмасини осил килиш мумкин.

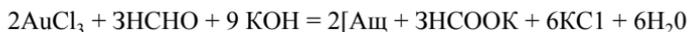
Химиявий конденсация. Химиявий конденсация усуллари химиявий реакциялар натижасида цийин эрувчан чўкмалар осил булишига асосланади. Уларга: 1) айтарилиш, 2) оксидланиш, 3) алмашилиш, 4) гидролиз ва бошқа реакцияларга асосланган усуллар киради.

ай тар и л и ш у с у л и д а дисперс фаза чин эритмада бирор айтарувчи модда ёрдамида айтарилади. Мисол тариасида HAlCl_4 эритмасини H_2O_2 ёки формалин билан айтариш, кумуш оксидни водород билан қайтариш реакцияларини кўрсатиш мумкин; бу реакциялар куйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

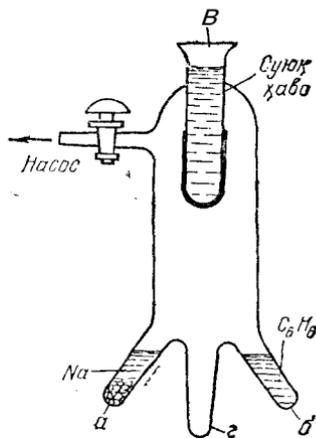


Бу тенгламаларда золь тарзда осил буладиган моддалар квадрат авсларга олинган. Қайтарувчи сифатида, кўпинча гидразин, таннин, фенилгидразин, алкалоидлар ва бошқа моддалар ишлатилади. Қайтарилиш усули билан *Au*, *Ag*, *Pt*, *Pd*, *Rh*, *Ru*, *Os*, *Hg*, *Bi*, *Si*, *Te*, *Se* золлари осил цилинган.

Олтин золини олишда AlCl_3 ни чумоли альдегид билан қайтариш мумкин:

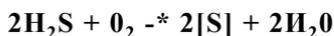


Шунингдек, водород сульфидин сульфит ангидрид билан айтариш орали олтингугуртни коллоид олатга утказиш мумкин:

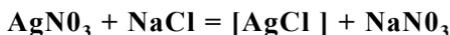


3-раем. Шальников ва Рогинский усулида коллоид эритма тайёрланадиган асбобнинг схемаси.

Оксидланиш усули да молекуляр эритмани оксидлаш йўли билан коллоид эритма з'осил цилинади, масалан H_2S эритмаси кислород билан оксидланганда олтингугурт золи з'осил булади:



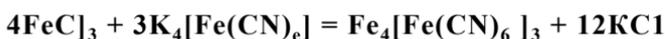
Алмашиниш усули эримайдиган моддалар з'осил буладиган алмашиниш реакцияларига асосланади. Бу усул билан масалан, кумуш хлорид гидрозоли з'осил цилинади:



Мишьяк (III)- сульфид гидрозоли з'ам шу усулда олинади:



Алмашиниш усулида з'осил буладиган коллоид заррачаларнинг ўлчамлари ўзаро реакцияга киришувчи эритмаларнинг концентрацияларига bogли^ булади. Мисол тари^асида:



реакцияси асосида з'осил буладиган берлин зангори коллоид эритмасини олиб курайлик (булар тажрибада ани^ланган):

1. Агар темир(III)- хлориднинг 5 мл 0,005 н эритмасига 0,005 н сарик; ^он тузи эритмасидан 5 мл ^уйиб, унинг устига 50 мл сув кўшсак, берлин зангорисининг тиник; коллоид эритмаси з'осил булади.

2. Агар 5 мл 0,1 н FeCl_3 эритмасига $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ нинг 0,1 н эритмасидан 5 мл цуйиб, устига 50 мл сув кўшсак, лой^а эритма х'осил бўлиб, берлин зангориси чуқмаг^а тушади.

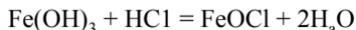
3. Агар FeCl_3 нинг 5 мл туйинган эритмасига $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ нинг туйинган эритмасидан 5 мл куйсак, берлин зангорисининг гели з'осил булади. Унга сув ^ушиб суюлтириш ор^али берлин зангорисининг коллоид эритмасини з'осил ^илиш мумкин.

Демак, энг паст (1- тажриба) ва энг ю^ори (3-тажриба) концентрацияларда олинган FeCl_3 ва $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ эритмалари ўзаро реакцияга киришиб, юк^ори дисперс коллоид системалар з'осил цилади, лекин ^ртача концентрацияда олинган эритмалар орасида содир буладиган реакциядан (2- тажриба) коллоид система з'осил бўлмайди, фа^ат берлин зангори чуқмага тушиб, дагал дисперс система з'осил булади. Бу тажрибаларни кандай тушунтириш мумкин? I з'олда (яъни низ^о-ятда паст концентрациядаги реагентлар ишлатилганида) мавжуд реагентларнинг з^аммаси сарфланиб, нисбатан кам махсулот заррачаларидан иборат майда кристалланиш марказлари з'осил булади; махсулот заррачаларининг яна кўпайиши учун имконият қолмайди, Реагентлар ю^ори концентрацияларда олинганида бирданига жуда кўп махсулот заррачаларидан иборат кристалланиш марказлари пайдо бўлиб, реагентларнинг з^аммаси сарфланиб кетади; майин коллоид система (гель) з'осил булади. Уртача концентрациядаги реагентлар эритмаларидан фойдаланилганида дастлаб з'осил бўлган кристалланиш марказлари ўсишни давом эттириб, дагал дисперс система з'осил цилади.

Гидролиз усули билан, купинча, металл гидроксидларнинг коллоид эритмалари олинади. Бунинг учун металл тузларини гидролизлаб, кам эрийдиган гидроксидлар з^осил цилинади. Масалан, ^айнаб турган сувга FeCl₃ эритмаси к,уйилса, Fe(OH)₃ гидрозоли з^осил булади:



Сўнгра:



Бу реакциялар натижасида з^осил бўлган FeOCl (темир тузи) ^исман ионларга парчаланеди: FeOCl → Fe²⁺ + Cl⁻. Бу ионлар Fe(OH)₃ заррачалари атрофида ионлар цавати з^осил ^илиб, коллоид системани бар^арор к>илиб туради.

Сувда кам эрийдиган силикат, вольфрамат ва бошқа кислоталарнинг золлари з^ам шу усулда олинади. Шундай к^илиб, химиявий конденсация усулларининг асоси шундаки, химиявий реакция натижасида к>ийин эрийдиган маз^сулот з<^осил булса, у маълум шароит яратилганида коллоид з^олатга утиши мумкин. Бунда реакция учун олинган дастлабки моддаларни суюлтирилган эритмалар ^олида ишлатиш керак, чунки бу шароитда з^осил бўладиган маз^сулот кристалл заррачаларининг ўсиш тезлиги катта бўлмайди; натижада заррачаларининг ўлчами 1—100 нм бўлган система з^осил булади. Шу сабабли системанинг седиментацион барқарорлиги таъминланади (яъни дисперс фаза заррачалари чўкмайди). Дастлабки реагентлардан бирини юқори концентрацияда ишлатиш з^ам мумкин, чунки бу шароитда з^осил бўлган маз^сулотнинг кристаллари сиртида 1^уш электр ^аватлар з^осил бўлиб, улар системанинг агрегатив бар^арорлигини таъминлайди, натижада заррачалар йириклашиб кетмайди. Системага стабилизатор ^ушилганида эса з^ар иккала (агрегатив ва седиментацион) барқарорлик таъминланади.

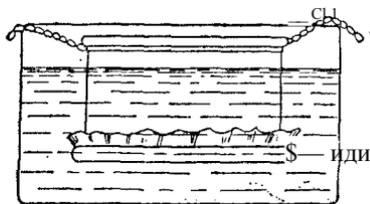
Илгари айтиб ўтилганидек, коллоид химия юқори молекуляр бирикмаларнинг физика-химиясини з^ам ўрганеди. Маълумки, говори молекуляр бирикмалар асосан икки гурпуага бўлинади: чизиқсимон полимерлар ва тармоцланган занжирли (ёки уч ўлчамли) полимерлар.

Чизиқсимон полимерларнинг молекулалари ўзаро ковалент боғлар билан бириккан оддийро^ заррачалардан тузилган узун-узун занжирлардир. Агар ана шундай занжирлар бир-бири билан з^ар хил боғлар орцали бирикса, тикилган полимерлар з^осил бўлади. Молекулаларнинг ўзаро шундай бирикиши натижасида у^ч Г^ўлчамли полимерлар з^ам з^осил булиши мумкин. Чизиқсимон полимерлар эритувчиларда осонрок; эрийди ва купроц эластикликка эга булади.

Ю^ори молекуляр бирикмаларнинг олинш методлари VIII бобда баён этилади. Полимер моддаларни турли эритувчиларда эритиш ор^али уларнинг эритмалари ҳосил қилинади. Юқори молекуляр моддаларда молекулалар уртасидаги боғлар анча мустаз^кам бўлганлиги сабабли молекулаларо занжирлар улаонинг эритмалар ида з^ам са^ланиб ^олади.

4- §. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИ ТОЗАЛАШ

Коллоид эритмалар з[^]осил бўлганда уларнинг таркибида дисперс фазадан танцари кислота, асос ва тузлар з[^]ам бўлади. Коллоид эритма бар[^]арор бўлиши учун бу эритмада маълум микдорда электролитлар з[^]ам бўлиши керак. Лекин коллоид эритмадан орти[^]ча ми[^]дордаги электролитларни йў[^]отиш зарур. Коллоид эритмадаги ортицча электролитни йў[^]отиш учун «диализ», «ультрафилтрация», «электродиализ», «ультрацентрифугалаш» усулларидан фойдаланилади.



4- расм. Оддий диализатор.

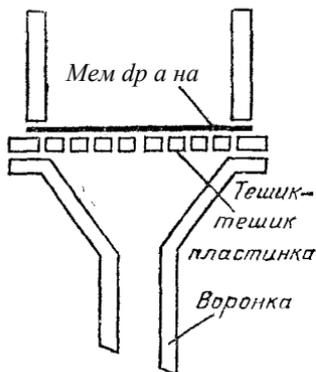
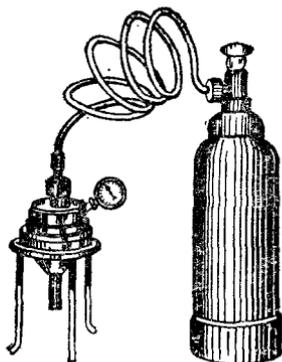
лекула ва ионлар [~]ута олади, лекин коллоид эритманинг заррачалари ўта олмайди. Коллоид эритмадаги электролитлар сувда диффузияланиб, парда орқали коллоид эритмадан чи[^]иб кетаверади. Сувни алмаштириш йўли билан коллоид эритмани исталган даражада тозалаш мумкин.

Ультрафилтрация. Коллоид эритмани тешкларининг [~]улчами коллоид заррача [~]улчамларидан кичик бўлган филтрлардан фойдаланиб з[^]ам электролитлардан тозалаш мумкин. Бу усул ультрафилтрация дейилади. Энг оддий ультрафилтр 5- расмда курсатилган. Бу асбоб воронкасимон идиш бўлиб, унинг кенг томонига коллоиддан тайёрланган мембрана урна[^]илган.

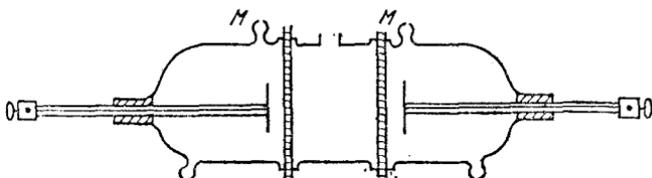
Филтрлашни тезлатиш учун воронканинг тор қисми вакуум насосга уланади. Тегишли мембрана ишлатиб, коллоид эритмани электролитлардан, шунингдек, бир зольни иккинчи зольдан ажратиш мумкин. Бунинг учун мембрана тешкларининг диаметри бир золь заррачасидан катта, иккинчи золь заррачасидан кичик бўлиши керак.

Электродиализ. Коллоид эритмаларни тозалашда энг [^]улай усул электродиализ усулидир. Электродиализда одатдаги диализ электр

* Коллоид таркибида 11% га я[^]ин азот [~]булган нитроцеллюлозанинг спирт билан эфир аралашмасидаги эритмаси. Коллоид парда тайёрлаш учун шиша идишга коллоид эритмаси солинади. Сўнгра идиш айлантрилиб туриб, коллоид эритмасидан бўшатилади; идиш деворларида долган коллоид эритмаси мумкин қадар текис тарқалиши керак. Сўнгра идиш тўнкарилиб, унинг ичидаги спирт ва эфир тамомила буглангунча кутиб турилади. Эфир [^]иди йўцолгандан кейин идиш тоза сув билан бир неча ма>та чайцалади. Сўнгра парданинг четлари кўчирилиб, парда билан шиша [^]ртасига сув [^]уйилади ва [^]осил булган парда шиадан кучириб олинади.



5- раем. Ультрафильтр,



6- раем. Электродиализ схемаси.

токи ёрдами билан тезлатилади. 6- раемда электродиализ схемаси кўрсатилган. Икки мембрана оралигига электролитлардан тозаланиши керак бўлган коллоид эритма солинади.

Мембраналар туширилган идишнинг бир чеккасига анод, иккинчи чеккасига катод ўрнатилади. Идиш ортали электр токи ўтказилганда мусбат ионлар катодга, манфий ионлар эса анодга томон ҳаракат қилади. Улар мембранадан ўтиб, идишнинг электродлар туширилган қисмларига йиғила бошлайди. Тозаланган золь эса идишнинг икки мембрана ўртасидаги қисмида қоллади. Электродиализ органик коллоидларни тозалашда айниқса кенг қўлланилади. Саноатда электродиализдан желатина, елим ва шаклоларни тозалашда кенг фойдаланилади.

Ниҳоят шунини эътиборга айтиб ўтамизки, коллоид эритмалар, хусусан тозиланган ва стабилизатор қўшилган лиофоб коллоид эритмалар термодинамик жиҳатидан беэарор бўлишига қарамадан жуда узқ; ваэрт мавжуд бўла олади. Масалан, 1857 йилда М. Фарадей тайёрлаган цизил тусли олтин золи шу кунларга адарсақланибкелмоқда. Буйдай золь тайёрлаш учун Фарадей олтин тузининг сувдаги эритмасидан олтинни фосфор билан айтариш реакциясидан фойдаланган. Шунга асосланиб, коллоид системалар метастабил мувозанат ҳолатида жуда узқ ваэрт мавжуд бўла олади, деган хулосага келиш мумкин.

Ультрацентрифугалаш. Коллоидларни тозалашда ва уларни турли фракцияларга ажратишда энг кўп ишлатиладиган метод — ультрацентрифугалаш методидир.

Коллоид эритмаларни тозалаш учун центрифугадан дастлаб 1913 йилда А. В. Думанский фойдаланди. Кейинчалик швед олими Сведберг (ва унинг шогирдлари) 10^5 — 10^6 g га (бу ерда g — ер тортиш кучининг тезланиши) яқин тезланиш билан ишлайдиган ультрацентрифугалар яратишга муваффақ бўлди. Замонавий ультрацентрифугалар ёрдами билан фақат гидрофоб коллоид заррачаларинигина эмас, балки оқсил ва бошқа юъори молекуляр моддаларни з^ам ч^укмага тушириш мумкин бўлди.

КОЛЛОИД ХИМИЯНИНГ АХАМИЯТИ

Коллоид химия турмушда ва техникада учрайдиган турли-туман процессларни ва объектларни ўрганишда катта а^амиятга эга. Коллоид химия методларидан кўпчилик саноат тармоқларида, айни^са озн^ов^ат, кўн саноати, тўқимачилик, резина, сунъий тола, пластик мас-салар, портловчи моддалар, фармацевтика, анилин-буё^, нефть ца-зиб чи^ариш, металлургия саноатларида ва бош^аларда кўп фойда-ланилади.

Коллоид химия химиявий технологияда катта роль уйнайди. Хом ашё ва орали^ ма^сулотларни майдалаш, бойитиш, тиндириш ва филтрлаш, конденсация, кристалланиш ва умуман янги фазалар-нинг з^осил булиши — бу процессларнинг з^аммаси дисперс система-ларда содир бўлади ва уларда коллоид химия курсида урганиладиган з^ўлланиш, адсорбция, седиментация, коагуляция каби з^одисалар катта роль уйнайди.

Табиатда х^ам коллоид системалар з^ар қадамда учрайди. Барча тирик организмларнинг, ту^ималар ва з^ужайраларнинг асосини таш-кил этувчи о^сил, нуклеин кислоталар, крахмал, гликоген, целлю-лоза каби моддалар коллоид системалар з^олида бўлади. Суспензия-лар з^ам табиатда кўп тарқалган. Гил, тупроқ, 1^умлар сувда жуда з^ам кам эрийди, лекин сув билан чайқалиши натижасида суспензиялар з^осил цилади. Сувда муаллақ; з^аракат цилаётган зарра каттароқ; ўлчамга эга б^лса, у тезроқ ч^укади. Урта Осиё ва Кавказдаги дарё-ларнинг кўпчилигидан лойқа сув оқ^ади, уларнинг сувлари кўгшнча сари^ тусли бўлади. Бундай сувларни ишлатишдан аввал махсус усуллар билан тиндиришга тўғри келади. Нефть цидирув ишларида, тоғ жинсларни пармалаш ишида гил суспензиялар кенг қ^ўллани-лади, чунки уларнинг иштирокида пармалаш осонлашади. Жуда кўп бўёқлар з^ам сувда эримайди, лекин сув билан аралаштирил-ганида суспензиялар з^осил бўлади. Буяш ишида бу з^одиса, албатта, з^исобга олинади. Графит ёғ билан суспензия з^осил цилади. Бу суспен-зия сурков мой сифатида ишлагилади. Замонавий биоорганик химия фанида з^ужайра тирик мембрана, нерв толалар, ферментларни модел-лаштириш энг муз^им проблемалардан з^исобланади. Бу ишларда з^ам коллоид химиянинг роли катта, чунки тирик з^ужайра ва умуман бошқа тирик системалар ўз фаолиятини коллоид химия онунларига мувофи^ тарзда утқазади.

Тупро^ни ўрганиш ва девдончилик ишида з^ам коллоидлар катта роль уйнайди. Академик Гедройц таълимотига к^ура, тупро^нинг

физика-химиявий хоссалари билан унинг осилдорлиги орасида жуда ягин боғланиш мавжуд. Ушбу китоб авторларидан бири — академик К. С. Ахмедов томонидан таклиф қилинган К-4 препаратлар ҳам тупроқнинг коллоид-химиявий хоссаларини яхшилашда катта аҳамиятга эга.

Коллоид системалар саноатда ҳам кўп учрайди. Цемент, чинни ва бўёқларнинг сифати уларнинг дисперслик даражасига, дисперс фазанинг сув билан узаро таъсирлашишига ва бошқа коллоид-химиявий омилларга боғлиқ. Чарм, ротороз, газлама, сунъий ипак, ози-овдат ва бошқа саноат тармоқларида кенг қулланиладиган сунъий ва табиий юғори молекуляр моддалар осил қилиш ҳам коллоид-химия онунларига асосланади.

САВОЛ ВА ТОПШИРИКЛАР

1. Коллоид системалар каторига нималар кириди?
2. Коллоид химиянинг мазмуни, маъноси ва аҳамияти нималардан иборат? Коллоид системаларга мисоллар келтиринг.
3. Дисперс системалар қандай принциплар асосида синфларга бўлинади? Юғори дисперс системами қандай тушуниш керак?
4. Золь, дисперс фаза, дисперсион муҳит, лиофиллик, лиофоблик тушунчаларига таъриф беринг.
5. 2% ли FeCl_3 эритмаси ва дистилланган сув берилган бўлса, қандай қилиб коллоид эритма тайёрлайсиз?
6. Фарадей 1857 йилда олтиннинг тузларини оқ фосфор билан қайтариб, олтин золини олишга муваффақ бўлган. Фарадей бажарган тажрибада содир бўлган реакция тенгламаларини ёзинг.
7. Агар $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ туздан 0,1 г олиб, уни 100 мл сувда эритсангиз неча процентли эритма ҳосил бўлади? Досил қилинган эритманинг 100 мл ига 1% ли CuSO_4 эритмасидан томчилаб қўшиб, жигар ранг тусли золь қосил қилиш мумкин. Реакция тенгламасини ёзинг.

1-§. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР-КИНЕТИК ХОССАЛАРИ

Коллоид системаларнинг молекуляр-кинетик хоссаларидан энг му^имлари ^аторига коллоид заррачаларнинг диффузияланиши, Броун ^аракати, коллоид эритмаларнинг осмотик босими ва седиментация ^одисалари киради. Седиментация ^одисаси кўпро^ дагал дисперс системаларда учрайди.

Коллоидларнинг диффузияси. Коллоид эритмалардаги заррачаларнинг ^ажми ва массаси молекуляр (чин) эритмалардаги заррачалар массасидан бир неча марта катта бўлганлиги учун коллоид эритмадаги заррачаларнинг иссушк ^аракати тезлиги ва, демак, диффузия тезлиги ^ам кичик бўлади. Коллоид эритмалардаги диффузия тезлиги билан заррачаларнинг ўлчамлари орасидаги боғланишни дастлаб рус олими И. Г. Боршчов тоиған. Боршчоп диффузия тезлиги заррача радиусига тескари пропорционал эканлигини курсатди.

Диффузия тезлиги Фик ани^лаган ^онуниятларга буйсунади. Фикнинг биринчи қонунига мувофик;, эритманинг бир-бирдан dx орали^да турган икки жойи уртасидаги концентрациялар айирмаси dc бўлса, эритманинг катта концентрацияли жойидан кичик концентрацияли жойига q юза ор^али dt секундда ўтадиган модда мивдори dm ни (моль ^исобида, 1 молда $6,024 \cdot 10^{23}$ коллоид заррача мавжуд) ^уйидаги тенглама билан ^исоблаб топиш мумкин:

$$dm = D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \quad (II, 1)$$

бу формулада ^чексиз кичик диффузия йўли dx да концентрациянинг камайиши бўлиб, у концентрация градиенты дейилади; D — градиент бирга тенг бўлганда ва^т бирлигида (1 сек) юза бирлиги (1 см²) орцали ўтган модда микдорини курсатади ва диффузия коэффициенты дейилади. Диффузия процессида концентрация ўзгаоған сари унинг градиента ^ам узгаради. У ^олда концентрациянинг ва^т буиича узгариши Фикнинг И ^онуни асосида топилади:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d^2c}{dx^2} \cdot D \quad (II, 2)$$

СГС системада D см²/сек, СИ системасида м²/сек билан ўлчанади. Диффузия коэффициента учун Эйнштейн томочмдан 1908 йилда цуйидаги формула чицарилган:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta} \quad \text{ёки } D = \frac{\kappa T}{6\pi r \eta} \quad (U/2)$$

бу ерда R — газ константаси, T — абсолют температура, N — Авогадросони, r — дисперсион му^итнинг ^овушоцлик коэффициента, η —

заррача радиуси, κ — Больцман константаси ($\kappa = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ $\frac{\text{Ж}}{\text{градус}}$).

Формуладан му^ит температурасининг кутарилиши билан диффузия тезлигининг ортиши, му^ит грвушо^лигининг ортиши билан

эса диффузия тезлигининг камайишини кўриш мумкин. Заррача радиуси ва муъитнинг крвшоълиги маълум бўлса, бу формула ёрдамида диффузия тезлигини ^исоблаб чиқариш мумкин ва, аксинча, диффузия тезлиги маълум бўлганда коллоид заррачаларнинг радиусини ^исоблаб топиш мумкин. Бу метод — заррача радиусини аниқлашнинг диффузион *цетоди* деб аталади. Х,озирги вақтда коллоид заррачаларнинг радиусларини топиш учун диффузион методдан кенг фойдаланилади. Заррачаларнинг х;ажмини ^исоблаб топгаидан кейин уни заррачаларнинг зичлигига ва Авогадро сонига кўпайтириб, коллоиднинг молекуляр массасини аниқлаш мумкин:

$$M = \frac{4}{3} \rho r^3 p N \quad (11,3)$$

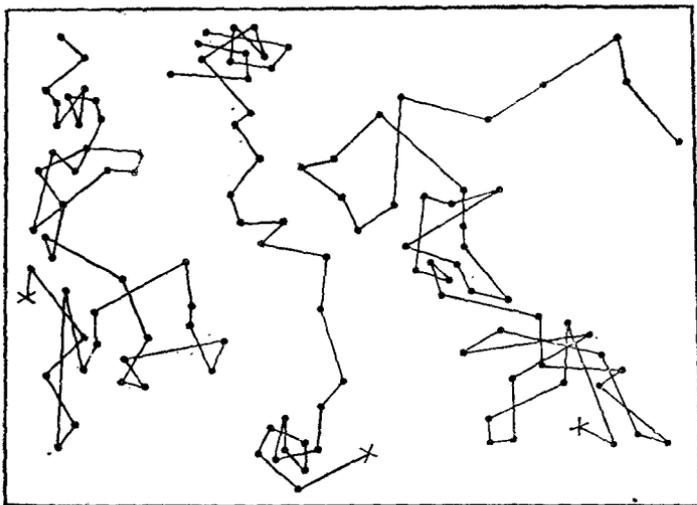
ρ — заррача моддасининг зичлиги, M — коллоиднинг молекуляр массаси. Масалан, ок>силларнинг ана шу усулда топилган молекуляр массаси (50000—70000) уларнинг криоскопик усулда топилган так,рибий молекуляр массасига яъин келади. Шундай қилиб, диффузия ^одисаси коллоид заррачалар ўлчамларини ва молекуляр массасини аниқлашда катта а^амиятга эга.

Броун ^аракати. Коллоид эритмаларни ультрамикроскоп ор^али текшириб, коллоид заррачалар доимо ^аракатда эканлигини кўрамаиз. Ультрамикроскоп кашф ^илинишидан бир ^анча ваът илгари (1827 йилда) инглиз ботаниги Р. Броун микроскопдан фойдаланиб, сую^ликка аралашган гул чангининг тўхтовсиз ва тартибсиз ^аракатда бўлишини аниқлади. Кейинроқ.бориб, бу ^аракат *Броун ^аракати* деб аталадиган бўлди. Броун шу ^одисани хилма-хил моддаларда кузатиб, бу тартибсиз з^аракат модданинг табиатига богли^ бўлмай, температурага, сую^ликка аралашган заррачанинг катта-кичиклигига ва суюқликнинг ^овушоқлигига богли^ эканлигини топди. Броун ^аракатининг сабаби узоқ вақтгача аниқланмай келди. Утганасрнинг иккинчи ярмида газлар кинетик назариясининг муваффақиятлари асосидагина Броун ^аракати сабабини аниқлаш мумкин бўлди. Бу назарияга мувофик, суюқлик молекулалари ^амма вақт харакатда бўлади, улар суюқликка туширилган заррачага келиб урилади ва уни бир томондан иккинчи томонга силжитади. Демак, *Броун.царакати суюқлик молекулаларининг исақлик ^аракатидан келиб чиқди* (7-расм).

Коллоид заррачанинг харакат йўли доимо ўзгариб туради, унинг ўтган йўлини қизиб бориш жуда ^ийин. Перрен заррачанинг турган жойи маълум вагът ичида 1^анча ўзгаришини аниқлашни таклиф қилди. Коллоид заррача йўлининг маълум ваът ичида ўзгариши *заррачанинг силжishi* дейилади.

7- расмда мастика суспензиясининг заррачаси $J^ар$ 30 секундда #тган йўлининг текисликдаги проекцияси кўрсатилган. Заррачанинг склжиши Броун харакатининг ^анчалик суств ёки тез бўлаётганлиги ^ақиди фикр юритишга имкон беради.

1905 йилда Эйнштейн ва 1906 йилда Смолуховский (бир-биридан беҳабар) Броун ^аракатининг кинетик назариясини яратдилар.



7- раем. Мастика суспензияси зарраларининг Броун ҳаракати проекцияи.

Эйнштейн Броун ҳаракатига газ крнунларини татбик; этиб, заррачанинг $A/$ ва \wedge т ичида ургача силжишининг квадрат цийматини амш-лаш формуласини топди:

$$\overline{Ax^2} = 2 D \cdot M \quad (\text{II}, 4)$$

бунда D — эриган модданинг диффузия коэффицента бўлиб, \wedge уйида-ги формула билан ифодаланлади:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta} \quad (\text{II}, 2)$$

бу ерда N — Авогадро сони, R — газ константаси, T — абсолют тем-пература, r — суюқликнинг ҳовушоҳлиги, η — шаргимон заррачанинг радиуси. Агар Эйнштейн тенгламасига D нинг цийматини ҳуйсак-

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{RT}{N\pi r \eta} \cdot \Delta t \quad \ll \text{.} 5$$

Эйнштейн Смолуховский тенгламаси келиб чицади.

Тенгламадаги N дан бошца барца катталикларни тажрибадан топиш ва улардан фойдаланиб, Авогадро сони N ни ҳисоблаб чиҳариш мумкин. Перрен бу формуладан фойдаланиб, мастика ва гумми-гут суспензиялари билан утказилган тажрибаларининг натижзлари асосида Авогадро сони $6,85 \cdot 10^{23}$ га тенг булишини топди. Флетчер ёг заррачалари билан утказилган 6000 та тажрибаси асосида Авогадро сони $6,03 \cdot 10^{23}$ эканлигини топди, яъни ҳояирги замонда цабул ҳилинган сонга ($6,024 \cdot 10^{23}$ га) жуда яҳин натижа олди. Бу ҳол Броун ҳаракатининг табиати туири изҳлаб берилганлигини тдиқор курсатади.

Седиментация. Коллоид заррачалар табиати 1[^]андай бўлишдан [^]атъи назар, огирлик кучи таъсири остида эритма тагига чўқади, бу [^]одиса *седиментация* дейилади. Седиментация туфайли коллоид эритманинг концентрацияси ўзгаради. Лекин эритмада Броун [^]аракатининг мавжудлиги седиментация га [^]аршилиқ кўрсатади. Коллоид заррачанинг улчами б[^]анча кичик бўлса, Броун [^]аракатининг таъсири шунча катта бўлади. Шу сабабли коллоид эритмаларда седиментация нидоятда суст боради. Лекин коллоид заррачаларга марказдан [^]очувчи куч таъсир эттириш билан седиментацияни кучайтириш мумкин. Шу ма[^]сад учун ю[^]орида айтиб ўтганимиздек, биринчи центрифуга дастлаб 1913 йилда А. В. Думанский томонидан қўлланилди. Сўнгра 1923 йилда Сведберг седиментацияни ни[^]оятда те[^]лаштирадиган жуда кучли ультрацентрифугадан фойдаланишни таклпф қилди. Бундай центрифугада гидрофоб коллоид заррачаларгина эмас, балки оцсиллар ва ю[^]ори молекуляр моддаларнинг молекулалари дам чўқади. Седиментация тезлигини [^]улчаш ор[^]али коллоид заррачаларнинг молекуляр массасини топиш мумкин.

Перрен тенгламаси. Перрен 1911 йилда газларнинг кинетик назарияси асосида қўлга киритилган хулосаларни дисперс системаларга татби[^] этиш натижасида дисперс системанинг баландликлари билан бир-бирндай фар[^] иладиган икки зонасининг 1 см⁸ х,ажмида бўлган заррачаларнинг сони орасидаги нисбат билан зоналарнинг баландликлари /ij ва h₂ ўртасида [^]уйидаги борланиш борлигини кўрса тд и:

$$2,303 \lg \frac{n_1}{n_2} = y \cdot r^2 g (p - p_0) (h_2 - h_x) \quad \frac{N}{RT} \quad (11,6)$$

Бу тенглама Перрен тенгламаси дейглади. Бу ерда p — дисперс заррача моддасининг зичлиги, p₀ — дисперсион му[^]ит моддасининг зичлиги, h₁ — пастро[^]даги зона балан.чълги, /?2— юцориқдаги зона баландлиги, n₂ — пастроқдзги зонанинг 1 см³ дажмида бўлган заррачалар сони, n₂ — юк[^]ориқдаги зонанинг 1 см³ дажмида бўлган заррачалар сони, N — Авогадро сони, g—Ернинг тортиш кучи тезланиши, r — заррача радиуси, R — универсал газ константаси, T — дисперс системанинг абсолют температураси.

Перрен тенгламаси газларнинг кинетик назариясидан келиб чиқадиган гипсометрик (ёки барометрик) [^]онун формуласига асосланади. Агар баландлик h бўлса, бу баландликдаги [^]аво босими P_x билан Ер сиртидаги ҳаво босими P_n орасида газларнинг кинетик назариясига кўра цуйидаги богланиш (Лаплас тенгламаси)¹ мавжуд:

$$2,303 \cdot RT \lg \frac{P_0}{P_1} = M \cdot g \cdot h$$

Агар бу тенгламадан h ни топсак:

$$h = \frac{2,303 \cdot RT \cdot P_0}{M \cdot g \cdot P_1} \cdot \lg \frac{P_1}{P_0}$$

¹ Пьер Симон Лаплас (1749— 1827) француз математиги ва физиги.

келиб чи^ади. Бун дан фойдаланиб, к;андай баландликда ^авонинг босими Ер сиргидаги босимидан икки марта камайишини ^аисоблаб чи-
к;иш мумкин. Б у ^аолда $P_0 - P = 2''$ булгани учун h цуйидагича ^аисобла-
нади:

$$, \frac{2,303RT}{P_0} \cdot \frac{P_0}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 300} \cdot \frac{29,81}{1} \cdot \frac{1}{8} = \frac{29,81}{1} \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{10} \text{ см} = 6 \text{ км}$$

Демак, ^аво босими 27° С да 6 км баландга кутарилганидан кейин икки марта камаяди. Бу баландликни фақат ^аво учун эмас, балки з^ар ^аадай молекуляр массага эга бўлган газ учун ^ам ^аисоблаб то-
пиш мумкин.

Перрен уз тенгласида гипсометрик цон у н форму ласидаги ^анисбат-
ни ^анисбат билан алмаштирди. У ўз тенгласини синаб куриш нати-
жасида атом ва молекулаларнинг реаллигини исботлашга муваффа^а
бўлди. Перрен Африка да ўсадиган гумми-гут номли дарахт ширасидан
чирк (мастика) тайёрлаб, ундан махсус центрифуга ёрдамида шарча-
лар з^аосил ^аилди. Уларни сувга солиб дисперс система тайёрлади. Бу
системада чўкмай ё^аоладиган шарчаларнинг радиуслари $2,5 \cdot 10^{-5}$ см
чамасида эди. Перрен микроскоп ёрдамида бир-биридан $1,1 \cdot 10^{-2}$ см
фар^а циладиган икки баландликдаги з^аажм бирлигида бўлган заррача-
лар сони 100:12 нисбатида эканлигини топди. Бу ^аийматларни ўз
тенгласига 1^ауйиб, тажрибаларидан бирида Авогадро сони $6,5 \cdot 10^{28}$
га тенг эканлигини ^аисоблаб чи^арди:

$$n = \frac{2,303 \cdot RT \cdot d}{4\pi r^3 g (p - p_0) (h_2 - h_1) \cdot n_2} \cdot \frac{1}{1} = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 293 \cdot 3}{4 \cdot 3,14 \cdot (2,1 \cdot 10^{-5})^3 \cdot (1,19 - 1) \cdot 981} \times$$

$$1,1 \cdot 10^{21} \cdot \lg \hat{a} = 6,5 \cdot 10^{23}$$

(бу ерда 1,19 — дисперс заррача моддасининг зичлиги, 1 — сув-
нинг зичлиги.) Перрен з^аисоблаб чицарган Авогадро сонининг қий-
матлари бош^а методлар асосида топилган ^аийматларга ни^аоятда
я^аинлиги Перреннинг коллоид заррачалар золда газ молекулаларига
ўхшаш ^ааракатланади, деган тахминини тасдиқлади.

Броун даракатини янада батафсил ва чу^ар текшириш натижа-
сида *флуктуациялар назарияси* яратилди. Флуктуация деганда, айти
системанинг микрообъектларидаги зичлик, концентрация ёки бош^а
параметр қийматларининг ўртача мувозанат ^аийматларидан четга
чишиш ^аодисаси тушунилади.

Масалан, Сведберг маълумотларига кура олтин золининг 1000 нм³
^аажчида дисперс фаза заррачаларининг ўртача сони 1,545 га тенг,
лекин айрим вақтларда бу циймат 0 билан 7 орасида бўлади. Уртача
^аийматдан четга чик;ишнинг сабаби шундаки, заррачаларнинг бе-
тартиб ^ааракати натижасида системанинг микро^аажмига келиб қо-
ладиган заррачалар сони баъзан кўп, баъзан эсакам бўлиши мумкин.
Шулдай цилиб, флуктуация диффузияга ^аарама-и;арши процесс экан-
лигига ишонч з^аосил ^аиламиз, лекин бу иккала процесс — заррача

лар исси^лик ^аракатининг о^ибати эканлигини унутмаслик керак. Диффузия уз-узича содир бўладиган процесс эканлиги сабабли, термодинамиканинг иккинчи ^онунига мувофи^, цайтмас ^олда содир бўлади, флуктуацияларнинг борлиги эса термодинамиканинг иккинчи ^онунини статистик характер га эга эканлигини, яъни бу цонун ало^ида заррача (ёки оз сондаги заррачалар) учун ^улланила олмаслигини кўрсатади. Демак, диффузия ва флуктуация ^одисаларининг мавжудлиги — диалектик материализмнинг царама-царшиликлар бирлиги ^а^идаги цонунининг тўрри эканлигини кўрсатувчи исботлардан биридир, деб хулоса чицара оламиз.

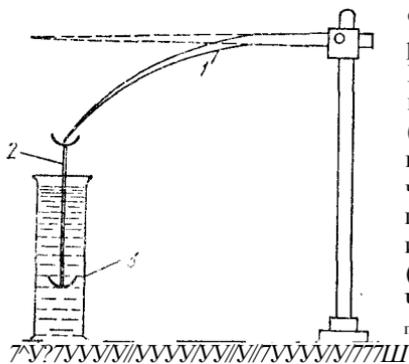
2- §. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИ АНАЛИЗ КИЛИШ МЕТОДЛАРИ

Дисперс системаларнинг сифатини текширишда одатдаги химиявий анализдан таищари дисперслик даражаси ва концентрацияни ани^лаш учун махсус методлар ^улланилади. Масалан, дагал дисперс системанинг гранулометрии таркиби уни одатдаги майда тешикли элаклардан утказиш йули билан аницланиши мумкин.

Суспензия заррачаларининг ўлчамларини ани^лаш учун седиментацион анализ методидан ^ам фойдаланилади. Одатда диаметр и 10~6 м ва ундан катта заррачалар седиментацияга учрайди. Седиментацион анализ турли усуллар билан амалга оширилади, цунончи: 1) ^аракатсиз сукнушк ичида заррачаларнинг цўкиш тезлигини ўлчаш; 2) суспензияни чай^атиб юбориб, ^аракатдаги сукждик ичида дисперс фазани фракциялар шаклида кетма-кет цўктириш; 3) суспензия заррачаларини з^аво о^ими таъсирида бир-бирдан ажратиш; 4) марказдан цочирувчи куч майдонида (центрифуга ёрдамида) дисперс фаза заррачаларини цуктириш.

Бу айтиб ўтилган тўртала усулдан биринчиси (дисперс заррачаларни ^аракатсиз сую^ликдан цўктириш) кенг ^улланилади. К,анча модда цукканлиги тортиш (огирликни улчаш) йули билан ани^ланади.

Седиментацион анализда Н. А. Фигуровскийнинг седиментацион тарозисидан фойдаланилади (8- раем). Бу асбоб ни^оятда оддий тузилган: кварцдан ясалган (ёки шиша) шайн (таё^ча) (1) бир томонидан металл штативга ўрнатилади; унинг иккинчи учида илмоцчаси бўлиб, уша шиша ии (2) ва тарози паллачаси (3) илинади; паллача дисперс система (сую^лик) ичига туширилган бўлади. Цўккан модданинг маълум цисми паллачага тушади. Бунинг натижасида паллача орирлиги узгаради; шайннинг вазияти хам узгаради. Унинг узгаоишини микроскоп ердамида аниц билио олиш **МУМКИН**. Шэиннинг ўзи



8- расм. Фигуровский тарозиси: ..

1 — кварцдан ясалган шайн; 2 — ши- >, им ип; 3 — тарози паллачаси.

гаришидан фойдаланиб паллачага тушган чўкма массаеи ^исоблаб топилади.

1- мисол. «Конго ^изили» нинг сувдаги эритмасида концентрация градиента $0,5 \text{ кг/м}^3$ га тенг; 2 соат ичида $25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ сирт орцали $4,9 \cdot 10^{-7} \text{ г}$ йодда утган. Диффузия коэффициенти топилсин.

Ечиш. Фик 1^онуну $dm = D q \sim \frac{dc}{dx} t i m \quad Am = D - q [grad C] At$ шак-

лида кучириб ёзамиз. Бу ерда At — модда массаси, q — сирт, At — ва^т, $[grad C]$ — кс^центрация градиента^{dc}. «Энди D ни дисоб- таймиз:

$$D = \frac{m q^*}{q [grad C] \cdot t} = \frac{10^{-7}}{25 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 3600 \cdot 2} = 5,4 \cdot 10^{-8} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

2- мисол. Кумуш йодид золида диффузия коэффициенти $D = 1,2 \cdot 10^{-10}$

$\cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$; эритманинг цовушоцлик коэффициенти $\tau = \frac{3 \text{ Нс}}{4 \pi r^2} > \text{тем}^*$

пература 298° К булганида кумуш йодид заррачасининг радиуси то^пилсин.

Ечиш. Диффузия коэффициенти учун чи^арилган формула $D =$

$\frac{\kappa T}{8 \pi r \eta}$ дан r учун ифода тузамиз:

$$r = \frac{D \tau}{\eta} = \frac{1,2 \cdot 10^{-10} \cdot 1,2 \cdot 10^{-6}}{0,01} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}$$

ёки 1,8 нанометр.

3- мисол. Аэрозолдаги заррача радиуси 10^{-8} м , му^ит ^овушоцлиги $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ Нс/м}^2$ булса, заррачанинг 15 секунд ичида 298° К даги ур- тача силжиши топилсин.

Ечиш. Эйнштейн — Смолуховский тенгламаси $Da^2 = \frac{1}{3} \frac{RT \cdot \Delta t}{iV \cdot n \cdot \eta}$

дан $\frac{\kappa T \cdot \Delta t}{8 \pi r \eta} Ax^2 = 4$ шаклида кучириб ёзамиз. Бундан Ad^2 ни топамиз:

$$\frac{\kappa T \cdot \Delta t}{8 \pi r \eta} Ax^2 = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 15}{3 \cdot 3,14 \cdot 1,9 \cdot 10^{-7}} = 3,45 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$$

4- мисол. Олтиннинг коллоид эритмаси берилган. Заррачалар ради- ол $r = 10^{-9} \text{ м}$, эритма ^овуццлиги 10^{-3} Нс/м^2 . Бу эритмада зарра- чаларнинг 20° С даги диффузия коэффициенти топилсин.

Ечиш. Диффузия коэффициенти $D = \frac{\kappa T}{8 \pi r \eta}$ тенглама асосида то- пилади:

$$D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-3}} = 2,15 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$$

5- мисол. Олтиннинг коллоид эритмасидаги олтин заррачасининг Броун ^аракатини з^ар 2 с орасида ани^лаб мкм (яъни 10^{-6} м) дисо- бида ^уйидаги силжишлар кузатилган: 1; 2; 2; 3; 1; 1; 2; 2; 1* 2; 3;

2; 1; 2; 3. Олтин заррачасининг диффузия коэффициентига \bar{x} исобланси
 Ечиш. Масалада келтирилган 15 та силжишнинг уртача квадрат
 \bar{x} ийматини топамиз:

$$\bar{x}^2 = \frac{\sum x_i^2}{n}$$

$$\bar{x}^2 = \frac{60 \text{ мкм}^2}{15} = 4 \text{ мкм}^2$$

Бу \bar{x} ийматни $x^2 = 2 D t$ форму лага куйиб, D ни \bar{x} исоблаймиз:

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2t} = \frac{4 \text{ мкм}^2}{2 \cdot 22 \cdot 10^{-8} \text{ сек}} = 1 \text{ мкм}^2/\text{сек} = 10 \text{ м}^2/\text{сек}$$

3-§. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ ОСМОТИК БОСИМИ

Чин эритмаларда бўлгани сингари коллоид эритмаларда \bar{x} ам осмотик босим бўлади. Эритмаларнинг осмотик босими ҳажм бирлигида бўлган молекулалар ва ионлар сонига тўрри пропорционалдир. Коллоид эритмаларнинг \bar{x} ажм бирлигида заррачалари сони кам бўлгани учун уларнинг осмотик босими (шунингдм, уларда \bar{x} итувчининг музлаш температурасининг пасайиши \bar{x} ам) жуда кичик булади.

Худди чин эритмалардаги каби бу ерда ҳам газ \bar{x} онунларинитат-бик, этиш мумкин. Коллоид эритмалар учун Менделеев — Клапейрон тенгламаси \bar{x} уйидагича ёзилади:

$$P \cdot v = \frac{\nu}{N} RT \quad \text{ёки} \quad P = \frac{\nu}{v} \cdot \frac{RT}{N} \quad (II.7)$$

бу ерда $\frac{\nu}{v}$ — коллоид заррачаларнинг концентрацияси, яъни коллоид эритманинг ҳажм бирлигидаги заррачалар сони, N — Авогадро сони, P — осмотик босим. Бу формулани яхши тушуниш учун \bar{x} Аяд \bar{x} и масалани ечио кўрамиз.

Масала. Олтин золининг 1 литрида 10 г олтин бор; бу коллоид эритманинг 27° С даги осмотик босими топилсин. \bar{x} олнинг солиштирма оирлиги 2 га тенг деб, олтин заррачаларининг \bar{x} ар бир цирраси 20 нанометр га тенг куб деб олинсин.

Е ч и ш . Энг аввал 10 г олтиннинг эритмада эгаллаган \bar{x} ажмини \bar{x} исоблаб чи \bar{x} арамиз: бунинг учун 10 ни 2 га бўламиз: $10 : 2 = 5 \text{ см}^3$ ёки $5 \cdot 10^{21}$ нанометр \bar{x} .

Сўнгра ҳар \bar{x} айси заррачанинг \bar{x} ажмини топамиз: бу \bar{x} ажм $20^3 \text{ нм}^3 = 8000 \text{ нм}^3 = 8 \cdot 10^3 \text{ нм}^3$ булади. Шундан кейин барча заррачаларнинг сонини (ν ни) топамиз. Бунинг учун барча заррачалар \bar{x} галлага

\bar{x} ажми бир заррача \bar{x} ажмига бўламиз: $\nu = \frac{5 \cdot 10^{21}}{8 \cdot 10^3} = 6,25 \cdot 10^{17}$. Энди P

$\frac{\nu \cdot R}{v \cdot l}$ формуладан фойдаланиб, коллоид эритманинг осмотик босим! \bar{x} исоблаб топамиз:

$$P \sim \frac{6,3 \cdot 10^{17} \cdot 62360 \cdot 300}{1000 \cdot 6 \cdot 10^3} = 0,02 \text{ мм сим. уст.}$$

чй ^илиб, бу коллоид эритманинг осмотикбосими 0,02 мм см

•'нг эканлигини кура^миз.

ао^лоид эритмаларнинг осмотик босимини улчаш ва $P^s = \frac{RT}{Mv}$ —

$\frac{RT}{Mv}$

•"омуладан фойдаланиш натижасида коллоидларнинг молекуляр мас-
...^ри топилади. Ана шундай усул билан Зеренсен тухум альбумини-
<нг молекуляр массаси 43400 эканлигини, Адер гемоглобинининг
лекуляр массаси 67000 эканлигини топган.

Цисперс системаларнинг седиментация додисалари ^а^идаги ма-
«Микрогетероген системалар» бобида баён этилган.

4- §. КОЛЛОИДЛАРНИНГ ОПТИК ХОССАЛАРИ

ждларнинг оптик хоссалари цаторига ёругликнинг коллоид
"да тар^алиши, коллоид эритмаларнинг ранги, ёругликнинг
'рга ютилиши, цутбланган ёруглик текислигининг бурилиши
) з^амда ультрамикроскопик, электромикроскопик ва рент-
" хоссалари киради.

эритмаларнинг ранги. Ёруглик нури к,исмларининг
этилиш хрдисаси билан дифракция х,одисасининг бирга
... - : натижасида коллоид эритмада бирор ранг ^осил булади.
яд эритмалар (айни^са металл золлари) оц рангга, спектрнинг
■'усларига, ни^оят тим ^ора тусга эга булиши мумкин. Золлар-
йичг утаётган ёругликдаги ранги дисперслик даражасига, заррача-
>нг химиявий табиати ва шаклига богли^ ^олд^ узгаради. Айни
яодда золлари цандай усул билан тайёрланганига к^араб боища-бошща
рангларга эга булиши мумкин (бу ^одиса *полхромия* деб аталади),
йуцКН бунда золнинг дисперслик даражаси катта адамиятга эга.

Масалан, дисперслик даражаси ю^ори булган олтин золларининг
ранги кўпинча цизил ва тўц сарик* булади; дисперслик даражаси
паст булган олтин золлари бинафша ва кўк туслидир. Дисперслик
даражаси ортуви билан золнинг ранги айни коллоид эритмани ^осил
^илган дисперс фаза моддасининг буг ^олатидаги рангига я^инла-
шади. 3- жадвалда кумуш золларининг дисперслик даражаси ва ранги
кўрсатилган.

3- ж а д в а л

Кумуш золнинг дисперслик даражасига кура ранги

Заррачанинг ўлчами, нм ^исобида	Золнинг ранги
79	тўй^ сарц
90	1^ИЗИЛ
110	кўк бинафша
160	кўк

As_2S_3 золи — сариц, Sb_2S_3 золи — цовоц ранг, $Fe(OH)_3$ золи жигар ранг туеларга эга.

Металл золярининг ўтаётган ёругликдаги ранги ютилган нурнинг тўлтин узунлигига ам богли. Масалан, олтиннинг юори дисперс золи ортали ёруглик нури утганда золь тўлтин узунликлари 550,0 — 510,0 нм бўлган яшил нурларнигина ютади. Шунинг учун золь тизил тусга кириб туради, чунки физикадан маълумки, яшил ранг учун гушимча ранг тизил рангдир. Олтиннинг дисперслик даражаси паст бўлган золяри ортали ёрурлик нури утганда золь тўлтин узунлиги 585,0—575,0 нм бўлган сарик; нурларни ютади; сарик; ранг учун гушимча ранг кук ранг бўлганлигидан, бу золь кук рангдир. Агар олтин золининг дисперслик даражаси ниоятда юори бўлса, у тўлтин узунликлари 480,0—450,0 нм бўлган кук нури ютади. Шу сабабли бундай золь сарик; тусда булади.

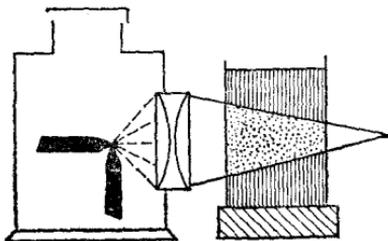
Коллоид эритмаларда ёругликнинг ёйилиши. Агар жисмга тушаётган ёругликнинг тўлтин узунлиги жисм заррачаларининг улчаларига Караганда анча кичик бўлса, ёрурлик геометрик оптика крнунларига мувофиқ жисмдан айтади. Лекин жисм заррачаларининг улчалари тушаётган ёругликнинг тўлтин узунлигидан анча кичик (масалан унинг 0,1 қисми адар) бўлса, у хрлда содир буладиган оптик зодисалар ичида ёрурликнинг ёйилиши асосий урин тутати. Шунинг учун коллоид дисперс ва дагал дисперс системалар ёрурлик нури билан ёритилганида дисперс фаза заррачалари тушаётган ёрурлик нурларини ёйиб юборади.

Дисперс системадан интенсив ёруглик нури утказиб, системага ёрурлик нури йўналишига нисбатан бирор бурчак билан цагаган. 1-мизда система ичида ёрур конусни курамиз. Бу додисани аввал Фарадей, сўнгра Тиндаль текширган. Шунинг учун бу зодиса Тиндаль — Фарадей эффектi деб аталади.

Тиндаль-Фарадей эффектини куриш учун турт киррали шиша идишга (куветага) дисперс система солинади-да, юора парда олдига цўйилиб, проекцион фонарь билан ёритилади (9- раем).

Бу тажрибада ёрур конус зодисил булади; бунинг сабаби шундаки, коллоид заррачаларга тушган ёрурлик заррачалар томонидан ёйилади, натижада зодисар айси заррача худди ёруглик берувчи нутадек бўлиб куринади. Майда заррачаларнинг ёрурликни ёйиш зодисаси опалесценция дейилади. Чин эритмаларда, тоза суюкликлар аралаш-

масида ёрурлик ниҳятда кам ёйилади ва Тиндаль-Фарадей эффектi юз бермайди. Уни фаат махсус асбоблар ёрдами билан кузатиш мумкин. Баъзан ташки куринишига ца- раб коллоид эритмани чин эритмадан ажратиб бўлмайди, бундай лолларда системанинг коллоид ёки чин эритма эканлигини анилашда Тиндаль-Фарадей эффектидан фойдала-



9- раем, Фарадей — Тиндаль эффектi, нилади.

тиладиган опалесценция додасиси *дихроизм* деб аталади. Масалан, зангори тусли олтин золига ён томонидан ёруглик берадиган булсак золь сариц-^изриш рангли булиб куринади.

Тиндаль-Фарадей эффекти золнинг кснцентрацияси да^ида фикр юритишга имкон берди. Рэлей формуласидан фойдаланиб, тажрибада v ни (бинобарин заррача радиуси z ни) аниқлаш мумкин. Бунинг учун аввал J ни топиш керак. Бу додиса асосида коллоид эритмалар концентрациясини аниқлаш учун фойдаланиладиган асбоб *нефелометр*¹ дейилади. Ультрамикроскопнинг тузилиши дам Тиндаль-Фарадей эффектига асосланган.

Нефелометр. Нефелометрнинг ишлаши синаладиган золда ёйилган ёрурлик интенсивлигини стандарт золда ёйилган ёруглик интенсивлиги билан солиштириб куришга асосланган.

Рэлей формуласига кўра коллоид эритмада ёйилган ёруглик интенсивлиги коллоид заррачаларнинг концентрацияси v га ва коллоид заррача дажмининг квадрата v^2 га пропорционалдир. Лекин w кўпайтма золнинг огирлик концентрацияси C га пропорционал бўлгани учун Рэлей формуласига кирган барча константалар $\wedge P_{\text{ни}} K_1$ ни цўйиб цуйидаги формулани оламиз:

$$I = K_1 v$$

Бу формула ёрдамида синаладиган коллоид эритманинг огирлик концентрациясини аниқлаш мумкин; бунинг учун синаладиган золь заррачаларининг ўлчамлари стандарт золь заррачаларининг ўлчамларига тенг бўлиши керак, бундан тащари, бу формула ёрдамида синаладиган коллоид **эритмадаги** заррачаларнинг ўлчамларини дам аниқлаш мумкин (бунинг учун синаладиган коллоид эритманинг концентрацияси стандарт золнинг концентрациясига тенг бўлиши керак). Нефелометр бир хилдаги иккита цилиндрик шиша идишдан иборат бўлиб, уларнинг бирига стандарт золь, иккинчисига синаладиган золь тўлдирилади. Иккала идиш ён томондан ёруглик манбаи билан ёритилади. Бу ва^гда иккала идишда дам Тиндаль эффекти вужудга келади. Золлардан ёйилган нур асбобнинг тепа цисмидаги окулярга тушади. **Синаладиган** золнинг концентрацияси стандарт золь концентрациясига тенг бўлмаса, иккала золдан ёйилган ёругликнинг интенсивлиги **турлича**: окулярдан кўринадиган иккита ярим доиранинг бири ёрурро^ ва иккинчиси қоронрироц бўлади. Золдан ёйилган ёрурликнинг интенсивлиги золнинг концентрациясига пропорционал бўлгани учун синаладиган золга ва стандарт золга тушган нурлар бир хил сондаги заррачалардан ёйилганидагина окулярдаги иккала ярим дойра бир хилда ёритилади. Цилиндрик шиша идишлардан бирини юцорига кўтариш ёки пастга тушириш орқали идишлардаги золларнинг ёритилаётган баландликларини ўзгартириб, окулярдаги иккала ярим доирани бир хил ёритиш мумкин. Иккала яримдоира бир хил ёритилганда золларнинг ёритилаётган цисм баландликлари золларнинг концентрацияларига тескари пропорционал булади:

¹ Грекча *νεφρ ος* — булут с^зидан келиб чиедан.

$\frac{h_1}{h_2} = \frac{C_2}{C_1}$ Агар стандарт золнинг концентрацияси C_1 , маълум бўлса, синаладиган эритма концентрацияси C_2 дисолаб тоғшлади (κ_1 — стандарт золнинг ёритилаётган цисми баландлиги, h_2 — синаладиган золнинг ёритилаётган цисми баландлиги).

Агар нефелометр ёрдамида синаладиган золдаги коллоид зарра-

чаларнинг катта-кичиклигини ашщ- 10-раем. Ультрамикроскоп схемаси.

лаш зарур бўлса, биринчи набабтда стандарт эритманинг концентрацияси синаладиган эритма концентрациясига тенг цилиб олипадп; сўпгра окулярдаги иккала ярим дойра бирдек ёритилгуича золларнинг ёритилаётган ^исми баландликлари ўзгартириб борилади, иккала ярим дойра бирдек ёритилганидан кейин синаладиган золдаги коллоид заррачанинг дажми ^уйидаги кисбатда топилади:

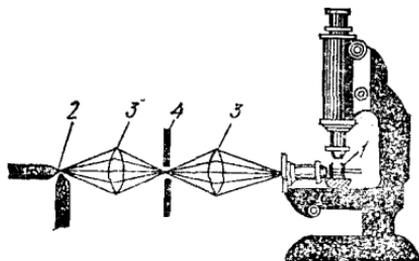
$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{h_2}{h_1}; v_2 = v_1 \frac{h_1}{h_2}$$

бу ерда v_x — стандарт золдаги коллоид заррача хяжми.

Ультрамикроскоп. Коллоид эритма заррачаларининг ўлчами 100 нм дан кичик бўлганлиги сабабли уларни оддий микроскопда кўриб бўлмайди. Австриялик физик Р. Зигмонди¹ 1903 йилда Тиндаль-Фарадей эффектидан фойдаланиб ультрамикроскоп ясади. Оддий микроскоп билан ультрамикроскоп орасидаги фар^шуидаки, оддий микроскопда жисм ўтаётган ёругликда курилади, ультрамикроскопда эса жисм ён томондан ёритилади, демак, унда коллоид заррачалар томонидан ёйилган ёругликни курамыз (10- раем).

Ультрамикроскопда манбадан тушаётган нур билан кўринадиган нур бир-бирига перпендикуляр бўлади: манбадан чшдан нур микроскопга тушмайди, шунинг учун биз бу микроскопда ^оронгиликни кўрамыз. Агар манбадан чи^ан нур коллоид заррачага тушеа, коллоид заррача бу нурни ёяди, заррачанинг ўзи эса ёруглик манбаи бўлиб хизмат цилади, шу сабабли микроскопдан ^араганимизда цоронги фонда ёругликни кўрамыз. Ультрамикроскоп ёрдамида маълум дажмдаги заррачаларнинг сони дисолаб топилади, лекин заррачанинг шакл ва ўлчамларини бевосита аниқлаб бўлмайди. Ультрамикроскопиядан олинган натижалар асосида баъзи усуллардан фойдаланиб заррачаларнинг ўлчамини тахминан (ўртача радиусини) дисолаб топса бўлади.

Коллоид заррачаларнинг ўлчамларини ани^лаш учун ^уйидагича иш юритилади: ультрамикроскоп кюветасига жуда суюлтирилган



¹ Рихард Зигмонди (1865— 1929). Коллоид химия со^асшиги катта олим. Нобель мукофоти лауреата (1925 йилда).

Майкл Фарадей (1791 — 1867)—инглиз физиги ва химиги. Электролиз, электромагнит индукция ^онунларини кашф этган. Бензол на изобутаннинг кашфиётчиси. Аммиак ра хлорин суқш холатда олган.

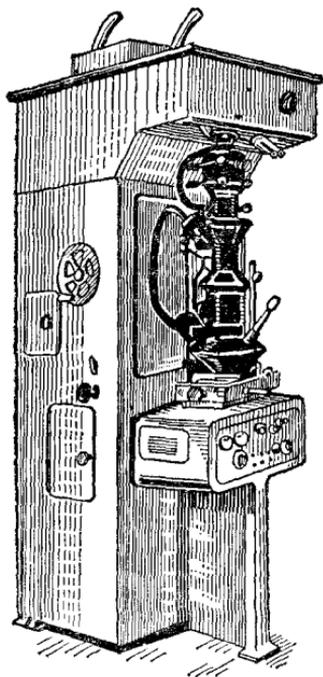
золь солиб, микроскопда кўрилган ёрур ну^талар (яъни заррачалар) саналади. Санашни бир хил ва^т оралигида кўп марта такрорлаб, ўртачасини олиш керак, чунки эритманинг маълум х,ажмидаги заррачалар сони Броун ^аракати туфайли ўзгариб туради. Масалан, эритманинг концентрацияси C ва микроскопда кўринган ёрур ну^таларнинг ўртача соии n бўлсин. Агар таркибида n дона заррача бўлган золнинг ^ажми v бўлса, бир заррачанинг ўртача орирлиги C_0 $!n$ бўлади; биз уни P билан белгилаймиз: $P=C_0/n$, In иккинчи томондан, заррача орирлиги заррача з^ажмини заррача зичлигига кўпайтирилганига тенг. Агар коллоид заррачаларни бирдек улчамдаги шарлар деб фараз ^илсак, заррача орирлиги $P = 4/3(\pi z^3 d)$ (бу ерда d —заррача моддасининг зичлиги). Демак $4/3\pi z^3 d = C_0/n$ бўлади; бундан заррачанинг радиуси z ни ҳисоблай оламиз:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3C_0v}{4\pi nd}}$$

Баъзан ультрамикроскопик кузатишлар заррачанинг шакли з^а-^ида тасаввур з^осил цилишга имкон беради. Масалан, коллоид заррачалар асимметрик шаклга (чунончи таё^ча шаклига) эга бўлса, ультрамикроскопда кўринадиган ёрур ну^таларнинг равшанлиги ўзгариб туради. Коллоид заррачалар шаклини электрон микроскоп ёрдами билангина ани^ куриш мўмкин.

Электрон микроскоп 1934 йилда кашф этилди. Бу микроскопда катоддан чиққан электронлар о^ими электромагнит ралтакнинг магнит майдонига келади. Бу майдон электронларни йириб, текшириладиган жисмга юборади. Электронлар жисмнинг зич цисмларидан кам, зич бўлмаган қисмларидан зса кўп ўтиб, иккинчи ва учинчи магнит майдонларига боради; натижада флуоресцент экранда ёки фотопластинкада жисмнинг катталашган тасвири ^осил бўлади. Электрон микроскоп жисмини 100000 ва ундан х;ам катта ^илиб кўрсатади. Бу асбобдан фойдаланиб, коллоид заррачаларни ва з^атто полимер молекулаларини, металл з^амда цотишмаларнинг сирт тузилишини, вирус ва микробларни хуллас, 0,5–1 нм катталиқдаги заррачаларни кўриш мўмкин. 11-расмда электрон микроскопнинг схемаси келтирилган. Коллоид заррачаларнинг ички структураси ва унинг турли процесслар ва^тида ўзгариши рентгенография ва электронография методлари ёрдамида а ни клз 11 ад и.

Рентгенография ва электрснография. Коллоид системаларни текширишда бу методларнинг бири рентген нурларининг, иккинчиси зса электронлар оқимининг қўлланилишига асосланган. Рентгенография методидан фойдаланиб, коллоид заррачаларнинг ички тузилиши >:ақида маълумот олиш мўмкин. Коллоид заррача улчамлари ни^оятда кичик булганлиги учун коллоид системаларнинг рентгенография ёрдамида олинган Лауэ диаграммалари у кдзар аниц чицмайди; кўпинча бу созвала Дебай-Шеррер диаграммаларини хрсил цилиш билан чтгарзланилади. Дебай-Шеррер диаграммаларини текшириш йўли билан хилма-хил коллоидларнинг кўпчилиги кристалл тузилишга эга эканлигини ашшлаш мўмкин бўлди. Айниқса орир металлларнинг золлари ва уларнинг бирикмаларидан з^осил булган золларни



Электронлар
fl V манбаи



1)- раем. Электрон микроскоп схемаси.

текшириш самарали натижалар (%рди. Бунинг сабаби шундаки, рентген нурлари огир металл атомларига тушганида нур нидоятда кучли ёйилади; бу додисага дисперсион мудит у ^адар халал бермайди. Рентгенография методи ю^ори молекуляр моддаларни (айник.ca табиий ва синтетик полимерларни) ва букиш додисасини текширишда катта адамият касб этади. Хусусан пенициллин, витамин B₁₂ гемоглобин каои мураккаб моддаларнинг тузилиши фа^ат рентген-структур анализи методи асосида аниқланади. Рентгенографик методларни такомиллаштириш нўли билан о^сил молекулаларининг улчамлари ва уларнинг гидратланиши Давида ^имматли маълумотлар цўлга киритилди.

Коллоид системаларнинг дисперс фаза сиртини текширишда электронография методларидан фойдаланилади. Электронографик методлар «РДамида сирт ^атламда ётувчи атомлараро масофаларни бевосита аниқлай оламиз, бу метод билан айниса адсорбцион ^аватларни пухта урганмиш мумкин.

САВОЛ ВА МАШҚПА?

1. Коллоид системалар қандай йуллар билан олинади?
2. Коллоидлар электролитлардан қандай тозаланади?
3. Золларда ёрурликнинг ёйилиш (опалесценция) ҳодисасини қандай тпсаивур қилиш керак?

4. Броун ҳаракати нима ва у қандай табиатга эга?
5. Броун ҳаракатида заррачанинг уртacha квадратик силжиши нималарга боғлиқ?
6. Коллоид заррачалар баландлик бўйлаб қай тарзда тақсимланади? Перрен тажрибаси нимадан иборат?
7. Золларнинг осмотик босими билан заррача катта-кичиклиги орасида қандай боғланиш бор?
8. Коллоидларнинг оптик хоссаларини тасвирлаб бериңг.
9. Коллоидларнинг ранглари нималарга боғлиқ?
10. Тиндаль-Фарадей эффекти нимадан иборат?
11. Рэли формуласини талқин қилиб бериңг.
12. Нефелометр, ультрамикроскоп ва электрон микроскоп ҳақида батафсил сузлаб бериңг.
13. Коллоид системаларни текширишда рентгенография ва электронография усулларининг мавқиятини аниқ бериңг?

III боб. СИРТ ХОДИСАЛАР ВА УЛАРНИНГ КОЛЛОИД ХИМИЯДАГИ А^АМИЯТИ

1- §. АСОСИИ ТУШУНЧАЛАР

Маълумки, коллоид системаларнинг барча хоссаларини гетерогенлик ва дисперсликка борлиқ функциялар ёки бу икки асосий белгининг о^ибатлари деб ^араш мумкин. Дисперс системаларнинг гетерогенлик ёки кўп фазалик белгиси коллоид химияда фазалараро сиртлар, сирт цаватлар мавжудлигини таъминловчи белги сифатида намоён бўлади. Шунга кўра, коллоид химияда фазалараро сиртларда содир бўладиган процессларни урганиш энг му^им вазифа деб к;аралади. Коллоид системалардаги дисперс заррачалар сферик, цилиндрик, кўпинча номунтазам шаклларда бўлади. Дисперс заррачани энг содда ҳолда барча ё^лари a узуилигига (дисперс заррача ^улчамларига) тенг мунтазам параллелепипед деб тасвирлаш мумкин. Дисперс системанинг дисперслилик даражаси (D) деганда, дисперс заррачанинг ^улчами — a га тескари циймат $D = 1/a$ ни тушунамиз. Бу ^урида кўпинча яна учинчи термин — солиштирма сирт $S_{\text{сол.}}$ тушунчаси з^ам ишлатилиб келинади. У ^уйидагича таърифланади: *фазалараро сирт катталиги S нинг айна фаза %ажми v га нисбати шу фазанинг солиштирма сирти деб аталади:*

$$S_{\text{сол.}} = \frac{S}{v} \quad (\text{III.1})$$

Бу уч характеристика (a , $1/a$, $S_{\text{сол.}}$) ^узро чамбарчас борланган; агар a кичрайса, $1/a$ ва S соль, катталашади. Дисперслик даражасининг катталашishi системада сирт ^одисалар ролининг а^амиятини оширади. Шундай *цилиб*, коллоид системаларнинг *микдор белгиси дисперслик даражаси* бўлиб, унинг *сифат белгиси гетерогенликдир*. Бу иккала белги сирт ^одисалар билан чамбарчас богли^. Гетерогенликнинг, бинобарин, фазалараро сиртнинг мавжудлиги сирт таранглик борлигидан хабар беради. Сирт таранглик айна системанинг гетерогенлик даражасини характерлайди: бир-бирига тегиб турган икки фаза гетерогенлик жи^атидан ^узро қанча кўп фарк, қилса, фазалараро сирт таранглик шунча катта цийматга эга бўлади. Фазалараро сирт катталигининг сирт таранглик коэффициентига кўпайтмаси айна сиртнинг эркин энергияси цийматини курсатади:

$$A = oS \quad (\text{III.2})'$$

бу ерда o — сиртни 1 см^2 катталаштириш учун сарфланадиган икс бўлиб, у *сирт таранглик коэффициенти* деб аталади.

2- §. СИРТ ДОДИСАЛАРНИНГ СИНФЛАРГА БУЛИНИШИ

Сирт ^одисаларни ўрганиш сирт цват таркиби, унинг хоссалари, тузилиши, сиртда таъсир этувчи кучлар, сирт энергияси, сиртда модданинг йиғилиши (адсорбция), %уллиниши, флотация, капилляр босим, сиртларда химиявий потенциал ва буг боашининг ўзгариши, фазалар кридасининг дисперс системалар учун йўлланилиши каби темаларни уз йчига олади.

Сирт ^одисаларни синфларга булишда сирт 1>ават қандай эканлигига эътибор берилади. Узаро бир-бирига тегиб турган фазалар орасидаги чегара сирт к;аватлар моддаларининг агрегат ^олатига $i < \text{араб цунйдаги}$ синфларга булинади:

1. Газ—сууюклик; 2. Газ—^атти^ жисм; 3. Сууюклик—сууюклик; 4. Сууюклик—цагтицжисм; 5. К,аттиц жисм—т^атти^ жисм.

Сирт ^одисаларни синфларга ажратишда термодинамиканинг биринчи ва иккинчи ^онуларининг бирлашган тенгламасидан фойдаланиши анча ш/лайлик турдиради. Дар^а^и^ат, бу тенгламани сирт и;ават учун ^уйидаги курунишда ифодалаш мумкин:

$$DQ = \sim SdT + VdP - f odS + 2u^n_i + cpdq \quad (111.3)$$

бу ерда AG — изобар потенциал (Гиббс энергиясининг узгариши),

S — энтропия, V — >^ажм, а — сирт таранглик, s — сирт юзаси, p, i — компонент i нинг химиявий потенциалли, u_i — компонент i нинг моль сонлари, cp — электр потенциал, q — заряд миқдори. Тенглама (III. 3) Гиббс энергиясининг ўзгариши иссицлик, механик, сирт, химиявий ва электр энергиялар ўзгаришининг алгебраик йириндис эканлигини курсатади. Бу тенгламадан яна шуни куриш мумкинки, 1) сирт энергия Гиббс энергиясига, 2) исси^ликка, 3) механик энергияга, 4) химиявий энергияга ва 5) электр энергияга айлана олади. Демак, сиртда беш тур ^одиса содир булиш имконияти мавжуд. Буларнинг ^аммасида сирт энергия боцца тур энергияга айланиши мумкин. Энергиянинг бу айланишлари — дисперслик даражаси ўзгарган сари модданинг химиявий реакцияларга киришиш к,обилиятининг адгезия (яъни турли хил формаларга оид моддаларнинг молекулалари орасидаги ўзаро тортишиш кучларининг намоён булиши) ва когезиянинг (яъни бир тур фазага оид модда молекулалари орасидаги ўзаро тортишиш кучлари) ўзгариши билан, капиллярлик ^одисалари билан, адсорбция (моддаларнинг сиртда йирилиши) ва электр потенциалларининг ўзгариши билан биргаликда содир булади.

Икки фаза ораснда бар^арор чегара сирт мавжудлигининг асосий шарти — эркин сирт энергиясининг мусбат ишорали булишидир. Агар бу энергиянинг ^иймати манфий ишорали (ёки ноль) булса, чегара сирт мавжуд булмади, бунда тасодифий флукутациялар туфайли бир фаза иккинчи фазага тар^алиб кетади.

3- §. СИРТ КАВАТНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Сууюк, ёки 1^атти^ жисмлардан иборат системалардагина фазалараро сиртлар мавжуд була олади. Суго^ ёки ^атти^ гомоген фаза-

ларнинг ички тузилиши ўзгариши билан сирт қават хоссалари шакли ва хоссалари узгаради.

Сукиушк молекулалари доимо даракатда бўлгани учун унда бур босими пайдо бўлиб, сиртида бурланиш, конденсатланиш каби додисалар тўхтовсиз содир бўлиб туради; бинобарин, сукиугак сирти доимо янгиланиб туради.

Молекулалараро кучлар мавжуд бўлганлиги учун суюқлик маълум алинликдаги сирт досил илиб туради. Суюқлик сирт аватининг ички чегараси сиртдан бошлаб суюгушкнинг дажмдаги тузилиши бошланадиган чуқурликка қадар давом этади. Сирт аватнинг цалинлиги бир неча молекула диаметрлари катталигига тенг. Суюқлик молекулалари доимо даракатда бўлганлиги учун суюдликнинг сирт ц авати эквипотенциал, яъни сирт даги барча нукталар бирдек потенциал энергияга эга булади.

Каттик; жисм сирти дастлаб андай шаклда досил бўлган бўлса, узоқ вақт уша шаклда қрлади. Унинг заррачалари фақат у адад сезиларли бўлмаган тебранма дара кат илишлари сабабли ратти жисм сирти радир-будур бўлади ва узоқ вақт ўз шаклини сақлаб қолади. Катти жисм сирти эквипотенциаллик хоссани намоён ила олмайди. Бинобарин, атти ва суюқ фазалар орасидаги сиртнинг шакли асосан қатти жисм шаклига боғлиқ бўлади. Суюқлик—суюқлик (иккита суюқлик) орасидаги сирт ават икки цисмдан иборат: унинг бир цисми биринчи суюқликда, иккинчиси эса иккинчи суюқликда бўлади.

1-мисол. алинлиги a га, икки томонининг узунлиги B га тенг бўлган плёнка, узун томони B га, иккита цисла томонининг Дар бири a га тенг бўлган брусок (тўсин) ва дамма томонлари a га тенг бўлган кубнинг умумий ва солиштирма сиртлари топилсин.

Е ч и ш. Плёнкада икки сирт бор. Шунинг учун унинг умумий сирти $2B^2$ га, унинг дажми $B^2 - a$ га тенг. Бундан $S_{\text{сол}}$ ни топамиз.

$$S_{\text{сол}} = \frac{2B^2 - 2aB}{2} = B^2 - aB$$

Брусокнинг умумий сирти $4Ba$ га тенг, дажми Ba^2 шу сабабли:

$$S_{\text{гол}} = \frac{4Ba - Ba^2}{4} \sim T$$

Кубнинг умумий сирти $6a^2$ га тенг; унинг дажми a^3 , бинобарин, солиштирма сирти:

$$S_{\text{сол}} = \frac{6a^2 - a^3}{a^3} = \frac{6}{a} - 1$$

2- мисол. Хажми 1 см^3 бўлган кубнинг умумий ва солиштирма сиртлари топилсин. Агар унинг дар айси томони 10 га бўлинса, умумий ва солиштирма сиртлари канча анчага тенг булади?

Е ч и ш. Хажми 1 см^3 бўлган кубнинг дар айси сирти 1 см^2 дан, жами 6 см^2 га тенг булади. Бинобарин:

$$S_{\text{сол}} = \frac{6 \text{ см}^2}{1 \text{ см}^3} = \frac{6}{1} = 6 \text{ см}^{-1}$$

Агар уни 10 булакка булсак, унинг ажми узгармайди, лекин унинг сирти 60 см² булиб олади. Кубикчалар сони 1000 га етади. Досил булган кубикчаларни яна 10 га (ва бир неча марта 10 га) булсак, куйидаги 4-жадвал келиб чик,ади.

4- ж а д в а л

1 см³ жисм майдаланганда умумий ва солиштирма сиртнинг ортиши

Кубнинг қирраси, СМ	Кублар сони (доналар)	Умумий сирт, см ²	Солиштирма сирт. СМ—]
1	1	6	6
10~*	10 ³	6·10	60
10~ ²	10 ⁶	6·10 ²	600
10~ ³	10 ⁹	6·10 ³	6000
10~ ⁴	10 ¹²	6·10 ⁴	60000
10~J	10 ¹⁵	6·10 ⁵	6·10 ⁵ (6000 М ² /СМ ³)

4- §. СУЮКЛИКНИНГ СИРТ ТАРАНГЛИГИ ВА ТУЛИЦ СИРТ ЭНЕРГИЯ

Сукиушкнинг ички асмидаги молекулани бошқа молекулалар 5^амма томондан бир хилда тортиб туради ва барча кучлар бир-бирини мувозанатлайди. Лекин суюклик сиртида турган молекулани суюклик ичидаги ашунни молекулалар кучлиро^ тортади, газ фазадаги молекулалар уша молекулани жуда оз куч билан тортади. Шу сабабли суюклик сиртида турган молекулалар мумкин адар суюклик ичига киришга интилади. Бошсача айтганда, суюклик уз сиртини мумкин адар камайтиришга интилади. Демак, суюклик сиртини катталаштириш учун иш сарф қилиш керак. Аксинча, суюклик сирти камайганида энергия ажралиб чи^ади. Демак, сую^ликнинг сирт цавати маълум энергия запасига эга. У суюкликнинг сирт энергияси дейилади.

Суюклик сиртини 1 см² катталаштириш учун сарф цилиш зарур булган энергия микдори шу суюкликнинг сирт таранглик коэффициенти ёки тугридан-тугри сирт таранглиги дейилади.

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи цонунларига мувофик, сирт таранглик изобар потенциалнинг узгармас температура, узгармас босим, узгармас моллар сони ва узгармас заряд булган тавдирдаги фазалараро сиртга нисбатан осиласидир:

$$\sigma = \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial S} \right)_{T, P, n_i} \cdot \quad <="=4>$$

Сирт тарангликнинг улчамлиги сирт бирлигига тўрри келадиган энергия микдори билан ифодаланади: СГС системасида эрг /см² билан; СИ системада Жоуль/м² билан ёки эрг-дина/см булганлиги учун сирт таранглик дина/см ёки ньютон/м билан ифодаланади. 1 Жоуль/м² — — — = 1000 эрг/см²; 1 ньютон/м = 1000- $\frac{\text{дина}}{\text{см}}$ эканлигини ам назарда тутиш керак.

Сирт тарангликнинг келиб чицит сабаби суюклик молекулалари орасидаги борланишдир. Аини модда молекулалари орасидаги боғла-

ниш *цата* кучли бўлса, уларнинг сирт таранглиги шунча катта ^ийматга эга бўлади. Бундан цуйидаги хулоса келиб чи^ади: *цубли суюцликларнинг суюцлик-газ чегарадаги сирт таранглиги цубсиз сую^ликларнинг сирт таранглигидан катта булади.* 5- жадвалда баъзи моддаларшгг сирт тарангликлари келтирилган.

5- ж а д в а л

Баъзи моддаларни нг хаво билан чегарасидаги сирт таранглиги 5ЕГ ^исобида см⁴

Модда	t°c	o	Модда	C	a
Гелий	—270	0,22	Чумоли	25	36,8
Азот	— 193	8,27	кислота		
Аммиак	10	24,25	Ош тузи	803	113,8
Гексан	25	17,9	Анилин	25	43,2
Углерод (IV)			Сув	25	71,95
Хлорид	25	25,02	Симоб	25	473,5
Бензол	25	28,2	К,уррошин	350	442,0
Углерод (IV)			Олтин	700	1207,6
сульфид	25	31,5	Платина	2000	1819,0
Чтил					
спирт	25	22,1			

Жадвалдан ку^рамизки, суюцликлар ичида симоб энг катта сирт тарангликка эга, ундан кейин сув ва органик моддалар туради, си^илган газлар эса энг кичик сирт таранглик курсатади.

Сую^ликларда сирт тарангликнинг температура коэффициенти^(da/dT), то критик температурага ^адар деярли узгармас цийматга эга. Критик температурага етгаида сую^ ва газ фазалар орасидаги фарц йуцолиб, сирт таранглик нолга тенг бўлиб 1^олади. Сую^лик — сую^лик системада ^ам, критик эриш темиературада (яъни иккала сую^лик бир-бирида чексиз эрувчан бўлиб долган температурадан кейин) сирт таранглик нолга тенг бўлиб, колади. Д. И. Менделеев 1860 йилда (^аво билан чегараланган) сую^ликларнинг сирт таранглигининг температура билан узгаришига асосланиб, сую^ликларда критик температура мавжудлигини олдиндан айтди; Эндрюс уни 1869 йилда тажрибада исбот цилишга муваффац булди.

Сирт таранглик температура узгариши билан (критик температуранан анча паст температуралар интервалида):

$$a_i = a_0 - at \quad (\text{II } 1.5)$$

тенгламага мувофи^ ту^ри чизи^ бўйлаб камая боради. Бу тенгламадан

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_p = c_{\text{nst}} \text{ ва } \frac{d^2 a}{dT^2} = 0 \quad (\text{III } 6)$$

келиб чицади.

Агар сирт ΔG характерловчи катталиклар учун термодинамикадан Гиббс-Гельмгольд тенгламаси $AG = AH + T \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_P$ ни фатби^а илсак:

$$u = o - T \left(\frac{\partial o}{\partial T} \right)_P \quad (III-7)$$

тенгламага эга бўламиз. Бу ерда u — сиртнинг гулиц энергияси. Агар тенглама (7,III) ни температура буйича дифферициалласак:

$$\frac{du}{dT} = \frac{\partial o}{\partial T} + T \frac{\partial^2 o}{\partial T^2} \quad (III,8)$$

Бинобарин, тенглама (5,111) цулланила оладиган температуралар чега-расида суюклик сиртининг умумий энергияси температурага боғлиқ эмас) Ана шу хусусияти учун ҳам соф суюқликларнинг солиштирма сирт энергияси молекулаларо кучларни характерлашда энг му^аим катталиклардан бири з^аисобланади. Масалан, сув 20° С да $o = 72,75$ эрг/см²; $u = 118,0$ эрг/см² (u нинг бу циймати 4° С дан 100° С га цадар ўзгармайди). Яна шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, суюқликнинг сирт таранглиги a сирт бирлиги (1 см²) хрсил бўлишининг максимал иши бўлиб, бу процесда Гиббс энергиясининг узгаришига тенгдир:

$$AG = \sigma T - AS \quad (III,9)$$

бу ерда AS сиртнинг узгариши.

Термодинамиканинг $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -S$ ифодасини цуллаб, тенглама

(9,III) асосида янги сирт хрсил бўлишида энтропия ўзгариши учун Δu идаги тенгламага эга була^амиз:

$$AS = -As \quad (III,10)$$

Агар $AG = AH - TAS$ ни назарда тутсак, янги сирт ΔG осил бўлиши учун энталпия узгариши цуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$AH = AS \left[\sigma - \frac{4}{T} \right] \quad (III,11)$$

Тенглама (10,III) га асосланиб, янги сирт пайд^о бўлишида энтропия

ΔS андай узгариши ацида фикр юрита оламиз. Дар^а $\frac{da}{dT} < 0$ (я^а) ни температура ошганида сирт таранглик камайганлиги) учун $AS > 0$ бўлади. Демак, янги сиртнинг осил бўлиши энтропиянинг катталашуви билан содир бўлади, Бу процесс ва^атида система таш^а му^аитдан энергия ютади. Ю^аори дисперс олатдаги ма^асулот осил бўлишида AH нинг циймати бир неча кЖ/моль га тенг бўлиши мумкин. Масалан, ю^аори дисперс олатдаги натрий бромиднинг осил бўлиш энталпияси кристалл натрий бромиднинг осил бўлиш энталпиясидан 14,22 кЖ/моль кичик. Хулоса г^аилиб айтганда, янги сиртнинг осил бўлиш процесси термодинамик жидатдан уз^ауцича содир бўладиган процесдир.

Сирт таранглик суюқликнинг цутбланишини σ ам характерлайди. Бу ерда кутбланиш деганда молекулалар куч майдони интенсивлигини тушунмоқ керак. Лекин суюқликларнинг цутбланишини характерловчи катталиклар (диполь момент, μ , кутбланувчанлик a , муайтининг диэлектрик константаси ϵ) билан сирт орасида оддий ифода кўришидаги боғланиш мавжуд эмас.

Мисол. Симобнинг 25°C даги сирт таранглиги $473,5 \text{ эрг/см}^2$. Симоб учун сирт тарангликнинг температура коэффициенти — $-\frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0,2330$. Гулик; сирт энергия топилин.

Ечиш. Тенглама (7,III) асосида унинг исоблаймиз. $u = a T = 473,5 \text{ — } \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p$
 $— 298 (— 0,2330) = 542 \text{ эрг/см}^2$.

5-§. БИР-БИРИДА ТҮЙИНГАН СУЮЦЛИК СИРТЛАРИ ОРАСИДАГИ СИРТ ТАРАНГЛИК. Г. Н. АНТОНОВ ЦОИДАСИ

Аво билан ёки ўзининг бури билан чегараланган фазанинг сирт таранглиги аийматини характерлашда газ фазанинг таъсирини зисобга олмаслик мумкин. Лекин бир-бирига туйинган икки суюқдик сиртлари орасидаги, бошача айтганда, фазаларо сирт таранглик қийматини характерлашда эса, албатта, иккинчи фазанинг молекуляр куч майдонини назарга олиш керак, чунки фазаларо сирт таранглик иккала фазадаги молекулаларо куч майдонларининг интенсивликлари орасидаги айирмага борлик.

Г. Н. Антонов 1907 йилда бир-бирида маълум даражада эрийдиган суюқликлар орасидаги сирт тараигликларни ўлчаш асосида цуйидаги такрибин қондани топди; *ўзаро туйинган икки суюқлик фазалари орасидаги сирт таранглик ийица суюқликларнинг аво билан чегараланган ҳолатдаги сирт тарангликлари айирмасига тенг*; уни цуйидаги формула билан ифодалаш мумкин:

$$\sigma_{C_1-C_2} = \sigma_{C_1-\epsilon} - \sigma_{C_2-\epsilon} \quad (\text{III. 12})$$

бу ерда $\sigma_{C_1-C_2}$ — фазаларо сирт таранглик, $\sigma_{C_1-\epsilon}$ — биринчи тоза суюқлик билан ҳаво чегарасидаги сирт таранглик, $\sigma_{C_2-\epsilon}$ — иккинчи тоза суюқлик билан аво чегарасидаги сирт таранглик.

Бадвалда баъзи суюқликлар билан сув орасидаги фазаларо сирт тарангликнинг кийматлари келтирилган (И. И. Жуков маълуми (ИТИ)).

$\sigma_{C_1-C_2}$ ларни анилаш учун a_c ва $\sigma_{C_2-\epsilon}$ ларни ашшда қўлланилган методлардан (яъни суюқликнинг капилляр найда кутарилиш, томчиларни санаш — сталогмометр, пуфакчаларнинг энг катта босимини анилашдан) фойдаланиш мумкин.

Икки суюқликнинг цутблилик даражалари орасидаги айирма камайдиган сари уларнинг бир-бирида эрувчанлиги ортади ва $\sigma_{C_1-C_2}$ билан $\sigma_{C_2-\epsilon}$ орасидаги айирма камая боради. Узаро чексиз эрийдиган суюқликлар учун бу айирма нолга интилади.

Баъзи суюқликлар билан сув орасидаги фазаларо сирт таранглик қийматлари

Суюқлик	t, °C	Суюқлик билан з'чво орасидаги O		Органик суюқлик—сув чегаряси учун а	
		сув цаваг учун	орг. суюқлик учуй	исоблаб тогшлган киймати	эксаери ментал ҒИМЭТИ
Бензол	19	63,2	28,8	34,4	34,4
Анилин	26	46,4	42,2	4,2	4,8
Хлороформ	18	59,8	26,4	33,4	33,8
Углерод (IУ)-хлорид	17	70,2	26,7	43,5	43,8
Амил спирт	18	26,3	21,5	4,8	4,8
Крезол	18	37,8	34,3	3,5	3,9

6- §. ЦАТТИК ЖИСМЛАРНИНГ СИРТ ТАРАНГЛИГИ

Катти қ жисмларнинг сирт таранглиги фа^ат бавосита усуллар билан ани^лана олади. К>аттиц жисмда молекулаларо тортишиш кучлари суюқликдаги молекулаларо тортишиш кучларидан анча орти^ булгани учун ^атти^ жисмларнинг сирт таранглиги каттароц ^ийматлар билан характерланади. 7- жадвалда баъзи кристалларнинг И. И. Жуков топган сирт таранглик цийматлари келтирилган.

7- ж а д в а л

Баъзи кристалл моддаларнинг сирт тарангликлари

Модда	Температура, t°С	о эрг/см ^г
CaF ₂	30	2500
SrSO ₄	30	1400
BaSO ₄	25	1250
PbF ₂	25	900
AtjCrO ₄	26	575
CaSO ₄ ■ 2H ₂ O	30	270
PbJ ₂	30	130

7- жадвалдаги о цийматларини аниқлашда В. Томсон (Кельвин) нинг эрувчанлик методидан фойдаланилган.

7- §. КАТТИЦ ЖИСМ СИРТНИНГ СУЮҚЛИК БИЛАН ^УЛЛАНИШИ

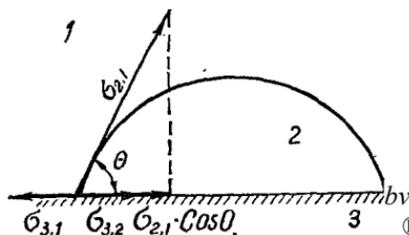
Суюқлик ва цаттиқ жисм чегарасида буладиган ^одисаларни, жум~ ладан, *цаттиц* жисм сиртининг суюқлик билан ^улланишини текширишда икки кучни: суюқлик молекулаларининг узаро Еа суюқлик молекулалари билап қаттиқ жисм молекулалари орасидаги тортишиш кучларни ҳисобга олиш керак булади.

1. Агар суюқлик молекулаларининг узаро тортишиш кучи суюқлик молекулалари билан ^аттиц жисм молекулалари орасидаги юртишиш кучидан кам булса, суюқлик қаттиц жисмни хуллаиди.

ликатлар, оз^актошлар ^улланиб, сув тагига чу^кади. Суспензия ор^али з^аво о^ими ^утказилганида сирти гидрофобланган руда заррачалари кўпик з^олида сую^ликнинг юзига читали. Бу процесс *руданинг флотацияси* (бойитилиши) деб аталади. Кейинги вацтларда флотация саноатнинг бош^а соз^аларида з^ам ^улланиладиган булди.

8- §. ^УЛЛАНИШНИНГ МИОДОРИЙ ИФОДАСИ

Агар ^аттиц жисм устига бир томчи з^улловчи суюклик туширсак цатти^ жисм сирт энергияси ;уз, кийматини камайтиришга интилиб, суюклик томчисини ёйилтириб юборади (14- раем).



14- раем. Чет бурчак билан , $\sigma_{3,1}$, $\sigma_{2,1}$ ва σ_2] орасидаги боРЛаниш:

; — Ха во; 2 — суюклик; 3 — каттик жисм.

К>аттиц жисмнинг газ (з^аво) билан чегарасидаги сирт таранглигини $\sigma_{3,1}$ орцали ифодалайлик. К<аттиц жисм билан суюклик чегарасидаги фазалараро сирт энергия $\sigma_{2,3}$ суюклик томчисини сик;иш йули билан узининг цийматини камайтиришга интилади. Томчи ичидаги молекула-лараро кучлар з^ам суюклик томчисининг ёйилиб кетишига царшилик кўрсатади. Бу куч расмда $\sigma_{2,1}$ билан кўрсатилган. Бу учта куч уртасида мувозанат и^арор топишининг шарти Юнг томонидан чи^арилган ^уйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$(\Gamma^{\wedge} = \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \cos \theta) \quad (III.13)$$

Бу тенгламадан фойдаланиб, з^улланишнинг ми^дорий характеристикаси чет бурчак косинуси эканлигини ани1лай оламиз:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{2,1}} \quad (III.14)$$

Тенглама (14, III) Юнг к^онуни деб аталади; ундан ^уйидаги хулоса келиб чицади: суюклик билан и^агга^ жисм уртасида мувозанат и^арор топганида з^улланиш чет бурчаги 0 фа^ат сирт чегаранинг молекуляр табиатига боглиц, лекин томчининг катта-кичиклигига богли^эмас (бу тенгламадаги $\sigma_{3,1}$ ва $\sigma_{2,3}$ларни бевосита ўлчаб бўлмайди, фақат улар орасидаги айирма $\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}$ фикр юритиш мумкин).

Тенглама (14, III) дан кўрамизки, $\cos \theta$ г^анчалик катта бўлса, з^улланилиш шунчалик кучли бўлади; Бгар $\cos \theta > 0$ ^уткир бурчак бўлса, $\cos \theta > 0$; бу >олда ^аттиц жисм айна суюклик билан яхши хўлланади; бундай сирт *лиофиль сирт*. з^исобланади. Агар <math>\cos \theta < 0</math> ^утмасбурчак бўлса, <math>\cos \theta < 0</math> бўлиб, бу сирт айна суюклик билан ёмон з^улланади, у *лиофоб сирт* дейилади. Демак, $\cos \theta = 90^\circ$ ёки $\cos \theta = 0$ бўлган з^олат сиртининг лиофиллик ёки лиофоблик чегарасини ифодайди.

Дар к;айси модда узининг чет бурчаги ^ийматига эга. Масалан:

Модда	кварц	малахит	галени т	графит	тальк	олтингурут	парафин
0	0°	17°	47°	55—60°	69°	75°	105°

Бу ^аторда кварцдан парафинга ўтган сари сув билан ^улланилиш интенсивлиги камаё боради.

Бу ерда з^ам танлаб таъсир этиш кузатилади: %ар цайси суюклик цутланганлиги жиҳатидан. ўзига яцн цаттиц жисм сиртини ўллайди.

9- §. КОГЕЗИЯ ВА АДГЕЗИЯНИНГ МИКДОРИЙ ^ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Айни фазадаги модда заррачалари (атом ва молекулалар) орасида ўзаро тортишиш кучларнинг намоён бўлиши когезия¹ деб аталади. Когезия модданинг узилишга бўлган царшилигини, ички босими ва з^оказо хоссаларини характерлайди. Когезияни энгиш учун сарфланадиган энергия модда кўндаланг кесим юзининг 1 см² га тўтри келадиган иш миедори билан ифодаланадн. Агар кесим юзи 1 см² бўлган жисм узилса, 2 см² янги сирт *хрсил* бўлади. Шу сабабли когезияни энгиш учун бажарилган иш:

$$4 = 2a \quad (III.15)$$

формула билан ифодаланади v (бу ерда ст синаладиган жисмнинг з^аво билан чегарасидаги сирг таранглиги).

Агар модда буг з^олатга ўтса, бу з^олда модда ичидаги молекуляр боғланишлар узилади ва узилиш энергияси айни модданинг буFга айланиш энтальпиясига тенг бўлади:

$$ДЯ_{буг} = АС_{буг} + ГД 5_{буг} \quad (III.16)$$

Бу ерда $АС_{буг}$ — модданинг бугга айланиш изобар потенциали, $AS_{буг}$ — модданинг бурга айланиш энтропияси, T — абсолют температура. Катти^ жисмларнинг бугга айланиш энергияси айни модда кристаллик панжара энергиясига тенг бўлади.

P , T узгармайдиган шароитда мувозанат қ.арор топгандан кейин $AG \approx 0$ бўлади; бинобарин:

$$*H_{буг} = T A S_{буг} \quad (III.17)$$

Демак, модданинг бугга айланиш энтальпияси ^анчалик катта бўлса, унинг энтропияси з^ам шунчалик катта бўлади.

Агар

$$AS_{буг} = AS_0 - R \ln p \quad (III.18)$$

эканлигини назарга олсак, суюкликнинг бугланиш энтальпияси ^анча катта бўлса, унинг айни температурадаги буг босими шунча кичик бўлади, деган хулосага келамиз. Сую^ликнинг ^айнаш температура-сида $p=1$ атм бўлгани учун (18,111) ва (17, III) тенгламалар асосида

¹ Когицияни баъзан *аттракция* деб ?;ам юритилади.

$$\Delta H^{\circ} - \Delta_{\text{уф}} = -AS^{\circ}$$

↑
Кайн

(III. 19)

тенгламани оламиз (бунда ДНбур^о суюкликни инг бурга айланиш энтальпияси, $7''_{\text{кайн}}$ — унинг абсолют цайнаш темпе ратураси, $A6^{\circ}$ бугга айланиш ва[^]тида энтропия узгариши). Трутон цоидасига мувофи[^], $AS^{\circ} = 87,86 \text{ кЖ/моль}$ (21 ккаль/моль), (19, III) тенгламадан кўрамкзхи, когезияни сукмушкнинг [^]айнаш температураси ва **буFга** айланиш исшугари [^]ийматлари билан характерланъ мумкин.

Энди адгезияни цараб чи[^]амиз.мТурли фазалардаги моддалар заррачалар орасида у^зро таъсир кучларининг намоён бу^лиши адгезия деб аталади. Бир модданинг сирти боцща хил модданинг сиртига текканида ва бир-бирига тортилганида адгезия [^]одисаси содир бу^лади. Демак, адгезияда бажарилган иш сирт бирлиги учун [^]исобланади. Адгезияда бажарилган ишни фазалараро сирт цаватни бир-бирдан ажратиш учун зарурий энергия деб қараш мумкин. Бу [^]олда иккита фаза мавжуд булганлиги учун фазалараро янги сирт [^]осил булади. Нагжа цсистеманинг дастлабки эркин энергияси адгезияда бажарилган иш ^{1^}иймати ^{1^}адар камаяди. Шунга кўра Дюпре адгезияда бажарилган иш учун [^]уйидаги тенгламани таклиф к,илди:

$$A_a = e_2 \cdot l + o_{3>1} - o_{2>3} \quad (III.20)$$

бу ерда A_a — адгезияда бажарилган иш, $o_{2>1}$ — биринчи фаза билан [^]аво чегарасидаги сирт таранглик, $o_{3>1}$ — иккинчи фаза билан [^]аво орасидаги сирт таранглик, $a_{2>3}$ — биринчи ва иккинчи фазараро сирт таранглик.у

Дюпре тенгламаси энергия са[^]ланиш [^]онунининг адгезия учун татби[^] этилишини ифодалайди. Тенгламадан кўриниб турибдики, дастлабки компонентларнинг сирт тарангликлари к;анча катта ва фазалараро сирт таранглик [^]анча кичик б[^]лса, адгезияда бажариладиган иш шунчалик катта [^]ийматга эга булади. Суюкликлар бир-бирида чексиз эриган шароитда фазалараро сирт таранглик нолга тенг бу^либ цолади. Бинобарин, икки модданинг бир-бирида эриш шарти:

$$A_a > v_{2J} + o_{3J} \quad (III.21)$$

эканлигини кўрамиз. Когезия энтальпияси 2 а га тенглигини назарга олиб:

$$A_a > \frac{2(T_{\Gamma} \cdot \pm + \frac{293}{2} \cdot \pm)}{2} - \frac{A'_k}{2} - \frac{A''_k}{2} \quad (III.22)$$

ни оламиз. Бу ерда A'_k — биринчи модданинг когезия энтальпияси, A''_k — иккинчи модданинг когезия энтальпияси. Агар (14, III) ва(15,III) тенгламалардан фойдалансак, адгезияда бажарилган иш учун к,уйидаги тенглама келиб чицади:

$$A_a = o_2 \cdot (1 + \text{Cos } 0) \quad (III. 23)$$

Бу тенглама асосида A_a ни суюкликнинг сирт таранглиги $o_{2(1)}$ ва [^]улланиш бурчагининг косинусидан [^]исоблаб чиқариш мумкин. Адгезия [^]анча кучли намоён булса, $\text{Cos } 0$ шунча катта кийматга эга.

булади. (22.П) тенгламадан кўрамазки, ўзаро мувозанатда турган икки фаза бир-бирида эриб кетиши учун адгезияда бажариладиган ишнинг қиймати айни фазалар когезия энгальпиялари йиғиндисининг ярмига тенг ёки ундан катта бўлиши керак. Адгезия адгезион фаазалараро сирт тарангликнинг ўз-ўзича камайиши натижасида келиб чиқади; бинобарин, адгезия термодинамик жihatдан ўз-ўзича содир бўла оладиган процесслар жумласига киради. Адгезион ўзаро таъсирнинг катталиги Ван-дер-Ваальс кучлари цийматларидан тортиб, то соф химиявий боғланиш энергияларига адар бўлиши мумкин.

10- §. АУЛЛАКИШ ИССИКЛИГИ

Дўлланмш сирт энергияшг камайиши билан содир бўладиган ўз-ўзича борувчи процесдир. Бирор адсорбент суюқликка туширилганида хулланиш иссиқлиги ажралиб чиқади. Унинг қиймати:

$$Q = \sigma_{\text{сол}}(\epsilon_1 - \epsilon_2) \quad (\text{III. 24})$$

билан ифодаланади. Бу ерда $\sigma_{\text{сол}}$ адсорбентнинг солиштирма сирти, ϵ_1 адсорбентнинг адсорбент — ҳаво чегарасидаги тўлик, сирт энергияси, ϵ_2 — адсорбентнинг адсорбент — суюқлик чегарасидаги тўлиқ сирт энергияси. Дифференциал ва интеграл ҳўлланиш иссиқликлари бўлади. Б/ иссиқликларнинг цийматлари атти жиемини ўуллайдиган суюқлик миедорларига боғлиқ. Дифференциал ҳўлланиш иеисцилигини ўуйидагича таърифлаш мумкин. *Маълум $f(x)$ мицдор заррачаларни адсорбилаб олган суюқлик сиртига чексиз кам мицдор суюқлик қушилганида ажралиб чиқидиган иссиқлик мицдори $Q_{\text{ад}}$ — дифференциал ҳўлланиш иеисцилиги деб аталади.* Унинг катталиги $J \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{м}^1$ лар билан ифодаланади. Каттнк; жисм сиртига цўйилгантомчи устига яна томчилар дўшила борганида системаннинг дифференциал ҳўлланиш иссиқлиги камай боради. Бинобарин, дифференциал ҳўлланиш иеисшушгнинг максимал қиймати атти жисм сиртидаги суюқлик мицдори полга тенг бўлган олатдаги ҳўлланишга, яъни фазалар нинг ажралиш чегарасига мувофиц келади. Бу қиймат экстраполяция усулида аниқушнади. Дифференциал ҳўлланиш иссиқлиги доимо мусбат қийматга эга, чунки ҳўлланиш иайтида ар доим иеискушк ажралиб чиқади. Сирт суюқушкнинг якка-якка молекулалари цавати (мономолекуляр цават) билан тўлганда $Q_{\text{ад}}$ нолга тенг бўлади

Термодинамик мулоҳазалар юрнтиш натижасида дифференциал ҳўлланиш иссиқлиги соф адсорбция пссиқлигига тенг эканлиги аниланди.

Интеграл ҳўлланиш Q - иссиқлиги деганда сирт бирлигига x мицдор суюқлик берилганида ажралиб чиқидиган иссиқлик мицдорини тушунмоц керак. Айни сирт билан қанча кўп микдор суюқлик ўзаро таъсирлашса, шунча кўп интеграл иссиқлик ажралиб чиқади. Интеграл ҳўлланиш иссиқлиги билан дифференциал ҳўлланиш иеисцилиги орасида куйидаги боғланиш бор:

$$Q_t = \int_0^{\infty} R dx$$

Агар берилган суюклик миқдори сирт билан узаро таъсирлашадиган миадордан ортига бўлса, бу олда кузатиладиган интеграл иссшушк тўғридан-тўғри уулланиш иссиқлиги деб юритилади. Сиртда моно-молекуляр *цават* ҳосил бўлганида Q_t тулици уулланиш иссиқлигига тенг бўлади. Умумий сирти катта бўлган системалар (кукун ва говак жисмлар) нинг уулланиш иссиқлиги Ж/м² ёки Ж/г билан ифодаланади. Кўпинча унинг қийматлари 5—100 Ж/г атрсида бўлади. Хуулланиш ваътида иссшушк чиқиши сабабли суюклик аажми катталашшига асосланиб, тажрибада уулланиш, иссиқлигини анигушш мумкин. Бунинг учун Дьюар идиши олиб унинг ичига капилляр найчага уланган пробирка туширилади, бу пробиркага бир-биридан ажратилган синаладиган суюклик ва аттик жисм жойланган бўлади.

Капилляр найчага аажми иссиқдан катталашадиган суюклик (масалан, толуол) солинган ва найча даражаланган бўлади. Пробирка чайатилганда уулловчи суюликка уулланувчи катти; жисм (одатда кукун ҳолатда) текканида уулланиш иссиқлиги чиқиши туфайли капилляр найчадаги толуолнинг сати баландлашади. Бу баландликни улчаб, уулланиш иссиқлигини исоблаб чиқариш мумкин.

Температура ортишини махсус термометр ёки термопара ёрдамида ўлчайдиган махсус калориметрлар ёрдами билан ам уулланиш иссиқлигини аниқлаш мумкин.

Куйидаги жадвалда флоридиннинг турли эритувчиларда уулланиш иссшушклари келтирилган.

8 - ж а д в а л

Флоридиннинг турли эритувчиларда хуулланиш иссиқликлари

Хуулланиш ; и модда	Эритувчи	Хуулланиш иссиқлиги (Ж/г исобиди)
Флоридин	Ацетон	114,2
Флоридин	Этилацетат	77,4
— « —	Хлороформ	35,2
— » —	Бензол	23,4
— » —	Тетрахлорметан	19,4
— « —	Лигроин (60° дан 80° гача бўлган фракция)	17,6

Кутбли молекулалардан иборат моддаларнинг кутбли эритувчилардаги хуулланиш иссиқлиги катта бўлади, утбсизмолекулалардан тузилган моддалар эса утбсиз суюқликларда катта хуулланиш иссиқлиги намоён қилади.

Моддаларнинг хуулланиш иссиқлигига унинг солиштирма сиртини оятда катта таъсир кўрсатишини назарда тутиб, П. А. Ребиндер бирор модданинг кутбли суюқлик (масалан, сув) билан узаро таъсир этиш интенсивлигини характерлаш учун улчов сифатида айни модда

сувда ҳўлланиш иссиқлиги Q_x нкнг углеводородларда ҳўлланиш иссиқлиги Q_2 га нисбати ос дан фойдаланишни таклиф этди:

$$\alpha = \frac{Q_1}{Q_2}$$

Агар ос > 1 бўлса, сирт гидрофиль, ос < 1 бўлганда эса сирт гидрофон бўйди.

11- §. КАПИЛЛЯР БОСИМ

Капилляр ҳодисалар дегайда бир-бирига тегиб турган фаза (суюқлик билан газ, ўзаро эримайдигап икки суюқлик, қаттиқ жисм билан суюқлик, қаттиқ жисм билан газ)лариинг сирти осил бўлишига сирт таранглик таъсир этиши натижасида содир бўладиган ҳрдисаларни тушунмоқ лозим. Капилляр ҳддисалар — молекулалараро таъсир этувчи кучлар туфайли келиб чиқади. Масалан, ингичка най суюқликка ботирилганида, суюқлик сиртининг найча девори билан ўзаро таъсири натижасида найча ичидаги суюқлик сирти ботиқ ёки дўнг мениск осил илади. Бунда найча диаметри билан суюқлик

сиртининг сферик радиуси орасида
$$r = \frac{D}{2\cos\theta}$$
 боғланиш намоен бўлади (бунда r — сферик радиус, D — найчанинг диаметри, θ — чет бурчак); суюқлик найча деворини қўллайдиган бўлса, суюқлик сиртида ботиқлик, қўлламайдиган бўлса, дўнглик пайдо бўлади. Текис сиртли чегара билан сферик чегара орасидаги фарқ шундаки, сирт таранглик кучининг сиртга перпендикуляр йўналган таркибий қисми текис чегара учун нолга тенг, лекин сферик чегара учун нолга тенг эмас. Шу сабабли бир-бири билан сферик сирт орқали чегараланиб турган a фазадаги босим p_a фазадаги босимга тенг эмас. Улар орасидаги айирма Δp капилляр босим номи билан юритилади. Масалан, агар сови эритмаси тайёрлаб унга найча туширсак ва найчани пуфлабсовун пуфак ҳрсил илсак-да, найчанинг иккинчи учини манометрга уласак, манометр совун пуфак ичида ортиқча босим мавжудлигини

кўрсатади, чегара сирт сферасининг радиусига тесқари қиймати $\frac{1}{R}$ билан Δp орасидаги муқим боғланиш мавжуд. Бир-биридан сферик (ботиқ ёки дўнг) сирт билан ажралиб турган икки фаза a ва b ўзаро мувозанат ҳолатида бўлсин ($T = \text{const}$). Масалан, газ пуфак ос билан суюқ муқит b , ёхуд суюқлик томчиси a билан бут фаза b ($T = \text{const}$ бўлган шароитда) ўзаро мувозанат ҳолатида бўлсин. Узаро мувозанатда турган ана шундай фазаларнинг биридан иккинчисига модда ўтмаса ҳам, фазаларнинг сиртлари ds қадар, ажмлари dv қадар ўзгариши мумкин. Фараз қилайлик, модда мивдори ўзгармаган шароитда ($dn = 0$ бўлганида) v ажм dv қадар, сирт s эса ds қадар ўзгарсин. Бу система учун эркин энергия ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) ифодаси қуйидаги қурийнишда ёзилади:

$$dG = - \Delta p dv + \Delta s ds \quad (III.25)$$

муқитлар a ва b эканлигини назарга олсак:

$$dG = - P^{ia} \cdot dv^{(a)} - P^m dv^{(P)} + ads$$

ифода зфсил бўлади.

Мувозанат ва^тида (n_t, T умумий >ажм ўзгармагани з^олда) $dG = 0$ бўлади. У з^олда:

$$p^{(a)} dv^{(a)} + P^{(P)} dv^{(P)} - a-AS$$

бўлади.

Агар $dv^{(a)} = -efo^{(a)}$ эканлигини назарга олсак:

$$p^{(a)} \sim pce > 0 \cdot \frac{dS}{dv^{(a)}} \quad (III.26)$$

келиб чиқади. Бу ерда $P^{(a)} > P^{(P)}$. Энди $v^{(a)} = 4/3 \cdot (я P^3)$ ва $5 = 4яP^2$ эканлигини эътиборга олсак (бу ерда $/?$ — сфера радиуси), Лаплас тенгламаси:

$$p^{(*)} P^{(P)} \text{ ёки } \frac{AP \cdot 2\sigma}{R} \quad (III.27)$$

га эга бўламиз.

Агар ботиклик айланиш эллипсоиди шаклида бўлса, Лаплас тенгламаси қуйидаги умумий қурилишда ёзилади:

$$AP = a (1/Ri + 1/Rz) \quad (III.27a)$$

сфера учу» $/?_1 = ?_2$ ва $A/5 \rightarrow 2\sigma/R$ бўлади. Текислик учун $R_1 = R_2 \rightarrow \infty$, шунга кўра $AP = 0$ бўлади, фазалардаги босимлар орасида фар^ бўлмайди: $p^{(a)} \rightarrow p^{(3)}$. Тенглама (27,111) Лапласнинг биринчи қонуни деб аталади.

Лаплас тенгламасининг кўрсахишича, з^ажмий фазалар орасида капилляр босим AP сирт таранглик о ортиши билан ортади, лекин сферик радиус ортганда AP камаяди. Яна шуни ҳам айтиб жипи кетраки, Лаплас тенгламасига асосланиб, суюқликларнинг сирттаранглигини ўлчаш учун пуфакчаларнинг энг катта босимини аниқлаш методи яратилган.

Мисол. Бур фазада сув томчисининг радиуси $R = 10^{-3}$ см бўлса, капилляр босим қандай бўлади?

Е ч и ш . Лаплас формуласи $AP = 2\sigma/R$ дан фойдаланиб DP ни ҳисоблаймиз:

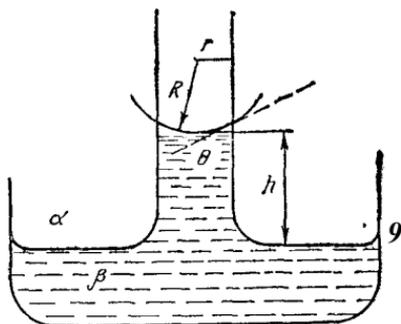
$$AP = \frac{2 \cdot 73}{R} = \frac{2 \cdot 73}{10^{-3}} = 73,2 \cdot 10^3 \text{ дина/см}^2 \text{ ёки } 114 \text{ мм симоб уст.}$$

Демак, 6 уF билан мувозанатда турган суп томчиси ичидаги босим 6 уF фазадаги босимдан 114 мм симоб устунни баландлиги 1^адар катта эканлигини топдик.

12- §. КАПИЛЛЯРЛАРДА СУЮКЛИК СИРТНИНГ УЗГАРИШИ

Агар капилляр шиша найча шишани з^уллаВДиган суюқлик ичига ботирилса, капиллярда суюқлик кўтарилиб, унинг сирти ботир; шакли олади. Ботщ сирт тагидаги суюқлик босими текис сирт тагидаги суюқлик босимидан кичик бўлади. Бунинг натижасида кутарувчи

куч юзага чи^ади; суюклик устунининг орирлик кучи кутарувчи кучга тенглашгунча суюклик най буйлаб кутарилиб, h баландликда кутарилишдан тухтайди. Суюклик сиртининг энг пастки ну^атаси мениск деб аталади. Капилляр найча радиусини r , суюклик мениски радиусини R , з^аулланиш бурчагини θ , сирт тарангликни σ з^арфлари билан белгилаб (15- раем), бу кагталиклар билан h орасидаги мшуюрий богланишни топайлик. Сферик сегмент билан бир-биридан ажралиб турадиган з^аажмий фаза a (газ ёки суюклик) ва з^аажмий фаза β (сую^а-лик) орасидаги мувозанат ^аолатини кўздан кечирсак, дастлабки ҳолатда иккала фазадаги босимлар бир-бирига тенг бўлади, уни P^0 билан белгилаймиз. Сукмушк мениски h баландликка кутарилганда β фазадаги босим P^β дастлабки босим P^0 дан кичик бўлади. Улар орасидаги айирма h баландликка эга бўлган суюклик устунининг огирлик кучи босимига тенгдир:



15- раем. Капилляр найчада баландга кутарилган сукмушкнинг мувозанат ҳолати.

$$\frac{f}{s} = \frac{mg}{s} = \frac{Shd\sigma}{s} = d^{(3)} \cdot gh \text{ ёки } P^{(P)} = P^0 - gh d^{(3)}$$

$$a \text{ фазадаги босим } h \text{ баландликда } P^{(a)} = P^0 - gh d^{(a)}$$

Биобарин:

$$P^{(a)} - P^m = gh(d^{(a)} - d^{(a)}) \quad (111.28)$$

14- раемдан кура^амизки:

$$P = \frac{f}{\cos\theta} \quad (II.1.29)$$

Агар бу икки тенглама Лаплас тенгламаси билан бирлаштирилса» *Жюрен тенгламаси* номли ^ауйидаги тенглама келиб чи^ади:

$$h = \frac{2a \sigma \cos\theta}{r \cdot g(d^{(\beta)} - d^{(\alpha)})} \quad (III.30)$$

Агар a - фаза з^ааво ёки буг бўлса, бу тенгламадаги $d^{(a)}$ ни эътиборга олмаслик мумкин. Агар суюклик шишани з^алламаса (яъни $\cos\theta < 0$ бўлганида), $h < 0$ бўлади; биобарин, бу *хрлда* суюклик капиллярда баландга кутарилмайди, балки суюклик сирти пасаяди.

Суюклик шишани тули^аравишда ҳулласа ($\cos\theta = 1$), Жюрен тенгламаси ^ауйидаги содда шаклни олади:

$$h = \frac{2a}{r \cdot g d} \quad (111.31)$$

бу ерда d — суюклик зичлиги; сув учун $d = 1 \text{ г/см}^3, 0=73 \text{ эрг/см}^2$,

$g = 981 \text{ см/сек}^2$ эканлигини назарда тутсак, $0 > 0$ бўлганлиги учун коллоид заррача радиусларига тенг радиусли капиллярларда суюқлик жуда катта баландликка кўтарилишини исоблаб чиқариш мумкин. Шунинг учун дам ер ости сувларининг тупроқ капиллярлари орқали кўтарилиши Ерда усимлик оламининг мавжудлигини таъминлайди.

Суюқликнинг капилляр найчада кўтарилишига асосланиб, сирт тарангликни аниқлашнинг энг мудим методи яратилган. Бунинг учун қуйидаги формула ишлатилади:

$$\sigma = \frac{h-d}{n_0 \cdot d_0} \sigma$$

бу ерда h — анқлиниши керак бўлган сукнушкнинг сирт таранглиги, d — зичлиги, a_0 — сувнинг сирт таранглиги, h_0 — сувнинг кўтарилиш баландлиги, d_0 — сувнинг зичлиги.

13- §. СФЕРИК СИРТЛАРДА ХИМИЯВИЙ ПОТЕНЦИАЛ В А *УГ БОСИМИ

Бугни p - фаза, унинг ичидаги суюқлик томчисини a фаза деб белгилайлик. Сирт сферик шаклга ўтганида, системанинг химиявий потенциали μ ҳам узғариши мумкин, у долда томчи устидаги туйинган бў?

босими P дам узғари, чунки Φ О дигр. Бу долда система изобар потенциали G нинг узғаришини қуйидаги тенгламадан топиш мумкин:

$$dG = -SdT + v dP + \sum_i x_i dn_i \quad (III.32)$$

$$\frac{dG}{[dP]_{T, n_i}} = \frac{1}{V} \frac{dG}{dP} \Big|_{T, n_i} \sim \bar{v}$$

Бундан

$$\bar{v} = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \sigma$$

эканлигини топамиз (бу ерда n_i дан ташқари барча бошқа компонентлар моль сонларини кўрсатади). Бир компонентдан иборат ($t = 1$) икки фазали системада сферик сиртнинг досил бўлиш процесси учун химиявий потенциал узғариши қуйидаги формула билан ифодаланеди:

$$d\mu_i = \bar{v}_i dP - \bar{v}_i d\bar{v}_i \quad (111.33)$$

Бу ерда \bar{v} суюқликнинг парциал моляр дамми; уни биринчи царашда доимий катталиқ деб олиш мумкин. Шунга кура:

$$\bar{v}_i = \frac{2\sigma_i - B}{r} \quad (111.34)$$

келиб чиқади (бу ерда μ_0 — текис сиртдаги химиявий потенциал, μ — сферик сиртдаги химиявий потенциал). Мувоzanат долатда $|\bar{v}_i|_{\text{суюқлик}} = |\bar{v}_i|_{\text{булгани}} = 1$ булгани учун:

$$\mu_{\text{суюк}}^0 = \mu_{\text{буғ}} = \text{КЛ} + RT \ln P' \text{ ёки } \mu_{\text{цк}} = \mu(\Gamma) + RT \ln P^0.$$

Бу Δ ийматларни (III, 33) тенгламага к Δ йиб:

$$RT \ln \Delta = 22L \quad (III.35)$$

тенгламани оламиз. Бу тенглама Томсон (Кельвин) тенгламаси дейилади.

14- §. СУЮКЛИК Л АРНИНГ ЁЙИЛИБ КЕТИШИ

Агар бирор сиртга бир томчи суюклик томизилса, баъзан сиртга ёйилиб кетади, баъзан ўша томизилган жойида тураверади. Томизилган суюкликнинг ёйилмаслигига сабаб томчи билан сирт орасида Юнг тенгламаси (13, III) га мувофиқ мувозанат $t^{\text{арор}}$ топишидир; лекин иккала Δ олда Δ ам системанинг эркин энергияси минимум Δ ийматга эга буладиган Δ олатга эришади.

Томчи жисм сиртида ёйилиб кетишлиги учун томчи моддаси билан сиртни ташкил қилган модда орасидаги адгезион эффект ўша суюклик заррачалари орасидаги когезион эффектдан орти Δ булгяйи Δ г:

$$A_a > A_k \quad (III 36)$$

Агар $A_a - A_k$ айирма мусбат ш Δ матга эга бўлса, суюклик жисм сиртида ёйилиб кетади. Акс Δ олда томчи ёйилиб кетмайди. Гаркинс бу айирмани суюкликнинг ёйилиб кетиш коэффициенти деб атади.

$$f = A_a - A_k = \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} - \sigma_{2,1} \quad (III-Э7)$$

9- жадвалда баъзи моддаларнинг сув сиртида ёйилиб кетиш коэффициентлари келтирилган.

9- ж а д в а л

20°C да баъзи сую Δ ликларнинг сув сиртида ёйилиб кетиш коэффициентлари (Гаркинс буй Δ нча)

Ёйиладиган суюклик	f , эрг/см*	Вайладига н суюклик	f , эрг/см Δ
н- пропил спирт	49,0	Моноидбензол	— 8,8
к- октил спирт	36,7	Водород сульфид	— 6,9
Олеин кислота	24,6	Монобромбензол	— 3,3
Хлорбензол	2,3	Медицинада ишлатиладиган вазелин моии	— 13,5
Октан	0,2		

Температура к Δ тарилганда к Δ пинча адгезия эффекта кучайиб когезия эффекта пасаяди. У Δ олда ёйилиб кетмайдиган суюклик томчиси ёйилиб кетиши, Δ улламайдиган суюклик Δ ллайдиган бўлиб к Δ олиши мумкин. Ундан таишари, суюкликка адгезияни кучайтирувчи баъзи Δ ушимчалар Δ ушиганида Δ ам ёйилмайдиган суюклик Δ йиладиган бўлиб Δ олади. Масалан, сув сиртида ёйилмайдиган суюк-

ликка цутбланган моддалар Δ ўшилса, ёйилмайдиган суюклик том-чиси ёйилиб кетади. Сув сиртида Δ уз- Δ узича ёйиладиган суюклик молекуляр-кинетик кучлар таъсири билан сувнинг сиртига тар Δ алиб, мономолекуляр Δ ават Δ осил к,илади. Агар сув сиртига суюклик куп ми Δ Дорда Δ уйилган бўлса, мономолекуляр Δ ават з Δ осил бўлгандан кейин ортиб долган суюклик сиртнинг бир жойида томчи шаклида жойланиб *црлиши* мумкин.-

САВОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1. Сирт хрдисалар Δ андай синфларга Δ булинади? (Бу саволга жавоб беришда узаро бир-бирига тегиб турган фазалараро чегара сиртлар назарда тутилсин.)
2. Икки фаза орасида барцарор чегара сирт мавжудлигининг асосий шарти ниядан иборат?
3. Сирт цават Δ андай параметрлар билан характерланади? Солиштирма сирт нима?
4. Каттик, жисм сирти суюклик сиртидан нималар билан фарцланади?
5. Сирт энергия цандай х,исоблаб топилади?
6. Сирт таранглик нима? У цандай катталиклар билан улчанади? *
7. Сирт таранглик гушма Δ и билан модда тузилиши орасида борланиш борми?
8. Симоб—сув—си Δ илган газлар к Δ рида сирт таранглик Δ андай узгаради? *
9. Сирт таранглик температура ортганида Δ андай узгаради? *
10. Сирт Δ аватни характерловчи катталиклар учун Гиббс-Гельмгольц тенгламасини Δ уллаб, суюклик сиртининг умумий энергияси температурага богли Δ эмаслигини исбот дилинг.
11. Янги сирт з Δ осил булишида энтропия Δ андай узгаради?
12. Г. Н. Антонов Δ оидаси нимадан иборат?
13. К Δ 4 жисмларнинг сирт тарангликлари Δ акрда нималар биласиз?
14. Х,улланиш Δ одисаси, чет бурчак, хулланиш иссиклиги тушунчаларига таъриф бering.
15. Когезия ва адгезия ми Δ дорий жи Δ атлан цандай характерланади?
16. Суютушкнинг капилляр босими нимадан иборат?
17. Лаплас тенгламаси нималарга асосланган? Крнуни Δ андай?
18. Суюклик сирти капилляр найларда цандай к Δ ринишларда бўлади? Жюрен тенгламасини ёзиб бering.
19. Томсон (Кельвин) тенгламаси нимадан иборат?
20. Юнг тенгламаси цандай катталиклар орасидаги борланишни курсатади? *
21. Сую Δ ликнинг сув сиртида ва бошца сиртларда ёйилиб кетиш шартларини айтиб бering.
22. Сую Δ ликнинг ёйилиб кетиш коэффиценти деганда нима тушунилади?
23. Сую Δ ликнинг сув сиртида ёйилишига сирт-актив моддалар цандай таъсир курсатади?
24. К,уйида келтирилган Δ лланиш исацликлари р,ийматлари (10- жадвал) асосида Ребиндер усулига к,ура сиртларнинг Δ айсилари гидрофиль ва Δ айсилари гидрофоб эканлигини курсатинг.
25. Капилляр шиша сувга ботирилса, капилляр ичида суюклик h баландликка к,ўтарилади. Бу хрлда сукнумкнинг капилляр босими текиссирт тагидаги капилляр босимдан каттами ёки кичикми? *Уша* найча симобга ботирилганида суюклик сирти h_1 баландлик Δ адар пасаяди. Бу Δ олда сую Δ ликнинг босими текис сирт тагидаги босимдан каттами ёки кичикми?
26. Айни суюклик к,айси сиртдан * купрок; бугланади: боти Δ сиртданми, текис сиртданми ёки Δ унг сиртданми? Бу саволга жавоб беришда куйидаги курнишда ёзилган Томсон тенгламасидан фойдаланинг:

$$\frac{DP}{P^0} = \frac{2\sigma M}{RTd-r}$$

Бу тенгламада P^0 — сукиутикнинг текис сиртдаги нормал босими, DP —сферик сиртдаги суюклик босими билан текис сиртдаги суюклик босими орасидаги айирма,

Баъзи сиртларнинг 25° С даги х.улланиш исикликлари (кал /см² ёки кал/г
хисобида)

Каттик жисм	H ₂ O да	CCl ₄ да	C ₆ H ₆ да	H—C ₆ H ₁₄ да
TiO ₂ рутил	650 $\frac{\text{кал}}{\text{см}^2}$	« 240 $\frac{\text{кал}}{\text{см}^2}$	—	135 $\frac{\text{кал}}{\text{г}}$
Al ₂ O ₃	400—600 $\frac{\text{кал}}{\text{см}^2}$	«*	—	100 — » —
SiO ₂	400—600 »	270	—	100 — « —
BaSO ₄	490 »	220	—	—
Тефлон-6	6 »	—	—	47
Агар-агар (Думанский)	44,8 $\frac{\text{кал}}{\text{г}}$	—	1,28 $\frac{\text{кал}}{\text{г}}$	—

M —сукиишнинг молекуляр массаси, d — сукнулакнинг зичлиги, r — капилляр радиуси (ёки суюклик томчисининг радиуси), R — газ константаси.

27. Ю⁺орида келтирилган Томсон тенгламаси асосида радиуси $m = 10^{-8}$ см бўлган сув томчисининг бу⁺F босими текис сиртли сувнинг бур босимидан неча процент ортсц эканлигини з⁺исоблаб чи⁺аринг ($T = 300^\circ \text{K}$).

(Жавоби 14%.)

сорбцияга Δ адар моль *цисми*, N — адсорбциядан кейинги моль Δ исми, m — адсорбент массаси. Газ ва суюқликларнинг Δ атти Δ жисмга адсорбланишини ўлчаш учун (агар адсорбент солиштирма сирти $10 \text{ м}^2/\text{г}$ дан катта бўлса) адсорбент тарозиди тажрибадан аввал ва кейин бевосита тортилади, сўнгра адсорбция Δ исоблаб топилади. Адсорбция кинетикаси (яъни адсорбциянинг ва Δ т бўйича ўзгариши) Мак-Бен ва Бакр таклиф Δ илган пружинли тарозиди аниқланади. Бунда шиша най ичидаги пружинага илинган шиша косачага адсорбент солинади ва найдаги Δ аво сўриб олинади. Сўнгра найга адсорбланидиган модда буги юборилади. Адсорбент бугга тўйганидан кейин унинг массасининг орттишига (пружинанинг чўзилишига) Δ араб адсорбентга ютилган бур ми Δ дори аниқланади.

Газнинг суюклик сиртида адсорбланиши бевосита ўлчанмайди, бу эҳолда сукнушкнинг сирт таранглигини ўлчаб, бундан кейинги параграфларда келтирилган Гиббс тенгламаси асосида адсорбция Δ исоблаб чиқарилади.

Адсорбциянинг иккинчи характеристикаси адсорбция вак;тидан иборат.

Адсорбланиган молекула адсорбцион қаватда т Δ анча вақт давомида истикомат қилиши адсорбция ва Δ ти деб аталади, бу катталик адсорбланиган молекуланинг адсорбент сиртида қанчава Δ т туришини («яшашини») кўрсатади. Агар молекула билан сирт орасида 5^{Δ} еч қандай тортишиш кучлар мавжуд бўлмаса, бу ва Δ т катталиги молекуланинг тебраниш даври, яъни 10^{-12} — 10^{-13} секунд чамасида бўлади, ва Δ т t_0 билан белгиланади. Агар молекула билан сирт орасида тортишиш кучлар мавжуд бўлса, молекулани сиртда тутиб турган кучни еигиш учун зарурий энергия олгандагина молекула сиртдан ажраб кетади. Молекула бу энергияни иссиқлик Δ аракатининг флюктуацияси тўғрисида олиши мумкин. 1924 йилда С. Я. Френкель адсорбция ва Δ ти билан температура орасидаги боғланиш учун тенглама таклиф Δ илди; Адсорбция *визити* Френкель тенгламаси

$$t = t_0 - e^{-HT} \quad (\text{IV.2})$$

га мувофиқ, ўзгариш; бу ерда Q — молекула билан сирт орасидаги ўзаро таъсир энергияси (адсорбциянинг моляр иссиқлиги) $t_0 = 10^{-13}$ — 10^{-12} сек, яъни молекула билан сирт орасида Δ еч қандай тортишиш кучлар мавжуд бўлмаган шароитдаги адсорбция ва Δ ти.

2- §. АДсорбцион МУВОЗАНАТ

Адсорбция Δ одисаси Δ ам худди суюқликнинг бугланиши, модданинг сувда эриши каби Δ айтар процессдир. Бу ерда бир-бирига Δ арама- Δ арши икки процесс бўлади: бири модданинг ютилиши бўлса, иккинчиси ютилган модданинг адсорбент сиртидан чиқиб кетиши (яъни десорбция) дир.

Δ ар қандай қайтар процессдаги каби, бу ерда Δ ам ютилиш процесси аввал тез боради, сўнгра ютилиш ва ажралиб чиқиш процесс-

ларининг тезликлари бараварлашиб, система *адсорбцион мувозанат хрлатига* келади. Одатда, адсорбцион мувозанат жуда тез (секундлар ва баъзан минутлар давомида) [^]арор топади. Масалан, писта кўмир сиртида CO₂ нинг адсорбланиш мувозанати 20 секунддан кейин, O₂ ютилганида 2,5 соатдан сунг царор топади.

Агар адсорбцион мувозанат узо[^] ва[^]т давомида царор топмаса, адсорбция бош[^]а хил процесслар билан мураккаблашган дейиш мумкин.

Адсорбцион мувозанат з[^]ам динамик мувозанатдир. Адсорбцион мувозанат з[^]олати температура узгарганда узгаради.

Адсо^{*}рбция процесси иссиқлик чи[^]арнш билан боради. Адсорбция ва[^]тида ажралрб чицадиган иссиқлик *адсорбция иссиқлиги* дейилади. Адсорбцион 'мувозапатнинг силжиши з[^]ам Ле-Шателье принципига буйсунганлиги учун температура кутарилганида мувозанат модда кам ютиладиган томонга [^]араб силжийди. Десорбция процесси, аксинча, иссиқлик ютилиши билан боради. Шу сабабли, температурани ошириш ор[^]али адсорбентга ютилган моддани кўпроц қайтадан чи[^]ариш мумкин. Агар адсорбент билан адсорбтив уртасида химиявий реакция содир бўлса (хемосорбция) адсорбцион мувозанат қарор топмайди; бу хрлда адсорбция [^]айтмас процесс характериға эға бўлади.

3- §. АДСОРБЦИЯ ИССИҚЛИГИ ВА ЭНТРОПИЯСИ

Физикавий адсорбцияда з[^]ам, хемосорбцияда з[^]ам иссиқлик эффекти кузатилади, яъни иссиқлик чиқади. Хемосорбцияда ажралиб чиқадиган иссиқлик мивдори химиявий реакцияларнинг иссиқлик эффектига як[^]ин келади. Физикавий адсорбцияда ажралиб чиққан иссиқлик калориметрлар ёрдамида ўлчанади, лекин бунда олинган натижалар таърибий бўлади, чунки адсорбция ва демак, иссиқлик чи[^]иши анча вацтга чўзулади. Адсорбциянинг интеграл исси[^]лиги ва дифференциал иссиқлиги деган тушунчалар киритилган. '.,I г адсорбентга газ ёки буг ютилганда чивдан умумий иссиқлик мивдори адсорбциянинг *интеграл иссиқлиги* дейилади ва ушбу формуладан топилади:

$$Q_{\text{адс}}, T = Q/m.$$

бунда: Q — ажралиб чивдан умумий иссиқлик мивдори (*Ж*), *m* — адсорбен массаси (г). Адсорбентга маълум мивдорда модда ютилгандан кейин яна бир моль ютилганда ажралиб чиқан иссиқлик *адсорбциянинг дифференциал иссиқлиги* дейилади, яъни $D_{\text{диф}} = dQ/dn$. Адсорбция иссиқлиги айни газнинг конденсация исси[^]лигидан анча катта бўлади. Адсорбция иссиқлиги билан газ босими орасида [^]уйидаги боғланиш бор:

$$\lg \frac{P_2}{P_x} = \frac{Q}{2,303RT_x} \left(\frac{1}{T_x} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ эки } o = \frac{2,303 \text{ tft}^* a_{\text{адс}} P_{\text{адс}}}{T_x - T_2} \cdot P_i \quad (\text{IV.3})$$

бу ерда P_x — температура T_x га тенг бўлганида [^]арор топган адсорбцион мувозанат з[^]олатидаги газнинг босими; P₂ — T₂ да [^]арор топган

адсорбцион мувозанатдаги газ босими; q — адсорбция иссиқлиги; R — универсал газ константаси.

Адсорбция иссиқлигини ни^оятда сезгир адиабатик ва изотермик калориметрлар ёрдамида аниқлаш мумкин. Адсорбция ва^тида иссиқлик жуда кам миқдорда су^т ажралиб чиқади. Шу сабабли адсорбция иссиқлигини ани^лашда бир *i'arop* экспериментал цийинчиликларни енгишга турри келади.

Адсорбланиш процессига статистик механика методларини к^ул-лаш натижасида конфигурацион интеграл ва конфигурацион дифференциал энтропиялар учун р^уйидаги ифодалар олинган. Интеграл энтропия:

$$S_{\alpha} = -k \left[\frac{-\theta}{0} \ln(1 - \theta) + \ln 0 \right] \quad (IV.4)$$

бу ерда θ — сиртнинг молекулалар билан банд булган к,исми. Больц-май константаси: $k = \frac{R}{N}$.

Дифференциал энтропия:

$$S_{\beta} = -k \ln i \quad (IV.5)$$

4- §. КАТТИК ЖИСМ СИРТИДАГИ АДСОРБЦИЯ

Кагпш жисм ^ам, худди су^юқлик каби, сирт энергия ва демак, сирт тараплигига эга бўлади. Лекин ^аозиргача ^атпш жисмнинг сирт тараплигипи ани^л улчаш усули маълум эмас. Дагал ва билвосита усуллар билан топилган натижаларнинг к^урсатишича, масалан, $BaSO_4$ нинг сирт тараплиги 1250 эрг/см^2 га, PbF_2 ники 900 эрг/см^2 га, CaF_2 ники зса 2500 эрг/см^2 га тенг.

К^жнттк; жисм сиртида газнинг адсорбланишини миқдор жи^атдан характерлаш учун ё газ босимининг камайинш ёки адсорбент массасининг ортиши улчанади.

Адсорбентнинг сирт бирлигига (1 м^2 га) ютилган модданинг моль ^аисобидаги миқдор и солиштира адсорбция дейилади. Солиштира адсорбцияни топиш учун адсорбцион мувозанат вақтида ютилган модда мшююрини (моль з^аисобида) адсорбент сиртига булиш керак:

$$\Gamma = \frac{x}{s}$$

бу ерда Γ — солиштира адсорбция; x — ютилган модда мивдори; s — адсорбент сирти.

Лекин қатти^л ровак адсорбентлариинг (к^умир, силикагель ва jqo -казоларнинг) сиртини улчаш жуда қийин бўлгани учун амалда солиштира адсорбцияни топишда ютилган модда миадори адсорбент массасига бўлинади:

$$\Gamma = \frac{x}{m}$$

бу ерда x — ютилган модданинг грамм ^аисобидаги массаси; m — адсорбентнинг грамм ^аисобида олинган массаси. Хар r андай

адсорбент маълум (ўзига хос) миқдордан ортиқ моддани юта олмайди. Модданинг сирт бирлигига (1 м^2 га) ютилиши мумкин бўлган энг кўп мивдори *максимал солиштирама адсорбция* дейлиб, $l' < *$, билан белгиланади.

Қдггиц жисмларда бўладиган адсорбция з^оодисасни текшириш натижасида кутбланган адсорбентлар цутбланган моддаларни ва ионларни яхши адсорблаши, цутбланмаган адсорбентлар эса цутбланмаган моддаларни яхши адсорблаши аниқланган.

Агар цутбланмаган адсорбент сиртида COOH , OH , NH_2 ва шулар каби цутбланган группаси бўлган органик моддалар эритмалардан адсорбланса, бу молекулаларнинг цутбланмаган радикаллари адсорбентга йўналгани олда молекуланинг цутбланган группалари цутбланган суюкликка томом йўналади. Агар ютилувчи моддада адсорбент таркибидаги атом ёки атомлар группаси бўлса, у модда яхши адсорбланади. *Кутбланган ва гетероген адсорбентларнинг сирти сувни яхши, лекин бензолни (цутбланмаган) ёмон адсорблайди, булар *гидрофиль адсорбентлар* дейилади. Аксинча, адсорбент сувни ёмон, лекин бензолни яхши адсорблаган бўлса, у *гидрофоб* (ёки *лиофоб*) *адсорбент* дейилади. Масалан, кўмир гидрофоб адсорбентларнинг типик вакили, силикагель эса гидрофиль адсорбентларнинг вакилидир.»

Адсорблаш мақсадлари учун активланган кўмир жуда кўп ишлатилади. Активланган кўмир *говак модда* бўлиб, *асосан, углероддгн* иборат. Турли органик моддаларнинг з^аво кирмайдиган жойда циздирилишидан з^осил бўлган кўмирда з^{ар} хил смол ал ар бўлиб, улар кўмирнинг тешиklarини бекитиб қўяди. Бу смолаларни йўқртиб, к^амирнинг говаклигини ошириш мақсадида кўмир махсус ишланади, яъни активлашгирилади. - Кўмир цандан шароитда активланганига цараб, ё кислоталарни ёки асосларни кўпроц адсорблайди. Масалан, 900° С да активланган тоза кўмир кислоталарни адсорблайди; $400\text{—}450^\circ \text{ С}$ да активланган кўмир асосларни яхши адсорблаб, кислоталарни адсорбламайди. Н. А. Шилов активланган кўмир ўз сиртида кислота ёки асосларни адсорблаш *сбг.Стш кўмир га* ншлов берилатганда унинг сиртида бирикмалар, яъни ассе ёки кислота характерна эга булган оксидлар з^осил булишидандир, деб тушунтирди.

А. 11. Фрумкин фикрича, активланган кўмирда худди газ электрод хоссаси каби хосса бор; масалан, кислород иштирокида активланган кўмир худди кислород электрод вазифасини утаб, сув иштирокида ўз сиртига OH^- ионларни ажратиб чицаради. Бундай кўмир фацат кислоталарни адсорбилаб, асосларни адсорбиламайди. Лекин водород иштирокида активланган кўмир худди водород электрод хоссаларига эга бўлади, шунинг учун ўз сиртига эритмадан H^+ ионларни ажратиб чицаради ва, факат асосларни адсорбилайди.

Адсорбция билан боглик, ишларда, кўмирдан ташцари, бошқа бир адсорбент — силикагель ҳам кўп ишлатилади. Силикагель силикат кислотанинг сувсизлантирилган гелидир. Силикагель кислота хзрактерига эга бўлган адсорбентлар каторига киради, у асосан асосларни адсорблайди.

Эритмаларда бўладиган адсорбция вацтида, эриган модда билан бир цаторда, эритувчи з^ам адсорбланиши сабабли, эритувчи смфа-

тида сув олинса, абсорбент сифатида кумир (гидрофоб) ишлатилади, аксинча, сузез эритмалар учун адсорбент сифатида силикагель (гидрофиль) ишлатилади.

Адсорбция процесси химиявий технологияда катта роль уйнайди. Масалан, газ аралашмаларини ажратиш тозалашда актив кумир, силикагель, коллоид моддалар каби адсорбентлар ишлатилади. Адсорбциядан кокс газларидан бензол олишда фойдаланилади. Бунинг учун актив кумир билан тўлатилган адсорбер га адсорбент тўйингунча газ аралашмаси юборилади. Сунгра адсорбер га 100° С ли сув буги бериледи; сув буги кумирга ютилган бензодни сиқиб чиқаради. Натижада, бензол ва сувдан иборат система оқсил бўлади; бензол сувда эримаслиги учун энди бензолини ажратиш олиш цийин бўлмайди. Газлар аралашмасини ажратишда кетма-кет десорбция ўтказилади. Аввал паст температурада газлар аралашмаси адсорбентга ютирилади. Кейин аста-секин издирилганда газлар ўзининг цайнаш температурасига мувофиқ адсорбентдан чиқиб бошлайди. Шу тарифа гелий ва бошқа инерт газлар олинади.

Органик моддаларни рангли кўшимчалардан тозалашда зўам активланган кумир ишлатилади. Айрим адсорбентлар катализаторлик вазифасини ҳам бажара олади. Масалан, фосген ва хлорпикринларнинг парчалаиш реакциялари:



да активланган кумир катализатор сифатида ишлатилади.

5- §. ФРЕЙНДЛИХ ФОРМУЛАСИ

Ўзгармас температурада цагги адсорбент сиртига ютилган газ ёки эриган модда мивдори билан адсорбент массаси орасидаги боғланиш Фрейндлихнинг адсорбция тенгламаси деб аталадиган ўйидаги эмпирик формула билан ифодаланеди:

$$x/m = kC^n \quad \text{<iv.6>}$$

бу ерда x — ютилган модданинг грамм ўисобидаги микдори; m — адсорбентнинг грамм ўисобида олинган массаси; C — эритманинг адсорбцион мувозанат вақтидаги концентрацияси; k ва n — тажрибадан топиладиган ўзгармас цийматлар. k адсорбцияланувчи модда табиатига боғлиқ. Агар $C \ll 1$ ва $m = 1$ булса, $k = x$ бўлади.

n нинг циймати 1,5 билан 5 орасида бўлади. 11-жадвалда баъзи моддалар учун k ва n нинг ўийматлари курсатилган.

11 - ж а д в а л

Хайвон кўмирида адсорбиланган баъзи моддалар учун k ва n цийматлари

Модда нинг номи	k	n
Сирка кислота	2,99	1,92
Ацетон	5,12	1,92
Изоамил спирт	7,93	3,85
Бром	23,12	2,91

12- жадвалда \wedge айвон \wedge кумирида сирка кислотанинг (25° С да) адсорбланиши мисолида Фрейндлих формуласини синаб кўриш натижалари келтирилган.

12 - ж а д в а л

Сирка кислотанинг 25 С да кўн кумирида адсорбланиши

С, моль/л х.исобиди	x/m эксперимент натижаси	x/m Фрейндлих формуласи буйича
0,018	0,47	0,47
0,031	0,62	0,62
0,062	0,80	0,80
0,126	1,11	1,08
0,268	1,55	1,49
0,471	2,04	1,89
0,882	2,47	2,47
2,785	3,76	4,01

Узгармас температурада адсорбланган модда мицдорининг концентрацияга (С) ёки босимга (p) боғлушгини кўрсатувчи графиклар адсорбция изотермалари дейилади.

16- раемда адсорбция изотермасининг графиги кўрсатилган, бунда абсциссалар \wedge у \wedge нига эритманинг концентрацияси, ординаталар \wedge у \wedge нига эса тажрибада топилган солиштирма адсорбция цуйилган.

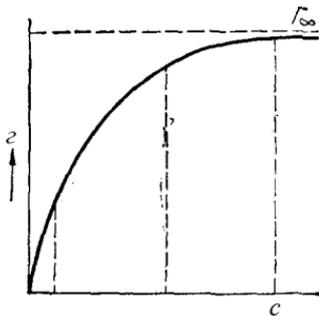
Эритма концентрацияси паст бўлганда адсорбциянинг тез ортиши графикдан кўришиб турибди, концентрация катталашганида адсорбция кам ортади, ни \wedge оят, маълум бир концентрациядан кейин, гарчи концентрация ортиб борса з \wedge ам, адсорбция узгармай цўлади.

Фрейндлих формуласи асосида адсорбциянинг \wedge исоблашдан аввал бу формулага кирган κ ва n константаларнингсон қийматларини топиш керак бўлади. Уларни топиш учун, кўпинча, график усулдан фойдаланилади. κ ва n ни график усулда топиш учун Фрейндлих формуласини логарифмик шаклда ёзамиз:

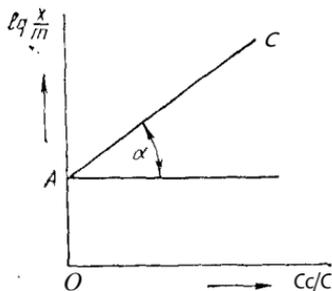
$$\lg x/m = \lg \kappa - f/n \lg C$$

Сўнгра, абсциссалар \wedge у \wedge нига $\lg C$ ни, ординаталар \wedge у \wedge нига эса $\lg x/m$ ни кўйиб, Фрейндлих формуласининг логарифмик координаталарда чизилган графигини \wedge осил циламиз; $\lg C$ ва $\lg x/m$ тажриба йўли билан топилади. Фрейндлих формуласининг логарифмик шакли биринчи даражали тенглама бўлганлиги учун $\lg x/m$ ва $\lg C$ орасидаги борланиш графикда АС тўгри чизиги билан ифодаланади (17- раем). Графикдаги ОА чизиги $\lg \kappa$ га тенг булади; графикдан $\lg \kappa$ топилгандан кейин κ ни билиш цийин эмас. Графикдаги a бурчакнинг тангенси $1/n$ га тенг булади. Шундай, килиб, бир неча концентрацияларда x/m ни аницлаб $\lg C$ ва $\lg x/m$ нинг графикдан κ ва n ни тола оламиз.

Фрейндлих формуласи уртача концентрациялар учунгина тўгри натижалар беради, лекин кичик ва катта концентрациялар, шунингдек, катта босим учун турри натижалар бермайди. ,,



16- раем. Адсорбция изотермаси.



17- раем. Фрейдлих формула сининг логарифмик координаталарда чизилган графиги.

6- §. Ленгмюрнинг мономолекуляр адсорбция назарияси

1916 йилда Ленгмюр* адсорбция изотермаси учун янги назария таклиф қилди. Ленгмюр назариясига мувофиқ:

1. Газ ёки эрнган модда молекулалари қаттиқ, жисмнинг з^амма жойларига эмас, балки унинг *адсорбцион маркиз/ар* дейиладиган қисмларига адсорбланади; бешкача айтганда, адсорбциси марказ мувозанатланмаган кучга эга, барча адсорбцион марказлар энергетик жи^атдан бир-бирига тенг таъсир курсатади.

2. Адсорбцион кучлар фа^ат бир молекула ўлчамига тенг масофада ўз таъсирини кўрсата олади; шунинг учун бу атом газ фазадан ёки эритмадан ёлғиз битта атом ёки битта молекулани тортиб олиши мумкин (мономолекуляр адсорбция).

3. Молекулаларнинг адсорбиланиш тезлиги уч факторга:

а) молекулаларнинг 1 секундда сиртга келиб урилиш сонига,

б) сиртда тасодифан ушланиб қрладиган молекулалар сонига ва

в) сиртнинг молекулалар билан банд бўлмаган қиемнга; десорбция тезлиги эса молекулаларнинг банд жойлардан кетиш тезлигига боғлиқ; адсорбцион мувозанат и^арор топганида адсорбиланиш тезлиги десорбиланиш тезлигига тенг булади.

4. Адсорбиланган молекулалар бир-бирига таъсир кўрсатмайди. Адсорбент билан адсорбиланган молекулалар орасида таъсир этувчи кучларнинг табиати химиявий кучларга яқин булади. Шуназария асосида чи^арилган Ленгмюр формуласи (агшц жиемга газ адсорбиланган таадирда) цуйидагича ёзилади:

$$G = \frac{a}{1 + bp} \quad (IV.7)$$

бу ерда G — адсорбланган газ миқдори; a з^амда b — шу изотермага хос узг^армас катталиклар; p — газ босими.

* Ленгмюр Ирвинг (1881—1957) — америкалик физик-химик, Нобель мукофота лауреати (1932).

Ленгмюр тенгламаси Фрейндлих формуласидаги камчиликлардан холидир. Бу тенглама катта ва кичик босимларда бўладиган адсорбцияни тўрри акс эттиради. Дар^ацицат, босим жуда кичик бўлса, Ленгмюр формуласининг махражидаги bP циймат бирдан жуда кичик бўлади, уни з^исобга олмаслик ^ам мумкин: у з^олда Ленгмюр формуласи $\Gamma = a \cdot b \cdot p$ шаклини олади; бу формула адсорбциянинг газ босимига тўрри пропорционал равишда узгаришини кўрсатади. Диаграмманинг $\Gamma = a \cdot b \cdot p$ цонунга буйсунадиган цисми адсорбциянинг Генри соцси дейилади, чунки Генри цонунига мувофиц, маълум дажм суюцликда эригпи газнинг огирлик мицдори газ босимига тугри пропорционал булади:

$$\Gamma \propto p$$

бу ерда m — газшиг огирлик мицдорп, P — газ босими, κ — пропорционаллик коэффиценти. Агар абсциссалар уцига газ босими, ординаталар уцига айни х,ажм суюцликда эрнган газмицдори шйилса, тўрри чизицдан иборат диаграмма з^осил булади. Адсорбциянинг паст босим га тегишли соцсида з^ам адсорбланган модда мицдори босимга тўрри пропорционал булади: $\Gamma = a \cdot b \cdot p$. Шу сабабдан паст босим шаронтида содир бўладиган адсорбция — Генри со^асидаги адсорбция деб юритилади.

Тажрибадан з^ам худди шу натижа чицади. Газ босими катта бўлганда формуланинг махражидаги bP ни з^исобга олмай бўлмайди, чунки у бирдан анча катта бўлади; бу з^олда 1 ни назарга олмаслик мумкии; шунинг учун Ленгмюр формуласи (босим катта бўлганда) $\Gamma = a$ шаклини олади. Бу ифода адсорбциянинг босимга борлиц эмаслигинп кўрсатади. Дар^ацицат, газ босими катта булганда адсорбция максимумга етгандан кейин босим ортса $x < a m$ адсорбция узгармай ир тад I.

Эригмаларда содир бўладиган адсорбция учун Ленгмюр формуласи цуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{\kappa \cdot C}{H - \kappa \cdot C} \quad (IV.8)$$

бу ерда Γ — солиштирма адсорбция; Γ_{∞} — максимал солиштирма адсорбция; C — эритманинг адсорбцион мувозанат вацтидаги концентрацияси; κ — константа.

Баъзан бу формула цуйидагича ёзилади:

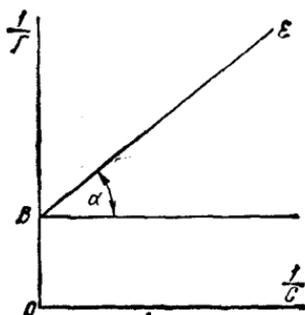
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{b + C} \quad (IV.9)$$

бу ерда $b = 1/\kappa$.

Бу формуладаги b нинг физик маъмосини топиш учун $\Gamma = y$ бўлган з^олни олайлик. Бу >ол учун $= 2\Gamma$ бўлади. Бунда Ленгмюр формуласи цуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = 2\Gamma_{\infty} \frac{C}{b + C}$$

бундай $b = C$ келиб чицади.



18- раем. Ленгмюр тенг-ламасининг графиги.

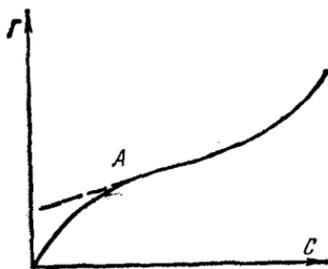
Демак, солиштирма адсорбция максимал адсорбциянинг ярмига тенг бўлганида (яъни адсорбент сиртидаги барча актив марказларнинг ярми банд ва ярми бўш бўлганда) b эритманинг концентрациясига барабар бўлади.

Ленгмюр тенг-ламасидаги константаларини (яъни b ва Γ_w ни) аниқлаш учун график усулдан фойдаланилади (18- раем). Бунинг учун Ленгмюр формуласи кўйиладигача ёзилади:

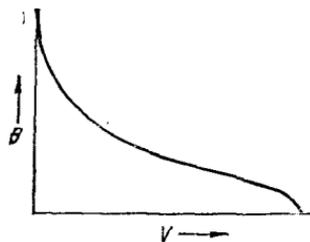
$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_w} + \frac{b}{\Gamma_w C}$$

Тажрибада топилган $1/C$ қийматлар абсциссалар уқига, $1/\Gamma$ қийматлар оу ординаталар уқига қўйилади. У вақтда 18- раемдаги график шакли бўлади. Бу графикдаги OB чизиги $1/\Gamma_w$ га тенг; бундан Γ_w ни топиш мумкин. Графикдаги a бурчакнинг тангенси b/Γ_w га тенг. Γ_w ва $\tan a$ маълум бўлгандан кейин b ни ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Ленгмюр ўз формуласини текис сиртли моддалардан (шиша, слюда) иборат адсорбентларга газларнинг ютилиши мисолида текшириш кўрди. Ленгмюр тажрибаларидан олинган натижалар унинг формуласи бўйича топилган қийматларга барабар бўлиб чиқди. Ленгмюр назарияси газларнинг адсорбланиши натижасида мономолекуляр ҳолатда бўлишини кўзда тутди ва сиртли текис деб қарайди. Ленгмюр назарияси эритма билан газ орасида бўладиган адсорбция учун яхши натижалар олган бўлса-да, қаттиқ жисм сиртида газнинг адсорбланишини тула талвин қила олмайди. Тажриба кўрсатдики, 16- раемда келтирилган адсорбция изотермасидан бошқачароқ; изотермалар ҳам учрайди (19- раем). Бу диаграмманинг A нуқтасида Ленгмюр изотермаси кескин равишда гавори қутарилади. Бинобарин, адсорбтивнинг адсорбентга боғланиши мономолекуляр ҳолатда бўлганидан кейин ҳам тухтамайди. Бундай изотермаларнинг шакли фақат капилляр конденсатланиш содир бўлиши билан талвин қилиб бўлавермайди; гавок булмаган адсорбентлар ишлатилганида ҳам



19- раем. Полимолекуляр адсорбцияни характерловчи изотерма чизиги.



20- раем. Характеристик диаграмма.

(яъни капилляр коиденсатланиш содир булмаган лолларда з^ам) 20- расмдагнга ухшаш адсорбцион изотермалар (характеристик диаграммалар) з^осил булавереди.

Бу з^одисани тушунтириш учун 1916 йилда Поляни полимолекуляр адсорбция назариясини майдонга ташлади.

7- §. ПОЛЯНИНИНГ ПОЛИМОЛЕКУЛЯР АДСОРБИЛАКИШ НАЗАРИЯСИ

Ленгмюр назариясига кўра, биринчидан адсорбцион кучлар маълум атомлар атрофида локаллаган бўлиб, уларнинг табиати химиявий кучлар табиатига яқин; иккинчида, адсорбент сиртига ютилган модда мономолекуляр цават ҳрсил цилади. Лекин адсорбцион кучлар бир молекула ўлчамидан катта масофаларда з^ам уз тгсирини қўрсата олса, упдай холларда полимолекуляр адсорбцион цаватларга з^осгл бўлиши мумкин.

Полянининг полимолекуляр адсорбция назарияси цуйидагиларга асосл.надп: 1. Адсорбцион кучлар атомлар атрофида локалланмагач Ван-дер-Ваальс кучлари каби соф физикавий кучлардан иборат.

2. Адсорбент сиртида актив марказлар йўқ, адсорбцион кучлар гдсорбеит сирти ячинида таъсир этади га уз таъсирини кўрсата оладиган потенциал майдон юзага чиқади; лекин сиртдан жуда узомасофада бу потенциалнинг таъсири нолга тенг бўлқб қелади. 3. Адсорбент сиртида адсорбцион кучлар адсорбтибнинг битта молекулг-си ўлчамларига Қараганда катгароц масофада таъсир этади ва полимолекуляр цават з^осил бўлади; шу сабабли адсорбент устқда (адсорбция ва к/гида) адсорбтив молекулалари билан банд бўладиган адсорбцион қажм мавжуд бўлади. 4. Айни молекуланинг адсорбент сиртига тертмлиши адсорбцион фазада бешца млекуларкинг бор-йўцлигкга боглик эмас. 5. Адсорбцион кучлар температурага боғлиц эмас; бинобарнн, температура узгаргаида адсорбцион з^ажм узгармайди.

Адсорбцион потенциалнинг асл маънсси 1 моль адсорбтивни майдоннинг айни нуцтасидан газ фазага кўчириш учун сарф цилиш зарур булган ишдан иборат. Адсорбцион потенциал адсорбент ва адсорбцион лажм орасидаги чегарада максимал қиймтга эга бўлиб, адсорбцион з^ажм билан газ чегарасида нолга тенг. Адсорбцион з^ажм кичиклашиш била; адсорбцион потенциалнинг камайиб бериши 20- раемда кўрсатилган. Бу диаграммакинг кўриниши температура узгариши билан узгармайди, шунинг учун з^ам уни Поляни характеристик диаграмма деб атади.

Поляни қуйидагича фикр юритиб, *характеристик диаграмма* чизиш мумкинлигинн кўрсатди. Адсорбцион з^ажмнинг суюцлик билан газ чегарасида ётувчи i нуцтасига мувофиқ келадиган потенциал (p_i ни 1 моль газнинг T температурада сицилиши учун сарф қилинадиган иш деб аараш мумкин:

$$\Phi_i = \int_{p_0}^{p_i} v dp \quad (IV. 10)$$

бу ерда p_i — суюклик сирткадаги туйинган бур босими; p_0 — газ фазадаги босим.

Агар $v = \frac{RT}{p}$ Деб фараз қилсак, sr_i учун куйидаги тенглама келиб чцади:

$$\phi_i = \int v dp = RT \int \frac{1}{p} dp = RT \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (IV. 11)$$

Тенглама (IV. 1]) даги p_i кулчилик моддалар учун маълум, p_0 ни эса тажрибадан ани^лаш мумкин. Суюклик билан тўлган адсорбцион ^ажм $y_{ж}$ эса 1 грамм адсорбентга мувофиқ келади. Уни $y_{ж} = \Gamma - V$ тенгламадан ^исоблаб топиш мумкин. p_0 нинг бир неча циймэтлари учун $y_{ж}$ ^ам α_{ξ} ни топиб характеристик диаграмм] ясаш мумкин.

Ленгмюр нинг мономолекуляр адсорбция ^амда Полянининг поли-молекуляр адсорбция назариялари биринчи ^арашда бир-бирига зид-дек бўлиб туюлади; аслида бу икки назария бир-бирини тўлдиради, баъзи моддалар учун Ленгмюр тенгламаси тажрибага тўғри келадиган натижалар берса, бошца моддалар учуш Поляни назарияси яхши натижаларга олиб келади. Поляни назарияси фа^ат соф физикавий адсорбция ^одисаси содир бўладиган доллар учун татбиц этила олади. Ленгмюр назариясидан эса озгина хато билан ^ам физикавий, ^ам химиявий адсорбция ^одисаларида фойдаланиш мумкин. Лекин мтйда ровакли адсорбентларда говакларнинг ички юзасида содир бўладиган адсорбциячи Галлин цилиш учун Ленгмюр назариясини қўллаб бўлмайди, чунки адсорбентнинг майда ровакларида поли молекуляр адсорбция содир буладь

8- §. БЭТ НАЗАРИЯСИ

Брунауэр, Эммет ва Теллер (БЭТ) 1935—1940 йилларда Ленгмюр в а Поляни тасаввурларини умумлаштириб ва кенгайтириб, бугларнинг адсорбиланишига доир янги назария яратдилар. Бу иазариянинг асосий цодалари ^уйидагилардан иборат:

1. Адсорбент сиртида энергетик жи^атдан бир хил қийматга эга бўлган ва адсорбтив молекулаларини тутиб тура оладиган актив марказлар мавжуд; 2. Адсорбент сиртига адсорбланган молекулалар бир-бирига $x^{сч}$ ^андай таъсир кўрсатмайди; 3. Адсорбент сиртига адсорбланган молекулаларнинг биринчи цаватини иккинчи қават ^осил бўлишига имкон берадиган марказ деб цараш мумкин, иккинчи цават ўз навбатида учинчи ^ават ^осил бўлиши учун имкон берувчи марказдир ва ^оказо; 4. Биринчи ^аватдан бош^а барча (иккинчи, учинчи ва ундан кейинги) цаватлардаги молекулаларнинг статистик ^олат йириндилари худди сую^ликнинг статистик х;олат йигиндиси каби бўлади, деб тахмин к;илинади.

Демак, БЭТ назариясига кўра, адсорбланган фаза айрим-айрим молекулалар занжиридан иборат комплекслардан *ташумл* топади; биринчи ^аватдаги молекулалар адсорбент билан бевосита бирикади;

бир молекуляр занжир бош^а молекуляр занжирга энергетик жи^атдан таъсир курсатмайди (21- раем).



БЭТ назариясининг юкррида кел-

тирилган барча цоидаларини шартли мулоҳазалар деб ^араш мум- 2¹¹расм. БЭТ назариясида ^абул қилинган полимолекуляр адсорбция схемаси.

Ундан таш^ари БЭТ назариясига мувофиқ, сую^ликнинг з^ар бир молекуласи фа^ат икки молекулага — тепасидаги ва тагидаги ^ушни молекулагагина таъсир кўрсатиши^ мумкин; з^ацидий суюқликларда эса ҳар бир молекулага атрофидаги барча молекулалар таъсир курсатади. БЭТ назариясида, худди Ленгмюр назариясидаги каби, адсорбция изотермасини характерловчи тенглама чиқаришга муваффақ бўлинган. Бугларнинг адсорбция изотермаси учун БЭТ назариясида чиқарилган тенглама ь;уйидаги қуринишга эга:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{KP/P_0}{(1 + P/P_0)[1 + (C-1)P/P_0]} \quad (IV\ 12)$$

бу ерда K — полимолекуляр адсорбциянинг мувозанат константаси,

P_n — аини температурада туйинган бур босими, $\frac{P}{P_0}$ бугнинг нисбий босими, Γ — адсорбтивнинг адсорбент сиртидаги концентрацияси, Γ_{\max} адсорбент сиртидаги барча актив марказлар туйинганда адсорбтивнинг адсорбент сиртидаги концентрацияси. P — бугнинг аини шароитдаги босими.

Бу тенгламани келгириб чик^аришда полимолекуляр адсорбция қуйидаги процесслар асосида юзага чиқади, деб фараз қилинган:

буг + эркин сирт якка-якка комплекслар + Q_1

бур якка комплекслар цуш комплекслар + L

бу? + к,уш комплекслар учлашти комплекслар + L ва хоказо.

Полимолекуляр адсорбциянинг мувозанат константаси:

$$K = \exp \left(\frac{Q - L}{RT} \right)$$

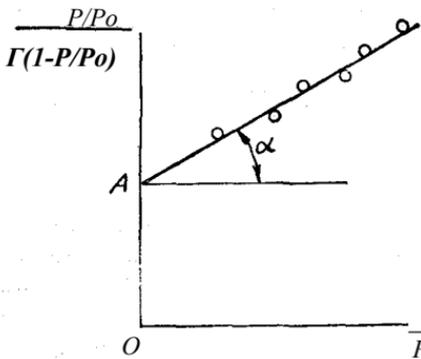
($Q - L$) адсорбциянинг соф иссицлиги дейилади.

Агар бур туйишиш ^олатидан анча узок, бўлса, $K > 1$ бўлади. Бу ^олда адсорбция натижасида адсорбент сирти мономолекуляр цават билан цопланади, тенглама (12, IV) Ленгмюр тенгламаси (9.1 V) га айланади. Агар P нинг циймати P_n га я^инлашиб борса, бўш актив марказлар сони камаяди ва $P = P_0$ бўлганида бур з^ажмида конденсатланиш содир бўлади. Полимолекуляр адсорбция изотермаси учун БЭТ назария тенгламасини ^уйидаги қуринишга келтириш мумкин.



Тажрибада топилган $\frac{P/P_0}{\Gamma} \sim \frac{P}{P_0}$ ^ийматлар ординаталар у^ига, P/P_0

нинг цийматлари абсциссалар укига куйилади. У з^олда, масалан,



22-расм. $\frac{P}{P_0}$ — га боғ-
 $\Gamma \left(\frac{1-P}{P_0} \right)$ — ли
 ли^лигини ифодалайдиган адсорбция
 изотермаси.

CaF₂ га NH₃ ning адсорбиланиши учун 22- рэсмдаги график ^осил булади. Бу гра фикдаги ОА чзирини $\sqrt{(\Gamma_m - K)}$ га тенг.

Графикдаги а бурчакнинг тангенси $\frac{K - I}{M}$ га тенг. Бундан фойдаланиб K ва $\Gamma_{\text{тах}}$ ни топиш мумкин.

Ленгмюр назариясында $\Gamma_{\text{мах}}$ маълум булганидан кейин биг-

та молекула эгаллаган сиртини P/P_0 ^исоблаб топиш мумкин:

$$s_0 = \frac{1}{N \cdot \Gamma_{\text{мах}}} \quad (\text{IV.14})$$

бу ерда N — Авогадро сони.

$\Gamma_{\text{тах}}$ ^ийматини оддий мэд-

даларнинг паст температуралардаги бурлари учун аницлаб, адсорбентнинг солиштирма сиртини ^исоблаб топиш мумкин:

$$s_{\text{сол}} = \Gamma_{\text{мах}} \cdot N \cdot s_0 \quad (\text{IV.15})$$

БЭТ назарияси бир ^атор камчиликларга эга булишига царамай, физикавий адсорбцияни тал^ин қилишда энг яхши ва энг фойдали назария ^исобланади.

9- §. КАПИЛЛЯР КОНДЕНСАТЛАНИШ ЛУ

Капилляр конденсатланиш жуда майда роваклари булган адсорбентлар сиртида содир булади. Ана шундай ровакларда ботик, мениск хосил булиши сабабли адсорбтив бурлари текис сиртдаги туйиниш босими (P_0) дан паст босимларда конденсатланади. Бу вацтда адсорбентнинг капиллярлари деворларида дастлаб полимолекуляр қаватлар %осил булади, улар йирилиб, капиллярни ^уллайдиган ва уни тўлдириб борадиган суклушкка айланади. Агар суюклик капилляр деворини цўлламаса, албатта ^еч цндаи ботик; мениск пайдо булмайди.

Сферик боти^ шарсимон мениск радиуси r билан мениск устидаги туйинган бур босим P орасида Томсон (Кельвин) тенгламаси кўринишидаги борланиш мавжуд:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{2\sigma V}{rRT}\right) \quad (\text{IV.16})$$

бу ерда V — суюцликнинг моляр ^ажми, P_0 — текис сиртдаги туйинган бур босими. Дўнг мениск булганида бу тенглама плус (+) ишора билан, боти^ мениекда эса манфий ишора билан олинади. Бир томони текис цилиндрик мениск учун (IV. 16) тенглама цуйидагича ёзиладш

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\sigma V}{rRT}\right) \quad (\text{IV.17})$$

Демак цилиндрик мениск устидаги буғ босими шарсимон мениск устидаги буғ босимидан ортидир. Бу ҳол капилляр конденсация учун айрим аҳамият касб этади. Томсон формуласидан фойдаланиб капилляр конденсатланиш юз бериши мумкин бўлган капиллярнинг максимал радиусини ҳиссблаб чицариш мумкин.

Капилляр конденсатланиш юз бериши учун биринчи шарт сорбент ровакларида суюклик менисклари ҳосил булишидир. Дастлаб майда (радиуси кичик) роваклар суюкликка тўлади, босим ошиши билан кенг роваклар $X^{ам}$ суюклик билан бирин-кетин тўла бошлайди. Бур тўйинганида ҳамма роваклар суюклик билан тўлган бўлади. Шунинг айтиб утиш керакки, капилляр конденсатланиш адсорбцион кучлар таъсирида эмас (яъни бур молекуласи билан адсорбент сиртининг ўзаро таъсири натижасида эмас), балки бур молекулаларининг суюкликнинг сферик сиртига тортилиш кучи таъсирида юз беради.

М. М. Дубинин потенциал назария методики ривожлантириб, бурларнинг актив кўмирга адсорбланиш изотермаси учун ҳуйидаги тенгламани таклиф қилди:

$$r \cdot v_i \wedge [- * \xi (4! \gamma)'' \quad P_0 \quad] \quad \gg v^{18} >$$

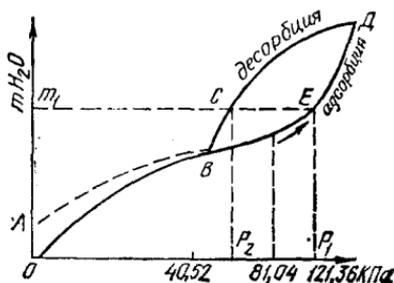
бу ерда κ — фацат адсорбент хоссаларига борлик, константа, $V \rightarrow$ бурнинг моляр ҳажми, P_0 — айни температура учун тўйинган бур босими, P — адсорбент сиртидаги буғ босими, T — абсолют температура. V_B — капилляр ровак ҳажми. М. М. Дубинин тенгламасидан адсорбентларнинг микроРовак ҳажмларини аниқлашда фойдаланилади. Бунинг

$$\text{учун адсорбция изотермаси } \left(\lg \frac{P}{P_0} \right) \text{ — } V \text{ координаталарида } X^{осил}$$

цилинади. Ордината ўқни кесиб ўтган чизик, $\lg \wedge$ га тенг бўлади. Ундан v_0 топилади.

10- §. АДСОРБИЛАНИШ ГИСТЕРЕЗИСИ

Капилляр конденсатланиш билан бирга борадиган адсорбцияда «адсорбиланиш гистерезиси» ҳолати учрайди. Бу ҳолатда адсорбиланиш ва десорбиланиш изотермалари бир чизиқда ётмайди. 23-расмда сув бугининг силикагелга адсорбиланиш ва десорбиланиш изотермалари келтирилган. Абсциссалар ўқига сув бурининг мувозанат босимлари (кПа хисобида), ординаталар ўқига 1 г силикагелга ютилган сув мшююри (миллимоль хисобида) цўйилган. Диаграмманинг маълум участкасида десорбиланиш изотермаси адсорбиланиш изотермасидан юғорида ётади. Расмдан кўра мизки, адсорбция изотермаси диа-



23- раем. Адсорбиланиш гистерезис* (силикагелга сувнинг ютилиши).

грамманинг фацат AB ^исмида батамом Γ айтар тарзда содир булади. Изотерма B ну^тадан бошлаб қайтмас тарзда давом этади. Шу нуқ-тадан бошлаб миқдор $172j$ га тенг сув массасига иккита босим P_1 на P_2 тўғри келади. Адсорбланишдаги босим p_x десорбланишдаги босим P_2 дан катта булади: $P_2 > P_1$. Дилграммада $BEDCB$ билан кўрсатилган «сиртмоц» з^осил булади. Бу ҳолисa *адсорбланиш гистерезиса* деб аталади. Гистерезис з^одисаси кўпинча, капилляр конденсатланишдан келиб чиқади. Адсорбланишда капилляр деворларида адсорбиланган з^аво цатлами булгани учун деворнинг х,улланиши ^ийинлашади. Капиллярнинг суюқлик билан тўлиши ва суюқлик менискининг з^о-сил булиши кечикади. Десорбиланишда эса з^еч цандай кечикиш со-дир булмайди, чунки капиллярлар суюқлик билан тўла з^улланган булади (Зигмонди). Шу сабабли суюқлик билан капилляр деворлари орасида з^осил буладиган чет бурчаклар адсорбция ва^тида десорбция вацтидагидан кўра доимо катта булади. Натижада капиллярни тўл-дирган суюқлик менискларининг ботиқлигини адсорбция вацтида де-сорбциядагидан доимо кам ва бир хил миқдор ютилган суюқликка тўрри келадиган бу? босими адсорбция вацтида десорбциядагидан катта булади.

11- §. АДсорбЕНТЛАР В А УЛАРНИНГ ХАРАКТЕРИСТИК АСИ

З^уар ^андай адсорбентнинг газларни ютиш қобилиятини унинг ге-ваклигига, физик хоссаларига боғлиқ булади. Газлар кристалл ад-сорбентдан кўра аморф адсорбентга яхширо^ адсорбиланади, чунки аморф адсорбент сирти текис булмай, гадир-будур булади. Кристалл адсорбентда эса асосан цирра ва чуэдилар адсорбцияда мшироқ этади. Адсорбентларнинг энг муҳим хоссаларидан бир и уларнинг *говаклиги* з^исобланади. Ровакларнинг зсажмини улчаш учун *паромер* дейиладиган махсус асбоб ^улланилади. Говак адсорбентларнинг солиштирма сирти катта булади.

Эритмаларда содир буладиган реакциялар натижасида чўкма з^олида ажралиб чиқади га и (масалан, барий сульфат) ёки қаттик, жисмларни майдалаб тайёрладиган ноговак адсорбентларнинг солиштирма сиртлари кичик булади ($\Gamma=10$ м²/г); улар кам ишлати-лади. Кўпро^ ишлатиладиган норовак адсорбентлар жумласига орга-ник ва кремний органик моддаларнинг чала ёниш маз^сулотлари (**цора** цурум, оi^ ^урум), шунингдек кремний галогенидлари (SiCl₄, SiF₄) нинг сув бури билан гидролизланиш маз^сулотлари (аэросил-лар) киради. Бу адсорбентларнинг солиштирма сиртлари 100 м²/г га этади.

Говак адсорбентлар одатда кукун ҳолида ишлатилмасдан, мустаз^ кам гранула ёки таблетка шаклида ишлатилади. 13- жадвалда кофс-вак ва ровак адсорбентларнинг баъзи характеристикалари келтирил-ган.

Ровак адсорбентларнинг энг муз^имлари активланган кўмир ва силикагелдир. Кўмирда ютиш қобилияти борлиги XVIII асрдаё^ маълум бўлган. Лекин 1915 йилда академик Н. Д. Зелинский актив кўмир з^осил ^илиш усулини таклиф килди ва уни Э. Л. Кумант билан

Ровак ва ноговак адсорбентларнинг баъзи характеристикалари

Адсорбент хили	$sCOJ1, м^2/г$	Дисперелиги ва структураси	Вакиллари
Но говак адсорбентлар	1 — 10 100	дагал дисперс, макроговак структура ю^ори дисперс, микроPO-вак структура	оксидлар, тузлар графитланган курум, о^, курум, аэросил ¹
Ровак адсорбентлар	100—1000	корпускуляр пурсилдоц структура, кристаллик структура	силикагель, алюмогель, активланган кумир, говак шиша, аеолитлар

х, амкорликда резина пиқобли универсал противогаз учун мшлатди. Кўмирни активлаш усулларидан бир и писта кўмирга ута қизиган сув буги беришда иборат; сув буги ёгочнинг цуруц ^айдалиш вақтида >^осил булган, кўмир говакларни тўлдириб к, уйган чирк моддаларни ювиб юбориб, кўмирни тозалайди. Кўмирни активлаишинг замонавий мегодларн мамлакатимизда М. М. Дубинин ра^барлигида яратилди. Актив кўмирларнинг солиштирма сирти 1000 м²/г га етади. Актив кўмир гидрофоб адсорбент бўлиб, сув бугини ёмон, углеводородларни яхши адсорблайди.

Сув бугини юттириш учун силикат кислотани сувсизлаштириш натижасида э^осил буладиган *гидрофиль адсорбент* — *силикагель* ишлатилади. Саноагда турли маркали силикагеллар ишлаб чиқарилади.

Кичик концентрациядаги газ каттиадсорбентга ютилганида газ молекулалари адсорбентнинг фа^ат актив марказларига адсорбланиб, мономолекуляр ^ават ^осил к, илади. «*Адсорбентнинг актив маркзи*» — адсорбент сиртидаги куч майдони тўйинмаган атом ёки агомлар группасидан иборат. *Агар газ ^узининг критик температурасдан паст т ичсратуралардл адлрбиланса, газ босими ортиши билан мономолекуляр адсорбция полимолскуляр адсорбцияга айланади.*

Температуранинг ортиши ва босимнинг пасайиши ютилган газни десорбцияга учратади. Шу сабабли моддаларни ^аво му^итидан ажратиб олишда, газ ва бугларгш тозалашда адсорбцион-десорбцион методлар саноат ми^ёсида ^улланилит.¹

Катти^ адсорбент сиртига эритмадаги эриган модда адсорбиланганида, албатта, эриган модда билан бирга эритувчи модда ^ам ютилади. Шунга кўра эритмада буладиган адсорбция «рацобатли» характер га эга: эрувчи билан эритувчи адсорбент сиртини банд этишга интилади. Эритмадан электролитлар з^ам, ноэлектролитлар з^ам адсорбиланиши мумкин. Шунга кўра адсорбция *молекуляр адсорбция* ва *ионли адсорбция* дейиладиган икки синфга булинади. Купинча

¹ Аэросил — SiCl₄ ва SiF₄ нинг сув буги иштирокидч гидролизланиши натижасида ^осил буладиган кукун модда.

моддалар адсорбентга танлаб ютилади. Десорбцияни амалга оширишда адсорбент сиртини суяқлик билан ювишда фойдаланилади ва бу процесс *элюция*, ювиш учун ишлатилган суяқлик эса *элюент* деб аталади.

12- §. ЭРИТМА СИРТИДА БУЛАДИГАН АДСОРБЦИЯ

Агар бирор суяқликка боиша бир модда дўшсак, суяқликнинг сирт таранглиги ўзгаради, чунки потенциал энергиянинг минимумга интилиш қоидасига мувофиқ, суяқлик ўзининг сирт энергияска камайтиришга интилади. Шу сабабли, суяқликнинг сирт таранглигини камайтирадиган моддалар суяқлик сиртига йиғила бсшлайди. Натижада суяқликка солинган модданинг сиртига цаватдаги концентрацияси суяқлик ичидаги концентрациясидан фарқ цилади. Бунинг натижасида эритма ичидаги осмотик кучлар ам ўзгаради, чунки эритма сиртки и;аватда з^ам, ички аватларда ам уз концентрациясини баразар цилишга интилади. Демак, бу ерда >^ам динамик мувозанат қарср топади: бир томондан, адсорбция процесси эркин энергиянинг минимумга интилиш принципига мувофиц эриган моддани суяқлик сиртига йиғади; иккинчи томондан, осмотик кучлар туфайли десорбция процесси бўлиб, эритма концентрацияси барча ҳажм ичида бараварлашишга интилади. Натижада адсорбцион мувозанат вужудга келади.

Суяқлик сиртида бўладиган адсорбция мусбат ва манфий адсорбцияларга бўлинади. Масалан, суЕга органик кислота ёки спирт (ёхуд альдегид, кетон, мураккаб эфир, с қ сил ва х^казолар) аралаштирилсг, бу моддалар сувнинг сирт қаватида кўп йиғилиб қолиб, сувнинг сирт таранглигини анча камайтиради. Бу хрдиса *мусбат* адсорбция дейилади.

Лекин шундай моддалар х^м борки, улар сув сиртига тушиб о^олса, сувнингсирг таранглигини ошириб юборади; эркин энергиянинг минимумга интилиш принципига мувофиц, бундай моддаларни суяқлик ўз сиртндэн чи^ариб юбэришга интилади; лекин эритмадаги осмотик кучлар моддаларнинг барча молекулаларини суяқлик сиртидаи чиқариб юборишга йул қўймайди. Шунинг учун бундай моддалар суяқликнинг сирт таранглигини салгина оширади. Булар цаторига ош тузи ва бошца электролитлар қиради. Бу ерда бўладиган хрдиса *манфий* адсорбциядир. Суяқликнинг сирт таранглигини камайтирувчи моддалар *сирт актив моддалар*, суяқликнинг сирт таранглигини кўпайтирувчи моддалар эса *сирт ноактив моддалар* деб аталади. Сирт актив модданинг сирт таранглиги суяқликнинг сирт таранглигидан кам буляди.

Сирт-актив ва сирт-ноактив моддалардан танцари шундай моддгллр 5\$ам борки, улар суяқликка цушилса суяқликнинг сирт таранглиги ўзгармайди. Бундай моддалар *сирт фар^сиз моддалар* дейилади. Булар цаторига дисахарид ва полисахаридлар қиради.

13- §. ГИББС ТЕНГЛАМАСИ

Суяқлик сиртидаги адсорбция билан суяқликнинг сирт таранглиги орасида микдорий боғланиш борлигини 1876 йилда В. Гиббс¹ топди. Гиббс тенгламаси куйидагича ёзилади:

¹ Джозайя Виллард Гиббс (1839—1903) — америкалик физик, химиявий термб* динамика ва статистик физикага асос солган олимлардан бири.

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (\text{IV.1})$$

бу ерда Γ — эриган модданинг суюклик сирт бирлигига йигилган ми[^]-дори, C — эритма концентрацияси, R — газ константаси, T — абсолют температура, σ — концентрация ўзгарганда сирт таранглигининг ўзгариши.

$\frac{d\sigma}{dC}$ ни П. А. Ребиндер *сирт акт ив лик* деб атади.

Эритма концентрацияси (C) узгарганда сирт таранглик о камайса, [^] манфий, лекин адсорбция (Γ) бу [^] ол учун мусбат Γ шматга эга бўлади. Бошсача айтганда модда суюклик сиртида адсорбиланади. Агар эритма концентрациясининг ортиши билан сую[^]ликнинг сирт

таранглиги купайса, [^] мусбат кийматга эга бўлади, унда адсорбция содир бўлмайди; бундай эритмада эриган модданинг концентрацияси сую[^]ликнинг сирт каватида унинг ички цаватларидагига Караганда кам бўлади. Жуда кичик концентрацияларда C ни AC га тенг деб фараз

қилиб, $\sim \frac{d\sigma}{dC}$ га алмаштирсак, Гиббс тенгламаси $Da = -RT\Gamma$

шаклида ёзилади. Сирт-актив моддалар учун минус ишорани ташлаб юбориш мумкин; агар Γ урнига $1/s$ ни [^] уйсак,

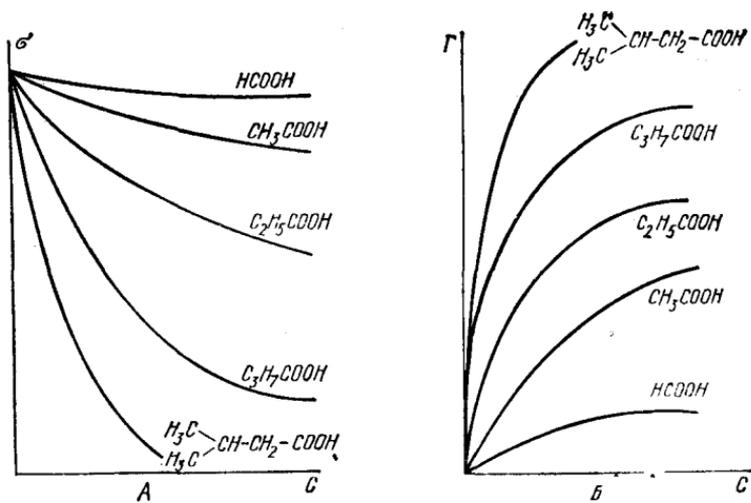
$$s - A\sigma \wedge RT \quad (\text{IV.2})$$

тенгламани оламир. Бу тенглама худди идеал газнинг з[^]олат тенгламасига ўхшайди. Ленгмюр бу тенгламадан фойдаланиб, турли сирт-актив моддаларнинг эритмалари билан ўтказган тажрибалари асосида газ константаси R ни ани[^] з[^]исоблай олди. Демак, эритма концентрацияси пи[^]оятда кичик бўлганида сирт-актив модданинг молекулалари эритманинг сирт цаватида «газ» [^]олатида бўлади, дейиш мумкин.

Суюкликка сирт актив моддалар адсорбиланганда сую[^]ликнинг сирт таранглиги анчагина камайди. Масалан, сувга органик кислота (HCOOH , CH_3COOH ва з[^]оказо) йушилганда сувнинг сирт таранглиги камайди. 24- расмларда сувнинг сирт таранглигига турли кислоталарнинг таъсирини кўрсатувчи диаграмма тасвирланган; улардан бири (24- раем, А) сувнинг сирт таранглиги кислота концентрациясининг ортиши билан камайишини кўрсатади; иккинчиси (24-расм, Б) кислота конценграциясининг ортиши билан Γ нинг ўзгаришини кўрсатади. Диаграммадан кўринишича, чумоли кислота бошса органик кислоталарга Караганда сувнинг сирт таранглигини энг кам пасайтиради. Чумоли кислота з[^]амма кислоталарга Караганда кам адсорбиланади, лекин валериан кислота, аксинча, сувнинг сирт таранглигини энг кўп пасайтиради, демак, у энг кўп адсорбиланади. Сирка кислота, пропион кислота, ёр кислоталар адсорбция жиз[^]атидан олганда, бу иккала кислота орасида туради.

Дюкло-Траубе¹ к,оидасига мувофик,, кислота таркибида битта CH_2 группанинг ортиши билан кислотанинг сув сиртидаги адсор-

¹ Траубе Исидор (1860—1943) — немис физик-химиги.



24-раем. А — сувга турли кислоталар ар кушилганда сув сирт таранглигишг кислота таркибига цараб камайиши. — Б — сувга турли кислоталар цушилганида кислота концентрацияси ортиши билан адсорбциянинг узгарйши.

биланиши тахминан 3,2 марта ортади. Дюкло-Граубе кридаси кислоталар, альдегидлар, аминлар, мураккаб эфирлар ва бош^а органик моддалар учун ^ам татби^ ^илиниши мумкин.

Дюкло-Граубе ^оидаси органик кислоталарнинг фаг^ат суюлтирилган эритмалари учунгина цулланилади, чунки суюлтирилган эритмаларнинг сиртида кислота молекулалари узунасига ётади. Шунинг учун турли органик кислоталар сувга озмишдорда с^ушילהа, сувнинг сирт таранглигини турлича пасайтиради. Лекин туйинган эритма сиртида кислота молекулалари ^утбланган ^исмларини эритма томонига царатиб, кундалангига ётади; шунинг учун туйинган эритма сиртида молекулалар эгалган хажм эритма таркибидаги углеводород радикали катталигиза боглиц эмас. Боан^ача атганда, сувга органик кислотадан куп йшилса, сувнинг сирт таранглиги, кислота цушилишидан цт^и назар, бир хил даражада камайди.

Эритмаларнинг сирт таранглиги билан уларнинг концентрациялари орасидаги богланиш поляк олими Шишковский Б. А.¹ тенгламаси ор^али ифодалананиди:

$$\sigma_0 - a = B \ln(1 + L - c) \quad (IV, 3)$$

бу ерда a_0 — тоза эритувчининг сирт таранглиги, o — эритманинг сирт таранглиги, А ва В эмпирик константалар. Киевлик олим

¹ Шишковский Б. А. (1873—1931) — Поляк физик-химиги. Киев университетини тугатган. Кейинчалик Киев университетигида профессор булиб ишлаган.

Б. А. Шишковский бу тенгламани эмпирик равишда 1909 йилда, Ленгмгардан 8 йил авзал кашф этган.

Ленгмюр, Гиббс ва Шишковский формулаларидан фойдаланиб, Шишковский тенгламасидаги V константанинг:

$$V = R T \Gamma_{\infty}$$

(IV, 4)

эканлигини топамиз. Бу формула эритманинг сирт таранглигини турли концентрацияларда ўлчаш йўли билан V опилгандан кейин чексиз солиштирма адсорбция Γ^{\wedge} ни Γ_{∞} га исоблаб чий \wedge аришга имкон беради. Γ_{∞} о маълум бўлгач тўйинган эритма сиртида битта молекула банд цилган жойни ва адсорбцион қасатнинг цалинлигини Γ_{∞} га исоблаб чиқара оламиз.

Адсорбиланган молекулаларга тўйинган 1 см^2 сиртдаги молекулалар сони (N_0) ни топиш учун Γ_{∞} о ии(яъни 1 см^2 сиртга ютилган модданинг моль сонини) Авогадро сонига кўпайтириш керак:

$$N_0 = \Gamma_{\infty} N_A$$

Бунда адсорбцион қаватда битта молекула эгаллаган сирт

$$a = \Gamma_{\infty}^{-1}$$

(IV.5)

бўлади.

Агар Γ^{\wedge} ва эритманинг модданинг солиштирма оғарлиги $|d|$ х, амда унинг молекуляр массаси $|M|$ маълум бўлса, адсорбцион қаватнинг қалинлиги (яъни молекулалар мономолекуляр қават қосил цилиб жойлашгаилиги учун a ар цайси молекуланинг узунлигини) Γ_{∞} га исоблаб чиқариш мумкин. Агар адсорбцион қават қалинлигини h десак, 1 см^2 сиртда адсорбиланган модданинг мшуюри $h \cdot d$ бўлади; иккинчи томондан, бу миқдорни топиш учун Γ_x ни модданинг молекуляр массаси га кўпайтириш керак:

$$h \cdot d = \Gamma_x M$$

бундан:

$$h = \frac{\Gamma_x M}{d}$$

Текширишларнинг кўрсатишича, бу усулда топилган q — айни сирт-актив моддадаги гидрофиль группаларни характерлайди, лекин молекуланинг бош \wedge а цисмларидаги атомлар сонига боғли \wedge бўлмайди. Масалан, пальмитин кислота $C_{15}H_{31}COOH$ ва стеарин кислота $C_{17}H_{35}COOH$ учун топилган q нинг кийматлари бир-бирига тенг, яъни $q = 0,22 \text{ нм}^2$.

Лекин адсорбцион қаватнинг қалинлиги (яъни молекуланинг узунлиги) кислота таркибида CH_2 группанинг кўпайиши билан ортиб боради. Кислота таркибидаги CH_2 группа битта сшганда адсорбцион қаватнинг қалинлиги $0,13—0,15 \text{ нм}$ ортади.

Суюқликда кўпик хосил бўлган ва \wedge тда \wedge ам суюқликнинг сирт таранглиги пасаяди. Масалан, сувга совун кўшилганда унинг сирт таранглиги пасаяди.

14- §. ГИББС ТЕНГЛАМАСИНИНГ КЕЛТИРИБ ЧИЦАРИЛИШИ

Гиббс тенгламаси икки усулда келтириб чиқарилиши мумкин:
1. Соддалаштирилган усул (Во. Оствальд усули). 2. Термодинамик усул.

Биринчи усулда Гиббс тенгламасини келтириб чиқарилган учун қуйидагича мулоҳаза юритилади: Фараз цилайлик, сирти s га тенг бўлган суюқликка 1 моль модда адсорбиланган бўлсин. У ҳолда адсорбция- $\Gamma = 1/s$ га тенг бўлади. Суюқлик ҳажмида 1 моль сирт-актив модда бор бўлсин. Сирт-актив модданинг жуда оз қисми суюқлик ҳажмидан суюқлик сиртига ўтиши, демак, фараз цилайлик. Бу ҳолда суюқликнинг сирт таранглиги da цадар ўзгаради. Модда суюқлик ҳажмидан унинг сиртига ўтганида осмотик босимни енгиш учун иш бажаради; бу ишнинг ҳиймати Vdn га тенг бўлади (бу ерда V — эритманинг зҳажми, dn — суюқлик сиртига ўтишидан аввалги ва кейинги осмотик босимлар орасидаги айирма).

Сирт энергиянинг ўзгариши тескари ишора билан олинган осмотик ишга тенг бўлиши керак:

$$sda = -Vdn$$

$V = RTjn$ ни ва суюлтирилган эритмаларда осмотик босим концентрацияга пропорционал эканлигини эътиборга олсак, у ҳолда:

$$sda = - \frac{RT, RT}{71} \frac{dn}{C} = - dC$$

бўлади. Агар бу ифодага $s = 1/v$ ни қўйсак $-vdo = - \frac{RT}{C} dC$ ни ола-
миз. Ёки

$$p \frac{C da}{RT C} = -$$

келиб чиқади.

Иккинчи усул. Термодинамиканинг I ва II қонунларига мувофиқ, сирт энергиями эътиборга олган тавдирда изобар потенциал билан химиявий потенциал орасидаги боғланиш икки компонентли система учун қуйидагича ёзилади:

$$G = as - f \cdot i_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot j_2 \quad (IV.6)$$

G нинг тулғу дифференциалини топайлик:

$$dG = ads + sda + pidn_L + ti_L dp_1 + ti_2 dp_2 - f \cdot p_2 dn_2 \quad (IV.7)$$

иккинчи томондан,

$$dG = -sdT + VdP + ads - J \cdot \lambda \cdot n_x + pidn_2 \quad (IV.8)$$

Энди (IV.6) ва (IV.7) ларни бир-бирига тенглаб, ҳисқартириб, ўзгармас температура учун қуйидаги тенгламани оламиз:

$$sda + rixdp_1 + n_2 dp_2 = 0 \quad (IV.9)$$

Эритмани икки ҳисмдан иборат деб қараш мумкин; биринчиси — эритманинг сирт фазаси, иккинчиси — эритманинг ҳажмий фазаси. Сирт

фаза учун тенглама (IV.9) қўлланилади; эритманинг Δ ажмий фазаси учун

$$n_1^{\circ} d\mu_1 + n_2^{\circ} di_2 = 0 \quad (IV.10)$$

қўлланилади. Тенглама (IV.10) дан:

$$dfXi = - \frac{n_2^{\circ}}{n_K} c \cdot di_2$$

Агар тенглама (IV.9) даги d^i урнига $\frac{n_0^{\circ}}{s} di_2$ ни қўйсак

$$- \frac{d\sigma}{di_2} = \frac{\sum_{j=1}^n \frac{p_j^{\circ}}{s}}{s} \quad (IV.11)$$

Δ осил булади; бу ерда n_2 — сирт фазادا n_L моль эритувчига бириккан

эрувчи модданинг моллар сони; $\sum_{j=1}^n p_j^{\circ}$ — ҳажмий фазادا моль эри-

тувчига бириккан эрувчи модданинг моллар сони. (IV.11) тенглама нинг чап томони сирт фазадаги адсорбция Δ иймати Γ ни ифодалайди:

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{li^*} \quad (IV.12)$$

Суюлтирилган эритмалар учун $\mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln C$ бўлганлиги сабабли ўзгармас температурада $di_2 = RT d \ln C$ булади. Тенглама (IV.12) даги Γ урнига $RT d \ln C$ ни қўйсак, Гиббс тенгламаси

$$\frac{P}{RT} = - \frac{C da}{dC}$$

келиб чиқади.

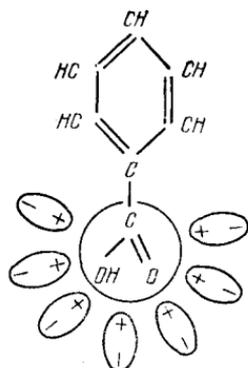
15-§. ИККИ СУЮҚЛИК ЧЕГАРАСИДА БУЛАДИГАН АДСОРБЦИЯ

Агар бензой кислота эриган сувга бензол аралаштирсак, бензой кислота молекулаларининг адсорбцион Δ авати Δ осил булади (25-расм).

Бу вақтда бензой кислотанинг Δ утбланган группаси COOH сувга томон, кутбсиз радикали C_6H_5 эса бензолга томон Δ араган булади. Натижада икки суюқлик чегарасида бензой кислота молекулаларининг баръарор Δ авати Δ осил булади.

Агар сув ва бензол аралашмасига кутбсиз радикал Δ амда COOH , OH , NH_2 ва Δ оказо каби Δ утбли группалари бўлган органик моддалар қўшилса, бу модда молекулаларининг Δ утбли группалари сувга, углеводород радикаллари эса бензолга томон Δ араб жойлашади.

Адсорбиланган молекулалардан иборат Δ аватнинг Δ осил бўлиш Δ одисаси эмульсиялар олишда ва эмульсияларнинг баръарор бўлишида жуда катта Δ аъмиятга эга. Эмульсия бир суюқликнинг бонща бир сукмушқда тар Δ алган ва у билан аралашмайдиган томчиларидан иборат. Агар сувга бензол кушиб чайқатилса, дар Δ ол бензолнинг



25- раем. Бензэй
кислотанинг бемзэл
ва сувдан ибзрат
икки суюклик чега-
расидаги вазияги.

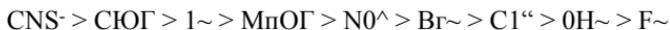
сувдаги эмульсияси ҳқсил бўлади; бу эмульсия сувга тарқалган бензол томчиларидан иборат. Бензолнинг сувдаги эмульсияси барқарор эмас, чунки бензол томчилари бир-бирига қўшилиб, Гшрнк томчилар з^осил ^илади ва бирмунча ва^т ўтпшдан кейин сув сиртига қутарилиб, бензол цаватпн з^осил цилади.

Лекин бир-бири билан аралашмайдиган бундай икки сую^ликка озгина сирт-актив модда (масалан, совун) қўшиб қайқатилса, з^ар цайси томчи сиртида сирт-актив модданинг муста^кам адсорбцион ^авати з^осил бўлади ва бу цават томчиларнинг бир-бири билан бирлашиб, йирик томчи з^осил ^илишига йўл ^ўймайди, чунки >^ар бир томчи сиртидаги адсорбцион қаватда сирт актив модда молекуласининг цутбли ^исми цугбли сую^ликка томон, ^утбсиз цисми эса цутбсиз сую^ликка томон қараган бўлади.

Эмульсияларни бар^арор цила оладиган сирт актив модда *эмульгатор* дейилади. Улар цаторига органик кислота-лар, совун, амплар ва бош^а бирикмалар қиради.

16- §. ИОНЯАР АДСОРБЦИЯСИ

Эриган мгцча з^р рачаллрининг суюклик сиртида вч унинг ^ажмида баразлр (бир текис) тар^алмаслиги натижасида суюк, фазада сирт чггара вужудга келади. Бу з^одиса эриган мэдда суюбликда молекулалар холида бўлганида з^ам, иэнлар з^олида бўлганлигида з^ам руй безаради. Лекин эритманинг сирт қаватнда ионлар концентрацияси эригма з^ажмндагига Караганда кам бўлади, яъни бу ерда манфий адсорбция вужудга келади. Эритма сиртида ионларнинг манфий адсорбланмдп уларнинг гидратланиш энергияси катта эканлигидан келиб чи^ади. Шунинг учун сув молекулалари эритманинг сирт қаватида турган ионларни эритма ичига кучлиро^ тортади. Катионлар анночллргл қлраганда кўпро^ гидратланганидан эритманинг сирт цав^и гада аиэнлар концентрацияси катионлар концентрациясидан орги^ бўлади. Натижада эритманинг сирт цавати манфий зарядга эга бўлиб қолари. А. Н. Фрумкин турли аниэпларнинг суюклик сирт ^аватига манфий заряд бериш хусусиятини текширнб, цуйидаги *лиотрон қағорни* тузишга муваффац булди:



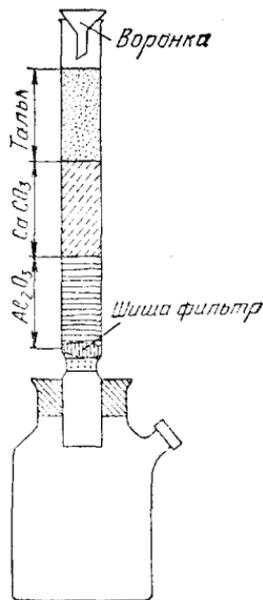
Бу цаторга анионлар суюкликнинг сирт цаватига манфий заряд бериш хусусиятининг пасайиши (гидратланиш хусусиятининг ортиши) тартибида цўйилган. Сувда электролитлар эритилса сувнинг сирт таранглиги ортади, чунки аорганик тузлар сувга манфий адсорбиланади.

Ионлар коллоид заррачалар сиртида айниқса, яхши адсорбиладнади, шу сабабли, коллоидларда электр зарядинингмиқдори ва ишораси шу ионларнинг борлигига боглик.

Қўлти\ жисмга биринчи навбатда шу жисмнинг кристаллик панжараси таркибида бўлган ионлар адсорбиланади) масалан, $Al(OH)_3$ га биринчи навбатда Al^{3+} ёки OH^- ионлар адсорбиланади.

Баъзан адсорбент ўз таркибдаги ионлардан бирини электролит ионларига алмаштиради. Бундай адсорбция алмашишиш адсорбцияси дейилади. Алмашишиш адсорбцияси ҳодисасини (масалан, турли моддаларнинг гилга адсорбиланишида) кузатиш мумкин. Бунда гил сиртидаги водород ионлари K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ва бошқа ионларга алмаштирилади. Бунинг натижасида гилнинг дисперслик даражаси ва хоссалари ўзгаради. Гил ионларини ҳам адсорбिलाди.

Агар электролит эритмасидаги анион ва катион эквивалент миқдорда адсорбиланса, молекуляр адсорбция юзага чиқади. Агар таркибда бир неча модда аралашмаса бўлган эритма қалин адсорбент устунидан (масалан, адсорбент билан тулдирилган найдан) ўтказилса, аралашмадаги ҳар қайси модда адсорбентнинг маълум қисмларига адсорбиланади; натижада адсорбент таватида бир неча зона



26- расы. Хроматографии адсорбцион колонка,

Асосил бўлади (26- ра: и). 3 / 10 дисани, дастлаб рус ботаниги М. С Цвет¹ кузтиган эди. Цвет 1903 йилда хлорофилли ана шу метод билан текширди. Рангли модда — хлорофилл адсорбент устундан ўтказилганда турли рангдаги зоналар асосил бўлди. Бу усул хроматография адсорбцион анализ деб аталди. Шу усул ёрдамда аэрозолнинг компонентлари бир-бирдан ажратиш олиниши мумкин. Хроматографии адсорбцион анализ моддаларнинг адсорбентга таъсири ва кетма-кет ютилишига асосланган. Аэрозолнинг вазнини рангсиз моддаларни ҳам хроматографик усулда бир-бирдан ажратиш олиш мумкин. Бунда адсорбент сифатида, кўпинча махсус тайёрланган алюминий оксид, $Ca(OH)_2$, MgO , $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, силикагель, крахмал, цанд кукун, тальк ва бошқа моддалар ишлатилади (26- раем). Ажратилиши керак бўлган эритма шундай адсорбентлар тулдирилган колонкага солинганда (бунда сув насоси ёрдамида колонкадаги аэрозолдан ўтказиб турилади) унинг таркибий қисмлари ўзининг мойиллигига қараб турли адсорбентларга ютилади боради; кўпинча, аэрозоллар бир-бирдан кескин ажралган бўлмай, бир-бирига жуда яқин жойлашади. Унда қайси қаватни (хроматограммани) очиш учун мувофиқ эритувчилардан фэйдаланилади. Шу тарифа керакли модда ажратиш олиниди; уни яна қайтадан адсорбентга юттириб, ютилиш зонаси кенгайтирилади. Зоналарни найчадан чиқариб ва чегара чизиқларидан кесиб, маълум эритувчи ёрдамида ажратиш олиниди; бу процесс алоция

¹ Цвет .М. С. (1872—1919)—рус ботаниги ва биохимиги.

дейлади. Хроматографии адсорбцион анализ жуда мураккаб органик аралашмаларни ва сийрак-ер металлларнинг бирикмаларини бири-бирдан ажратиб олишда катта а^амиятга эга. Хроматографик адсорбцион анализ методини совет олимлари М. М. Дубинин, Е. Н. Гапон ва бошчалар мукамаллаштирдилар. Бу методнинг *радиохромография* деб аталадиган ва нишонланган атомлардан фойдаланадиган тури тез ривожланмоёда. Радиохромография методидан му^им текширишларда фойдаланиш яхши натижа бермо^да. Узбекистан олимлари г^узанинг химиявий таркибини ани^лашда бу методни биринчи б^улиб цулладилаэ.

Х,озир хроматографиянинг *тсцсимланиш*, *цогоз с^рдами билан олиб бориладиган*, *ч^кма осил б^улиши билан богланган*, *ион алмашиниш*, *газ хроматографияси* каби турлари бор. Лекин булар ичида ион алмашиниш, та^симланиш, газ хроматографиялари катта а^амиятга эга.

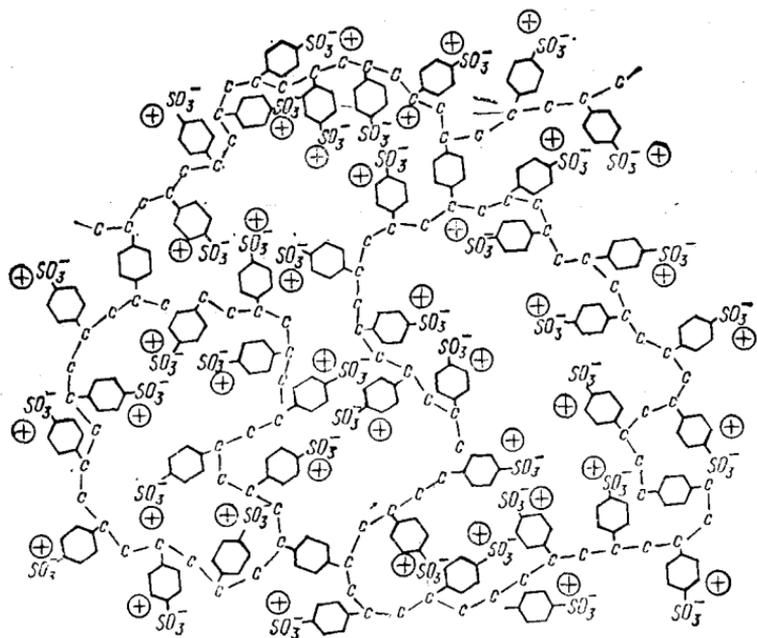
Ион алмашиниш хроматографияси. Бунда ион алмашиниш процесси пермутит ва цеолит дейиладиган аорганик адсорбентлар, шунингдек ионитлар ёки вофатитлар дейиладиган органик адсорбентлар ёрдамида амалга сширилади. Пермутит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ёки $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ таркибли алюмосиликат б^улиб, у каолин, ортоклаз ва сода аралашмасини циздириб сую^лантириш натижасида олинади. Пермутит эритмага туширилса, унинг натрий ионлари кальций, магний, темир каби ионлар билан алмашинади, масалан:



Сувни кальций тузларидан тозалаш учун сув цилиндрик найга жойланган пермутит доналаридан аста-секин утказилади. Пермутитнинг тозалаш хусусияти камайганида у ош тузининг т^уйинган эритмаси билан ювилади; бу вацтда кальций ионларининг ўрнини натрий ионлари олади; шундан кейин пермутитни яна цайтадан ишлатиш мумкин. Сув техникада шу тарифа тозаланеди.

Тупро^даги калий ва аммоний ионларининг ёмгир суви билан ювилиб кетишига й^ул цуймайдиган цеолитларнинг таъсири ^ам худди пермутитларники каби б^улади (чунки пермутитни сун^ий цеолит деб к;^араш мумкин). Цеолит таркиби $(\text{CaNa}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дан иборат. Пермутит ва цеолитларни рентген нури ёрдамида текшириш натижасида уларнинг кристалл панжараси ^ал^асимон тузилганлиги ва унда каналлар борлиги ани^ланди; бу каналларга сув ва сувда эриган тузларнинг ионлари жойлашади. Ана шу ионлар цеолит панжараси таркибига кирган ионлар билан алмашина олади. К^агпц сиртда ионларнинг алмашиниш процесси Б. П. Никольский тенгламаси билан характерланади. Бу тенглама цуйидаги к^уринишга эга.

$$\frac{\Gamma_1^{z_1}}{\Gamma_2^{z_1}} = K \frac{C_1^{z_1}}{C_2^{z_1}}$$



27- раем. Ионитнинг гузилиш схемаси.

Бу ерда Γ_1 ва Γ_2 — адсорбент сиртига ютилган ионлар мшюри, z_1 , z_2 — ионларнинг зарядлари, C_1 ва C_2 — алмашинувчи ионларнинг мувозанат концентрациялари, K — ионларнинг айна сорбентга адсорбиланиш қобилиятига борлиқ бўлган алмашиниш константаси. Б. П. Никольский тенгламаси графикда тўрри чизиқ билан ифодаланади.

Ион алмаштирувчи махсус полимерлар ёки смолалар (ионитлар) синтез цилина бошлагандн кейин ион-алмашиниш хроматографиями них; оягда тез тараний илди. Барча ионитлар икки группага: **катионитлар** ва **анионитларга** бўлинади. Катионит ўз катионларини бошқа катионларга алмаштира оладиган модда бўлиб, унинг таркиби жуда кўп сульфогруппаларга эга бўлган полиэлектрролтиги ю^ори молекуляр моддалардан иборат (27- раем). Катионитларга амберлайт JR-100, дауэкс-50, совет катионитлари КБ-4, СБС, КУ-2 ва бош^алар мисол бўла олади.

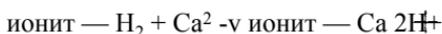
Анионитлар анионларни алмаштирувчи ионитлар бўлиб, улар таркибида гидроксил иони ёки амин группалари бўлган ю^ори молекуляр моддалардан иборат; мисол тарицасида амберлайт JRA-400, дауэкс-2, вофатит-М, совет анионитлари ЭДЭ-10, ПЭК. ва ^оказоларни кўрсатиш мумкин. Бир грамм ионит 3—10 милли-эквивалент ионни алмаштира олади. Бу унинг **алмаштириш сифати**ни курсатади.

Ионитлар сирти катта бўлган моддалар; улар катталиги 0,3—1,5 мм доналар ^олида ишлатилади.

Катионитлар формальдегидни фенолсульфокислота ёки фенол-карбон кислоталар билан поликонденсациялаш оркали олинади;

стирол сульфокислоталарни полимерлаб ам катионитлар олиш мумкин.

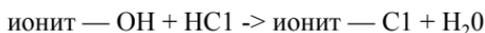
Фенолсульфокислотадан х,осил аilingан смолаларнинг кислота формаси қ,атти сувни юмшатиш учун аулланилади. Сувни юмшатишда ионитнинг водород ионлари кальций ва магний ионларига алмашилади, масалан:



Катионлар ютилгандан кейин сувда кислота осил бўлиб олади. Уни анионитларга юттириш мумкин. Шундан кейин сув амма минерал моддалардан тозаланади. Катионитни қайтадан ишга солиш учун уни 3—5% ли HCl ёки суюлтирилган H₂SO₄ эритмаси билан ювиш керак.

Кейинги йилларда фенолсульфокислотадан х<осил аilingан смолалар металл ионларини бир-биридан ажратишда, ишлаб чик,ариш крлдицлари сифатида чиб;ариб ташланадиган оава сувлардан турли моддаларни тутиб олишда, шунингдек, органик моддалар олишда катализаторлар сифатида ишлатилмовда.

Анионитлар формальдегидни ароматик ёки алифатик аминлар билан конденсатлаш орцали олинади. Сувни кислоталардан тозалашда анионитлардан фойдаланиш ауйидагига ухшаш реакцияларга асосланади:



Анионитларни айтадан ишга солиш учун NaOH, Na₂CO₃ ёки NH₄OH эритмалари билан ювиш керак. Хрзирги вакд-да анионитлар кислоталар аралашмаларини ажратиш, лимон кислотани тозалаш, қ,анд шарбатинн тузлардан тозалаш, кислотали газ ва тузларни юттириш учун амда катализатор сифатида ишлатилади.

Т а с и м л а н и ш х р о м а т о г р а ф и я с и найларда олиб борилади. Бунинг учун силикагель, крахмал ёки целлюлоза билан тўлдирилган найнинг тепасидан аввал бирор эритувчи (масалан, сув) ауйиб, адсорбеитлар аулланади, сўнгра найнинг тепасидан ажратилиши керак бўлган аралашма ва унинг устидан бирор бошца эритувчи ауйилади. Аралашма таркибидаги моддалар иккала эритувчи ўргасида ўзининг тацсимланиш коэффициентларига мувофи тацсимланади, баъзи моддалар эса адсорбентга ютилганича олади.

Газ х р о м а т о г р а ф и я с и аралаш моддаларни бир-биридан ажратишда аулланилади. М. С. Цвет кашф эган хромографик методнинг вариантларидан бири газ хромографиясидир. Бу метод газлар аралашмаси адсорбеитлар устидан ўтганида аралашма компонентларининг адсорбентга танлаб ютилишига асосланган. Газ хромограф асосан уч исмдан иборат: 1) дозатор, 2) най, 3) детектор. Дозатор асбобни бир йула ёки ва^т-ва^тида газлар аралашмаси билан таъминлаб туради. Найга адсорбилаш хусусиятлари узаро кўп фар қ,иладиган бир неча адсорбент жойланади. Газлар аралашмаси най орцали ўтганидан кейин детектор га тушади. Детектор газлар аралашмасидаги компонентларнинг концентрациялари йигиндисини ёзиб кўра^тади. Хромограф газлар аралашмасидаги компоентлар концентра-

циясининг йигиндиси билан вацт орасидаги боғланишни диаграмма (хроматограмма) тарзида кўрсатади. Диаграммада Δ ар Δ айси компонентга оид максимум чизиқлар ҳосил бўлади. Уларга Δ араб газлар аралашмасининг таркиби аниқланади.

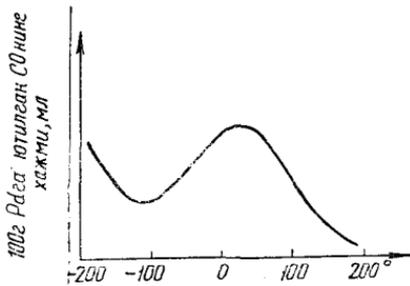
17- §. ХИМИЯВИЙ АДСОРБЦИЯ

Химиявий кучлар ҳисобига қилинган ошадиган адсорбция *хемосорбция* ёки *химиявий адсорбция* деб аталади. Лекин физик адсорбция билан химиявий адсорбция орасига кескин чегара қўйиш қийин. Бир адсорбент билан бир адсорбент орасида маълум шароитда физик адсорбция содир бўлса, б* пиқа бирор шартда худди ўша икки модда орасида химиявий адсорбция куч;пи.чшн мумкин. Кўпинча, аввал физик адсорбция содир бўлиб, кс; нл химиявий адсорбция юзага чи

қад^н.

Физик адсорбция билан химиявий адсорбция орасидаги фарқлар Δ уйидагидан иборат: 1) физик адсорбция — батамом қайтар, химиявий адсорбция қайғмас процессдир; 2) физик адсорбциянинг иссиқлик эффекти 9—33 кЖ/моль атрофида бўлади; бу қиймат модданинг конденсатланиш иссиқлигига яқин келади; химиявий адсорбциянинг иссиқлик эффекти 500 кЖ/моль га етиши мумкин; бу қиймат химиявий реакцияларнинг иссиқлик эффектларига яқин келади;

3) физик адсорбцияда ўзига ҳослик, яъни танлаб таъсир этишлик кам ифодаланган; химиявий адсорбцияда бу хусусият ўзининг очиқ ифодасини топган; 4) температуранинг ўзгариши физик ва химиявий адсорбцияга турлича таъсир кўрсатади: температура сўганида физик адсорбция сусаяди, химиявий адсорбция, аксинча, кучади. Бунинг сабаби шуидаки, хемосорбция ўзига ҳос активланиш энергия (40—120 кЖ/моль) талаб қиладиган процессдир. Шунинг учун Δ ам химиявий адсорбция *активлашган адсорбция* Δ исоблақади. Химиявий адсорбция химиявий кучлар таъсиринга боғлиқ экаплиги сабабли уни амалга ошириш Δ ам қийин; кўпинча бир хил таркибли модда адсорбиланганида бошқа таркибли модда десорбиланади. Бу ерда десорбция аввал адсорбент сиртига ютилган модданинг бу сиртдан кетиши эмас, балки хемосорбция туфайл адсорбент сиртида Δ осил бўлган бирикманинг парчаланишидди иборатдир. Хемосорбцияда сирт молекулалар билан қапчалпх кўп тулиб борса, процесс учун шунча кўп энергия талаб қилинади. Бу Δ ол, адсорбент сиртида турли катгаликдаги активланиш энергиялари талаб қиладиган турли актив марказлар борлигини кўрсатади. 28-раемда углерод (II)- оксиднинг палладийга адсорбиланиш изотермаси кўрсатилган. Паст температурада физик адсорбция содир бўлади; температура кўтарилганида маълум температурада активлан-



28- раем. Углерод (II)- оксиднинг палладийга адсорбиланиш диаграммаси.

ган адсорбция бошланиб кетади; физик адсорбция жуда оз даражада боради. Бунда активланган адсорбция учун хос максимум кузатилади. Жуда ю^ори температурада адсорбция яна камаяди, чунки бу пайтдаи бошлаб сиртда з^осил булиб долган бирикмалар парчалана бошлайди; 5) физик адсорбция асосан Ван-дер-Ваальс кучлари туфайли содир булади; адсорбент билан адсорбтив уртасида стехиометрик нисбатлар куз.пилмлпдн; химиявий адсорбцияда асосий роль химиявий кучлар зиммпсига тушади.

Химиявий адсорбция учун мисол тарицаснда кпслороднинг кумир га адсорбиланишини келтириш мумкин. Кумир сиртида валентликлари банд булмаган углерод атомлари кпслород билан валент кучлар орқали бирикади. Н. А. Шилов¹ бу каби орали^ махсулотларни *сирт бирикмалар* деб атади. Бу ерда мустакил янги фаза >^ам, мустацил янги модда ^осил булмаганлиги аниқланди. Адсорбтив билан бириккан атом айна ва^тда сиртнинг ички кпслмларидаги атомлар билан з^ам бирикишиб туриши маълум булди. Узига кпслород ютган кумир киздирилганида кпслород десорбиланмади, балки углероднинг оксидлари ажралиб чи^ди. Бу >;ол физик адсорбция билан химиявий адсорбция орасига кескин чегара цуннш қийин эканлпгидаи дарак беради.

МАСАЛА ЕЧИШГА ДОИР МИСОЛЛАР

1- мисол. К^биргаси I га тенг булган кубнинг солиштирма сирти з^исоблансин.

Е ч и ш .

$$\frac{S}{S_0} = \frac{I^2}{I_0^2} = \frac{I^2}{I_0^2}$$

2- мисол. Радиуси r га тенг булган шарнинг солиштирма сирти топилсин.

Е ч и ш .

$$S_{\text{сол}} = \frac{S_0}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}$$

3- мисол. 2 г платина цирраларининг узунлиги 10^{-6} см булган мунтазам кублар шаклида майдаланган. Платинанинг солиштирма огирлиги $21,4$ г/см³ эканлигини назарда тутиб, умумий сирт катталиги топилсин.

Е ч и ш . Кубнинг солиштирма сирти $S_{\text{сол}} = 6/l$ эканлигидан фойдаланиб, аввал $S_{\text{сол}}$ ни ^исоблаб чикарамыз:

$$S_{\text{сол}} = \frac{6}{l} = \frac{6}{10^{-6}} = 6 \cdot 10^6 \text{ см}^2$$

Сунгра 2 г платина эгаллаган ^ажмни топамиз:

$$V = -\mathcal{E} = \frac{JL}{d} = 935 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \quad \text{с}$$

¹ Н. А. Шилов (1872—1930) — атоцли совет слими, химиявий кинетика, адсорбция ва эритмалар со^асида илмий ишлар олиб борган.

Шундан кейин умумий сиртни \wedge исоблаймиз:

$$S = S_{con} - V = 6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1} - 9,35 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 = 56,08 \cdot 10^4 \text{ см}^2$$

ёки $56,08 \text{ м}^2$; демак, $S = 56,08 \text{ м}^2$.

4- мисол. Таркиби $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ бўлган кислотанинг 50 мг/л концентрациядаги эритмаси берилган. Бу эритманинг 10°C даги сирт таранглиги $57,0 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$. Эритма сиртидаги ортиқча кислота мивдори, яъни Γ топилсин (моль/ м^2 \wedge исобнда).

Ечиш. Буни ечиш учун $\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$ н Ф $^\circ$ йдаланамиз. Сувнинг 10°C даги сирт таранглиги $\sigma = 74,22 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$ эканлигини справочникдан топамиз. Кислота концентрациясини м \wedge ль/л га айлантира- миз:

$$C = \frac{0,05}{158} \text{ моль/л; суйгра } \Gamma \text{ ни хисоблаймиз:}$$

$$\Gamma = \frac{C \cdot \frac{d\sigma}{dC}}{RT} = \frac{0,05 \cdot 74,22 \cdot 10^{-3}}{158 \cdot 8,314 \cdot 10^{-8} \cdot 283} = \frac{3,711 \cdot 10^{-3}}{36,747 \cdot 10^{-6}}$$

$$\Gamma = 7,318 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Γ нинг циймати 0 дан катта бўлганлиги учун мусбат адсорбция кузатилади.

5-мисол. $0,2 \text{ см}^3$ симоб қирраларининг узунлиги $8 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ бўлган кублар ҳолида бўлинган. Симобнинг зичлиги $13,545 \text{ г/см}^3$ эканлигини назарда тутиб, шу смсбдаги заррачалар сони топилсин.

Ечиш. $m = V \cdot d$ дан фойдаланиб $0,2 \text{ см}^3$ симоб массасиш топамиз:

$$m = 0,2 \cdot 13,546 = 2,709 \text{ г}$$

бир заррача \wedge ажмини топамиз:

$$V_0 = \frac{m}{\rho} = \frac{2,709}{13,546} = 0,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3$$

Битта заррача массаси m_0 ни топамиз:

$$m_0 = V_0 \cdot \rho = 0,2 \cdot 10^{-16} \cdot 13,546 = 2,709 \cdot 10^{-15} \text{ г.}$$

Заррачалар сонни топиш учун барча заррачалар массаси (умумий мас- сами битта заррача массасига буламиз:

$$N = \frac{m}{m_0} = \frac{2,709}{2,709 \cdot 10^{-15}} = 10^{14}$$

6- мисол. Турли концентрациялардаги сирка кислота эритмалари- дан 20°C да 100 см^3 дан 3 та намуна олиб, уларнинг \wedge ар бирпга 3 кг катталикдаги активланган кумир парчаси солинди. Адсорбциядан аввал ва адсорбциядан кейин бу эритмаларнинг \wedge ар биридан 50 см^3 дан олиб, у 0,1 н NaOH эрит.. аси билан титрланди. x/m топилсин, бу ерда x — адсорбиланган кислота мшуюри (Γ), m — адсорбентнинг массаси, г.

адсорбциядан аввал 50 см ³ кислотани титр- лаш учун сарфланган 0,1 н NaOH эрит- масининг х, ажми	5,5 10,6 23,0
адсорбциядан кейин 50 см ³ кислотами титр- лаш учун сарфланган 0,1 н NaOH эритмасининг >, ажми	1,2 3,65 10,2

Е ч и ш . Адсорбциядан аввал 100 см³ эритманинг нормаллиги, титри ва CH₃COOH нинг грамм хисобидаги миқдорларини топамиз. Адсорбцияга ^а, ар 1 н а м у н а у ч у н :

$$\text{нормаллиги } M_1 = \frac{5,5}{50} \cdot 100 = 11; \text{ титри } T_1 = \frac{60}{1000} = 0,0066 \text{ г/см}^3;$$

$$100 \text{ см}^3 \text{ эритмадаги CH}_3\text{COOH ми}^{\wedge} \text{дори } a_Y = 100 \cdot T_1 = 0,066 \text{ г}$$

И н а м у н а у ч у н :

$$\text{нормаллиги } A_Q = \frac{10,6 - 0,1}{50} = 0,212$$

$$\wedge \text{ титри } T_2 = \frac{60}{1000} = 0,001272 \text{ г/см}^3.$$

$$100 \text{ см}^3 \text{ эритмадаги CH}_3\text{COOH ми}^{\wedge} \text{дори } a_{\cdot} = 100 \cdot T_2 = 0,1272 \text{ г.}$$

$$\text{III н а м у н а у ч у н : нормаллиги } L_3 = \frac{9,01}{50} = 0,0460.$$

Титри $T_3 = M_3 - 60/1000 \text{ г/см}^3$, 100 см³ эритмадаги CH₃COOH нинг миқдори $a_{\cdot} = T_3 \cdot 100 = 0,2760 \text{ г}$. Худди ана шундай катталикларни адсорбциядан кейин >, ам топамиз:

$$M_1 = 1,2 - 0,1/50 = 0,024; T_1 = 60/1000 = 0,00144 \text{ г/см}^3; a' = 100 \cdot T_1 = 0,144 \text{ г.}$$

$$M_2 = 3,65 - 1/50 = 0,0073; T_2 = 60/1000 = 0,000438 \text{ г/см}^3; a_2 = T_2 \cdot 100 = 0,0438 \text{ г.}$$

$$M_3 = 10,2 - 0,1/50 = 0,0204; T_3 = 60/1000 = 0,01224 \text{ г/см}^3; a_3 = T_3 \cdot 100 = 0,1224 \text{ г.}$$

Энди x/m ни, яъни 1 г кўмирга ютилган CH₃COOH миқдорини топа-
к из:

$$\text{I н а м у н а у ч у н } x_1 = a_1 - a_{1/m} = a_1 - a_{1/n} = 11 - \frac{0,144 - 0,014}{3} = 0,0172 \text{ г}$$

$$x_2 = a_2 - a_{2/m} = \frac{0,0438 - 0,01272}{3} = 0,01038 \text{ г}$$

$$x_3 = a_3 - a_{3/m} = \frac{0,1224 - 0,01272}{3} = 0,03636 \text{ г}$$

САВОЛ ВА ТОПШИРИКЛАР

1. Адсорбция, абсорбция, сорбция, физик ва химиявий адсорбция, капилляр конденсатланиш тушунчаларига таъриф беринг.
 2. Газ ва бурлар физик адсорбиланганида қандай белгилар кузатилади?
 3. Газ ва суюқ; моддаларнинг қаттиқ жисмга адсорбиланишини қандай методлар билан аниқлаш мумкин?
 4. Адсорбиланиш мувозанати нимадан иборат?
 5. Френкель формуласини ёзиб, унинг мазмунини тушунтириб беринг.
 6. Адсорбциянинг интеграл ва дифференциал иссицикларига таъриф беринг.
- Адсорбция иссиқлиги билан газ босими орасида қандай боғланиш бор?
7. Максимал солиштирма адсорбция деб нимани айтилади?
 8. Фрейдлих формуласи билан Ленгмюр формуласи орасида қандай фарқ; Сор?
 9. Ленгмюр формуласидаги константалар қандай аниқланади?
 10. Полимолекуляр адсорбция учун Поляни назарияси нимадан иборат? Унинг афзаллик ва камчиликлари қандай нисбатлари айтиш мумкин?
 11. М. М. Дубинин тенгламаси ҳақида қандай хулоса қилиш мумкин?
 12. Адсорбиланиш гистерезисини нимадан иборат?
 13. Адсорбентларни қандай синфларга бўлиш мумкин?
 14. Активланган кумир қандай тайёрланади?
 15. Эритмаларда буладиган адсорбциянинг характери қандай нисбатлари билан аниқланади?
 16. Мусбат ва манфий адсорбция тушунчаларига таъриф беринг.
 17. Гиббс тенгламаси нимани ифодалайди? Бу тенгламани қандай қилиб келтириш мумкин?
 18. «Сирт активлик» нимадан иборат?
 19. Дюкло-Граубе тенгласига таъриф беринг.
 20. Б. А. Шишковский тенгламаси нимани ифодалайди?
 21. Фрумкиннинг лиотроп қатори нимадан иборат?
 22. Ионитлар нима? Улар неча хил булади? Никольский тенгламаси нимани ифодалайди?
 23. Химиявий адсорбция нимадан иборат? Хемосорбция физик адсорбциядан нисбатлари билан фарқланади?
 24. 1 г олтинни майдалаб, циркуларининг узунлиги 5-10 см бўлган кубиклар билан қопланган, олтиннинг зичлиги $19,3 \text{ г/см}^3$ эканлигини назарда тутиб, умумий «рт қатталиги» қандай бўлади? (Жавоб: $62,18 \text{ м}^2$)
 25. Симоб золи диаметри $6 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ бўлган шарлардан иборат. $0,5 \text{ см}^3$ симобда қанча золи келиши мумкин? Уларнинг зичлиги қандай бўлади? Симобнинг зичлиги $13,546 \text{ г/см}^3$.

У БОБ. СИРТ-ЛКТИВ МОДДАЛАР

1- §. СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАРНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

Академик П. А. Ребиндер суюлтирилган эритмалар учун Гиббс таклиф килган тенглама:

$$p \sim \frac{C da}{RT dC}$$

$\frac{da}{dC}$ даги ни «сирт-активлик» деб атаганини ю^ориди айтиб ўтдик. Бу

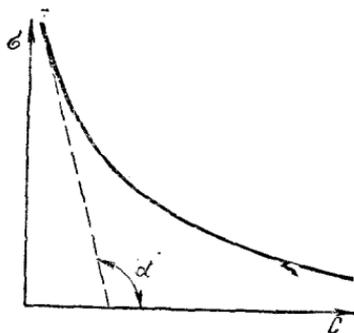
тенгламадаги Γ —модданинг сиртдаги концентрацияси унинг ^ажмий концентрациясидан Γ ; анча орти^ эканлигини кўрсатади; γ «орти^ча мшуюр» деб ^ам, «гиббс адсорбцияси» деб χ ; ам аталади; C — модданинг ^ажмий концентрацияси.

$\frac{d\sigma}{dC}$ — ни Ёнклаш учун аввал абсциссалар u йига C ни, ординаталар σ укига σ ни куйиб $\sigma - C$ диаграмма тузилади (29-раем); сўнгра бу диаграммадагн $\sigma - C$ чзикда изотерманинг бошланиш ну^тасидан уринма ўтказиб, уни C ўк>ига ^адар етк^зилади; шундан кейин уринма билан $C \sim \sigma$ брасидаги бурчак тангенс олинади;

$$g = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right) = \text{tg } \alpha$$

бу ерда g — сирт-активлик. Манфий $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ га эга булган моддалар учун

Γ мусбат цийматга эга. Агар $\frac{\partial \sigma}{\partial C} < 0$ булса, модда сирт-ноактив ^исоб-



29- раем. Сирт-актив модданинг ^ажмий концентрацияси билан унинг сирт таранглиги орасидаги боғланиш.

ланади. Кенг маънода Караганда барча органик моддаларни ^ам сирт-актив моддалар жумласига киритишга тўғри келади, чунки ^ар ^андай органик моддани олмайлик, унинг сирт таранглиги сувнинг сирт таранглигидан кичик, у сувга нисбатан сирт-активлик кўрсатади. Лекин б^ттиц жисмларнинг сирт таранглиги сувнинг сирт таранглигидан анча катта; демак, сув катт!Щ моддага нисбатан сирт-активлик намоён қилиши керак. Бундан кўрамизки, сув фазалар чегараеннинг характериға қараб, баъзан сирт-ноактив, баъзан сирт-актив модда бўлиши мумкин.

Локц «сирт-актив модда» деган тушунча бу каби кенг маънода шпллтпмайди. У махсус, анча тор маънода ишлатилади. Умумомопдлин \wedge абул \wedge илинган таърифга кўра сирт-актив модда молекулалари дифиль равишда тузилган ҳамда анча катта сирт активликка эга бўлган органик бирикмадан иборатдир. Бундай модда / молекуласининг бир $i^{\wedge}iicmh$ сувга нисбатан каттарок; мойиллик намоён \wedge илади; бу i^{\wedge} исмпни *гидрофиль группа* ташкил этади; иккинчи \wedge исми углеводород рлдикялп бўлиб, у *гидрофоб группадан* иборат. Спирт, фенол, карбон кислота, органик аминлар, сульфокислоталар ва уларнинг тузлари ва боища хил органик бирикмалар ана шундай дифиль молекулалардан тузилган. Уларнинг таркибидаги $—OH$, $—NH_2$, $—COOH$ (карбоксил группа), $—SO_3H$ (сульфогруппа) ва z^{\wedge} оказолар *цутбли группаларни* ташкил цилади. Сирт-актив моддалар асимметрик тузшлишга эга; шунинг учун z^{\wedge} ам улар сув- \wedge аво (сув-буг), сув-углеводород (**сув-еF**), сув- $i^{\wedge}gm^{\wedge}$ жисм каби сиртларга адсорбиланади.

Сирт-актив моддани $O''-----$ шаклида (ёки  шаклда)

белгилаш мумкин; бу шаклнинг дойра цисми кутбли группаларни, $t^{\wedge}Fp$ чизи \wedge цисми эса углеводород радикаллари билдиради. Сув молекулалари орасидаги когезия кучлари бу моддаларнинг сувдаги эритмаларидан уларнинг углеводород группаларини икки фаза орасидаги чегара сиртга йуналтиради. Молекуланинг гидрофиль к,исми сувда, гидрофоб i^{\wedge} исми цутбсиз фазада бўлганида изобар потенциал минимал цийматга эга булади.

2- §. СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАРНИНГ ТУРЛАРИ

Барча сирт-актив моддалар сувдаги эритмаларида диссоциланиш \wedge обилиятига цараб *ионоген* ва *ноионоген* сирт-актив моддаларга бўлинади. Ионоген сирт-актив моддалар — катион сирт-актив, анион сирт-актив ва амфотер (амфолит) сирт-актив моддаларга ажратилади.

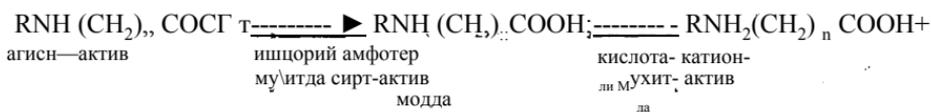
К а т и о н с и р т - а к т и в м о д д а л а р сувда диссоциланса, сирт-актив катнонлар z^{\wedge} осил булади. Улардан энг кўп учрайдиганлари жумласига бирламчи, нккиламчи, учламчи алифатик ва ароматик аминларнинг тузлари, шунингдек, алкнлга алмашинган аммоний асосларнинг тузлари киради. Мусбат зарядли заррачаларга эга бўлган дисперс системалар z^{\wedge} осил цилншда z^{\wedge} ам катион сирт-актив моддалардан кўп фойдаланилади. Улар яхши флокулянт — коагулянт сифатида сувни тозалаш ва \wedge урнлиш ишларида цулланнади.

А н и о н с и р т - а к т и в м о д д а л а р сувда сирт-актив анионлар z^{\wedge} осил \wedge илади. Саноат мицёсида кенг цулланиладиган анион сирт-актив моддалар жумласига \wedge уйидаги моддалар киради: а) баъзи карбон кислоталар ва уларнинг тузлари (чунончи $C_{17}H_{35}COONa$ — натрий стеарат (совун), $C_{17}H_{33}COONa$ — натрий олеат, $C_{15}H_{31}COONa$, натрий пальмитат), б) алкилсульфатлар (алкилсульфат кислота тузлари) — $ROSO_2OMe$; в) алкиларилсульфонатлар — $RArSO_2OMe$, г) бош-

и^а типдаги анион гидрофиль группалари булган моддалар (фосфатлар, тиофосфаттар ва $\text{X} \times \text{X} \text{X}$).

^озирги ванугда, таркибиди C_9 дан C_{17} гача углерод атомлар булган синтетик ёг кислоталарнинг тузлари анион сирт-актив моддалар сифатида кенг ^улланилмокда; улар ўсимлик ва ^айвонларда! олинадиган органик ёг кислоталарнинг ўрнини босмокда. Алкил сульфат ва алкилсульфонатлар сувда яхши диссоциланади; уларда! кислотали ва иинуэрий эритмаларда лам фойдаланиш мумкин. Бундай моддалар УзССР Фанлар Академиясининг химия институти ходимларк томонидан кўплаб олиниб, хал^ хўжалигининг турли со^алариди кенг цулланилмокда.

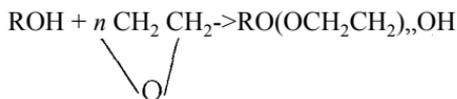
А м ф о т е р с и р т - а к т и в м о д д а л а р таркибиди иккит функционал группа булиб, улардан бири кислота ва иккинчиси асос характерига эга. Таркибиди карбоксил ва амин группалар булган моддалар амфотер сирт-актив моддалар жумласига киради. Улар му- дитнинг рН қийматига қараб анион сирт-активлик ёки катион сирт- активлик намоён ^ила отади:



Ноиноген сш/г-актив моддалар сувда эриганиди ионларга парчаланмайди. Ноиноген сирт-актив моддалар тайёрлаш учун этилен оксид C_2H_4 ииертларга, карбон кислоталарга, аминларга, алкилфе-



иолларга ви ёрошк,3 органик моддаларга таъсир эттирилзди. Масалан, «0.1» мяркал!) аолноксэтиленланган алкил спиртларшшг ^эсил бў- лишини куйидаги тенглама шаклиди нфодалаш мумкин:



Алкилфенолларнинг полиоксиэтилланган эфирлари кнр ювиш ишида кенг кулланилади.

П. А. Ребиндер барча дифиль сирт-актив моддаларни *ҳаюций эрувчан сирт-актив моддалар* ва *коллоид сирт-актив* моддалар деган икки группага булл и. >^ақиқний эрувчан сирт-актив моддалар жумла- сига — кичик радикалга эга булган дифиль эрувчан органик бирик- малар (цуйн спиртлар, феноллар, органик кислоталар, уларнинг тузлари, аминлар ва ^оказо) киради. Бу моддалар туйиннишдаража- снга мувофнқ келадиган концентрацияларга қадар молекуляр-дис- перс эритмалар ^осил цила олади. Лекин улар сирт-актив модда сифа гига кам ишлатилади.

Коллоид сирт-актив моддалар алохиди дшдатга сазовордир. «Сирт актив моддалар» термини ^ам айнан ана шуларга оид. Коллоид сирт- актив моддаларнинг ажойиб хусускяти шундаки, улар термодина- мик жидатдан бар^арор коллоид (лиофиль) дисперс гетероген система-

3- §. КОЛЛОИД СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАРНИНГ ГИДРОФИЛЬ ЛИПОФИЛЬ БАЛАНСИ (ГЛБ)

Сирт-актив моддаларнинг адсорбиланиш хусусиятини характерлашда уларнинг сирт активлигидан танглари, яна бошца, уларнинг-амалда и¹улланилиши учун аз^амиятга сазовор бўлган катталиқ — гидрофиль липофиль баланс (ГЛБ) тушунчасп з^ам киритилган (липофиль термини липос — ёг^сузидан келиб чи^аан). Сирт-актив модданинг ГЛБ сони модда таркибидаги цутбли группанинг гидрофиль хоссалари билан углеводород радикалларининг липофиль хоссалари орасидаги нисбатни характерлайди. ГЛБ сонини ани^алаш учун сирт-актив моддаларнинг мицеллалар з^аосил ^аилиш хусусиятидан ва уларнинг эмульсияларни барцарорлаш хоссаларидан фойдаланилади. Бу ^уринда Гриффин методи энг^с куп^с ^аулланилади. Гриффин сирт-актив модданинг ГЛБ сонини ани^алаш учун унинг мой-сув ёки сув-мой типидаги бар^аарор эмульсиялар з^аосил қилиш ^аобилиятини асос цилиб олади. Шартли равишда ГЛБ калий олеат учун 20 га, натрий олеат учун 18 га, триэтаноламин учун 12 га, олеин кислота учун 1га тенг деб ^абул цилинган. Эмульгаторнинг таъсир этиш интенсивлиги унинг ГЛБ сонига боглиц. ГЛБ ^аиймати 3—6^с бўлган эмульгаторлар иштирокида С/М (сув-мой¹) типидаги эмульсиялар з^аосил бўлади; ГЛБ—лари 8—13^с бўлган эмульгаторлар иштирокида эса М/С (мой-сув) типидаги эмульсия з^аосил бўлади. Эмульгатор табиатини ва унинг концентрациясини у^згартириш йу^и билан сув-мой типидаги эмульсияларни мой-сув типидаги эмульсияга айлантيريш мумкин.

4- §. МИЦЕЛЛЯР ЭРИТМАЛАР ВА МИЦЕЛЛА *ОСИЯ КИЛУВЧИ СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАР

^аа^иций эритма билан коллоид эритма оралигида бўлган системалар узо^а вак^тларга ^аадар яримколлоидлар деган ном билан аталиб келди. «Яримколлоид» термини билан бир ^ааторда яна «семиколлоид» термини з^ам учраб турар эди. Лекин эндиликда бу терминлар ^урнига «лиофиль система», «мицелляр эритма», «мицелла з^аосил цилувчи сирт-актив моддалар» деган терминлар ^цулланилмовда. Бу системалар ^ааци^атан з^ам ^уз хоссалари жиз^аатидан з^аациий эритма билан коллоид эритма орасидаги вазиятни эгаллайди. Бундай системаларда модда шароитга ^аараб баъзан з^аациий эритма >олатида, баъзан эса коллоид эритма з^аолатида бўлади. Бунинг сабаби шундаки, айни эритувчи ичди ион, молекула з^аолатидаги эрувчи модда заррачалари билан коллоид з^аолатдаги модда заррачалари орасида мувозанат к;арор топади. Унинг ^аолати температура^с у^згариши билан ^узгаради. Бундай системалар жумласига турли совун эритмалари, ошловчи моддалар (таннинлар), алкалоидлар ва бошца моддаларнинг эритмалари киради. Бу моддалар таркибида кутбсиз радикал з^ам

¹ Яъни сувнинг мойдаги эмульсияси.

(масалан, углеводород занжирлари), ^утбли функционал группа з^ам булади.

Бундай системалар фойдали казилмаларни бойитишда музсим агамиягга эга. Пульпага ана шундай системалар кўшилганида флотацион реагентнинг руда сиртига адсорбиланиши яхшиланади.

«Совунлар» деганда илгари фацат туйинган органик кислоталарнинг иш^орий металллар билан ҳосил ^илган тузлари тушунилар ва улар кир юбиш восигаси сифатида ^аралар эди. Лекин тез фурсатда фа^ат совунларгина эмас, балки сульфокислоталарнинг тузлари ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Me}$ лар) з^ам кир юшии воситалари эканлиги аниқланди. П. А. Ребиндер таклифига кўра егарли даража узунликга эга бўлган углеводород занжирли ламда гидрофиль кутбли функционал группга эга бўлган сирт-актив моддаларни з^ам совунлар ва умуман юбиш воситалари жумласига кирипип мумкин. Совун эритмалари (умуман, ювиш воситалари) дисперс сипемалар учун стабилизаторлик вазифасини бажаради.

П. А. Ребиндер фикрича, совуннинг кир ювиш таъсири бир цатор коллоид — химиявий процесслар натижасидир, чунончи, кирнинг-намланиб ивиши, пептизацияга учраши, эмульсия з^олатига ўтиши ва стабиллапиши каби босцичлардал иборат. Ювилувчи модда сирти — кир-ювиш воситаси орасидаги ўзаро таъсир интенсивлигиинг ошишига чай^атиш, аралаштириш, иситиш каби тадбирлар ёрдам беради. Бу таъсирлар натижасида кўпик з^ажми ортиб, унинг ўзи мустаз^камланади ва кирнинг ювилган сиртга ^айта ёпишиши ^ийинлашади.

Совун эритмалари деярли осон кайтирувчи эритмалар жумласига киради. Агар бу эритма суюлтирилса мицеллалар емирилиб, совун молекулалари долита кайтади. Совун молекулалари дифиль (икки к.утдан иборат) сирт-актив моддалар бўлганлиги учун улар дисперс фаза сиртига адсорбилана олади; бунинг натижасида ёппа мицелляр қаватлар з^осил булиши мумкин. Демак, совун эритмаси коллоид ва дисперс системалар иштирок этган му^тда ^уз бар^арорлигини оширади: коалесценция ва коагуляцияларнинг амалга ошиши цийинлашади.

Совун эритмалари таъсирида углеводородларнинг сувда эрувчанлиги анча ортади, чунки бу ва^тда совун молекулалари билан углеводород молекулалари ўзаро тортишув кучлар таъсирида бир-бири билан бирикнб, йирик ассоциатлар з^осил цилади. Совун молекуласидаги цутбли ионоген группалар сув томон йуналиб, углеводород группалар бир-бири билан бирлашади, натижада мицеллалар келиб чикади; ионоген группалар ана шу мицеллалар томонидан адсорбиланиб, углеводород звенолар орасига ўрнашади ва системани барцарор з^олатга келтиради. Бу ерда *солюбилизация процесси* содир бўлади. *Моддаларнинг сирт-актив моддалар мицелларида эриш урдисаси* *солюбилизация дейилади.*

Фойдали ^азилма рудаларини бойитишда, сунъий чарм, клеёнка, резина ва бэцца материаллар тайёрлаш учун зарурий реагентлар танлашда солюбилизация з^одисасига катта эътибор беришга тўғри келади.

5- §. КАТТИК ЖИСМ МУСТА*КАМЛИГИНИНГ АДСОРБЦИЯ ТУФАЙЛИ ПАСАЙИШИ. П. А. РЕБИНДЕР ЭФФЕКТИ

Кўмир ва фойдали цазилма рудаларни бойитишда ва брикетлашда шихтанинг монодисперс (яъни ўлчамлари бир-бирига яъин) бўлиши ниҳоятда катта а^амиятга эга. Бунинг учун шихта (руда ёки кўмир) майдалангандан кейин хилма-хил цилиб сортлаш керак бўлади. Каттик; жисмни майдалаш учун унинг муста^камлигини пасайтиришга тўғри келади, чунки модданинг мустаз^камлиги қапч [лик кичик бўлса, уни майдалаш шунчалик осон бўлади. Йирик жисм майдаланганида жуда кўп майда-майда жисмлар — парчалар з^осил бўлиши сабабли умумий сирт катталашади; бинобарин, майдаланиш з^одисаси янги сиртнинг пайдо бўлиши билан содир бўладиган з^одисадир; демак, бу ерда з^ам сирт з^одисалар катта роль ўйнайди. Академик П. А. Ребиндер таъбирига мувофик; «Катти^ модданинг майдаланиши атроф-муз^ит билан чегарлзнган янги сиртларнинг аста-секин ривожланншидан иборатдир», «^аттиц жисмнинг муста^камлиги — ўша жисмда содир бўладиган сирт зрдисаларга богли^ з^одисадир». П. А. Ребиндер курсатдики, *цт`иц жисмнинг муста^камлиги ўша жисм сиртида содир бўладиган адсорбция %одисалари туфайли пасайиши керак*. Бу крида кейинчалик *Ребиндер эффекти* деб аталадиган бўлди. Бу з^одисанинг мוז^ияти шундаки, цатти^ жисмга сирт-актив модда адсорбиланганида цатти^ жисм моддасининг деформацияга ва майдаланишга кўрса-тадиган ^аршилик таъсири, сирт таранглиги камаяди; шу сабабли бу моддани майдалаш учун керак булган ^энергия ^иймати з^ам камаяди.

Катти^ модданинг майдаланиши микродарзлар пайдо бўлишидан бошланади; бу дарзларга ташқи муз^итдан сирт-актив модда ютилиши сабабли майдаланиш низ^оятда осонлашади. Ундан таицари, адсорбиланган модда дарзлар сирти бўйлаб нисбатан тез харакатланиб диффузияланади. Натижада ^атти^ модданинг мустаз^камлиги жуда тез пасайиб кетади. Бу з^одиса *цаттиц модда мустацкамлигининг адсорбция туфайли пасайиши* деб аталади. Масалан, тог жинсларни пармалашда сирт-актив модда кўшиш туфайли пармалаш те?лигини 60% ошириш мумкин. КаттШ жисм мустаз^камлигини пасайшрувчи моддалар жумласига сувни з^ам киритса бўлади. Сув оз^актош цатти^лигини 27%, кварц каттицлигини 22% пасайтира олади.

Б. В. Дерягин ва И. И. Абрикосова таклиф этган назарияга мувофи^, икки цатти^ жисм сиртлари орасидаги юп^а з^овол жойга суюк;лик кириб олса, ана шу суюклик ^авати «ёрувчи босим» кўрсатиб, сиртларни бир-биридан ажратишга з^аракат қилади. Улар ўз назарияларини цапиц сирт орасига жойлашган юпца з^аво цавати мисолида тажрибада исботладилар. ^осил цилинган натижага кўра, ёрувчи босим катталиги сиртлар орасидаги ^ават катталигига боглиц эканлиги маълум бўлди. Слюда минералидаги пластинкалараро бушли^ларга сув берилса, слюда гидрофиль модда бўлгаилиги учун сувни ўзига тортиб олади; сиртлараро ^аватда ёрувчи босим юзага чи^цанлиги сабабли слюда булагй тезда парчалана бошлайди.

Тог жинсларини пармалашда сувга турли цушимчалар аралаштириш яхши натижалар беради. Масалан, кварцли алюмссиликатларни

пармалашда сувга Na^+ , Cl^- , Al^{3+} каби ионлари бор моддалар кўшиш, карбонат тор жинслар (о.актош; мергель) ни пармалашда эса Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} каби ионлари бор моддалар қўшиш яхши натижалар беради. Бу мақсадлар учун ушбу китоб муаллифларидан бири (К. С. Ахмедов) рабарлигида яратилган полиэлектродитлар ишлатиш ҳам катта фойда келтиради («Полиэлектродитлар» бобига аранг).

Сирт-актив моддалар кўмир ва боипуа фойдали цазилмаларни брикетлашда ҳам катта аамиятга эга.

6- §. АДГЕЗИВЛАР

Суюклик аттиқ жисмга адсорбиланганида бир атти сиртнинг иккинчи цаттиц сирт билан ёғшишиш (адгезион) таъсири ошиши мумкин. Кдгга сиртларнинг узаро ёпишишига ёрдам берувчи моддалар адгезивлар деб аталади. Улар цуйидагича сифларга булинади.

I. Органик адгезивлар. 1. Нефть асосида тайёрланган адгезивлар (нефть—битумлар, гудронлар ва мазут). 2. Каттик; ёнувчи казилмалар асосида тайёрланган адгезивлар (смолалар, чирклар, кокслаш ва ярпм-ко чслап олдиклари). Улар жумласига тошкўмир асосида такёр лагаи адгезивлар, табиий газ асосида тайёрланган адгезивлар ҳам киради. 3. Айвонлардан олинадиган моддалардан тайёрланган адгезивлар: казеин, желатина, альбумин ва оказо. 4. Усимлик моддалар асосида тайёрланган адгезивлар: крахмал, ширач ва ҳоказо. 5. Юори молекуляр бирикмалар асосида тайёрланган адгезивлар (эпоксид смолалар, полиакриламид ва оказо).

II. Аноганик адгезивлар. 1. Ашомосиликатлар (гелдар). 2. Сульфалар—кальций сульфат (гипс), магний сульфат. 3. Карбонатлар — кальцит карбонат (о.актош), магний карбонат (магнезит), кальций магии или карбона г (доломит). 4. Цементлар (портландцемент, романцемент ва бошца цементлар). 5. Фосфатлар. 6. Эрувчан шиша. 7. Силикальцитлар. 8. Ишлаб чикариш олдигулари (шлаклар, чуян приндилари ва оказо).

III. Мураккаб адгезивлар. 1. Органик моддалар билан минерал моддалар аралашмаси асосида тайёрланган адгезивлар. 2. Органик моддалар асосида тайёрланган мураккаб адгезивлар (сульфат-спирг, барда ва оказо). 3. Аноганик моддалар асосида тайёрланган мураккаб адгезивлар.

Моддаларни брикетлаш учун кукун олатдаги модда берк идишда катта босим остида сиилади; босим таъсирида зичланиш содир бўлиб, ивоуа брикегга айланади. Брикеглар турли шаклларда тайёрланиши мумкин.

Кўмирни брикетлаш ишида сирт-актив моддаларнинг ролини араб чиамиз. Кўпинча ўнгир кўмир брикетланади, бу билан унинг сифати яхшиланади. Баъзан кўмирни брикетлаш учун ёпиштирувчи модда сифатида кўмирнинг ўз таркибида мавжуд моддалардан фойдаланилади. Лекин юори нав кўмирларни брикетлашда махсус турли ёпиштирувчи моддалар ишлатилади.

VI б об. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ХОССАЛАРИ

1-§. КУШ ЭЛЕКТР К АВ АТ ХАКИ ДА ТУШУНЧА

Фазаларо сиртда содир бўладиган электр з^оодисаларни (худди адсорбциядаги сннгарн) орти^ача сирт энергиянинг мавжудлик о^ибаги ва фазалар орасидаги ўзаро таъсирларнинг самараси деб қ,араш мумкин. Гетероген система ўзининг сирт энергиясини камайтиришга интилиши натижасида сирт цаватдаги ^аутбли молекула, ион ва электронларнинг ҳ,аракати маълум йуналишда ўзгаради, масалан, ионлар химиявий потенциал катта бўлган фазадан химиявий потенциал кичик бўлган фазага ўтади; оцибатда бир-бирига тегиб турган фазалар чегарасида каттэлик жи^атидан ўзаро тенг, лекин царам-царши ишорали зарядлар қосил бўлади. Шунинг учун ўзининг потенциалига, зарядига ва бош^а хоссаларига эга бўлган *йуш. электр цват* вужудга келади. ва мувозанат ^аодаг қарор,топади (чунки з^оосил бўлган потенциал ионларнинг бир фазадан иккинчи фазага ўтишига царшилиқ кўрсатади). Фазаларо электр ^аоднеалар дисперс системаларнинг стабилланиш, коагулланиш, электрокапилляр ва электрокинетик Зуамда ион алмашиниш ҳиссгаларини тушуниш учун а^амиятга эга булганкдан бу процессларнинг умумий назарияси коллоид химия куренда муфассал баёси этнладн, улар илм-фаннинг боица со^аларида (масалан, электрод пооцесслао назариясида, яримўтказгичлар химиясида, каталитнк процесслар ва б и хлогия со^аларида) з^аам катта а.^амиятга эга.

Кўш электр ^аушатнинг ҳосил бўлиши з^ақ,ида уч хил механизм таклиф дилинга». Улардан блриячиси — ион ёки электрон тарзидаги заряднинг бир ф1 задан иккинчи фазага ўтишидан иборат. Масалан, газ фаза билан чегаряланиб турган металл ўз ионларини газ фазага бера олади. Бу процесс вак,тида бажарилган ишнинг катталиги мегаллдан электронни чи^ариб юбориш учун керакли иш циймати билан ўлчанади. Металлдан электроннинг чик,иб кетиш интензлиги температура ортган сари орта боради; бу з^оодиса физика курсида *термоэлектрон эмиссия* деб аталади. Унинг оцибатида металл мусбат зарядга, газ фаза — манфий зарядга эга бўлиб ^аолади. Чегара сиртда ҳосил бўлган электр потенциал электронларнинг металлдан янада чи^аиб кетишига ^ааршилиқ кўрсатади ва системада мувозанат қ,арор топади. Газ фазада металл сиртидаги мусбат зарядга тенг манфий заряд пайдо бўлади; бинобарин, *йуш* электр ^ават з^оосил бўлади. Бир хил зарядди ионнинг бир фазадан иккинчи фазага кўпро^а ўтиши натижасида ^ауш электр ^ават з^оосил бўлиши учун сувда

к^т эрий диган кумуш иодид чўкмаси билан сув орасидаги сирт қават мисол бўла олади. Кумуш ионлари иод ионларига цараганда кўпрок; гидратланиши туфай ли кумуш ионлари сув фазага нисбатан кўпро[^] ўтади. Шунинг учун кумуш иодид сиртига манфий зарядли иод ион- лари кўпро[^] адсорбиланиб и[^]волади. Анн шу манфий ионлар чегара к^а- втда мусбат зарядли кумуш ионларини ўзига тортиб ией тралланиб туради. Энди сувга кумуш нитрат (яъни сувда яхши эрий диган кумуш тузи) кўшсак, кумуш ионларининг электрохимиивий потенциали ор- тиб кетади. Шунинг натижасида кумуш иодид сиртидан иод ионлар эритмага кўпрок; ўта бошлай ди. Чўкма сирти мусбат зарядли бўлиб колади, иод ионлар эса царши ионлар вазифасини утай бошлай ди; бгъзан бу [^]одиса автоадсорбция дей илади, чунки бундай чегара сирт- га ўша сирт моддаси таркибидаги элемент иони кўпроц адсорбиланади. Бунга асосланиб Фаянс ва Панет чегара сирт зарядини атцлаш учун [^]уй идаги цондани таърифладилар:

бирор эритмага бирор фаза туширилса, эритмадан ўша фаза моддаси таркибига кирган элемент ионлари биринчи навбатда ад- сорбиланади. Бинобарин, эритмага туширилган фаза чегарасиинг заряди ўша ионларнинг заряди ипораси билан бир хил бўлиб и[^]о- лади. К^У^ш электр к^ават [^]осил бўлишининг иккинчи механизми к^{ат}- 71Ш фаза таркибига кирмай диган ионларнинг фазалараро сиртга танланиб адсорбиланишидан иборат. Бу [^]олда системага аралашиб цолган [^]ўшимча моддалар таркибидаги ионлар адсорбиланади. Ма- салан, металл — сув системасига ош тузининг эритмаси цўшилса, металл сиртига хлорид ионлар танлаб адсорбиланади. Металл сиртида ортик;ча манфий заряд (хлорид ионлар [^]авати) ва эритманинг металл сиртига я^{ин} к^{ис}мида натрий ионларидан иборат мусбат заряд б^а- вати пай до бўлади. Агар металл ва сувдан иборат системага ионоген сирт-актив модда цўшсак, бу модда молекуласининг органик г⁻исмм металл сиртига адсорбиланиб, молекула таркибидаги иккинчи ион сув фазада [^]арши ион вазифасини утай бошлай ди. Сирт-актив модда ўзаро аралашмай диган икки сую[^] фазалар сиртига (масалан, бензол- сув сиртига) з[^]ам адсорбиланиши мумкин. Бу [^]олда сирт-актив модда- нинг и[^]утбли [^]исми сув фаза томонга й уналади; у ерда диссоциланиб, сув фаза сиртида маълум ипорали электр цават [^]осил цилади; сирт актив модданинг [^]утбсиз [^]исми сиртнинг зарядланишини таъмин- лай ди.

Кўш электр цават [^]осил бўлишининг учинчи механизмини қараб чи[^]амиз. Фараз цнлай лик, икки фазадан иборат системага ионларга ажралмай диган модда [^]ушилган бўлиб, у фазалар чегарасига адсор- билана олмасин. Бундай [^]олларда фазаларни ташкил этган моддалар таркибидаги [^]утбли молекулалар [^]у³ вазиятини бирор фаза томон ўзгартириб, чегара сиртга мусбат ёки манфий ипорали заряд беради. Ай ни фаза зарядининг ипораси куй ида келтирилган Кён қондаспга мувофи[^] ани[^]лана олади: бир-бирига тегиб турган икки фазадан цай си бирининг диэлектрик сингдирувчанлиги катта бўлса, ўша фаза мусбат зарядланади. Сувнинг диэлектрик константаси (сингди- рувчанлиги) ни[^]оятда катта ($\epsilon = 81$); бинобарин, сув ва [^]атти[^]

жисмдан ибэрат системада \wedge осил б \ddot{u} ладиган \wedge уш электр цаватда сувга туширилган \wedge аттик, модда сирти к \ddot{u} шинча манфий зарядга, сув сирти эса мусбат зарядга эга бул \ddot{a} ди.

2- §. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯР ДОДИСАЛАР

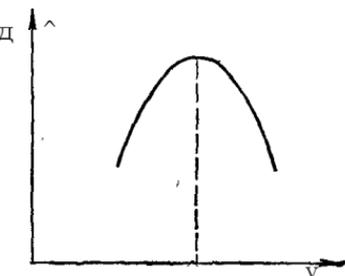
Агар бирор суюц фазанинг \wedge еч к,андай нарса билан банд б \ddot{u} лмаган б \ddot{u} ш сиртига электр заряд берсак, суюклик у \ddot{z} ининг сирт таранглигини камай тириб юборади. Бунинг сабаби шундаки, сиртдаги \wedge узаро к \ddot{u} шни заррачалар бир хил ишорали заряд \wedge абул \wedge илганидан кей ин бир-биридан узоцлашиб, улар орасидаги \wedge узаро тортишув кучлари (бинобарин, суюцликнинг сирт таранглиги) камай иб кетади. Агар суюк; \bar{u} лик сирти б \ddot{u} ш б \ddot{u} лмай, аввал, масалан, мусбат зарядга эга б \ddot{u} лган б \ddot{u} лса, бундай сиртга манфий заряд берганимизда суюклик сирт таранглигининг камай ишн \wedge арама- \wedge арши зарядлар миадорлари орасидаги нисбатга богли \wedge бул \ddot{a} ди.

Фазалар чегарасида б \ddot{u} лган заряднинг (потенциаллар ай ирмасининг) сирт таранглигига та \bar{u} сирини ифодаловчи хрдисалар—электрокапилляр *Водш*:алар деб аталади. Улар к \ddot{u} ш электр \wedge аватда содир бул \ddot{a} ди. Бу \wedge одисаларни урганиш натижасида заряд ций мати билан сирт таранглик орасида богланиш борлиги ани \wedge ланади, ана шу бо \bar{u} лапишнинг график тасвири *электрокапилляр эгри чизицлардан* иборат. Электрокапилляр \wedge одисаларни энг аввал электролитларнинг сувдаги эритмалари билан симоб чегарасидаги сиртлар мисолида 1873 й илда Липшман \wedge зи яратган *капилляр электрометр* ёрдамида текширди. Кей инчалик унинг тад \wedge и \wedge отлари Гуи (1910 й ил), А. Н. Фрумкин (1919 й ил) ва боцца олимларнинг ишларида ривожлантирилди.

Фараз \wedge илай лик, симоб метали симоб тузининг суюлтирилган эритмасига тушириб к \ddot{u} й илган б \ddot{u} лсин. Симоб ионларини сувнинг \wedge утбли молекулалари \wedge зига тортиб олиши сабабли симобнинг сирт таранглиги камай иб кетади. Энди симоб тузи эритмасидаги симоб сиртга манфий электр заряд бериб бу сиртни \wedge утблай борсак, симобнинг сирт таранглиги билан симоб сиртининг заряди орасида богланиш борлигини кузата оламиз. Симоб сиртидаги мусбат заряд камай ган сари симоб билан эритма чегарасида сирт таранглик орта боради. Симоб сиртидаги барча мусбат зарядлар ней тралланиб б \ddot{u} лганидан кей ин, яъни симоб сиртининг заряди нолга тенг б \ddot{u} лганида сирт \wedge аранглик катталиги максимал \wedge ий матга эришади. Симоб сиртида манфий заряд оширилаверса симоб билан эритма чегарасидаги сирт таранглик камая бошлай ди.

Агар абециссалар \wedge ига симоб сиртидаги электр заряд \wedge ий матлари, ординаталар \wedge ига симоб билан эригма орасидаги сирт таранглик \wedge уй илса, парабола шаклидаги диаграмма \wedge осил бул \ddot{a} ди (30- раем).

Бу диаграммада симоб билан эритма орасидаги сирт тарангликнинг максимал ций мати кузатиладиган ну \wedge тада симоб сирти-



30- расм— Электрокапилляр диаграмма

нинг электр заряди нолга тенг (σ_0) бўлади. Бу нук, тада сирт таранглик зарядга боғлиқ бўлмайди, бинобарин, бу ерда $-\frac{d\sigma}{6\epsilon_0}$ бўлади. Лекин бу нук, тада электр потенциалнинг $\Delta\phi$ нийматини нолга тенг бўлмайди: бу ерда факат сиртдаги потенциал ϕ арама-қарши ташқи потенциал билан тенглашади, холос.

3-§. ЛИПМАН ТЕНГЛАМАСИ

Фазалараро сиртнинг эркин энергияси камайиши натижасида унинг электр энергияси ортади. Термодинамика қонунлари асосида сирт энергия билан электр энергия орасидаги боғланишни топиш учун IV бобда Гиббс тенгламасини келтириб чиқарганимиз каби мулоҳаза юритамиз. У ерда биз сирт энергия билан химиявий энергия орасидаги боғланишни (Гиббс тенгламасини) чиқарган эдик. Энди сирт энергия билан электр энергия орасидаги боғланишни топамиз.

Электр энергияни $q > dq$ ортали белгилайлик (бу ерда ϕ — электр потенциал, q — заряди); сўнгра химиявий энергияни эътиборга олмаган ҳолда термодинамиканинг I ва II қонунлари тенгламасини ёзайлик:

$$dG = -SdT + vdp - [-ods - f < pdq \quad (VI.1)$$

бу ерда S — энтропия, T — температура, v — ҳажм ва P — босим, s — сирт, a — сирт таранглик.

Тенглама (I, VI) даги ads сирт энергия ўзгаришини ифодалайди. Агар босим ва температура ўзгармас қийматга эга бўлса, тенглама (I, VI) қуйидаги қўринишни олади:

$$dG = ads + f dq \quad (VI.2)$$

G нинг тулли дифференциали:

$$dG = ads + s da + \phi dq + q d\phi \quad (VI.3)$$

дан иборат. Агар (3, VI) тенгламадан (2, VI) тенгламани айириб ташласак:

$$s da + q d\phi = 0 \quad (VI.4)$$

ни оламиз. Агар (4, VI) тенгламадаги $\Delta\phi$ адларнинг $\Delta\phi$ ар бирини қўш электр қават сирти катталиги s га бўлсак ва q/s нисбатни q_s билан ифодаласак:

$$\frac{d\sigma}{d\phi} = -q_s \quad (VI.5)$$

ифода келиб чиқади. Бу тенглама Липманнинг I тенгламаси деб аталади. Бу тенгламадаги q_s катталик 1 см^2 сиртга тўғри келадиган сирт заряд катталигини кўрсатади; электрокапилляр эгри чизиқда туширилган уринма билан эгри чизиқ орасидаги бурчакнинг тангенс q_s га тенг; *ушбу электр қаватнинг дифференциал сигими*

(C) ушбу нисбат билан аниқланади: $C = \Delta$. Бу қийматни (5, VI) ифодада қуйи сак, қуйидаги тенглама олинади:

$$C = - \frac{d_{1S}}{dtp} = \frac{d^2\sigma}{dtp^2} \quad (VI.6)$$

Липпман тенгламасы кўрсатишича, электрокапилляр эгри чизи^{ни}нинг кўтарилиш соз^{аси} (диаграмманинг чап ^{асми}) учун $\frac{d\sigma}{d\phi} = 0$, унинг пасай иш (ўнг) ^{асми} учун $\frac{d\sigma}{d\phi} < 0$ дир. Агар $q_s = 0$ булса, бундай нуцта *ноль зарядли нуцта* деб аталади; унинг жойлашиш ну^{таси} системанннг *изоэлектрик нуцтасига* якин туради. Тенглама (6, VI) Липпманнинг иккинчи тенгламасы дейилади. Бу тенглама сгнинг Φ га боғлиқлиги маълум бўлганда кўш электр цаватнинг сиримини ани^{ла}ийга имкон беради. Липпман тенгламаларини Гиббснинг адсорбция тенгламасы асосида з^{ам} келтириб чиқариш мумкин. Дарз^ицат, (д, = $i_0 - f - RT \ln C$ дан фойдаланиб Гиббс тенгламасы

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \left(\frac{dJ}{dC} \right)_{\text{еки}} \frac{\Gamma}{RT} = \frac{d \ln C}{\text{дин } C} \quad \text{нинг урнига}$$

$$- \frac{d\sigma}{da} = \Gamma \quad (VI.7)$$

ни ёза оламиз. Адсорбиланган ионлар 1 см^2 сиртга $q_s = R - n - F$ ^{адар} заряд бера олади (бу ерда nF — бир моль ионнинг заряди). Агар (7, VI) тенгламанинг иккала томонини F га кўпай тирсак,

$$- \frac{d\sigma}{nF} = \Gamma - nF = q_s \quad (VI.8)$$

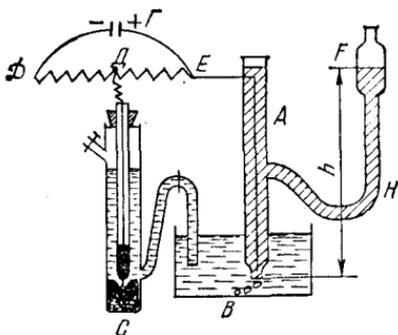
келиб чиқади. Агар dWi нинг киймати бмр моль ион металлдан эритмага у^тганида эркин энергиянинг узга^ириши булиб, $nFd\phi = dWi$ га тенг эканлигини назарга олсак:

$$- \frac{d\sigma}{d\phi} = q_s$$

4- §. КАПИЛЛЯР ЭЛЕКТРОМЕТР

Илгари ай тиб ўтилганидек, дастлабки капилляр электрометрии 1873 й илда Липпман яратди. Унинг схемаси 31- раемда келтирилган. Бу электрометрда симоб ишлатилгшл.т і сабаб, биринчидгн, унинг сирт таранглигини ўлчаш дулай; иккинчидан, симобдан фойдаланил гапида ташци манба ёрдамида фазалараро электр потенциал: и ўзгартириш з^{ам} осой бўлади. Ундан ташқпри, симоб цутбланувчан металл, симоб ор^{али} ток ўтказилганида симобда з^{еч} цандай электрод реакциялари содир бўлмайди. Бинобарин, симобга берилган заряд фацат симобдаги электр потенциални ўзгартириш учун сарфланади.

Капилляр электрометр ^{уй} идагича тузилган. Ичига симоб солинган капилляр най A нинг бир учи ташқ,и ток манбаининг бир к,утбига улнади, иккинчи учи эса, электролит эритмаси солинган идиш B га туширилади. Идиш B каломель электрод C ор^{али} таш^и манбанинг иккинчи цутби билан туташтирилади. Капилляр A даги симсбнинг пастки



31- раем. Капилляр электрометр схемаси;

A—симоб солинган капилляр; B—эритма солинган идиш; H—резина най, C—каломель электрод, C ва O—клеммалар; F—симобли шар.

к,ismi идиш B га солинган электролит эритмасига текканида икки фаза (симоб ва электролит) орасида потенциаллар ай ирмаси пай до бўлади; натижада симобнинг сирт таранитиги камаяди. Шу вақтда капилляр A даги симоб сиртининг баландлиги ўзгаради. Капилляр A нинг унги томонида турган симобли шарни ρ о-рига кўтариб (ёки пастга тушириб), капилляр A даги симоб баландлиги аввалги хрлига келтирилади. Сирт таранглик ций матини аниқлаш учун мувозанат ρ арор топганида сирт таранглик кучи симоб устунининг босим кучига тенг бўлиши кераклигидан фой даланилади:

$$2nra = nr^2h - g - d \text{ ёки } 0 = \frac{nr^2h - g - d}{2} \quad (\text{Vi}, 9)$$

бу ерда r капилляр A нинг пастки ρ hcm ай ланасининг радиуси, d —симобнинг зичлиги, g —ер тортиш кучининг тезланиши.

Сўнгра E, D ρ icM клеммаларга ташқ;и манбадан ЭЮК бериб, симоб кутбланади. Каломель электрод цутбланмай ди. Яна капилляр A даги симоб баландлиги ўзгаради. Симобнинг пастки сиртининг ва-зияти лупа ёрдамида ρ аралади. Симобли шар F ни ю ρ рига кўтариш ёки пастга тушириш натижасида капилляр A даги симоб баландлиги дастлабки ρ олатга келтирилади. Янги баландликни ўлчаб ўзгарган сирт таранглик ρ исоблаб чицарилади. Топилган к,ий матларини ординаталар ρ нига, зарядларни абсциссалар ρ нига цуй иб электр капилляр эгри чизи ρ диаграммаси ρ осил цилинади. Досил қилинган диаграмманинг маълум нуқтасига уринма ρ утказиб, заряд зичлиги q_s топилади:

$$\langle \rho_s \rangle = \left\{ g \rho = - \frac{d \rho}{\rho} \right.$$

X ρ осил цилинган натижалар Липпман тенгламасининг тўрри эканлигини тасди ρ лади.

5- §. СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАР АДСОРБИЛАНИШИКИНГ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯР ЭГРИ ЧИЗИК КУРИНИШИГА ТАЪСИРИ

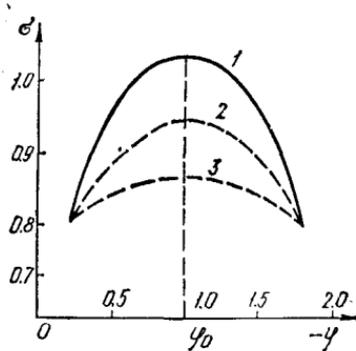
Агар эритмада сирт актив модда иштирок этса, электрокапилляр эгри чизик, ўз шаклини кескин ўзгартиради, чунки сирт-актив модда симобга адсорбиланиб (электр потенциал таъсиридан ташқари) ρ ўшмча таъсир кўрсатади ва симобнинг сирт таранглигини ўзгартириб юборади. Бу ўзгаришларнинг катталиги сирт актив модданинг табиатига ва унинг концентрациясига боғлиқ. Ундан ташқари, икки фазаниннг чегара сиртига адсорбиланадиган сирт-актив модда ми ρ дори

Липпман тенгламаси й ўл куй ган потенциал катталигига ам богли. Агар сирт-актив модда сезиларли даражада ионоген характерга эга бўлмаса, у сиртнинг электр потенциали кичик (сирт таранглиги катта) соаларига кўпро адсорбиланади. Бу хулосани тажрибада синаб кўриш учун цуй идаги уч хил шароитда электрокапилляр диаграммалар олинган (32- раем): 1) электролит сифатида тоза натрий сульфат эритмаси ишлатилган; 2) натрий сульфат эритмасига пропион кислота C_2H_5COOH цўшилган; 3) натрий сульфат эритмасига ёг кислота C_3H_7COOH цўшилган. Расмдан кўриниб турибдики, ноионогеи сирт-актив модда иштирок этганида электрокапилляр эгри чизи^нинг максимуми пасаяди, лекин абсциссалар уйи буй лаб силжмай ди. Ионоген сирт-актив модда иштирок этганида максимум пасай ибгина олмасдан, абсциссалар УН^и буй лаб силжий ди ам. OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) HPO_4^{2-} каби анионлар электрокапилляр эгри чизи^ шаклига деярли таъсир кўрсатмай ди, чунки бу ионлар сувга нисбатан сирт-активлик намоён к^илмай ди; улар кучли равишда гидратланади ва симоб сиртига адсорбиланмай ди. Лекин Cl^- , Br^- , CNS^- , I^- , S^{2-} каби анионлар сирт-активлик кўрсатади; уларнинг симоб сиртига адсорбиланиши



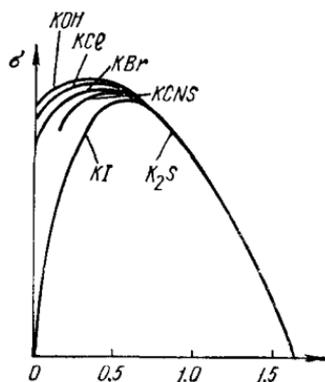
к^аторида кучай иб боради. Бу ионлар иштирокида электрокапилляр эгри чизи^нинг максимуми пасаяди ва манфий потенциаллар томонга силжий ди 33- расмда KOH , KCl , KBr , $KCNS$, KI , K_2S лар иштирокида осил қилинган электрокапилляр диаграммалар келтирилган. Сирт-актив анионлар адсорбиланганда фазаларо сирт таранглик камай ибгина олмай, эгри чизик; максимумлари манфий потенциаллар томонига силжий ди.

Th^{4+} , Al^{3+} каби сирт-актив катионлар иштирокида эса тескари боғли^лик кузатилади, яъни электрокапилляр эгри чизи^ максимумлари пасай иб, мусбат потенциаллар томонга силжий ди.



32- раем. Электрокапилляр эгри чизи^нинг ионоген сирт-актив модда иштирокида узгариши:

1 — Na_2SO_4 эритмаси; 2 — Na_2SO_4 эритмасига C_2H_5COOH к^шилган; 3 — Na_2SO_4 эритмасига C_3H_7COOH куйшилган.



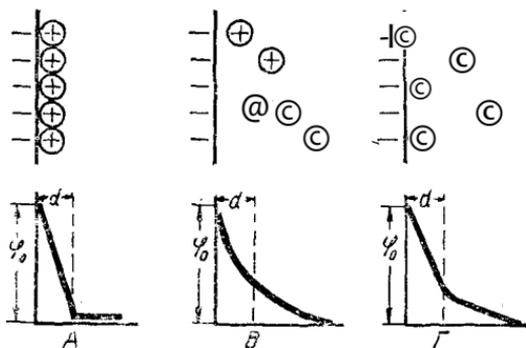
33- раем. Анионлар адсорбиланган шароитда электрокапилляр диаграмма максимумларининг узгариши.

6- §. КУШ ЭЛЕКТР КАВАТНИНГ ТУЗИЛИШИ ҲАКИДАГИ НАЗАРИЯЛАР

Қўш электр Ҳаватнинг тузилиши Ҳақида тасаввур яратилганига 100 й илдан ошди. Бу давр ичида қўш электр қават тузилиши Ҳақидаги тасаввурлар асосли равишда ўзгариб борди. Қўш электр Ҳават Ҳосил бўлиши Ҳақидаги тасаввурни дастлаб Квинке илгари сурди. Қўш электр Ҳаватнинг тузилишини биринчи марта Гельмгольц ва Перрен тушунтириб бердилар. Уларнинг фикрича, қўш электр қават худди ясси конденсатор каби тузилган бўлиб, зарядлар фазалар чегарасида иккита Ҳарама-қарши ионлар қатори шаклида жой лашади. Икки қаватнинг бири ҲаттиҲ жисм сиртига бевосита ёпишиб туради, иккинчиси (яъни биринчига нисбатан Ҳарама-қарши зарядли Ҳават) эса суюқлик муҳитида бўлади. Қаватлар орасидаги масофа жуда кичик бўлиб, унинг қалинлиги молекулаларнинг (ёки сольватланган ионларнинг) радиуслари катталигига яқин бўлади. Гельмгольц фикрича, Ҳўш электр Ҳават Ҳуй идаги тартибда келиб чиқади. Дастлаб, каттиқ фаза сиртига мусбат ёки манфий ионлар адсорбиланади; улар сиртда плюс ёки минус ишорали ионлар қавати Ҳосил қилади. Бу қават потенциал — белгиловчи қават деб аталади. Эритмадаги Ҳарама-қарши ишорали ионлар қаттиқ фаза сиртидаги аввал адсорбиланиб олган ионларга мумкин Ҳадар яқин жой ланишга интилади. Натижада оралиги 1—2 молекула радиусига тенг бўлган қарама-қарши зарядли ионлардан иборат Ҳўш электр Ҳават пай до бўлади. Уларнинг бири Ҳағиш фаза сиртидан, иккинчиси — эритма муҳитидан жой олади (34- раем, А).

Бундай қўш электр қават ичида электр потенциалнинг кий мати худди конденсатордаги каби (тўрири чизиқ бўлиб) кескин ўзгариши лозим; қўш электр қават сиртидаги электр заряд қиймяти q_s нинг катталиги ясси конденсатор назариясига мувофиқ ушбу тенглама:

$$q_s = \frac{\varepsilon}{4\pi l} \cdot \Phi_0 \quad (\text{VI.10})$$



34- раем;

А — Гельмгольцнинг қўш электр қавати, В — Гуи Чеп-
меннинг қўш электр қавати, Г — Штерннинг қўш
электр қавати Φ_0 — термодинамик потенциал, d — ад-
сорбцион қават қалинлиги

асосида аниқланиши мумкин. Бу тенгламада ε — муҳитнинг диэлектрик константаси, l — қарама-қарши зарядли Ҳазтлар орасидаги масофа, $ср_0$ — Ҳаттиқ фаза билан эритма орасидаги потенциаллар айирмаси. 35- раемда Гельмгольц ва Перрен тасаввур Ҳилган қўш электр Ҳаватнинг тузилиш схемаси келтирилган.

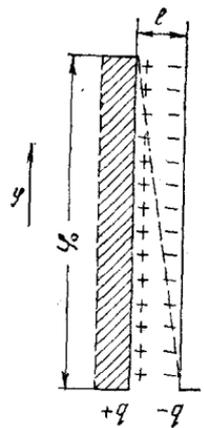
Расмнинг штрихланган қисми эритмани ифодалайди (Ҳават ичида Ҳаракат Ҳилиб турувчи ионлар

расмда кўрсатилмаган). Расмда \langle / \rangle ва $-q$ сиртлар орасидаги пунктир чизик, электр потенциал ций матининг ўзгаришини кўрсатади. Бу к,ий мат ρ атти[^] фаза билан эритма орасидаги потенциаллар ай ирмасини з[^]ам ифодалай ди.

Биринчи царашда[^], агар ионлар суюклик ичида доимо содир бўлиб турадиган Броун (иссидлик) з[^]аракатида иштирок этмасагина, говорила ги тенглама ма[^]садга мувофи[^] бўлур эди, деган муло[^]аза келиб чи[^]ади. Шунга ва бошца камчиликлари борлигига кўра, Гельмгольц ва Перрен назарияси замонавий коллоид химияда энди фа[^]ат тарихий а[^]аниятга эга бўлиб долган. Бу схеманинг асосий камчилиги яма шундаки Гельмгольц ва Перрен [^]аватлар орасидаги масофани жуда кичик (молекула радиусига тенг) деб фараз [^]илганлар.

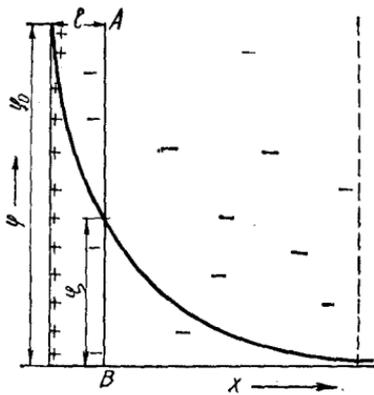
Гидродинамик текшнришлар цаттиц фаза сиртига ёпишган суюк,лик цаватининг [^]алинлиги Гельмгольц назариясидагига Караганда бир цанча марта кагта эканлигини кўрсатди. Бу назарияга кўра қаттик; фаза ва эритма орасидаги умумий потенциал билан электрокинетик потенциал бир-биридан фарц цилмаслиги керак эди. Ваз[^]олаики, улар бир-биридан фар[^] цилади. Гельмгольц — Перрен назарияси кей инчалки М. Смолуховский томонидан ривожлантирилди. У бу назариядан электр кинетик [^]одисаларни тавсифлаш учун фой даланди.

Гуи ва Чепмен назарияси. Бир-биридан бежабар з[^]олда 1910 килда Гуи ва 1913 й илда Чепмен цўш электр [^]ават тузилиши з[^]ақида ўзларининг назарияларини таклиф цилдилар. Бу назарияга к[^]ра, цўш электр цават з[^]осил бўлишида бир томондан [^]арама-[^]арши зарядлари икки [^]ават шаклида й игишга интилган электростатик тортишув кучи ва, иккинчи томондан, ионларни суюклик ичида тар[^]атувчи Броун (иссиклик) [^]аракат кучи борлиги катта аз[^]амиятга эга. Гуи ва Чепмен цўш электр [^]ават таркибидаги царши ионлар цавати диффуз (ёй щ) тузилишга эга деб фараз [^]илдилар (34- раем, В). Бу назария Гельмгольц ва Перрен таклиф этган фикрлардаги бир [^]анча камчиликларни бартараф цилишга муваффа[^] бўлди. г Гуи ва Чепмен назариясигамувофиц, [^]атти[^] фаза сиртидаги электр [^]ават ўзига эквивалент ми[^]дорда эритмадан царам-[^]арши ишорали зарядларни тортиб олиб, моноион к[^]ават Зфсил цилишга интилади, лекин суюклик ичидаги иссиқлик [^]аракати бу ионларни эритма [^]ажмига тарцатиб туради. • Шу сабабли к,атти[^] фазага бевосита я[^]ин жой да [^]арама-[^]арши ионлар концентрацияси энг ю[^]ори ций матга эга бўлади, [^]аттиц фазадан узо[^]лашган сари [^]арши ионлар концентрацияси камая боради. Эритма билан щатти[^] фаза чегарасида [^]аттик, фазадаги зарядлар к,аватининг электр май дони ни[^]оятда кучли бўлади; к,аттик; фаза сиртдан узок; [^]лашган сари бу электр май доннинг кучи аста-секии заифлаша боради, и[^]ш !Звзтнинг царши ионлари исщлик ҳаржати таъсиридан кўпроц



35- раем. Гельмгольц ва Перрен та- саввур к,илган к,ўш электр [^]ават схема- си:

I — карама-царши зар- ядлар орасидаги ма- софа, Φ_0 — каттик фа- за билан эритма ора- сидаги потенциаллар ай ирмаси.



36- раем. Гуи-Чепменнинг цўш электр цават схемаси:

I — адсорбцион г^ават ^алинлиги, AB — сий цалиш текислиги, x — масофа.

ёй ила бошлай ди ва, ни^оят, уларнинг концентрацияси эритма ичидаги концентрацияга тенглашиб цолади. Шу тарифа цатти^ фаза билан богланган царши ионларнинг мувозанат ^олатда турувчи динамик диффуз ёй ш цавагли вужудга келади. Диффуз цаватнинг и^валлилиги ионларнинг кинетик энергияларига боглик; бўлиб, абсолют нолга якин температураларда царши ионларнинг ^аммаси цатти^ фаза сиртига я^ин жой лашади. Бинобарин, абсолют нолда ^ўш электр г^ават ясси конденсатор тузилишига эга бўлади. 36- раемда Гуи ва Чепмен назариясига мувофиқ цўш электр цаватнинг тузилиш схемаси кўрсатилган. Схемадан кўринадиги, бу ^олда потенциал Гельмголь

Перрен назариясидаги каби тик чизин, буй лаб эмас, балки эгри чизик буй лаб пасаяди.

Гуи ва Чепмен ионларнинг диффуз ^аютда ^аттиц фазанинг потенциал м.чй дони ва Броун ^аракати таъсирида тарцалиши Больцман цонунига буй суиади, деб фараз цилдилар. Шунга асосланиб, к^атти^ фазадан x масофада царши ионлар концентрациям Больцман тенгламаси асосида ^уй идагича топилади:

$$C_{xi} = C_{oi} e^{-\frac{W}{kT}} \quad (VI. 11)$$

Бу ерда $W = ZF(\phi - \phi_0)$ — бир моль ионни эритма ичида ^атти^ фаза сиртидан x масофагг кучириш учун зарур бўлган иш, F — Фарадей сони, Z — ион заряди; ϕ_0 — масофа x бўлган жой даги потенциал ($x = 0$ бўлганида $\phi = \phi_0$; агар $x \rightarrow \infty$ бўлса, $\phi = 0$ бўлади).

К^атти^ фаза чегарасидан x масофада эритманинг цажм бирлкгидаги ионлар концентрацияси p_x ^уй идаги тенглама асосида топилади:

$$p_x = F(Z_+ C_+ + Z_- C_-) e^{-\frac{W}{kT}} \quad (VI. 12)$$

бу ерда

$$W_+ = -Z_+ F \phi; \quad W_- = -Z_- F \phi$$

ёки умумий кўринишда

$$p_x = F i Z^2 t \cdot C_{oi} \cdot e^{-\frac{Z_i P}{RT}} \quad (VI. 12)$$

Физикадан маълумки, заряднинг x^ажмий зичлиги p билан потенциал φ орасидаги борланиш Пуассон тенгламаси ор^али ифодаланеди:

$$\Delta^2 \phi = - \frac{4\pi p}{\epsilon} \quad (VI. 13)$$

* $\Delta^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — му^итнинг диэлектрик константаси, $\Delta^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — декарт координаталаридир).

Текис шаклдяги диффуз қўш электр р'ават ^алинлиги сиртнинг эгрилик ради-усига нисбатан жуда кичик бўлгандигини назарга олсак, бу э^олда заряд зичлиги-нинг фа^ат х уь'и буй лаб узгарини эътиборга олиш билан чегаралана оламиз:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -4\pi \rho \quad (VI.14)$$

(13. VI) ва (14. VI) тенгламалардаги ифодаларни (12. VI) тенгламага ^уй сак, ^уй и-(аги Пуассон — Больцман тенгламасини ^осил ^иламиз:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i n_i q_i \quad (VI.15)$$

Бу тенгламани интеграллаганимиздан кей ин сиртдаги потенциалнинг масофага муво-фи^ узгариши билан эритманинг хол::)лари орасидаги боманишни ифодалай диган тенглама олиогга мувз{(>a^ булашп. Гуи ва Чггмен ана шундай тенглама чик,ариш учун цўш электр Ъ^ават г^идч и^унидчги фаразияларни ^абул ^илдилар: ^ўш электр Wават текис (ясси) шаклн. эга; ионлар фацат зарядли ну^талардан иборат, уларнинг >ажмини «й у^» деб к,абул |^илиш мумкин; ионлар эритма ^ажмидан цўш электр ^аватга утганида фа^ат электростатик кучларга ^арши иш бажаради.

Умуман, Пуассон — Больцман тенгламаси анча мураккаб тенглама ^исобланади. Биз бу ерда уни фақат кучис зарядланган сиртлар учунгина ечамиз. Бу ^олда Больц-ман функциясидаги экспонешхионал факторини у билан ишоралаб:

$$e^{v/v_T} = 1 + \frac{v}{v_T} + \frac{v^2}{2v_T^2} + \frac{v^3}{6v_T^3} + \dots \quad (VI.16)$$

дан дастлабки ^адларни олиш билан чегараланиш мумкин. Биринчи инт граллашни х = оо булганида ср = 0 ва c/S = 0 шарт билан бажарамиз.

Пуассон — Больцман тенглмагшинг^ унг ва чап цисмшн га кўпай тирай - лик, У, Wолда

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i n_i q_i e^{-q_i \phi / kT} \quad (u-17)$$

ёки

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = \frac{8\pi RT}{\epsilon} \sum_i C_{O_i} \left(e^{-\frac{q_i \phi}{kT}} - 1 \right) \quad (VI.18)$$

^осил булади.

Ихтигримизда бинар симметрии электролит эритмаси бор, деб фа-раз қиламиз; бу ^олда C_{+} = C_{-} = C ва Z_{+} = Z_{-} = Z (бу ерда Z доимо бирдан катта). Энди Пуассон-Больцман тенгламаси

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = \frac{8\pi RT}{\epsilon} \cdot c \left(e^{zF\phi/RT} + e^{-zF\phi/RT} - 2 \right) \quad (VI.19)$$

шаклга эга бўлади. Агар бу ифодадан квадрат илдиз чи^арсак, ф нинг х га мувофиц узгариши у_{\phi} ифода келиб чи^ади:

$$S = \sim \sqrt{\frac{8\pi CRT}{\epsilon}} \left(e^{\gamma/2hT} - e^{-\gamma/2hT} \right) \quad (VI.20)$$

(20. VI) тенглама Гуи— Чепмен тенгламаси дей илади. Унинг асоси-да цуй идаги хулосалзрга келамиз:

а) сиртдан узоқлашган сари қарши ионлар концентрацияси пасай боради. Унинг пасай иши $\sim W/C$ га тескари пропорционал равишда содир бўлади (йу ерда C — эритма концентрацияси); б) диффуз цўш электр қават к.алинлигига валентлиги катта ион (бир хил концентрацияда олинган) валентлиги кичик ионга Караганда кучли таъсир кўрсатади.

Қўш электр **к,ават цалиалиги**. Бу тушунчани шартли тушунча деб иқараш мумкин, чунки диффуз қават дотю ўзгариб туради. Лекин шунга карамасдгн иъуи электр ават к.алинлиги ўзига хос кат- таликка эга. Қўш электр аватдаги (яъни цотенциал-белгиловчи) ионларнинг сирт зичлиги:

$$Q_e = - \int_0^{\infty} \rho dx \quad (VI.21)$$

Бу формуладаги минус ишора потенциал-белгиловчи ионларнинг заряди диффуз қаватдаги ионлар зарядига царама-арши ишорали эканлигини билдиради. Агар

$$\rho = \frac{e d^2 \varphi}{4\pi dx^2}$$

эканлигини эътиборга олсак,

$$Q_e = \int_0^{\infty} \rho dx = \int_0^{\infty} \frac{e d^2 \varphi}{4\pi dx^2} dx = \frac{e}{4\pi} \left[\frac{d\varphi}{dx} \right]_0^{\infty} \quad (VI.22)$$

ёки

$$Q_e = \frac{JL}{4L} \frac{1}{y} \frac{F \cdot \pi}{iRT} \cdot \Phi_0 \quad (VI.23)$$

Агар $\int \frac{\Gamma \sqrt{B \pi r^2} / \sim C}{uRT}$ ни K билан белгиласак,

$$\Gamma = \hat{\Phi}_0 \quad (VI.24)$$

келиб читали- Бундан фой даланиб, цўш электр аватнинг дифференциал ва интеграл ситмларини топиш мумкин:

$\frac{dq_e}{d\Phi_0}$ --- дифференциал ситм, $\frac{q_e}{\Phi_0}$ интеграл ситим. Потенциал катта бўлмаган оллларда дифференциал ва интеграл ситимлар бир-бирига тен бўлади:

$$C = \hat{\Phi}_0 = \ddot{Y} \frac{q_e}{\Phi_0}; C \quad (VI.25)$$

Хона температурасида $\Gamma = (3-10^7) / \bar{C}$ га тенг (агар $\Gamma = 1$ ва $C=1$ бўлса). Демак, бир валентли анион ва катиони бор электролитнинг 1 м эритмгси учун цўш электр қават ситими:

$$-C \frac{K}{4\pi} \sim = \frac{8 \cdot 10^7}{14} = 200 \text{ микрофарада/см}^2.$$

Гуи-Чепмен назарияси электр-кинетик ϕ одисаларни яхши изо ϕ ци-лишга имкон берди. Лекин у коллоидларнинг ϕ ай та зарядланиш ϕ одисасини, валентлиги бир хил бўлса-да, табиатлари бошк;а-бошк;а бўлган анионлар таъсирини тушунтириб беролмади; у суюлтирилган коллоид эритмалар учунгина ϕ ўлланила олди; Гуи-Чепмен тенгламасини концентрланган коллоид эритмалар учун бутунлай кўллаб бўлмади. Бу ций инчиликларнинг ϕ аммаси О. Штерн назариясида бартараф к,илинди.

К ϕ ш электр қаватнинг тузилиши ϕ ақида О. Штерн назарияси. К ϕ ш электр қаватнинг тузилиши ϕ ақидаги 1924 й илда Штерн таклиф ϕ илган назарияда Гельмгольц — Перрен ва Гуи-Чепмен назариялари бирлаштирилади. Бу назарияни яра-тишда Штерн куй ида баён этил-

ган икки фаразини олдпнга суради./ Биринчидан, ϕ ар қандай ион ўзига хос аниц ўлчамга эга — Иккинчидан, ионлар Ван-дгр-Ваалъе кучлари таъсирда ўзига хос равишда ϕ атти ϕ фаза сиртига адсорб-лана олади. Лекин қ,арши ионлар ϕ атти ϕ фаза сиртига ион радиуси-дан каттаро ϕ масофага қадар я ϕ инлаша олмай ди, чунки Ван-дер-Ваалъс кучлари электрик табиатга эга бўлмаганидан уларнинг таъ-сири масофа катталашини билан тезда сусай иб кетадн; бу кучлар сирг-дан тахминан 0,1—0,3 нм узоқмасофаларга ϕ адаргина ўз таъсирини кўрсата олади. Штерн фикрига мувофик., қ,арши ионларнинг фа қат бир қисми қаттиц фаза я ϕ инида 1—2 молекула радиусига тенг масофада (у б билан белгиланган) Гельмгольц (ёки адсорбцион) ϕ аватни ϕ осил қ,илади. Сиртдаги (яъни потенциал белгилловчи) ионлар зарядини бага-мом компенсациялаш учун зарур бўлган қ,арши ионларнинг қ,рилган цисми эса *диффуз* (ёй ш ϕ) тартибда жой ланади (37- раем, Г). Штерн диаграммасининг бу қ,исми Гуи-Чепмен дизграммаендаги каби бўлади.

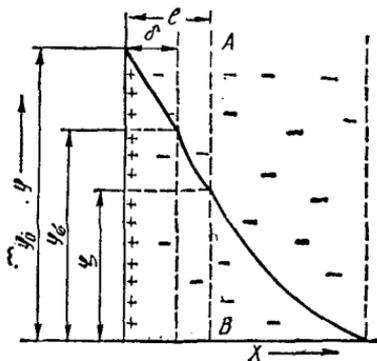
Шундай ϕ нлиб, ц ϕ ш электр қаватнинг тузилиши қаттқк, фана сиртида заряднинг хреил бўлиш механизмига эмас, балки зарядлар-нинг сиртда жой ланишига боғли ϕ эканлигини курамиз.

Штерн таклиф цилган цуш ϕ электр қаватнинг тузилиш схемаси 37- ра ϕ да келтирилган. Бу ерда $q > 0$ — қаттиц фаза сиртидаги барча ионлар иотенциали, ϕ_b — Гельмгольц ϕ авати ичида ϕ_0 нинг пасай иши, (ϕ_0 — $\langle r_b \rangle$) эса $r[-_0$ нинг диффуз қаватда пасай иши; бинобарин:

$$\phi_0 = \phi_b + (\phi_0 - \phi_a)$$

АВ — «сий ϕ алиш» текислиги.

Штерн назарияси коллоид заррачаларнинг цай та зарядланиш ϕ одисасини тушунтира олди, чунки Штерн фикрича, цуш эл ϕ ктр



37-расм. О. Штерннинг ϕ уш ϕ электр қават схемас:

АВ — сий қялиш чегарлси, ϕ — бир- нкки молекула диаметрига тенг текис конденсатор сиртлари орасидаги масофа (Гельмгольц-Перрен тасавву-ри фараз қилдиган). Эритма суюл-тирилганида Диффуз қ ϕ ват кенгайиб, ϕ — потенциал катталашади. Электр-ролит к ϕ ушиилганида аксинча диффуз қават тораяди. ϕ_0 — потенциал ки-чк.лашади.

Эзтнинг тузилишига қарши ионлар табиати катта таъсир кўрсатади. Агар эритмага электролит қўшилса, диффуз цават қисқариб, қарши ионлар адсорбция к.платга кўпроқ й игила бошлайди, бунинг натижасида кўш электр цават Гельмгольд — Перрен схемасига яқин тузилишга эга бўлиб қолади, бунда дзета-потенциал ший мати камаяди. Агар эритма суолтирилса, диффуз цават, аксинча, катталашади ва дзета-потенциал кўпаяди.

Кўш электр цават тузилишига қарши ионларнинг хилма-хил валентликка эга эканлиги ҳам катта таъсир кўрсатади, чунки Штерн фикрича, диффуз цаватнинг шалинлиги ва адсорбция цаватдаги қарши ионлар сони уларнинг валентлигига боғлшшур. Бинобарин, қарши ионнинг валентлиги қанча катта бўлса, диффуз цават шунча юқ ва дзета-потенциал шу қадар кичик ший матга эга бўлади.

Агар барча қарши ионларнинг валентликлари бир хил бўлса, цўш қаватнинг тузилишига бу ионларнинг цутбланиш ва гидратланиш хоссалари ўз таъсирини кўрсатади. Кўпроқ цутбланувчан қарши ионлар кўшимча адсорбцион кучларни пай до цилиши сабабли цўш электр цаватга кўпроқ кичиклашади. Анионлар катионларга нисбатан катта радиусга эга бўлганлиги учун улар кўпроқ цутбланади. Масалан: Na^+ нинг радиуси (0,096 нм) Cl^- ион радиуси (0,181 нм) дан анча кичик, шунга кўра Na^+ нинг цутбланувчанлиги $a = 0,19 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$; хлорники $a = 3,6 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$. Шу сабадан анионлар каттик; фазага кўпроқ адсорбиланади. Дархатик, табиатда учрай диган жуда кўп қаттик жисмларнинг сирти манфий зарядга эга бўлади.

Ионнинг радиуси катталашган сари унинг гидратланиш хусусияти пасаяди. Бинобарин, кам гидратланадиган ион кўш электр цават цалинлигини кўпроқ цисцартиради.

Энди Штерн назариясини мицдорий жиатдан бцараб чиамиз. Штерн назариясига кўра, каттик фаза сиртидаги электр заряднинг абсолют ший мати q адсорбцион q_x ва диффузион q_2 цаватлардаги зарядларнинг абсолют ций матларни й игиндисига тенг:

$$q = 4i + \langle 72 \quad (\text{VI.26})$$

Штерн q_2 ни цисоблаш учун худди Ленгмюр адсорбция изотермасини цисоблаш учун кўллаган методга яин методдан фой даланди. У 1 — 1, 2 — 2 каби симметрик электролитлар учун цуй идаги тенгламаларни цосил цилди:

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{1}{\exp\left[\frac{(C_0 + F_{\text{ФБ}}^*)}{C_{\infty}} \right] RT} \quad (\text{VI.27})$$

$$\Gamma_- = \Gamma_{\text{мак}} + \frac{1}{\exp\left[\frac{(C_0 - F_{\text{ФБ}}^*)}{C_{\infty}} \right] RT} \quad (\text{VI.28})$$

Бу ерда O_+ ва O_- мусбат ва манфий ионларнинг ўзига хос равишда адсорбиланиш потенциаллари. (27. KI) ва (28.1/1) тенгламалардаги экс-

1 Дзета-потенциалнинг таърифи кей инроқда берилган.

понентнинг сурати ионларнинг умумий адсорбиланиш потенциаллини, яъни $1/z$! Оўль ионни эритма Γ ажидан адсорбент сиртига келтириш учун сарф Γ илиниши зарур бўлган иш микдорини ифодалайди. Адсорбцион цаватнинг заряди q_x адсорбцион сирт бирлигига тўри келган мусбат ва манфий зарядлар айирмасига тенг:

$$q_x = Fz(\Gamma_+ - \Gamma_-) \quad (VI.29)$$

Диффузион цават заряди q_2 ни ҳисоблаш учун Гуи-Чепмен назарияси тенгламасидан фойдаланиш мумкин:

$$q_2 = V \left[\frac{DRT C_\infty}{2L} \exp\left(\frac{\Gamma \Phi_0}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{F-r-\Phi_0 V}{2RT J}\right) \right] \quad (VI.30)$$

Энди (29,VI) ва (30,VI) ифодалардан фойдаланиб, q_1 учун қуйидаги тенгламани оламиз:

$$q = Fz(\Gamma_+ - \Gamma_-) + V \sqrt{\frac{DRT C_\infty}{2L}} \left[\exp\left(\frac{\Gamma \Phi_0}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{\Gamma_r \Phi_0}{2RT}\right) \right] \quad (VI.31)$$

Эритма суюлтирилганида q_1 тез пағаяди; натижада қўш электр қават тузилиши Гуи-Чепмен схемасига яқин шакли олади. Агар эритма концентрацияси оширилса, қўш электр қават Гельмгольц моделига яқинлашади.

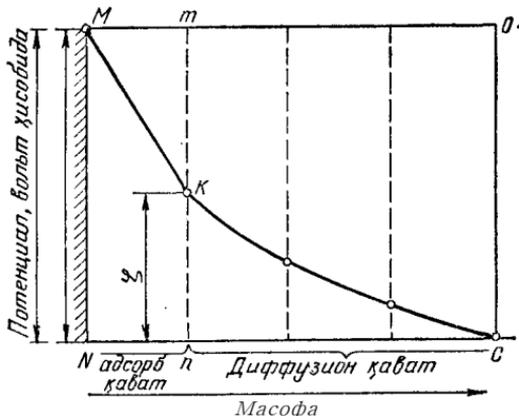
Қўш электр қаватнинг тули сирими C қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$c = \frac{C_M \cdot C_D}{C_M + C_D} \quad (VI.32)$$

Бунда C_M — адсорбцион (молекуляр) конденсатор $chfmmh$, C_D — диффуз қават сирими.

$$C_M = \frac{q}{\Phi_0 - \Phi_a} \quad (VI.33)$$

Молекуляр конденсатор сиримини Штерн ўзгармас қиймат деб қабул қилди. Соёса электролит концентрациясига боғлиқ. Штерн назарияси асосида ҳисоблаб чиқарилган электр сирим қийматлари тажриба йўли билан топилган қийматларга жуда яқин бўлиб қолди. Бинобарин, Штерн назарияси Гуи-Чепмен йўли билан камчиликлардан бири бўлган $chfmmh$ масаласини тўри ҳал қила олади.



38-раем. Қўш электр цаватнинг ҳазирги зармени қабул қилинган схемаси.

Kjlli элекгр цават тузилиши рцидаги назарияларни совет олимлари А. Н. Фрумкин ва Б. В. Дерягин янада ривожлантириб, янгн назария ярагднлар. Бу назарияга кура, суоц ва цаттиц фазаларнинг бир-бирига нисбатан аракачланиш снргм («сий цалиш текислиги») катти фазадан маълум масофа узоцца жой лашган бўлади (38- расмда тл чизиги билан тасвирланган).

IWуш электр аватнинг тузилиши .WIIWI ;лгп зозирги назария асо сида электр-кинетик, электр-капилляр одие.лларга ва лиофоб коллоид заррачаларнинг тузилишига замда барцарорлигига оид прсб-лемалар они арли тарзда ечила олди.

7- §. ЭЛЕКТР-КИНЕТИК ПОТЕНЦИАЛ

Коллоид заррачаларнинг сирти катта бўлгани учун ионлар уларга осон ёпишади, яъни адсорбиланади. Адсорбиланган шу ионлар коллоид эритмаларнинг барцарорлигига таъсир этади. Коллоид эритма ичидаги барча заррачалар мусбат ёки манфий зарядга зга бўлиб, бу заррачалар бир-биридан цочади, бу эса коллоид эритманинг бар-рор бўлишига олиб келади. Зарядлаиған коллоид заррача сирти эритмадан царама-царши зарядли ионларни торт и б олиш га интилади натижада заррача билан суюклик орасида, худди конденсатордаги каби, царама-царши зарядли ионлар авати, яъни цуш электр ават вужудга келади.

Илгари цуш электр цават бир-бирига иараллел икки сиртдан иборат деб фараз цилинган (38- раем). Гельмгольц фикрича, бу икки қават орасидаги масофа 0,1—0,2 нм га яқин бўлиши керак эди. Гуи-Чепмен назариясига кура заррачага икки хил куч таъсир этади; булардан бири электростатик куч бўлиб, коллоид заррачалар ионларни ана шу куч билан торгади, иккинчиси эса суюклик заррачаларининг Броун (иссицлик) з аракат кучи бўлиб, бу куч царама-царши зарядли ионларни таратиб юборишга интилади. Бир-бирига царама-царши ана шу электростатик ва диффузион кучлар таъсири осгида коллоид заррача яқинида царама-царши зарядли ионларнинг диффузион атмосфераси зосил булади. Заррача сиртидан узоқлашган сари царама-царши зарядли ионлар концентрацияси камая боради.

38- расмдаги СО чизиги диффузной цазак чгарасини, NC — цатти-ц фаза сиртидан суюклик ичкарасига ьадар бўлган массфайи курсатади. 2—3 молекула радиуслари цалинлигидаги суоц фаза цаттиц фаза билан бирга з аракатсиз цолади. Бу аватдаги потенциал — белгиловчи ионлар з ам аракатсиз қолади. Гельмгольц уш электр авати зосил бўлишида ишгирок этган царшн иоилар з ам (суюклик з аракат калган пай тда) з аракатсиз цолади. IWarши ионларнинг долган қисми диффуз аватни ташкил этади. Уларнинг концентрацияси цаттик, фаза сиртидан узоқлашган сари камая боради.

Суюклик заттиц заррачага нисбатан (ёки заррача суюликка нисбатан) тракат цилганида куш электр цватнинг адсорбцион еа диффузион цватлари чегарасида Wосил бўладиган потенциал электро-кинетик потенциал дей илади. У дзета (?) з арфи билан белгиланади ва дзета-потенциал деб юритилади.

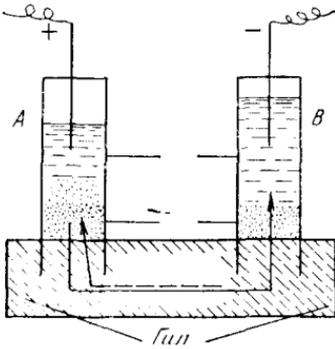
Электрокинетик потенциалдан ташцари яна термодинамик потенциал ϕ ач мавжуд; термодинамик потенциал цаттиц заррача сирти билан ψ суюклик ичидагн умумий потенциаллар ай ирмасини кўрсатади. 38- расмга ϕ араб электрокинетик ва термодинамик потенциаллар бир-биридан нима билан фар Δ цилишини тушуниб олиш ций ин эмас. Масалан, қатти ϕ заррача сирти MN га маълум сондаги анионлар адсорбилаган бўлсин; бу сиртда анионлар бўлганлиги учун унга суюклик ичидаги катионларнинг сиртдаги анионлар сонига тенг сони тортила бошлай ди. Бу катионларнинг бир қисми адсорбцион цаватга ўтади, цолган ρ исми диффузион ψ ; аватни ϕ осил ψ илади. Термодинамик потенциал катталиги сиртга адсорбилаган барча анионлар билан суюкликнинг адсорбцион ва диффузион ψ аватларидаги ўшанча катионлар орасидаги умумий потенциаллар ай ирмасини кўрсатади. Электрокинетик потенциалнинг катталиги эса сиртга адсорбланган анионлар сонидан адсорбцион κ ават таркибига кирган катионлар сонини олиб ташлаганда цоладиган катионлар сони билан сиртнинг анионлари орасидаги потенциаллар ай ирмасини курсатади.

38- раемдаги пунктир чизик; $\tau\kappa\eta$ нинг чап томонида (адсорбцион τ^{\wedge} автда) анионлар сони катионлар сонига Караганда ортиц бўлади; бу чизи η нинг ψ нг томонида диффузион ψ аватда ψ ам катионлар мавжуд; бу иккала ψ авагдаги катионлар η игандиси заррачага ёпишган анионлар сонига тенг. Демак, электрокинетик потенциал термодинамик потенциалнинг фа Δ т маълум ψ исмини ташкил этади. 38- раемда абсциссалар ψ ўига орали ψ масофа, яъни заррача сиртидан суюклик ичкарисигача бўлган масофа, ординаталар ψ ўига эса потенциаллар ай ирмасининг катталиклари ψ ўй илган. Расмдан кўриниб турибдики, масофа ортган сари потенциал ψ ий мати камай иб боради. Сиртнинг ψ зиди потенциал энг катта ψ ; ий матга эга; унинг ψ ий мати MN га тенг; бу ций мат e харфи билан кўрсатилган; e нинг кий мати термодинамик потенциал га тенг. Адсорбцион τ^{\wedge} ават билан диффузион ψ ават чегарасидаги потенциал катталиги lk га тенг; бу ψ арфи билан кўрсатилган; S нинг ций мати электрокинетик потенциални кўрсатади. Суюкликнинг S ну ψ тасида потенциал нолга тенг, чунки бу ерда қўш электр цаватнинг таъсири тугай ди.

Эритмадаги барча ионлар концентрацияси электрокинетик потенциал катталигига таъсир этади: зритмада ионлар концентрацияси камай са, улар ψ атти ψ заррача сиртидан узоқлашгани сабабли, цўш электр қаватнинг цалинлиги ортади. К η м электр цават катталашганда царши ионларнинг бир цисми адсорбцион қаватдан диффузион цаватга ўтади, натижада дзета-потенциал ортади. Агар диффузион цаватдаги ионларнинг ψ аммаси адсорбцион цаватга ўтса, у x , олда $\kappa\eta$ электр ψ ; ават ψ алинлиги адсорбцион ψ ; ават қалинлигига тенг бўлиб ψ олади. Бу вацтда дзета-потенциал нолга тенг бўлиб цолади, лекин термодинамик потенциал ўзгармай ди. Дзета-потенциал қий матини ψ исоблаш ва коллоид заррача зарядининг ипорасини аниқлаш учун электрофорез ва электроосмос ψ одисаларини текшириш натнжасида ψ ўлга киритилган маълумотлардан фой даланилади.

8- §. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ВА ЭЛЕКТРООСМОС

Коллоид заррачалар маълум зарядга эга бўлганлиги учун коллоид эритмага таъсирдан электр токи берилганда заррачалар бирор электродга томон ҳаракат қилади: манфий заррача мусбат электродга, мусбат заррача манфий электродга томон боради. Коллоид заррачаларнинг таъсирдан электр май дон таъсирида ҳаракат қилиши одисаси *электрофорез* ёки *катафорез* дейилади. Бу ҳодисани 1807 й илда Москва университетнинг профессори Рейсс биринчи бўлиб кашф этган. Рейсс



39- раем. Рейсс таърибнинг схемаси.

бир парча лойга икки пайни (А ва В найларни) ўрнатиб, бу найларга тозаланган кўл солди ва иккала найга бир хил баландликда сув қуйди (39-расм). Сўнгра бу сувга ўша вақтда электрнинг бирдан-бир манбаи бўлган Вольт устуни электродларини туширди. Ток юборилгандан бир оз вақт ўтгач, мусбат электрод туширилган найдаги сув лой қаланди; лой заррачалари секин-аста қўтарилиб, сувда суспензия ҳосил қила бошлади. Лекин шу билан бир вақтда бу найдаги сув камая борди, манфий электрод туширилган найда эса сув қўтарилди бошлади. Рейсс бу таърибаси билан лой заррачалари манфий зарядли эканлигини исботлади. Шу йўл билан электрофорез усулида коллоид заррачаларнинг зарядларини аниқлаш мумкин бўлди.

Рейсс таърибасида биз икки одисани қўрамиз: булардан бири лой заррачаларининг мусбат электрод томон ҳаракати бўлса, иккинчиси суюқликнинг манфий электрод томон ҳаракати бўлади. Суяқликнинг электр май донида говак жисм (диафрагма) орқали электродлар томон ҳаракат қилиши электроосмос дейилади. Электроосмос йўналишига тараб суюқлик заряди ишорасини аниқлаш мумкин. Совет олимлари И. Жуков ва Б. Никольский электроосмос одисасидан фойдаланиб сувни тозалаш усулини топдилар.

Электрофорезнинг қизиқли тезлиги:

$$u = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot E \cdot \zeta}{\eta} \quad (\text{VI.34})$$

бу ерда ϵ — диэлектрик константаси, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}}$ ёки $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{кЛ}^2 \text{м}^{-1} \text{Жоуль}^{-1}$ бўлиб, диэлектрик константанинг вакуумдаги қиймати СИ системасида қўрсатади; СГС системасида ϵ_0 нинг қиймати га тенг. ζ — қовушқоқлик. Тенглама (34. VI) — Гельмгольц-Смолуховский тенгламаси деб аталади.

Электрофорез методидан фойдаланиб, коллоид системаларнинг дзета потенциални аниқлаш мумкин. Дзета-потенциални ҳисоблаб топилган учун қуйидаги формуладан фойдаланса бўлади:

Су ерда Z_c — дзета-потенциал, γ — суюкликнинг $\hat{\nu}$ овуццилиги, n — коллоид заррачанинг электрофорездаги чизикли тезлиги, E — берилган потенциаллар ай ирмаси, l — икки электрод ораллиги, яъни капилляр узунлиги $K=4$ (цилиндрик шаклдаги заррачалар учун), $K=6$ (сферик заррачалар учун), ϵ — суюкликнинг диэлектрик константаси.

Электрофорезни текшириш натижасида коллоид заррача қандай зарядга эга эканлигини ва дзета-потенциал қий матини аниқлаш мумкин. Цилиндрик шаклдаги заррачаларнинг дзета-потенциалини аниқлаш.

учун $\xi = \text{дан сферик шаклдаги заррачалар учун } Q = \frac{4\pi r^2 \rho}{\epsilon H} \cdot \frac{e}{N} \cdot \frac{1}{\epsilon H}$

дан фой даланамиз. Бу ерда $H = E/l$ (E — потенциаллар ай ирмаси; l — электродлараро масофа, ρ — цовушошлик $\Pi a-c$ дисобида; $\Pi \Pi a-c = 10$ пуаз). Дзета-потенциал $\hat{\nu}$ ий мати эритмадаги электролит ионлари концентрациясига ва уларнинг зарядига бэгли. Электролит концентрацияси қанчалик катта бўлса, дзета-потенциал қий мати шунчалик кичик бўлади. Диффузион цаватдаги барча $\hat{\nu}$ арши ионлар адсорбцион цаватга ўтиб кетса дзета-потенциал қий мати нолга тенг бўлиб олади. Лаборатория ишларида дзета-потенциални аниқлаш учун солиштирама электр-ўтказувчанликни улчашдан фой даланиш ν ; улай булганлиги сабабли Гельмгольц — Смолуховский формуласини $\hat{\nu}$ уй идаги шаклга келтирилади:

$$\xi = \frac{\eta \cdot \omega \cdot \kappa}{\nu \cdot e \cdot E_0} \quad (VI.35)$$

бу ерда κ — солиштирама электр-ўтказувчанлик, ω — хажмий тезлик

$$\omega = l \Gamma^2 n$$

Чўкиш ва оциб чи $\hat{\nu}$ иш потекциаллари. Кўшгина коллоид эритмаларни текшириш натижасида коллоид заррачаларнинг заряди золнинг табиатига боғлиқлиги аниқланди. Металл оксидлари ва гидроксидларининг золлари мусбат зарядли, кумуш, олтин, платина, олтингургурт, металл сульфид ва силикат кислота золлари манфий зарядли бўлади.

Коллоид заррачалар зарядининг ишораси золнинг қандай усулда олинишига ҳам боғлиқ. Масалан, $AgNO_3$ га КВг таъсир эттириб, $AgBr$ золи олишда КВг дан ортиқроқ ми $\hat{\nu}$ дорда цўшилса, $\hat{\nu}$ осил бўлган золь манфий зарядли, $AgNO_3$ дан орти $\hat{\nu}$ ро $\hat{\nu}$ мивдорда кўшилганда эса золь мусбат зарядли бўлади. Коллоид заррачалар зарядининг ишораси қандай бўлишқдан к $\hat{\nu}$ ат $\hat{\nu}$ и назар, коллоид эритма электро-ней трал бўлади; коллоид заррачаларнинг заряди эритма ичидаги қарши ионларнинг заряди билан мувозанатланиб туради. Дисперс системаларда учрай диган электрокинетик $\hat{\nu}$ одисалар жумласига электрофорез ва электроосмосдан таццари яна $\hat{\nu}$ уй идаги икки $\hat{\nu}$ одисани киритиш керак: 1) оғирлик кучи таъсири остида $\hat{\nu}$ аттиц фаза коллоид эритмадан чўкканида цаттиц фаза билан суюқлик чегарасида электр потенциал пай до бўлади (Дорн эффекти). У чўкиш потенциалли деб аталади. Бу $\hat{\nu}$ одиса электрофорезга қарама-қарши $\hat{\nu}$ одиса деб аталади:

электрофорезда электр потенциал таъсирдан $\hat{\alpha}$ ттиц жисм заррачл-лари $\hat{\alpha}$ аракатланган бўлса, чуқиш потенциал юзага чик,ишида фазалар-нинг бир-бирига нисбатан ҳаракати натижасида электр потенциал $\hat{\alpha}$ осил бўлади; 2) агар суюклик босим таъсири остида капилляр най дан ок,иб чи $\hat{\alpha}$ са, суюрушкнинг чик,иш жой ида электр потенциал — $\hat{\alpha}$ иб чиқиш потенциал» пай до $\hat{\alpha}$ булади (Квинке эффекти). Бу $\hat{\alpha}$ одиса электроосмосга $\hat{\alpha}$ арама-царши $\hat{\alpha}$ одисадир: электроосмос таш $\hat{\alpha}$ и электр май дон туфай ли юзага чицади: «окиб чи $\hat{\alpha}$ иш потенциали» эса босим остидаги суюцлнк $\hat{\alpha}$ аракати туфай ли $\hat{\alpha}$ осил бўладиган электр потен-циалдир.

Коллоидларда о $\hat{\alpha}$ иб чи $\hat{\alpha}$ иш потенциал» билан к,уш электр $\hat{\alpha}$ ават-нинг тузилиши орасида маълум богланиш бор: $\hat{\alpha}$ уи электр $\hat{\alpha}$ аватнинг диффузион цисмида ионлар концентрацияси цанча катта (бош $\hat{\alpha}$ ача ай тганда, дзета-потенциал к,анча катта) булса, оцибчи $\hat{\alpha}$ иш потенциал-нинг к,ий мати $\hat{\alpha}$ ам шунча катта бўлади. СЦиб чик,иш потенциалининг ций мати таццаридан бериладиган босим катталигига $\hat{\alpha}$ ам пропорцио-нал бўлади:

$$\hat{\alpha}.чнк. = \frac{P \cdot \epsilon \cdot \zeta}{4C} \quad (VI-36)$$

бу ерда $E_{\text{кич-чи}}$ — о $\hat{\alpha}$ иб чиқиш потенциали (вольт), P — сую $\hat{\alpha}$ ликни $\hat{\alpha}$ аракатга келтирувчи босим (H/M^2), K — кагшллярларпи тулдирувчи суюк,ликнинг солиштирма электр-утказуцчанлиги ($\text{ом}^{-1}\text{M}^{-1}$), $e_{\text{II}} = 8,854 \times 10^{-12}$ ф/м.

Электрокинетик $\hat{\alpha}$ одисалар геология, тупроқшунослик, агротех-ника ва техниканинг турли со $\hat{\alpha}$ аларида кенг $\hat{\alpha}$ улланилади. Масалан, улар суспензияларни сувдан тозалашда, ёгоч ва торфий $\hat{\alpha}$ уритишда, тоза каолин хрсил цилишда, машиналар деталларини буяшда каша $\hat{\alpha}$ амнятга эга.

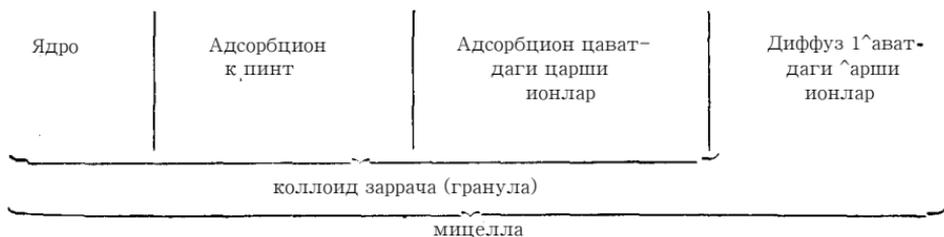
Электрокинетик $\hat{\alpha}$ одисалар коллоид химиянинг узида $\hat{\alpha}$ ам катта роль уй най ди. Коллоид системанинг дзета-потенцнали клтталиги ай ни системанинг агрегатив бар $\hat{\alpha}$ арорлиги учун характеристика бўла олади.

9- §. КОЛЛОИД ЗАРРАЧАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ *АЦИДА МИЦЕЛЛЯР НАЗАРИЯ

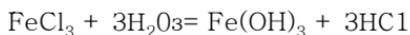
Совет олимлари А. В. Думанский, Н. П. Песков, С. М. Липатов, А. Н. Фрумкин $\hat{\alpha}$ амда чет эллик олимлар Фаянс, КроГгг ва бошцалар $\hat{\alpha}$ уш электр $\hat{\alpha}$ ават назариялари асосида коллоид заррачаларнинг ту-зилиши $\hat{\alpha}$ ақида *мицелляр назария* яратишга муваффақ бўлдилар. Дастлаб, бу назарияни коллоид химияда урганиладиган барча объект-лар $\hat{\alpha}$ (шу жумладан, лиофиль золлар) учун татби $\hat{\alpha}$ этиш мумкин, деб фараз қилинди. Лекин кей инчалик олиб борилган текширишлар ми-целляр назариянинг фак,ат лиофоб коллоидларга тааллуқли эканли-гини анц кўрсатди. Леофиль золлар, яъни ю $\hat{\alpha}$ ори молекуляр ва поли-мер моддаларнинг эритмалари тамомила бошца тузилишгаэга эканлиги ани $\hat{\alpha}$ ланди.

Мицелляр назарияга мувофи[^], [^]ар к>андай лиофоб (гидрофоб) коллоид эритма икки қисмдан иборат; уларнинг бири — *мицеллалар* бўлиб, иккинчиси *интермицелляр суюқликдир*. Мицеллалар — алоҳида коллоид заррачалар бўлиб, улар золнинг дисперс фазасини ташкил этади. Интермицелляр суюқлик эса ўша золнинг дисперсион муҳитидан иборат; унинг таркибида эритувчидан ташқари яна бонница эриган моддалар (электродит ва электродитмаслар, мицелла таркибидан учрамай диган бирикмалар) бўлади.

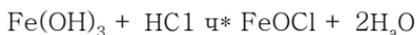
Мицелла — оддий молекулаларга Караганда анча мураккаб тузилишга эга. Унда икки қисм — ней трал модда — ядро ва [^]ўш к, аватдан иборат сиртқи *ионоген қисм мавжуд*. Мицелланинг ядроси жуда кўп атом ёкимолекулалардан таркиб топган ней трал модда бўлиб, унионлар цуршаб туради. Лиофоб коллоид эритма таркибида бўлган электродит ионлари золни барқарор [^]илиб туради; шунинг учун [^]ам улар *ионли стабилизаторлар* деб аталади. *Ядро ва унга адсорбиллишган ионлар биргаликда гранула* ёки *коллоид заррача* дей илади. Гранула маълум зарядга эга бўлгани учун унинг атрофида [^]арама-[^]арши зарядли ионлар й игилади, лекин бу ионлар заррачага заифро[^] тортилиб туради ва дисперсион му[^]итнинг бир қисминни ташкил қилади. Шундай қилиб мицелла — грануладан ва унинг атрофидаги [^]арама-қарши зарядли ионлардан иборат системадир. Мицелла электрмай дон таъсир этмаган шароитда электроей трал бўлади. Уни *интермицелляр суюқлик* [^]уршаб туради. Буларни кўй ндагича схема шаклида ёзиш мумкин: гранула, яъни коллоид заррача = ядро + цуш адсорбцион к; ават, мицелла = гранула + [^]арама-қарши зарядли ионларнинг диффуз цавати, золь-мицелла + интермицелляр суюқлик; гранула (коллоид заррача) ва мицеллани цуй идаги схема шаклида тасвирлаш мумкин:



Мисол тариқасида темир (III)– гидроксид золини кўриб чи[^]амиз. Бу золни э[^]осил қилиш учун темир (III)– хлорид эригмаси исси[^] упатда гидролиз қилинади. Реакциями олиб боришда икки шартга риоя қилиш керак: I — маъда кристаллар х, осил бўлиши учун реакция суюлтгирилган эритмаларда ўтказилади, II — цуш электр [^]ават [^]осил бўлиши учун реакция га киришувчи моддалардан бири мўл ми[^]дорда олинади. Гидролиз реакцияси кўй идаги тенглама билан ифодаланади:



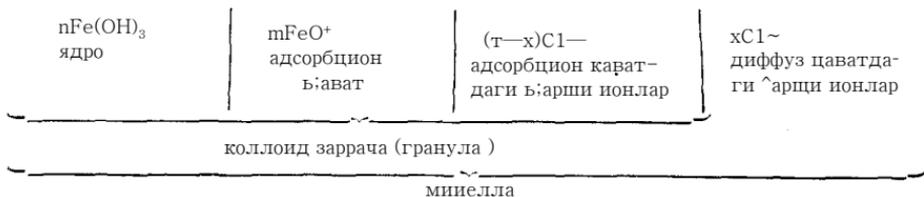
Fe(OH)_3 нинг сиртдаги молекулалари HCl билан реакцияга киришиб, ионли стабилизатор FeOCl молекулаларини [^]осил цилади:



FeOCl молекулалари диссоциланиб, FeO⁺ ва Cl⁻ ионларни ^осил ци-
лади:



Таркиби жиштидан коллоид ядро таркибига яцин брлган ионлар коллоид заррачалар сиртига адсорбиланади деган эмпирик ^оидадан фой даланиб, темир (III)- гидроксид золиинг тузилишини ^уй идаги шаклда ёзиш мумкин:

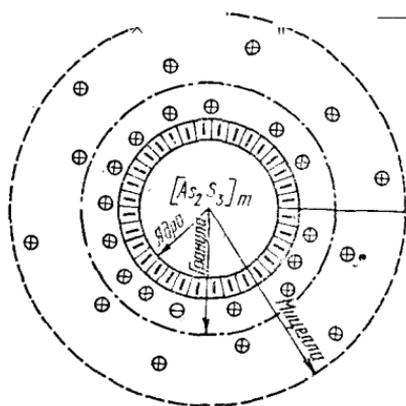


Темир (III)- гидроксид золидаги ядро Fe(OH)₃ дан, гранула Fe(OH)₃ ва унинг сиртига адсорбиланган FeO⁺ ва цисман Cl⁻ ион^{*} лардан иборат бўлиб, бу заррача мусбат зарядга эга эканлиги схема⁻¹ дан кўриниб турибди. Гранулада мусбат зарядлар Cl⁻ ионлари билан ней тралланган эмас, шунинг учун Cl⁻ ионлар гранулани цуршаб олади, натижада тамомила ней трал мицелла э^осил булади.

Знди манфий зарядли золь *сифатида* As₂S₃ золини кўриб чи^амиз. Бу золни хрил қилиш учун арсенит кислотага H₂S таъсир эгтириш керак; содир буладиган реакция цуй идаги тенглама билан ифодаланади:



Эритмада орти^ча ми^дорда бўлган H₂S бу системада ионли стабилизатор ролини уй най ди. H₂S ионларга диссоциланади:



— Бу ионлардан HS⁻ ионлари (эмпирик к.оидага мувофиц) мицелланинг ядроси Ab₃S₃ га адсорбиланади, шунинг учун бу системада

$m [\text{As}_2\text{S}_3]$ — ядро,

$\{ \frac{1}{7} [\text{As}_2\text{S}_3] n \text{HS}^-, (n-x) \text{H}^+ \}$ — гранула,

$\{ n; [\text{As}_2\text{S}_3] / n \text{H}_2\text{S} \rightarrow (n-x) \text{H}^+ + x \text{H}^+ \}$ — мицелладир.

40- расмда As₂S₃ мицелласи схематик равишда тасвирланган. Яна бир мисол тари^асида силикат кислота золини кўриб чи^амиз. Бу системада ядро ролини SiO₂, ионли стабилизатор ролини SiO₃ утай ди. Силикат кислота молекулалари цуй идаги схема буй ича диссоциланади:

40- расы. ~KT₂S₃ минералласинг схематик тасвири.



Шунинг учун силикат кислота золининг мицелласида H^+ ионларнинг сони $\text{B} \times 3 \sim$ ионлар сонига Караганда икки баравар куй бўлади; бу ерда: $m[\text{SiO}_2] - \text{ядро}, (m[\text{SiO}_2]n\text{SiO}_3^{2-}, 2(\pi-x)\text{H}^+) - \text{гранула}, \{m[\text{SiO}_2] \llcorner \text{SiO}_4^{2-}, 2(\pi-l):\text{H}^+ 1 \sim + 2x\text{H}^+ - \text{мицелладир}.$

Энди AgBr золининг тузилиши билан танишиб чи \hat{a} й лик. Агар AgBr нинг суюлтирилган эритмасига орти \hat{c} а микдорда KBr цўшилса, ионли стабилизатор вазифасини KBr у \hat{t} ай ди ва гранула манфий зарядланади, чунки бу ва \hat{t} да Br^- ионлари адсорбиланади; бу ерда $\tau/[\text{AgBr}] - \text{ядро}, \{\tau/[\text{AgBr}] \cdot n\text{Br}^-, (\pi-x)\text{K}^+\} \sim - \text{гранула}, (m[\text{AgBr}])\text{Br}^-, (\pi-x)\text{K}^+ \sim + x\text{K}^+ - \text{мицелладир}.$

Агар AgNO_3 орти \hat{c} а бўлса, ионли стабилизатор вазифасини AgNO_3 бажаради; гранула мусбат зарядли бўлади; бу системада $m[\text{AgBr}] - \text{ядро}, \{n/[\text{AgBr}], n\text{Ag}^+, (n-x)\text{NO}_3^-\} - \text{гранула}, \{ \tau/[\text{AgBr}] - n\text{Ag}^+, (\pi-x)\text{NO}_3^+ + * \text{NO}^- \} - \text{мицелла бўлади}.$

Мицеллаларнинг ядроларк кристалл моддалардан тузилган бўлади. Бу кристаллларнинг \hat{o} сил бўлиш механизмини 1953 й илда В. А. Каргин ва З. Я- Берестпева ани \hat{a} ладилар; улар коллоид заррачаларнинг \hat{o} сил бўлишини электрон микроскопда текшириб, янги назария яратдилар; бу назарияга мувофи \hat{c} , коллоид заррача \hat{o} сил бўлиш механизми икки босқичда \hat{a} -; боради: дастлаб шарсимон аморф коллоид заррачалар \hat{o} сил бўлади, сў \hat{n} гра коллоид системанннг эскириши давомида бу заррачалар ичида май да кристаллчалар вужудга келади. Натижада аморф заррача ичида маълум кучланиш пай до бўлиб, заррача кристалланади ва бу кристаллар мицелланинг ядросини ташкил этади.

Кристалланиш процесси турли коллоид системаларда турлича тезлик билан боради. В. А. Каргин ва З. Я- Берестпева олган натижаларга кў \hat{r} а, кристалланиш процесси олтин золида (хона температурасида) золь тай ёрланганидан 5 минутдан кей ин, ванадий (V)-оксид золида 1 соатдан кей ин, алюминий гидроксид золида тахминан 1 суткадан кей ин, силикат кислота золида тахминан 2 й илдан кей ин таом бўлади.

10-§. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР УТКАЗУВЧАНЛИГИ

Коллоид эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги иккита таркибий қисмдан ташкил топади: бири — коллоид заррачаларнинг з \hat{a} ракатидан келиб чивдан электр ўтказувчанлик, иккинчиси — коллоид эритмада иштирок этувчи электролитлар туфай ли вужудга келадиган электр \hat{u} тказувчанликдир. Шу сабабли коллоид эритманинг электр ўтказувчанлиги коллоид заррачаларнинг \hat{a} мда золдаги ионларнинг заряди, сони ва \hat{a} ракатчанлигига боғл \hat{u} ш бўлади. Коллоид эритмада бегона ионлар ни \hat{o} ятда кам бўлса (масалан, юкори даражада тозаланган оқсил ва полиэлектролитлариинг коллоид эритмаларида) электр \hat{u} тказувчанлик натижаларидан фой даланиб, заррачаларнинг солиштирма зарядини ёки \hat{a} ракатчанлигини аниклаш мумкин.

лгкин оу иул оилан лиофоо коллоидларнинг электр ўтказуш қисми аниқлаш кўйин.

Коллоид эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини юқори чегара электр май донида текшириш орқали уларнинг диэлектрик хослигини аниқлаш мумкин. Кўпчилик лиофоб коллоидларда заррачаларнинг электр зарядлари асимметрик равишда тарқалган. Шу сабабдан коллоид заррачалар деярли катта момент кийматига эга бўлади ва электр май донида яхши ориентланади. Ана шундай коллоид эритмаларнинг диэлектрик хослиги ниҳоятда катта бўлади. Масалан, тоза сув учун $\epsilon = 81$, лекин 1% U_2O_5 золи бўлган эритма учун $\epsilon = 400$. Аминокислоталарнинг диэлектрик константалари ҳам катта; лекин кўпчилик лиофоб коллоид эритмалар учун ϵ нисбатлари кичик бўлади.

Май дон частотасининг кенг интервалида диэлектрик константанинг ўзгариши натижаларидан коллоид химияда кўп фойдаланилган.

VI БОБГА ДОИР МИСОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1-мисол. Кумуш хлориднинг коллоид эритмасини ҳосил қилиш учун 25 см^3 $0,02$ н KCl эритмаси 125 см^3 $0,005$ н $AgNO_3$ эритмаси билан аралаштирилади. Ҳосил қилинган зольнинг ядроси, лекин мицелласининг формулаларини ёзинг.

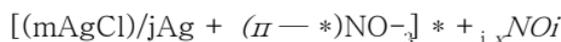
Ечиш. Эритмалардан ҳар бири ортқича миқдорда экилган. KCl нинг мг-экв миқдори $= 25 \cdot 0,02 = 0,05$ мг-экв. $AgNO_3$ нинг мг-экв миқдори $= 125 \cdot 0,005 = 0,625$ мг-экв. Реакция ушбу миқдорда KCl га $0,5$ мг-экв $AgNO_3$ керак бўлади. Демак,

$AgNO_3$ мўл олинган. Бу мисолда:
 $m[AgCl]$ — коллоид заррача ядроси

$[m[AgCl] - \langle Ag^+, (n - x)NO_3 \rangle^+]$ — гранула,

$\{m[AgCl] - \langle Ag^+, \langle n - x \rangle NO_3 \rangle^+ + *NO_3^- \}$ мицелладир.

Агар цис-ва транс шаклда ёзсак, мицелланинг формуласи шундай бўлади:



2-мисол. Лой гидрозолли заррачаларининг электрокинетик потенциаллари $48,8$ мВ га тенг. Электродларга берилган таъсир потенциаллари айрмаси 220 В. Электродлараро масофа 44 см. Ўқ шиддатлиги 10^{-3} Па · с, диэлектрик константаси $\epsilon = 81$. Заррачаларнинг сферик шаклга эга. Электрофорез тезлиги топилин.

Ечиш. Масалани ечиш учун $I = \frac{6\pi\eta r v}{BT} = E/I$ формула;

фойдаланамиз: $H = \frac{E}{d} = 220/0,44 = 500$ В/м. Сунгра мундан ҳисоб,

$$v = \frac{\frac{\%Hr}{6\pi\eta} \cdot 81 \cdot 500 \cdot 0,0488}{6,3 \cdot 14 \cdot 0,001 \cdot 9 \cdot 10^{-3} \cdot 16 \cdot 10^{-10}} = 10 \text{ м.с.}$$

(Бу ерда ϵ_0 — «электрик константа», яъни ϵ_0 нинг киймати.)

У- мисол. As_2S_3 золининг заррачалари 10 минут ичида 14,36 мм йул босган. Ташъи потенциаллар ай ирмаси 240 В. Заррачалар цилиндрик шаклга эга. Электродлараро масофа 30 см. Муъитнинг диэлектрик константаси 81; суспензиянинг овушоцлиги $1,005 \cdot 10^{-3}$ Па. с; дзета-потенциал топилсин.

Ечиш. $H = E/l$ асосида H ни топамиз: $H = 240/0,30 = 800$ В/м.

Сунгра $Z = -\frac{4\pi \cdot \mu}{\rho}$ Дан фой даланамиз.

$H = 14,36 (1000 - 10^{-60} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ м/с; } \mu = 1,005 - 10^{-3} \text{ Па-с}$

$8 = 81 \cdot 9 \cdot 10^9 \text{ ф/м; } H = 800 \text{ В/м}$

$$\xi = \frac{4\pi \cdot 10^{-4} \cdot 3,14 \cdot 1,005 \cdot 10^{-3} \cdot 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot 9 \cdot 10^9}{81 \cdot 800} = 41,95 \text{ мВ.}^D$$

VI БОБГА ДОИР САВОЛ ВА МАШЦАР

1. Куш электр аватнинг осил булиши халкида нималар биласиз? Унинг келиб чиқиш механизмлари хақида нилъа дея оласиз?

2. Гельмгольд, Гуи, Штерн назариялари нимадан иборат?

3. Фаянс ва Панет қондаси нимадан иборат?

4. Электрокапилляр одисаларга мисоллар келтиринг. Электрокапилляр графиклар ландай чизилади?

5. Липпман тенгламалари нималар ацида маълумот беради? Липпманнинг биринчи ва иккинчи тенгламаларини тушунтариб беринг.

6. Электрокапилляр одисаларни тажрибада текшириш натижалари эвдида батафсил суълаб беринг.

7. Сирт-актив моддаларнинг адсорбиланиши электрокапилляр графикларда қандай акс этади?

8. Гуи-Чепмен назариясини антиб беринг.

9. Термодинамик потенциал билан электрокинетик потенциал бир-биридан нима билан фарц килади?

10. Электрокинетик потенциал қандай методлар билан улчанади: унинг қатталгини қянд.чй исобллб топиш мумкин?

11. Чуқиш ва оциб чиқиш потениаллари нимадан иборат?

12. Электрофорез вя электроосмос ацида нималар биласиз?

13. Коллоид заррачалар қалдай тузилган? Ядро, гранула, мицелла, адсорбцион ават, диффузион қават, интермицелляр суюклик тушунчаларига таъриф беринг.

14. Темир (ПП- гидроксид, мишьяк (111)- сульфид, кумуш бромид золларининг тузилиш схемаларини чмзиб беринг.

15. $Fe(OH)_3$ золига 200 В ташци потенциал тар ай ирмаси берилган; электродлараро масофа 22 см; оль 15 минутдэ 2 см силжиган; диэлектрик константа $\epsilon = 81$; мухитнинг новушоцлиги $g | Ю - Па.с$ заррача сферик шаклга эга. Ана шу маълумотлап асосида дзета-потенциални исоблаб чицаринг. (Жапоби: 51, 17 мВ.)

16. 0,02 л 0,01 н КJ эритмасига 0,028 л 0,005 н $AgNO_3$ эритмаси ушиб AgI золи ҳосил цилинган. Бу золнинг заррачаси мусбат зарядлими ёки манфий зарядлими? Шу коллоид система мицелласининг формуласини ёзинг.

17. $AlCl_3$ тузи эритмасига мул мицдорда водород сульфид юбориб, Al_2S_3 нинг золи оушил қилинган. Реакция шароитини назарга олиб, оушил булган золь мицелласининг заряди бандай ишорали эканлигини аниланг, унинг тузилиш схемасини ёзинг.

18. 0,008 н КВг ва 0,009 н $AgNO_3$ эритмаларидан баравар ажмда аралаштириш натижасида кумуш бромид золи осил цилинган. Шу золь заррачасининг заряди ва мицелланинг тузилиш формуласини ёзинг.

19. $Pb(NO_3)_2$ нинг 0,035 л 0,003 н эритмасига 0,0025 М КJ эритмасидан цитл ушилганида кургошин й одид золи оушил булади? Шу золь мицелласининг формуласини ёзинг.

VII бoб. ЛИОФoБ ЗoЛЛAPНИНГ БАРКАРoРЛИГИ BA KOAГyЛЯЦИЯСИ

1- §. KOLLIOИД СИСТЕМАЛАРНИНГ БАРКАРoРЛИГИ

Kоллоид система дисперс фазасининг солиштирма сирти катта бўлганлиги сабабли системада эркин сирт энергия дам катта бўлади. Шунинг учун коллоид системалар термодинамик жидатдан барқарор бўлмайди. Термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ, эркин энергия минимумга интилиши керак. Коллоид заррачалар билан суюқлик орасидаги чегара сирт камайганидагина коллоид системада эркин сирт энергия минимумга эриша олади.

Айнича, дисперс фазаси билан дисперсион муҳити орасида кучсиз ўзаро таъсир мавжуд бўлган лиофоб коллоид системалар барқарор бўлиб, вақт ўтиши билан уларнинг дисперслик даражаси ўзгаради, яъни йириклашади. Йириклашиш процессининг тезлиги турли коллоид системаларда турлича бўлади. Мисол тариқасида дисперслик даражаси 20—30 йил давомида ўзгармай диган олтин золларини ва бирор модда қўшилганида бир неча секунд мобайнида емирилиб, коллоид ҳолатини йўқотадиган системаларни келтириш мумкин.

Лиофоб золларда дисперслик даражанинг камайиши икки йўл билан содир бўлиши мумкин: бири қайта кристалланиш натижасида майда заррачаларнинг йирик заррачаларга бирикishi ёки сингishi процесси бўлса, иккинчиси—дисперс фаза заррачаларининг бир-бирига йирилиши йириклашувидир.

Kоллоид заррачаларининг молекуляр кучлар таъсирида ўзаро бириклишиб йириклаша болаш процесси *коагуляция* дейилади. Йириклашиш процесси баъзи коллоидларда жуда тез, баъзиларида эса анча узун вақт давомида содир бўлади. Коагуляцияга учраган системада дисперс фаза заррачалари суюқлик ва қаттиқ; жисмининг солиштирма оғирликларига қараб идиш тубнига қўқиши (*седиментация*) ёки эмульсиядан иборат суюқ қават долида ажралиб қилиши (*коацервация*) мумкин. Дисперс фазасининг заррачалари оғирлик кучи таъсири остида сезиларли даражада қўқмай диган дисперс системалар *седиментацион барқарор системалар* дейилади. Профессор Н. П. Песков фикрича дисперс системаларнинг барқарорлиги икки хил: *агрегатив* ва *кинетик* (ёки *седиментацион*) бўлади.

Дисперс системаларнинг агрегатив барқарорлиги дисперс системанинг ўзига хос дисперслик даражасини сақлаш, яъни коагуляцияга учрамаслик хусусиятидир. Агрегатив барқарорликнинг сабаби иккита: биринчидан, коллоид заррачалар бир хил зарядга эга бўлади, иккинчидан, коллоид заррачани эритувчининг молекулалари

к>уршаб олиб, заррача атрофида сольват цобицлар уэсил цилади. Системанннг агрегатив барцарорлиги золь таркибига, унинг заррачалари тузилишига ва коллоид эритма !^андай ^олатда эканлигига борлгшдир.

Дисперс системанннг седиментацион барк>арорлиги дисперс фаза заррачаларининг огирлик кучи (ёки марказдан к.очувчи куч) таъсирида дисперсион муз<;итдан ажралмаслик цобилиятини кўрсатади. Седиментацион бар^арорлик диффузияга ва броун ^аракатига борли^. Заррачаларнинг дисперсион му^итдан ажралиб чи^иш тезлиги 5^ам уларнинг броун ^аракати интенсивлигига ва солиштирма огирлигига богли^.

Суспензия ва эмульсияларда заррачаларнинг ўлчамлари *анча* катта бўлганлигидан улар ўз-ўзича ^аракат *цила* олмай ди, яъни уларда диффузия деярли содир бўлмай ди. Шунинг учун *суспензия ш эмульсиялар седиментацион жиҳатдан барцрор эмас*. Демак, *дагал дисперс системалар седиментацион жихатдан барқарор бўлмаган микрогетероген системалардир*.

Коллоид эритмаларнинг дисперслик даражаси кчори бўлганидан уларнинг мицеллалари ўз-ўзича ?;аракат цила олади, яъни коллоид эритмаларда диффузия содир бўлади. Шунинг учун *коллоид эритмалар седиментацион жщатдан барцрордир*. Лекин коллоид эритмадаги заррачалар х>ар хил таъсирлар остида бир-бири билан бирикиб й ирик-лаша олади ва коллоид системанннг дисперслик даражаси камаяди. Натижада, система ўз бар^арорлигини й й^отади. Шунинг учун *коллоид системалар агрегатив барцрор бўлмаган микрогетероген системалардир*.

Чин (молекуляр) эритмаларда эриган модда заррачалари билан эритувчи ўртасида чегара сирт уэсил бўлмай ди. Шунинг учун бу системалар бир жинсли (гомоген) бўлади. Улар сифат жи^атидан коллоид эритмалардан ^ам, дагал дисперс системалардан з:ам фарк; к>илади. Чин эритмаларда заррачалар бир-бирига ^ушилиб й ирик-лашмай ди, бу эритмаларда заррачалар ўз-ўзича >;аракат ^ам цилади. Демак, *чин эритмалар агрегатив ва седиментацион барцрор гомоген системалардир*.

2- §. КОЛЛОИД ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ АГРЕГАТИВ БАРЦАРОРЛИК ФАКТОРЛАРИ

Лиофоб коллоидларнинг агрегатив бар^арорлиги ^ак:идаги тасав-турларни бешта гурпуага бўлиш мумкин:

1. Ионлар ёрдамида стабилланган лиофоб коллоидларнинг агрегатив бар^арорлиги электролит ионининг зарядига борли^. Шунга j ўра Шульце— Гарди кридаси Б. В. Дерягин ва Л. Д. Ландаунинг [7, a — ^онуни» шаклида ифодаланади (бу ерда z^e — ион заряди). {бу к;онун цуй идагича таърифланади: *коллоид заррачаларнинг электр ютенсиали ўртача шй матга эга бўлган хрлларда электролит ионинг коагуляциялаш чегараси z^a га боглиц равишда узгаради*.

2. Лиофоб коллоидларнинг агрегатив бар^арорлигига оид структура— механик факторлар дақидаги тасаввурлар (П. А. Ребиндер) ^уй идагидан иборат: коллоид заррача сиртида ивщсимон структура ^ават досил бўлиб, бу ^ават юпцаланишга ^аттиц ^аршилиқ кўрсатади; бунинг натижасида коллоид заррачаларнинг Ван-дер-Ваальс кучлари таъсир этадиган масофага ^адар ўзаро я^инлашиши к^ий инлашади. Демак, структура — механик жиҳатдан қараганда коллоидларнинг коагуляцияси заррача сиртининг лиофиллигига дам бо^ли^.

3. Коллоид системанинг агрегатив барқарор бўлишига «ёрувчи босим», суюқлик цовушоругининг катта-кичиклиги, заррача сиртига яқин турган чегара суюқлик ^аватининг полимолекуляр хоссалари катта таъсир кўрсатади, Агрегативбар^арорлик факторларидан бир и заррачанинг сольватланишидир.

4. Агрегатив барқарорлик фактори системанинг термодинамик хоссаларидаи келиб чи^ади. Бунда асосий ролни системанинг энтропия фактори ўтай ди. Дисперс системанинг маълум бир содасида энтропия фактори коагуляция процессига ^аршилиқ кўрсатиши мумкин.

5. Стерик (фазовий) факторлар дақида ^уй идагича мулодаза юритиш мумкин. Барқарор коллоид системалар досил бўлиши учун дисперс фаза сиртида стабилизаторнинг адсорбцион к,аватлари бу^лиши керак. Бир заррачанинг адсорбцион к,авати иккинчи заррачанинг адсорбцион цаватини доплати натижасида системанинг эркин энергияси ортади; бу долда иккала заррача бир-бирига царшилиқ кўрсатади — улар бирлашмай ди. Агар стабилизатор сифатида полимер ишлатилган бўлса, ўзаро итарилишда энтропия фактори маълум адамиятга эга бўлади.

3- §. КОЛЛОИДЛАРНИНГ КОАГУЛЯЦИЯСИ

Модда коллоид долатга ўгганида унинг сирти жуда ортиб кетиши Давида юқорида ай тиб ўтилди. Шунинг учун коллоид эритмаларда дисперс фаза билан дисперсион мудит ўртасида чегара сиртнинг потенциал энергияси катта бўлади. Эркин энергия минимумга интилади, деган принципга мувофиц, коллоид эритма фазалар ўртасидаги сирт энергияни камай тиришга интилади. Шу сабабли коллоид заррачалар й ириклашиб, умумий сиртни камай тиради. Коллоид эритма заррачаларининг бир-бири билан кўшилиб, й ириклашиш додисаси *коагуляция* (коагулланиш) дей илади. Йириклашган заррачалар о гиг W^лик кучи таъсири остида эритманинг юкрри цисмларидан паст i^hciw^ларига туша бошлай ди, нидоят заррачалар эритмадан ажралади. Уз-ўзича бўладиган коагуляция анча узо^ вак;т давом этади. Коагуляцияни турли воситалар ёрдамида тезлашти мумкин.

Коагуляция уч хил й^ул билан: золга электролит йц/шиш, золга боища коллоид цўшиш ва золни циздириш й у^ли билан тезлаштирилади.

4- §. ЗОЛГА ЭЛЕКТРОЛИТ ЦУШИШ НУЛИ БИЛАН ВУЖУДГА КЕЛТИРИЛАДИГАН КОАГУЛЯЦИЯ

Коллоид химия со^асида дастлаб ишлаган олимлар Сельми, Грэм ва Фарадей металлларнинг гидрозолларига электролит цушилганида коагуляция руй беришини кузатганлар. Фарадей бу ^одисани олтин гидрозоида кузатди. Электролит ^ушилганда вужудга келадиган коагуляцияни мукамал урганиш ^уй идаги хулосаларга олиб келди:

1. Агар коллоид эритмага ^ар к>андай электролитдан етарли миқдорда к^ушилса, коагуляция содир булади. Коагуляция содир булганлигини бевосита к^уриш мумкин булса у *очиц коагуляция*, к^уриш мумкин булмаса, *яширин коагуляция* дей илади.

2. Очи^ коагуляция булиши учун электролит концентрацияси коагуляция концентрацияси (коагуляция чегараси) ^ий матидан ортиц булиши керак.

3. Коагуляцияга электролитнинг фацат бир иони (коллоид заррача зарядига қарама-^арши зарядли иони) сабаб булади. Мусбат зарядли коллоидлар анионлар таъсиридан, манфий зарядли коллоидлар эса катионлар таъсиридан коагуляцияланади.

4. Ай ни коллоиднинг коагуляция чегараси биринчи навбатда коагуляциялаётган ион валентлигига богли^ булади. Коагуляциялаётган ионнинг валентлиги катта булса, унинг коагуляциялаш хусусияти ^ам кучли булади. Тажиба к^уратишича, агар бир валентли катионнинг коагуляциялаш хусусиятини 1 десак, икки валентли катионники тахминан 70, уч валентли катионники эса тахминан 550 булади. Электролитнинг коагуляция концентрацияси (коагуляция чегараси) 1 л золга и^ушилган электролитнинг милли моль миқдорлари билан ифодаланади. 15- жадвалда As_2S_3 ва $Fe(OH)_3$ гидрозолларини коагуляцияловчи электролитларнинг концентрациялари к^уратилган.

15- ж а д в а л

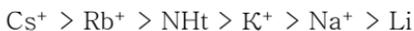
As_2S_3 золини (концентрацияси 1,86 г/л) ва $Fe(OH)_3$ золини (концентрацияси 0,823 г/л) коагуляцияловчи электролитлар концентрацияси

As ₂ S ₃			Fe(OH) ₃		
электролит	коагуляцияловчи ион	электролитнинг концентрацияси	электролит	коагуляцияловчи ион	электролитнинг концентрацияси
NaCl	Na ⁺	51,0 ммоль/л	KCl	Cr ³⁺	9,0 ммоль/л
KCl ■	K ⁺	49,5 »	KNO ₃	NO ₂ ⁻	12,0 »
CaCl ₂	Ca ²⁺	0,65 »	K ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	0,205 »
BaCl ₂	Ba ²⁺	0,69 »	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ₂ O ₇ ⁻	0,195 »
AlCl ₃	Al ³⁺	0,093 »			
Ce(NO ₃) ₃	Ce ³⁺	0,080 »			

Шульце ва Гарди электролит ионининг валентлири билан унинг коагуляциялаш кучи орасидаги богликликни ани^ладилар. Шульце — Гарди к:оидаси дей иладиган бу богликлик ^уй идагича таърифланади:

коагуляцияловчи ионнинг валентлиги данча катта бўлса, унинг коагуляциялаш кучи шунча кўп ва коагуляция концентрацияси кам бўлади.

Бу кайда таърибий характерга эга; масалан, баъзи бир валентли органик асослар ионларининг (морфин иони ва бонца ионларнинг) коагуляциялаш таъсири икки валентли ионларникидан юъори бўлади; бир хил анионлар (масалан, NO_3^-) билан бириккан Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ катионларнинг манфий коллоидларни коагуляциялаш таъсири уй идаги тартибда уъғаради:



Cl^- , Br^- , NO_3^- , J^- ионларнинг мусбат коллоидларни коагуляциялаш таъсири (катион бир хил бўлганида):



Аторга мувофиъ келади. Бу каби Аторлар коллоид химияда *лнотроп цаторлар* дей илади.

Илгари коллоид эритмага электролит кўшилганда коллоид заррачаларнинг заряди нолга тенг бўлиб қолади, деб фараз кулинар эди. Лекин Повис ва Эллис текширишларининг кўрсатишича, бу хулоса таърибада тасдшуланмади. Повис коагуляция содир бўлиши учун грануланнинг заряди ва дзета-потенциали батамом нолга тенг бўлиши шарт эмаслигини As_2S_3 золи мисолида кўрсатди; дзета-потенциал маълум ций матга эга бўлганда дам коагуляция вужудга келаверади. Золь сезиларли тезлик билан коагуляциялана бошлаган ваътдаги дзета-потенциал критик *дзета-потенциал* дей илади. Кўпчилик золлар учун критик дзета-потенциалнинг ций мати 25—30 милливольтга тенг. Кўпинча, дзета-потенциалнинг кий мати коагуляция ваътида 70 мв дан 30—25 мв гача пасаяди. Лекин дзета-потенциалнинг пасайиши коагуляциянинг асосий сабаби эмас; баъзан дзета-потенциал коагуляция ваътида кам уъғаради.

5- §. КОЛЛОИДЛАРНИНГ БАРКАРОРЛИГИ ВА КОАГУЛЯЦИЯСИ АКИДА ФИЗИК НАЗАРИЯ

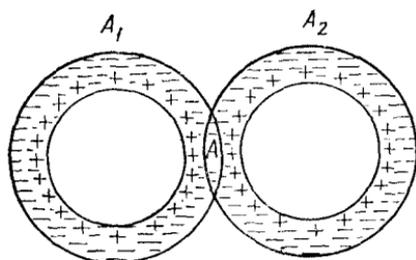
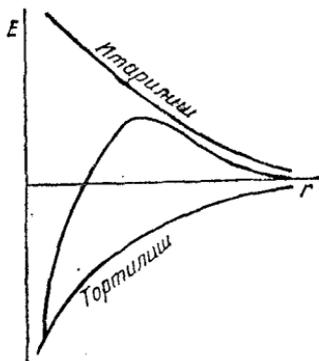
Коллоид системаларнинг агрегатив баръарорлиги ва коагуляцияси даъидаги дозирги назария 1945 й илда совет олимлари Б. В. Дерягин ва Л. Д. Ландау томонидан таклиф иилинди. Бу назарияга мувофиъ, заррачалар орасида уъаро тортишиш ва уъаро итарилиш кучлари таъсир этади. Заррачалараро масофа уъгарганида системадаги потенциал энергиянинг уъзгаришини аншугаш учун абсциссалар уъига масофа, ординаталар уъл^{лга} системанинг потенциал энергиясини уъй иб, «*потенциал энергия диаграммаси*» досил килинади. 41-расмда ана шундай диаграмма келтирилган. Бундай диаграмма тузишда уъаро итарилиш энергиялари мусбат, уъаро тортишиш энергиялари эса манфий ишора билан олинади. Кай си масофадан бошлаб икки коллоид заррача уъаро тортишла бошлай ди? деган саволга: «Ван-дер-Ваальс кучлари туфай ли тортиляш кучи броун харакати кучидан

ортган масофадан бошлаб заррачалар тортишади», деб жавоб бериш мумкин.

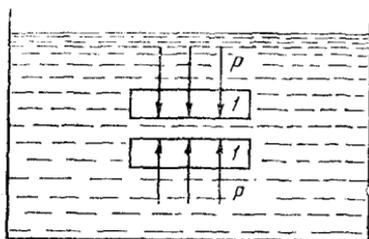
Узаро электростатик итарилиш кучларига келганда, Б. В. Дерягин кўрсатишича итарилиш A_1 ва A_2 коллоид заррачаларнинг ион атмосфералари бир-бирини куршай олган масофадан бошланади (42-расм). Коллоид заррача (мицелла)лар орасидаги ўзаро таъсир кучлари одатдаги кулон кучларидан фарқ қилади: Б. В. Дерягин бу зарралар орасида ёрувчи босим (расклинивающее давление) дейиладиган алоҳида кучлар таъсир этишини кўрсатишга муваффақ бўлди¹.

Ёрувчи босимни келтириб чиқарувчи итарилиш кучларини жуда катта резервурга туширилган иккита параллел пластинкалар мисолида кўрибчиқамиз. Фараз қилайлик, суюклик ичига ботирилган икки пластинка орасида юпқа суюклик қавати бор ва бу пластинкалар босим P таъсирида ўз вазиятини сақлаб турган бўлсин (43-расм). Суюкликнинг иккита қавати бир-бири билан механик мувозанатда туриши учун қуйидаги шарт бажарилиши лозим: ёрувчи босим кучи dP сирт бирлиги учун зўйсобланган электростатик ўзаро таъсир кучи — qdr га тенг бўлиши керак (минус ишора қўйилишининг сабаби шундаки, бу иккала куч қарама-қарши йўналишга эга):

41-расм. Потенциал энергия диаграммаси.



42-расм. Коллоид заррачалар орасида ўзаро итариш кучларининг бунёдга келиш схемаси.



43-расм. Сольват қават билан бир-бирдан ажралган икки пластинка орасидаги масофа исқартирилганида ёрувчи босимнинг бунёдга келиши.

¹ Ёрувчи босимни қуйидагича тушуниш керак. Ораларида сольват қаватлари бўлган икки заррачани бир-бирига яқинлаштириш учун уларни бир-бирдан ажратиб турган «ёрувчи» босимни енгишга етарли иш бажариш керак; бу ажратиб турган босим—сукиишк (сув) билан заррача сирти орасида молекуляр туту ниш кучлари борлиги туфайли заррачалар орасидаги масофа Ёисқартирилганида фазаларо сиртлар бир-бирини доплати натижасида бунёдга келади. Демак, уни заррачалар орасидаги парданинг мувозанат ҳолатини сақлаб қолиш учун керак бўлган ортқица босим деб қараш мумкин.

$$dP = - qdq > \text{ёки } dP + qdc_p = 0 \quad (VII, 1)$$

(бу ерда q — заряд зичлиги ϕ — потенциал). Пластинкалар орасидаги z ар бир пластинкадан I масофада турувчи текисликдаги босимни P_i билан, пластинкалар таищарисидаги суюклик z ажмининг босими — P_0 билан белгилайлик. Бу \wedge олда ёрувчи босим y , бу иккала босим орасидаги айрмага тенг булади:

$$p = P, \sim P_0 \quad (VII, 2)$$

Урта цаватдаги электр потенциаллар ϕ ; g ; пластинкалардан ташқарида электр потенциал эса нолга тенг бўлсин. Энди (VII, 1) тенгламани интегралласак, \wedge уй идаги ифодага эга буламиз:

$$p = P_x - P_0 = \int qdq > \quad (VI, 1, 3)$$

Заряд зичлиги q ни топиш учун Гуи ва Чепмен тенгламаси

$$? = F - 2(C_+ - C_-) = r \cdot C_{00} \cdot 2 \left[e^{-\frac{F\phi}{RT}} * \Gamma_{-e} + RT \right] \quad (VII, 4)$$

дан фойдаланиш мумкин. Агар суюк/шкни ион зарядлари Z га тенг бинар электролит эритмаси деб фарз қилсак, Гуи ва Чепмен тенгламаси цуй идаги кўринишни олади:

$$q = -2ZF - C_{go} - \frac{eV}{R1} \quad (VII, 5)$$

У. уутда ёрувчи босим учун

$$n = \sim W 2z - r \cdot C_{00} \cdot \frac{eV}{RT} > = IL * P_{-j} \cdot C_{00} \cdot \frac{P I W^2}{R1} \quad (Vn > 6)$$

келиб чиқадн.

Ўзаро итарилиш энергияси U_0 ни эса:

$$U_0 = 2 \int_0^{\infty} p dl \quad (VII, 7)$$

га мувофиқ ҳисоблаш мумкин.

Б. В. Дерягин ва унинг шогирдларп электролитларнинг сувдаги эритмалари билан олиб борган тажрибаларида (VII, 6) тенгламани суюлтирилган эритмалар учунгина татбиқ этиш мумкинлигини кўрсатдилар. Б. В. Дерягин иккита сферик заррача орасидаги ўзаро итарилиш энергиясини z исоблаб топишга z ам муваффақ бўлди.

Золнинг барқарорлигига таъсир кўрсатувчи иккинчи куч — заррачалар орасида ўзаро тортилиш кучларидир. Бу кучлар табиати жнх: атидан худди икки нейтрал заррача орасида таъсир этувчи кучларга ўхшайди. Молекулаларо кучларнинг келиб чиқиш сабабларидан бири диполлар орасидаги ўзаро таъсир (Дебай эффекти), иккинчиси бир молекуланинг иккинчи молекула таъсирида ўтбланиши (Кеезом эффекти) ва учинчиси — махсус дисперсион кучларнинг (Ф. Лондон кучларининг) пайдо бўлишидир.

6-§. ВАН-ДЕР-ВААЛЬС КУЧЛАРИ ЁКИ МОЛЕКУЛАЛАРАРО КУЧЛАР

Ней трал атомлараро ёки молекулалараро (уларнинг радиусларидан каттаро^ масофаларда) таъсир этадиган жуда заиф^заро тортишув кучлари *Ван-дер-Ваальс кучлари ёки заррачалараро кучлар* деб аталади. Битта модда молекулалари (ёки атомлари) орасида ўзаро тортишиш кучларининг намоён бўлиши *когезия*, турли хил моддаларнинг молекулалари орасидаги тортишиш кучларининг намоён бўлиши эса *адгезия* деб аталади.

Молекулалараро кучлар уч хил: *ориентацион*, *индукцион* ва *дисперсион* кучлар кўринишида бўлади; молекулалараро таъсирнинг умумий энергияси бу уч эффект энергиялари й игиндисига тенг:

$$U = U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}} + U_{\text{дис}} \quad (\text{VII, 8})$$

Ориентацион эффект фақат цутбли молекулалар орасида юзага чиқади. К,утбли молекулалар бир-бирига яқинлашганида уларнинг бир хил ишорали ^утблари бир-биридан крчади, ^арама-^арши ишорали ^утблари бир-бирига тортилади. Натижада цутбли молекулалар фазода маълум тартибда жой лашади (ориентацияланади). Ориентацион эффект энергияси ай ни модданинг цутбланувчанлигигава молекулалараро масофага тўрри пропорционал бўлади; температура кўтарилганида заррачаларнинг тартибсиз ^аракати кучай иб, цутбли заррачаларнинг батартиб ориентацион вазияти ўзгаради ва ориентацион эффект камаяди. Кеззом (1912 й.) содда ориентацион эффект энергиясини ^исоблаш учун ^уй идаги формула ни таклиф к,илди:

$$U_{\text{ор}} = \frac{2\mu \Pi / y}{R - T - r^B} = \frac{A}{r^6} \quad (\text{VII } 9)$$

(μ — диполь момент, $U_{\text{ор}}$ — ориентацион таъсир энергияси, r — диполларнинг марказлараро масофа, N — Авагадро сони, R — газ доимий си, T — абсолют температура. Ориентацион эффект энергияси кат га диполь моментга эга бўлган моддалар (масалан, сув, аммиак) орасида кучли намоён бўлиб, углерод (II) — оксид каби моддалар заррачалари орасида (уларнинг диполь момента кичик бўлганлиги сабабли) кучсиздир.

Индукцион кучлар цутбли ва цутбсиз молекулалар орасида вужудга келади. К,утбсиз молекула яқинига ^утбли молекула келганида цутбсиз молекула цутбланади. Унинг к,утбли молекулага я^ин цисмида ^арама-^арши, узоқ ^исмида эса бир хил ишорали зарядлар ^осил бўлади. Натижада цутбсиз молекула индукцион диполга айланади. Иккита ^утбли молекула орасида э^ам индукцион эффект вужудга келиши мумкин, чунки улар бир-бирига я^инлашганда ўзаро индукция туфай ли уларнинг цутбланувчанлиги ортади. К,утбланувчанликлари. бир-бириникига тенг бўлган икки молекула орасида вужудга келадиган индукцион эффект энергиясини Дебай таклиф этган ^уй идаги формула билан ^исоблаш мумкин:

$$U_{\text{инд}} = \frac{-2\mu^2 \cdot \alpha}{r^6} = -\frac{B}{r^6} \quad (\text{VII, } 10)$$

бу ерда a — молекуланинг цутбланувчанлиги (деформацияланувчанлиги), r — молекулалараро масофа, d — диполь момент, $U_{\text{инд}}$ — индукцион эффект энергияси.

Индукцион эффект этргияс ориентацион эффект энергиясидан деярли 10—20 марта кам. Дебай формуласига кўра индукцион таъсир энергияси температурага боғлиқ эмас, бу формулани чиқаришда иккинчи молекула изотроп деб фараз қилинган.

Дисперсион кучлар. Кутбсиз, к/м цутбли ва цутбли моддаларнинг молекулалари орасида дисперсион кучлар ҳам вужудга келади. Шу туфайли масалан азот, водород, метан каби ўтбсиз молекулалар, з'атто инерт газларнинг атомлари з'ам ўзаро тортишади. Бу кучларнинг табиатини 1930 й илда инглиз олими Ф. Лондон аниқлади. Унинг фикрича, молекулани атомлардаги электрон булутлар зичлигининг флукутацияси туфайли бир лаъзада ўзининг катталиги ва й'уналишини ўзгартириб турадиган микродиполь деб тасаввур қилиш мумкин. Бир молекулада вужудга келган микродиполь ўйни молекула микродиполи билан ўзаро тортишиши мумкин. Шунинг учун заррачалар ўзаро я'инлашганда бир-бири билан тортишади.

Дисперсион ўзаро таъсир эпергинсини ҳисоблаш учун ўй идаги таъзибий формула таклиф қилинган:

$$U_{\text{дис.}}^{\wedge} = \frac{3\alpha^2 h \cdot \gamma_0}{4,6} = \frac{C}{r^6} \quad (\text{VII}, 11)$$

Бу ерда h — Планк доимий си, γ_0 — «нолинчи» энергияга мувофиқ келадиган тебраниш частотаси, α — ўтбланувчанлик. Агар $h\nu_0 = I$ эканлигини назарга олсак (бу ерда I — молекуланинг ионланиш потенциалли):

$$\hat{\text{дис.}} = - \frac{3\alpha^2 I}{4r^6} = - \frac{C}{r^6} \quad (\text{VII}, 12)$$

дисперсион кучлар аддитивлик хоссага эга. Масалан, адсорбент ва адсорбтив молекулаларида пай до бўлган дисперсион кучлар ўзаро жамланиб адсорбент ва адсорбтив молекулаларининг бир-бирига кўпроқ тортилишини таъминлайди. Дисперсион кучлар аддитивлигини эътиборга олиб, адсорбентдан x масофа узовда бўлган газ молекулаларининг потенциал энергиясини з'исоблаш учун цуй идаги формула чиқарилган:

$$U_r = - \frac{\pi \cdot N_A \cdot A_1}{6N_r \cdot x^6} \quad (\text{VII}, 12)$$

бу ерда U_r — потенциал энергия, N_A — Авогадро сони, v_m — адсорбентнинг моляр з'ажми, L_x — константа (у адсорбтив ва адсорбент молекулалариаро дастлабки ўзаро таъсирни ифодалайди). Полимолекуляр адсорбцион цават з'осил бўлишини талцин қилишда, U_r эътиборга олинади.

Агар ориентацион, индукцион ва дисперсион кучлар учун таклиф қилинган ифодаларни бир-бирига ўшсак, икки молекула орасидаги тортишиш кучлар энергияси V учун ўй идаги тенгламага эга бўламиз:

$$\dot{U} = - \frac{2 y_* N 2f_i^2 a^3 c c^2 / D}{3RT r^* r^a 4r^o \sim r^a} \quad (VII, 13)$$

$$\text{ёки } U = - \frac{A}{r^6} - \frac{B}{r^6} - \frac{C}{r^6} = - \frac{D}{r^6}, \text{ бу ерда } D = A + B + C.$$

Молекулалараро кучлар физик ва коллоид химияда катта а^амиятга эга, чунки моддаларнинг физик хоссалари (суюқланиш температураси, ^атти^лиги, иссиадан кенгай иш коэффициенти, мустаз^камлиги ва з^ока^зо) молекулалараро кучларга богли^.

Молекулалараро кучлар фак.ат тортишиш кучлари эканлигини ало-з^ида таъкидлаб^утаимиз. Улар химиявий таъсир кучларидан принципиал фар^ илади (химиявий кучларда тортишиш ва итаришиш мавжуд). Молекулалараро таъсир энергияси кичиклиги (0,4—4,2 кЖ/моль) билан з^ам химиявий борланш энергияси (80 — 1500 кЖ/моль) дан кескин фар^ цилади.

7- §. УЗАРО МАЪЛУМ МАСОФАДА ТУРГАН ИККИ ЗАРРАЧАНИНГ БИР-БИРИГА ТОРТИЛИШИ

Агар молекулалараро кучларни Γ_M билан белгиласак, $U = -D/r^B$ тенгламани дифференциаллаб ва D ни a билан алмаштириб, F_M учун дуй идаги ифодани з^осил кдоламиз:

$$F_M = - \frac{\partial U}{\partial r} = - 6a r^{-7} \quad (VII, 14)$$

VII, 13 тенгламадаги минус ишора молекулалар ўзаро тортилганида энергия камай ишини ифодалай ди. Тенглама (VII, 14)даги минус ишораси эса масофа r камай ганида заррачалар орасидаги тортилиш кучи ортишини кўрсатади. Бу тенгламадаги константа a ўзаро тортилаётган молекулаларнинг табиати андай эканлигига богли^ хрлда кенг чегарада^узгаради. (VII, 13) ва (VII, 14) тенгламалар ўзаро тортишувчи молекулалар орасидаги масофа ўша молекулаларнинг радиусларига нисбатан кўп марта катта бўлган (масалан, газлардаги каби) з^оллардагина ^лланила олади. Бу з^олда системадаги барча жуфт молекулаларнинг ўзаро тортилиш энергияларини жамлаб, з^амма молекулаларнинг тўлщ энергиясини з^исоблаб чицаринш мумкин. Ундан танцари, Ван-дер-Ваальс тенгламаси $(P + a/v^2) (V - B) = RT$ даги тузатма ^ий матидан фой даланиб х^ам константа a ни аниц-лаш мумкин.

Узаро / масофадаги икки заррачанинг бир-бири билан тортилиш энергиясини з^исоблашда з^ам юцорида келтирилган муло^азалар ^ўлланилади. Бу борада болгар олими Шелудко ^уй идаги формула-ни келтириб чи^аришга муваффа^ булди:

$$U = - \pi /_{12} \cdot \frac{q^2 a}{l^2} \quad (VII, 15)$$

$$F_M = - \frac{dU}{Ж} \sim \frac{ш^2 \blacksquare a}{\sim EW} = - \frac{A}{6 я-^/3} \quad (VII, 16)$$

бу ерда q — ^ажм бирлигидаги заррачалар сони, A — Гамакер константаси:

$$A = n * q * a \quad (\text{VII, 17})$$

Минус ишора билан олинган F_M нинг ций мати Б. В. Дерягин таклиф цилган ёрувчи босим l ифодасига молекулалараро тортилишни ^исобга олувчи ^ад сифатида киритилган. Б.В. Дерягин ва И. И. Абрикосова F_M нинг ций матини аницлашга муваффац бўлдилар. Улар тошган ций матлар тўрри эканлигини ииглиз олими Китченер, голланд олимлари Спарнет, Овербек ва бошцалар тасдицладилар.

Лекин, (VII, 16) формула заррачалар орасидаги масофа 20 нм гача бўлган ^оллардагина тўрри келади. Шунга кўра совет олими Е. М. Лившин янги назария таклиф цилди. Унинг назариясига мувофиц >^ар цандай му^итда фақат вақт ва фазо бўй лаб флуктуацияланиб турадиган электромагнит май дон мавжуддир. Бу май дон ту^цинлари фазода тарцалиб, цўшни жисмларга у^ади ва уларнинг молекулалари билан ўзаро таъсирлашади. Ана шу ўзаро таъсир натижасида икки цўшни модда орасида ўзаро тортилиш юзага чикади; ^атто бу икки модда бир-биридан у цадар катта бўлмаган бушлиц билан ажралган бўлса-да, тортилиш кучлари пай до булаверади. 30 нм дан кам масофа билан ажралган икки цўшни модда учун тортилиш кучи цуй и-даги формуладаи ^исоблаб топилади:

$$\overset{B}{\wedge} = -F > \quad (\text{уп-18})$$

бу ерда B — модданинг фацат диэлектрик коэффицентица боглиц бўлган константа.

Коллоид химияда текшириладиган объектлар бир-биридан суюк-лик цавати билан ажралган сиртлар бўлганлиги учун (VII, 16) ва (VII, 18) тенгламалардан коллоид химия мацсадлари учун ту^лиц фой даланиш мумкин; бу ^олда фа цат A ва B константаларнинг ций -матлари моддаларнинг ҳамда шу моддалар орасидаги суюцликнинг табиатица боглиц эканлигини назарда тутиш керак бўлади. Шу сабабдан ёрувчи босим кучининг молекулалараро тортилишии цисобга олувчи з^ади баъзан мусбат, баъзан манфий кий матга эга бўлиши мумкин.

8- §. КОАГУЛЯЦИЯ ТЕЗЛИГИ

Коагуляция процесси, худди химиявий реакциялар каби, маълум вацт ичида содир бўлади; шунинг учун у кинетик характерга эга.

Коагуляция тезлиги коллоид система заррачаларининг броун ^аракатица, уларнинг ўзаро таъсирига (бошцача ай тганда заррачаларнинг ўзаро тортишиш сфераси радиуси катталигига ва диффузия коэффиценти D га) ва системадаги заррачаларнинг дастлабки концентрацияси n_0 га борлиц.

Коагуляция содир бўлишининг назарий жи^атдан энг содда процессини цуй й дагича тасаввур цилиш мумкин: агар иккита заррача бир-бири билан бир марта туцнашгандаёц ўзаро бирикиб, й ирикроц

заррача бундай коагуляция тез коагуляция дей илади ва унинг тезлиги коллоид заррачаларнинг броун ҳаракати интенсивлигига bogлиқ бўлади, лекин кўшнладиган коагуляцияловчи электролит концентрациясига bogлиқ, эмас. Агар коагуляция тезлиги коагуляцияловчи электролит концентрациясига bogлиқ, бўлса, бундай коагуляция суст коагуляция дей илади. Тез коагуляция назарияси 1916 й илда М. Смолуховский томонидан яратилган.

Смолуховский назариясига мувофиқ, коллоид заррачалар ўртасида ўзаро итарилиш кучи борлигидан бу заррачалар бир-бири билан бирика олмайди. Лекин улар бир-бирига жуда яқинлашган пайтда бу заррачалар ўзаро тортишади. Электролит цўшилмаган золда коллоид заррачалар бир-биридан хийла узотурганлиги сабабли, коллоид эритма барҳор бўлади.

Коллоид эритмага электролит кўшилганидан кейин заррачалар бир-бирига яқинлашиб, ўзаро тортиша бошлайди; бунинг натижасида коллоид суст коагуляцияланади. Электролитдан яна кўшилса, коагуляция тезлашиб кетади-да, заррачалар бир-бири билан бирлаша бошлайди.

Энди Смолуховскийнинг тез борадиган коагуляция кинетикаси ҳақидаги математик назариясини кўриб чиқамиз. Коллоид эритманинг барча заррачалари бир хил радиусли шарлардан иборат ва бу заррачалар броун ҳаракати таъсири остида бир-бири билан тўнашиб коагуляцияланади, деб фараз қилайлик. Коагуляция процессини бимолекуляр реакция деб арай миз: $A + B = AB$ (бу ерда А ва В таъмомила бир хил заррачалар).

Бимолекуляр реакция тезлиги ҳақидаги онунга буйсунади:

$$v = k(a - x)^2 \quad (VII, 19)$$

бу ерда a — дастлаб олинган заррачалар сони, x — коагуляцияланган заррачалар сони, t — вақт, k — реакциянинг тезлик константаси.

Агар формуладаги a ўрнига n_0 ни (дастлаб коллоид эритмада бўлган заррачалар сонини) куйсак:

$$\frac{dx}{(n_0 - x)^2} = k dt;$$

ифода ҳосил бўлади. Бу ифодадаги $n_0 - x$ ўрнига n_t ни цўймиз (n_t коллоид заррачаларнинг t вақт ўтганидан кейинги сони) ва $-dx = dn_t$ эканлигидан фойдаланиб, юқоридаги ифодани интеграллай миз:

$$-\int_{n_0}^{n_t} \frac{dn_t}{n_t^2} = \int_0^t k dt$$

бундан

$$\frac{1}{n_t} - \frac{1}{n_0} = kt \quad \text{ёки} \quad n_t = \frac{n_0}{1 + n_0 kt} \quad (VII, 20)$$

бу ерда k — «қўшал!» заррачаларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллигига пропорционал катталиқ (тезлик константаси); k ни топиш учун цуйидаги формуладан фойдаланамиз:

$$\kappa = 4nDI$$

бу ерда D — дгффузия константаси, I — заррачалар уртасида тортишиш кучлари таъсир этадиган масофа.

Агар барча заррач алар ярим коагуляцияланиб бўлган вақтни τ арфи билан белгиласак, у олда $n_i \Rightarrow$ бўлади; бундан:

$$\frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{1 + n_0 \kappa \tau} \text{ ёки } \kappa \tau = \frac{1}{n_0 \tau}; \tau = \frac{1}{\kappa \cdot n_0} \quad (\text{VII,21})$$

Бу ций матни n_i формулага цъй сак:

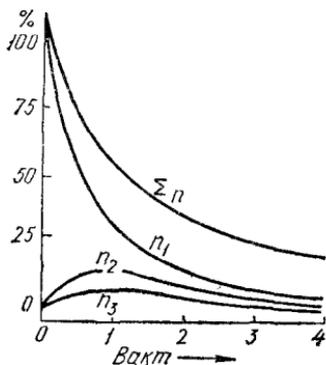
$$n_i = \frac{n_0}{1 + \frac{i}{\tau}} \text{ ёки } \frac{n_0}{1 + \frac{i}{\tau}} \quad (\text{VII,22})$$

Албатта коагуляция вақтида «цўшалоч» заррача яна битта заррачаи цўшиб олиб уч цават заррача, бошца «кўшалоч» заррача билан кўшилиб «търт цават» заррача осил қил' ши мумкин. Коагуляция давомида заррачаларнинг умумий сони тезда камаяди. t вацт утганидан кей ин барча тартибдаги заррачаларнинг умумий сони:

$$\sum n_i = n_0 \frac{1}{1 - \frac{1}{4nDI\tau}} \quad (\text{VII,23})$$

44- раемда 2^n нинг ўзгариши \sum л чизиги билан, «якка» заррачаларнинг камайиши чизиги билан, «цўшалоч» заррачалар сонининг камайиши n_2 чизиги билан, «уч қават» заррачалар сонининг камайиши эса n_3 чизиги билан кўрсатилган. Раемда n_3 чизиги аввал кўтарилади, сўнгра пасаяди, яъни «кўшалоч» заррачалар сони аввал максимумга етиб, сўнгра камаяди, чунки «уч қават», «търт цават» ва «оказо» заррачалар осил бўла бошлай ди. М. С. Молуховский i тартибдаги заррачаларнинг t вацт утганидан кей инги сонини қуй идаги формула билан исоблаш мумкинлигини кўрсатди:

$$n_i = \frac{n_0 \left(\frac{t}{\tau}\right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^i} \quad (\text{VII,24})$$



Шундай цилиб, «якка», «цўшалоч», «уч қават» заррачалар сонининг коагуляция процесси мобайнида ўзгариш динамикаси цуй идаги тенгламалар билан ифодаланади:

$$n_1 = \frac{n_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^2};$$

44- раем. Коагуляция вақтида коллоид заррачалар сонининг ўзгариш диаграммасы.

$$n_2 = \frac{n_0 \frac{t}{\tau}}{\left(1 + \frac{4t}{\tau}\right)^3} \quad n_3 = \frac{n_0 \left(\frac{t}{\tau}\right)^2}{(A + 4)^4} \quad (\text{VII,25})$$

ва ҳоказо.

44- расмдан қураимизки, Π_2, Π_3, Π_4 заррачалар сонининг t билан ўзгариш диаграммаси максимумга эга, лекин «якка» заррачалар ва энг «й ирик» заррачалар диаграммасида максимум учрамай ди. Бундан ташқари, «якка» заррачаларнинг сони барча заррачаларнинг пириндиси 2_{II} га қараганда тезроқ камаяди, заррача й ириклашган сари унинг диаграммасида максимум пасая боради. Смолуховский назарияси тажрибада (заррачалар сшши ультрамикроскопда санаш орқали) бир неча марта текшириб қўрилди ва унинг тўрри эканлиги тасдиқланди.

Суст коагуляция. М. Смолуховский фикрича, заррачалар орасида содир бўладиган тўқнашувларнинг етарли даражада самардор эмаслигидан (яъни энергетик ровни енголмагандан) суст коагуляция келиб чшупши керак. Шунинг учун Смолуховский «тез коагуляция учун яратилган назарияни суст коагуляцияга зам қўллаш мумкин, бироқ бу золда эффектив тўқнашувлар шиссасини зисобга оладиган коэффициент a ни киритиш керак», деган фикрни май донга ташлади. У золда суст коагуляция учун тезлик константаси:

$$K \ll 4nDfa \quad (\text{VII, 26})$$

тенглама билан ифодаланади; бошқа формулаларга зам a коэффициент киритилган ҳолда улар ўз шаклини сақлаб қолади. Лекин Смолуховскийнинг суст коагуляция затидаги фикрлари тасдиқланмади.

Суст коагуляция кинетикаси затидаги мукамал назария 1934 й илда совет олими Г. И. Фукс томонидан яратилди. Бу масаланибиз кей инроқ қўриб чицамиз.

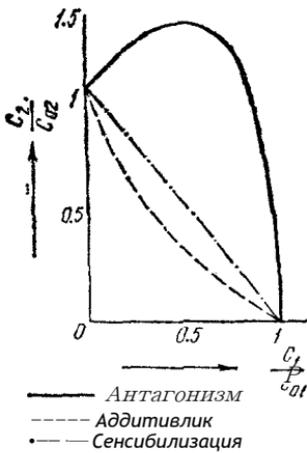
9- §. ЭЛЕКТРОЛИТЛАР АРАЛАШМАЛАРИ ТАЪСИРИДА БУЛАДИГАН КОАГУЛЯЦИЯ

Коллоид эритмаларга электролитлар аралашмаси цўшилганда уч зол бўлиши мумкин:

1. Бир электролитнинг коагуляциялаш қрбилияти иккинчи электролитникига қўшилади. Бу зодиса электролит таъсирининг аддитивийги дей илади. Масалан бир золни коагуляциялаш учун биринчи электролитдан C_{01} миллимоль/л, иккинчи электролитдан C_{02} миллимоль/л керак бўлса, бу иккала электролит аралашмасидан

$\frac{C_{01} C_{02}}{C_{01} + C_{02}}$ миллимоль керак булади.

2. Бир электролитга иккинчи электролит қўшилганда биринчи электролитнинг коагуляцион таъсири кучаяди. Бу зодисг сенсibiliзация дей илади. Бунда золга биринчи электролитдан C_{01} миллимоль/л цу-



45- раем. Электролитлар аралашмаси таъсири остига бўладиган коагуляция.

KCl -ъ KNO₃
 K₂SO₄ + KNO₃
 K₄[Fe(CN)₆] + KNO₃
 KNO₃ + Mj?S O₄
 K₂СЮ₄ + MgSO₄
 KNO₃ -I- Ce₂(SO₄)₃
 K₂SO₄ + Ti(NO)₄.

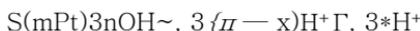
} аралашмалар таъсирдан *аддитивлик*,
 } аралашмалар таъсирдан *антагонизм* содир бўлишини топдилар.

Ю. М. Глазман HgS гидрозолининг электролитлар аралашмаси таъсирдан коагуляцияланишини текшириб, LiCl + CaCl₂ аралашма таъсирдан *сенсбилизация* (ёки синергизм), LiCl + CoCl₂ аралашма таъсирдан *антагонизм*, NH₄Cl + SrCl₂ аралашма таъсирдан эса *аддитивлик* бўлишини кузатди. Золлар коагуляцияланганида, куйинча, сенсбилизация ва антагонизм хрдисалари содир бўлади. Аддитивлик ^одисаси кам учрай ди.

10- §. КОЛЛОИДЛАРНИНГ КАИТА ЗАРЯДЛАНИШИ

Коллоид эритмаларнинг электролитлар таъсирдан коагуляцияланишини ўрганиш натижасида коллоидларнинг *цай та зарядланиши* деб аталган ^одиса аницланди. Биз бу х^одисани платина золининг темир (III)- хлорид таъсирдан коагуляцияланиши мисолида кўриб чицамиз.

Платина гидрозол манфий зарядли; унинг тузилишини цуй идагича тасвирласа бўлади:



Ана шу золга темир (III)- хлорид эритмасидан цўщиб борамиз. Агар цўшилган электролитнинг концентрацияси 0,0833 ммоль/л дан кам бўлса, золда коагуляция булмай ди, у манфий зарядлигича цолади.

Агар шўшилган электролитнинг концентрацияси 0,0833 ммоль/л дан орти^ (масалан 0,2222 ммоль/л) бўлса платина золи батамом коагуляцияланади.

Агар ўшилган электролитнинг концентрацияси янада катта масалан, 0,3333 ммоль/л ёки 6,667 ммоль/л бўлса, золда коагуляция тамомила содир бўлмай ди. Бунда золь мусбат зарядли бўлиб қолади, чунки коагуляция чегарасидан орти^ микдорда кўшилган мусбат зарядли Fe^{3+} ионлари коллоид заррача сиртига адсорбланиб олади. Темир ионлари уч валентли бўлганлиги учун адсорбция жуда тез содир бўлади. Натижада платина золининг заррачалари мусбат зарядга эга бўлиб қолади. Энди золь заррачасининг тузилишини цуй идаги формула билан ифодалаш мумкин:



бу ерда m , n ва d — маълум сонлар. Агар цўшилган $FeCl_3$ нинг концентрацияси 16,3300 ммоль/л гаетса, золь яна коагуляцияланади ва электр май донининг з^еч ай си ^утбига томон з^аракат ^илмай ди; энди коагуляция манфий зарядли Cl^- ионлар таъсиридан вужудга келади (16-жадвал)

16- ж а д в а л

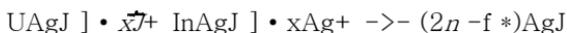
Платина золининг темир (III)-хлорид таъсиридан коагуляцияланиши

FeCl ₃ нинг концентрацияси, ммоль/л хисобда	Коагуляциянинг содир булиши - булмаслиги	Электрофорез вақтида золининг ^аракати
0,0208	Содир бўлмай ди	Анодга томон
0,0557	Содир бўлмай ди	Анодга томон
0,0883	Тула содир бўлади	Х^аракат куятилмай ди
0,2222	Тула содир бўлади	^аракат кузатилмай ди
0,3333	Содир бўлмай ди	Катодга томон
6,6670	Содир бўлмай ди	Катодга томон
16,3300	Тула содир бўлади	^аракат кузатилмай ди

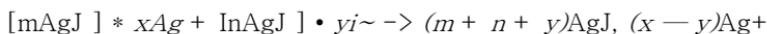
Золга цўшиладиган электролит концентрацияси ошириб борилганида коагуляция содир бўлиши билан булмаслигининг алмашилини келиши *коагуляция зоналари*, бонщача ай тганда, *нотугри цаторлар* деб аталади.

Коллоидларнинг коллоидлар таъсиридан коагуляцияланиши. Коллоид эритманинг царам-царши зарядли бошқа коллоид билан з^ам коагуляцияланиши ю^ориди ай тиб утилди. Коллоидларнинг коллоидлар билан коагуляцияланиши (узуро коагуляция) уларнинг зарядига ва концентрациясига боглик; бўлади.

Масалан, AgJ нинг мусбат ва манфий золлари ўртасида (улар эквивалент мивдорда олинганда) буладиган узуро коагуляцияни цуй идаги схема билан кўрсатиш мумкин:



Агар мусбат зарядли золдан ортц микдорда кўшилган бўлса, золь мусбат зарядли бўлиб ^олади ва коагуляцияланмай ди:



Биллигер As_2S_3 золи билан $Fe(OH)_3$ золининг узаро коагуляциясини текшириб, уларнинг зарядини электрофорез ёрдами билан аниқлади. 17- жадвалда бу текшириш натижалари кўрсатилган.

17- ж а д в а л

As_2S_3 ва $Fe(OH)_3$ золларининг узаро коагуляцияси

10 мл аралашма даги модда миқдори (мг ҳисобида)		Нятижа	Золнинг электрофорездаги ҳаракати
Fe^{2+}	As_2S_3		
0,61	20,30	Лой қаланади	Анодга томон
6,08	16,60	Тез чуқади	Анодга томон
9,12	14,50	Деярли батамом чуқади	Даракат қузатилмайди
15,30	10,40	Тез чуқади	Катодга томон
24,30	4,14	Бир оз ваътдан кейин лой қаланади	Катодга томон
27,40	2,07	Сўртқилин қузатилмайди	Катодга томон

Коллоидларнинг қиздириш таъсиридан коагуляцияланиши. Коллоид эритмалар қиздирилса, баъзан тез коагуляцияланади, баъзан қиздириш кам таъсир этади. Умуман, коллоидлар қай натиқанида коагуляция тезлашади. Бунинг сабаби шундаки, эритма қай натиқанида золнинг заряди камаёди, эритмада заррача ва ионлар ўртасидаги мувозанат бузилади; эритма қиздирилганда коллоид заррачалар ионларни ёмон адсорбिलाди, натижада уларнинг заряди камаёди ва бундай заррачалар бир-бири билан учрашиб, золь коагуляцияланади.

11- §. ЗОЛНИНГ КОАГУЛЯЦИЯ ЧЕГАРАСИНИ АНИҚЛАШ

Коллоид эритманинг лой қаланиши кей инчалик чўкмага тушиши ва золь рангининг ўзгариши коагуляция содир бўлганлигининг белгилари ҳисобланади. Айни золни коагуляцияга учратиш учун керак бўладиган электролитнинг минимал миқдори айни золнинг коагуляция чегараси деб аталади. Уни аниқлаш учун пробиркаларга қуйилган золга турли концентрациядаги электролит эритмаларидан барвар ҳажмда кетма-кет қўшиб борилади. Қуйилган тартиби қуйи идагича.

Аввал пробиркаларга сув солиб, унинг зўжми бир пробиркадан иккинчи пробиркага ўтганда ошириб борилади. Сўнгра пробиркалардаги суюқликларнинг зўжми бир хил бўладиган цилиндр электролит эритмаси қўшилади. Шундан кейин бирида лой қаланиш борлигин сезиладиган, иккинчисида лой қаланиш сезилмай диган икки қўшни пробиркани олиб, қуйи идагича мулоҳаза юритилади. Фараз қилайлик, электролитнинг дастлабки концентрацияси C , унинг коагуляцияни пайдо қилган ҳажми V бўлсин. Унда айни ҳажмдаги электролитнинг милли-

моллар сони $\frac{C-tMOOO}{\omega}$ $\epsilon-v$ та тенг бўлади. Коагуляция чегараси одатда 1 литр золь учун \wedge исобланади. Агар тажриба учун w мл золь олинган бўлса, зольнинг коагулланиш чегараси $\gamma = \frac{C-tMOOO}{\omega}$ формула билан \wedge исоблаб топилади. Одатда цуй идаги формуладан фойдаланилади:

$$\frac{\Gamma^{\wedge}-ЮОО}{\Upsilon_{иЭЛ} + w}$$

Бу ерда N — электролитнинг $\frac{\Gamma \cdot \epsilon \kappa \nu}{\lambda}$ лар билан ифодаланган концентрацияси, $\Upsilon_{ЭЛ}$ — электролит эритмасининг γ ажми, w — зольнинг литрлар билан ифодаланган γ ажми, Υ — электролитнинг коагуляциялаш «чегараси».

Б. В. Дерягин зольнинг коагулланиш чегараси билан коагуллошчи ионнинг валентлиги (γ) орасида цуй идаги боғланиш борлигини топди: $y = \frac{A \epsilon \Gamma^{\epsilon}}{2\theta^{\epsilon}}$ бунда A — умумий константа, ϵ — диэлектрик константа, T — абсолют температура.

Мисол. Манфий зарядланган As_2S_3 золига 0,0025 и $BaCl_2$ эритмаси таъсир эттириб коагуляцияга учратилганда 10 мл золь + 2,5 мл сув + 2,5 мл электролит эритмаси солинган пробиркада коагуляция сезилмади, лекин унинг ёнидаги (10 мл золь + 3мл электролит эритмаси - 2 мл сув) пробиркада лой қаланиш кузатилди. Шунга асосланиб As_2S_3 зольнинг коагулланиш чегараси y топилинди.

ϵ чиш, $y = \frac{C-t \cdot 1000}{w}$ формуладан фойдаланамиз:

$$y = \frac{0,0025 - 2,75 - 1000}{w} \approx 0,7 \text{ ммоль/л еки } 7-10 \text{ моль/л}^{-1}$$

12-§. КОАГУЛЯЦИЯГА ОИД ЭНГ МУ*ИМ КОИДАЛАР

«Коагуляция \wedge оидалари» дей иладиган \wedge онуниятлар цуй идагилардан иборат:

1. Зольга маълум миқдор электролит қўшилганида коллоид системалар коагуляцияланади.
2. γ ар кай си коллоид эритма «коагуляция чегараси» деб аталади-гаи мивдордаги электролит таъсиридан коагуляцияга учрайди.
3. Коагуляция коллоид системанинг «изоэлектрик \wedge олатига» як \wedge и шароитдан бошлаб содир бўлади.
4. Коллоид заррача ишорасига \wedge арама- \wedge арши зарядли ион коагуляцияни пай до \wedge илувчи ион γ исобланади.
5. Ионларнинг валентлиги ортиши билан коагуллаш таъсири кучаяди. Бу муносабат Шульце-Гарди \wedge оидасига буй сунади. Агар бир валентли ионнинг коагуляциялаш чегара концентрациясини бир деб ($\zeta_{ЭЛ}^{\dagger} = 1$) к;абул к;илсак, As_2S_3 золи учун Шульце-Гарди к;оидаси \wedge уй идаги нисбат шакл*да ёзилади:

$$\frac{m^{\dagger} + \dots}{\text{и}_{ЭЛ} \cdot \epsilon_{ЭЛ} \cdot O_{ЭЛ}} > 2 + \dots > 3 + \frac{j \cdot 1 \cdot 1}{B \cdot T_{\Delta} - \text{ий}}$$

бу ерда Cs^+ ва Cl^- электролит эритмасидаги бир, икки ва уч валентли ионларнинг золни коагуляциялаш чегарасига мувофиц келадиган концентрациялари. Ионнинг валентлиги ошганида унинг золни коагуляциялаш таъсирининг кучай ишини юқори валентли ионлар таъсирида коллоид заррачадаги цуш электр цаватнинг сицилиш эффекти ортиши билан изохлаш мумкин.

18- жадвалда турли электролит эритмалари таъсиридан As_2S_3 золининг турли коагуляция чегараси ций матлари Фрей ндлх иши асосида келтирилган.

18- ж а д в а л

As_2S_3 золининг коагуляцияланиш чегаралари (γ)

Электролит	Vi (ммоль/л)	Электролит	γ ммоль/л
CH_3COOK	110,0	$BaCl_2$	0,69
$LiCl$	58,0	$ZnCl_2$	0,68
$NaCl$	51,0	$CaCl_2$	0,65
KNO_3	50,0	$UO_2(NO_3)_2$	0,64
KC'	49,5	$SrCl_2$	0,68
HCl	31,0	$Al(NO_3)_3$	0,095
$MgSO_4$	0,81	$AlCl_3$	0,093
$MgCl_2$	0,71	$Ce(NO_3)_3$	0,080

13- §. ДЕРЯГИН—ЛАНДАУ—ФЕРВЕЙ—ОВЕРБЕК (ДЛФО) НАЗАРИЯСИ

Электролитлар таъсиридан содир бўладиган коагуляция ҳақда илгари яратилган турли-туман назариялар—Дюкло назарияси (фазалар чегарасида химиявий реакция содир бўлиб, сиртдаги заряд ней тралланади), Фрей ндлх назарияси, Мюллер, Рабинович ва Каргинларнинг электростатик назариялари эндиликда фацат тарихий аамиятга эга бўлиб цолди.  озирги пай тда электролитлар таъсирида содир бўладиган коагуляция статистик физика, эритмалар назариялари ва молекулалараро кучларга асосланган физик назария асосида талцин цилинади.

Бу соада дастлабки мицдорий цисоблашлар 1941 й илда Дерягин ва Ландау томонидан бажарилди. Худди шу каби цисоблашларни бир вацтнинг ўзида Голландия олимлари Фервей ва Овербек хам бажардилар. Ана шу тўрт олим фамилияларининг биринчи арфлари билан коагуляциянинг физик назариясига ДЛФО (DLVO) назарияси деган ном берилди. Бу назариянинг дастлабки вариантыга мувофик, коагуляциянинг содир бўлиши икки кучга боглиц: бири Ва-дер-Ваальс (тортишиш) кучлари бўлса, иккинчиси заррачалар орасидаги ўзаро электростатик итарилиш кучларидир; бу икки куч икки коллоид заррача орасидаги юцпа суюцлик цаватида биргалашиб таъсир этиб, «ёрувчи босимни» вужудга келтиради. Агар уларнинг таъсирлашуви натижасида мусбат ёрувчи босим пай до бўлса, бу босим заррачаларнинг бир-бири билан бирлашиб кетишига й ул цуй май ди; бинобарин,

Пухта сольват цават з^оснл булиши учун коллоид заррача сиртида дисперсион му^ит моддаси билан химиявий ёки водород богланиш з^оснл ^иилишга цобилиятли таркибий к.исмлар булиши керак.

Сольватланиш туфайли барцарор буладиган системаларга SiO₂ нинг, шунингдек баъзи ю^п валентли металлар гидроксидларининг гидрозоллари мисол була олади. Дар^аци^ат, бу системалар лиофоб коллоидларнинг коагуляцияланиш цонуниятлрига бу^й сунмайди, улар з^атто ионли стабилизатор иштирокисиз з^осил була олади. Шу жиз^атдан бундай гидрозоллари лиофиль коллоидлар жумласига киритиш з^ам мумкин. Шунга ^хшаш з^ол сирт-актив моддаларнинг эритмаларида ва углеводородларда тай ёрланган ю^ори дисперс системаларда з^ам учрайди. Г. И. Фукс кўрсатишича, бу системаларнинг бар^арорлиги углеводород молекуласининг тузилишига, бу молекуланинг тузилиши билан дисперс фаза заррачасининг тузилиши орасида уй - рушлик борлигига, шунингдек дисперсион му^итнинг диэлектрик константасига ва унда ^утбли (ёки дифиль) молекулали моддалар асари булишига боғли^а. Овербек бундай системаларда кўш электр^ават ва электростатик ўзаро таъсир борлигини з^ам эътироф этади.

Юцорида келтирилган фактлар асосида, сольватланиш лиофоб, хусусан, гидрофоб коллоид системалар учун фа^ат айрим холлардагина барцарорлик фактори (ёки электр кучлар таъсирига цўшимча фактор) була олади, деган хулоса чи^арамыз. Коллоид системаларнинг барцарорлигига бундан тапцари яна бирор сабабга кўра коллоид заррача сиртида вужудга келадиган структура-механик говнинг муста^акамлиги з^ам таъсир кўратади. П. А. Ребиндер фикрича, бу факторни термодинамик фактор деб бу^лмайди, чунки агар структура-механик^ов бу^либ турган парда й^уцотилса, у з^у-з^и-ча ^ай та з^осил булмайди. Ундан таш^ари, бу парда билан атроф-муз^ит орасида динамик мувозанат з^ам к^арор топмайди.

II. А. Ребиндер таълимотига^а кура, сирт-актив моддаларнинг икки ўлчамли структура з^осил цилувчи тўйинган ва тўйинишга я^ин адсорбцион к^аватлари стабилловчи хоссаларга эга. Айни^аса кучли даражада сольватланган пардасимон (икки ўлчамли) иви^а-лиогелларда иборат коллоид асорбцион к^аватлар нн^оятда кучли стабилловчи таъсир кўратади. Ана шундай кават з^осил ^илувчи моддалар жумласига гидрозолларида о^силлар, ишцорий совунлар, олеозолларда смолалар, ^азгарувчан валентли металларнинг совунлари ва липоидлар киради.

Ни^оят Симх, Эйрих, Фриш ва бошца олимлар таклиф цилган «бар^арорликнинг энтропия фактори» з^аида тўхталиб ўтамиз. Бу олимларнинг фикрича, сирт-актив моддалар ва полимерларнинг етарли даражада узун ва майин молекулалари ^аттиц жисм сиртида ўзининг айрим-айрим звенолари ор^али адсорбилана олади. Шу билан бирга, адсорбиланган молекулалар з^осил ^илган занжирларининг учлари ва з^с.алк^алари дисперсион муз^ит ичида микроброун з^аракат цилиб, системанин^г барцарорлигини оширади; адсорбиланган «занжир» молекулаларнинг суюклик ичида з^аракат к^илиб турган майин ^исмлари бир-бирини «итаради», натижада системенин^г энтропияси камайиб,

унинг эркин энергияси ортади. Бундай таъсир туфай ли коллоид за(к рачаларнинг ало^ида-ало^ида мавжуд бўлишига имконият тугилд-ди, оцибатда коллоид эритманинг агрегатив барцарорлиги таъминл.-и нади.

15- §. КОАГУЛЯЦИЯНИНГ А^АМИЯТИ

Коагуляция з^одисалари табиатда ва турмушда кенг тарцалгац К.анд саноатида цанд лавлагги шарбатини (яъни диффузион шарбатнц) тозалашда коллоидларнинг коагуляция процессвац фой даланилади. Диффузион шарбат таркибида шакар ва сувдан ташцари, купинча шакармас моддалар з^ам учрлйди; улар коллоид-дисперс з^олатда б^1 лади. Диффузион шарба/пш шакармас моддалардан тозалаш мақса-дкда шарбатга 2—2,5% кальций оксид қ^шшлади. Бунда баъзи шакар-мас моддалар коагуляцияга учрай ди. Шарбат иккинчи марта сатура-ция процесси натижасида тозаланади. Сатурация процессининг мо-з^ияти шундаки, шарбатга карбонат ангидрид CO_2 юборилади. Бу вацтда кальций оксид билан CO_2 орасида реакция содир бўлиб, каль-ций карбонат цука бошлай ди. Бу модда ўзининг цукиш жараёнида эрувчан шакармас ва рангдор моддаларни ўзига ютиб, шарбатни тоза-лай ди. Коагуляциянинг цўлланилишига дой р иккинчи мисол сифатида тупроц зузил бўлишини цараб чицамиз. Тупроц жуда мураккаб кол-лоид система деб царалади, Тупроц заррачаларининг катта-кичик-лиги, уларнинг шакли, табиати тупроцнинг ютиш цобилиятига, бино-барин экин унумига катта таъсир курсатади.

Тупрок, тог жинсларнинг нураши, ювилиши, гидролизланиши каби з^одисалар натижасида цосил бўлади. Бундай жараёнлар оцибатида SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 каби сувда эримай диган оксидлар (аницроги улар нинг гидроксидлари) ва MO з^амда M_2O (бу ерда M — металл) таркибли эрувчан оксидлар з^осил бўлади. Тупроцдаги сувда эримай диган тарки-бий цисмларнинг гидролизланиши ва улар орасида содир бўладн-ган, узоц муддат давом этадиган ўзаро коагуляция процесслар и ту-фай ли структураланган коагулянтлар, яъни ўз хоссалари билан коагелларга яцин геллар (ивиц моддалар) з^осил бўлади. Ана шундай коллоид-химиявий процессларнинг турлича содир бўлиши сабабли хилма-хил тупроцлар пай до бўлади.

Коагуляциянинг аз^амиятига дой р учинчи мисол сифатида дарё сувлари ўзанларининг цуй илиш жой ларида балчицлар з^осил бўли-шини курсатиш мумкин. Иккита дарё — ОцНилва Зангори Нил дарё-ларнинг цўшилишидан пай до бўлган Нил дарёсини цараб чицай лик. Оц Нил Марказий Африканинг балчицли ерларидан бошланиб, унинг сувида жуда кўп органик гумин моддалар бўлади; улар минераллардан келиб чиедан заррачаларни дарё тубига цукиб кетишидан сацлаб ту-ради. Шу сабабдан Оц Нил суви анча лой ца бўлади. Зангори Нил Эфиопия тогларида бошланади; тог жинслар ювилиши туфай ли Зангори Нил сувига жуда куй мицдорда минерал тузлар ўтиб, бу туз-лар коагуляцияга сабаб бўлади, натижада гидрофоб минераллар зарра-чалари цукиб кетади. Бу эса Зангори Нил сувига тиницлик беради. Лекин Зангори Нил Оц Нил билан учрашганида ундаги тузларнинг

концентрацияси O_i^{\wedge} Нил сувини тшштиш учун етишмай ди. Шунинг учун Иил дарёсинингсуви лой $^{\wedge}$ алигича қолади. Урта денгизга етганда Нил сувида денгизнинг шур суви таъсиридан коагуляция содир бўлади. Натижада экин учуй жуда запурий серунум тупрст $^{\wedge}$ з $^{\wedge}$ осил бўлади. Катта дарёларнинг (Нил, Ефрат, Тигр, Волга, Дон, Днепр, Амударё, Дунай ва бошк.а дарёларнинг) куйилиш жойларида анашундай унумдор тупро $^{\wedge}$ ларнинг ҳосил бўлгашши фикримизнинг далилидир.

Ичиладиган сувни тозалаш учун ҳам коллоидларнинг ўзаро коагуляцияланиш з $^{\wedge}$ одисасидан фой даланилади. Сувдаги органик моддалар, одатда манфий зарядли бўлади. Сувга хлор $^{\wedge}$ ўшилиб сувдаги бактериялар й $^{\wedge}$ утилганидан кей ин, сувга оз миъдорда темир сульфат ёки алюминий сульфат $^{\wedge}$ ўшилади. Бу тузлар гидролизланади. Х,осил бўлган гидроксидларнинг мусбат зарядли коллоидлари сувдаги органик моддаларнинг манфий зарядли коллоидларини коагуляциялай ди. Натижада з $^{\wedge}$ осил бўлган коагулятлар чўқади ва сув тиний ди.

16- §. ЗОЛНИНГ ЭЛЕКТРОЛИТ ТАЪСИРИДАН КОАГУЛЯЦИЯЛАНИШ ЧЕГАРАСИНИ $^{\wedge}$ ИСОБЛАБ ТОПИШГА ОИД МАСАЛАЛАРЕЧИШ

1-масала. Учта колбанингз $^{\wedge}$ ар бирига 0,01 л дан кумуш хлорид золи солинган. Колбалардаги золларни коагуляциялаш учун биринчи колбага 1 н $NaNO_3$ дан 0,002 л, иккинчи колбага 0,01 н $Ca(NO_3)_2$ эритмасидан 0,012 л, учинчи колбага 0,001 н $Al(NO_3)_3$ эритмасидан 0,007 л қ,ушилган. Учала колбада з $^{\wedge}$ ам коагуляция содир бўлган. Электролитлар таъсирида золларнинг коагуляцияланиш чегаралари топилсин. Золь заррачалари зарядининг ишораси аницлансин.

Е ч и ш . Золни коагуляциялаш учун етарли бўлган электролитнинг минимал концентрацияси миллимоль/л ёки мг-экв/лар билан ифодаланади. Уни з $^{\wedge}$ исоблаш учун

$$V = \frac{L_{эл} \cdot 1000}{v_{эл} + w}$$

формуладан фой даланилади. Ишлатилган учала электролит учун ларни з $^{\wedge}$ исоблай миз:

$$NaNO_3 \text{ учун } Y = \frac{0,002 \cdot 1000}{0,002 + 0,01} = \frac{2}{0,012} = 166,67 \text{ мг-экв/л}$$

$$Ca(NO_3)_2 \text{ учун } v = \frac{0,01 \cdot 0,0012 \cdot 1000}{0,01 + 0,012} = \frac{0,12}{0,022} \text{ мг-экв}$$

$$Al(NO_3)_3 \text{ учун } \gamma = \frac{0,001 \cdot 0,007 \cdot 1000}{0,001 + 0,01} = \frac{0,007}{0,011} = 0,64 \text{ мг-экв}$$

Демак, золни коагуляциялаш учун $Al(NO_3)_3$ дан энг кам мивдорда талаб $^{\wedge}$ илинади. Ишлатилган учала электролит таркибида бир хил анион NO_3^- ва уч хил катион Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} борлигини назарда

тутиб, золь мицелласининг заряди манфий ишорали, деган хулосага келамиз. Топилган кўй матлар орасидаги нисбат: 1 : 1 : 1 : 407 ни ташкил этади.

2- масала. Заррачалари мусбат ишорага эга бўлган алюминий гидроксид золини коагуляцияловчи KNO_3 эритмасининг минимал концентрацияси (золнинг коагуляцияланиш «чегараси») 60,0 ммоль/л га тенг бўлса, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ эритмаси таъсирдан ана шу золнинг коагуляцияланиш чегараси топилсин.

Е ч и ш . Коагуляцияни вужудга келтирадиган ионнинг заряд ишораси золь заррачасининг заряд ишорасига қарама-қарши бўлиши керак. Коагуляцияловчи ионнинг заряди катталашганида унинг коагуляциялаш кучи ортади. Бир, икки ва уч зарядли коагулловчи электролитлар таъсирдан зольнинг коагуляцияланиш чегаралари орасида қуй идагича нисбат бор:

$$Z_n + |\text{Cl}| : \text{C}^{3+}_{\text{эл}} = 729 : 11 : 1.$$

Бинобарин, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ таъсирдан золнинг коагуляцияланиш чегараси KNO_3 ишлатилган ҳрлдагидан 729 марта кичикдир:

$$Y = \frac{60}{729} = 0,082 \text{ ммоль/л.}$$

САВОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1. Люфоб коллоид эритмаларнинг агрегатив ва кинетик баръарорлиги нимадан иборат?
2. Седиментацион баръарор ва беъарор системаларга мисоллар келтиринг.
3. Шульце—Гарди қондаси нимадан иборат?
4. Золнинг «коагуляция чегараси» деганда нимани тушунаси? Электролит таъсирдан коллоид эритманинг коагуляцияланиш чегарасини қандай формула асосида ҳисоблаш мумкин?
5. Коллоид эритмаларнинг коагуляциясини қандай усуллар билан тезлатиш мумкин?
6. Критик дзета-потенциал нимадан иборат?
7. Коллоидларнинг баръарорлиги ва коагуляциясига оид қандай физик назарияларни биласиз?
8. «Ерувчи босим» тушунчасини таърифлаб беринг.
9. Коагуляция тезлиги қанда Смолуховский назариясини ай тиб беринг.
10. Суёт коагуляция қанда Фукс назариясини ай тиб беринг.
11. «Сенсибилизация», «антагонизм» ва «аддитивлик» тушунчаларини изолаб беринг. Уларнинг қандай сис қуш ва қандай сис кам учрай ди?
12. ДЛФО назарияси нимадан иборат?
13. Табиатдан ва турмушдан коагуляцияга мисоллар келтиринг.
14. Бир золнинг NaNO_3 таъсирида коагуляцияланиш чегараси $y=250,0$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ таъсирида $y = 20,0$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ таъсирида $y = 0,5$ мг-экв/л га тенг. Бу электролитларнинг қандай сис ионлари коагуляцияловчи ионлар эканлигини аншунг. Золь заррачасининг зарядини тошинг.
15. Агар бир золнинг 0,015 литрига 0,1 н Na_2SO_4 эритмасидан 0,003 л қушилса, коагуляция содир бўлади. Na_2SO_4 иштирокида золнинг коагуляцияланиш чегараси топилсин. (Жавоби: $y = 16,67$ мг-эл)
16. Заррачалари манфий зарядга эга булган силикат кислота золини коагуляциялаш учун CrCl_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 каби тузлардан фойдаланиш мумкин. Бу электролитлар таъсирида золнинг коагуляцияланиш чегаралари Vi_{y_2} ва u_3 орасидаги нисбатларнинг сон қандай матлари топилсин.

17. 0,025 л As_2S_3 золини коагуляциялаш учун 0,0002 М $Fe(NO_3)_3$ эритмасидан фойдаланилган. Агар $Fe(NO_3)_3$ иштирокида золнинг коагуляцияланиш чегараси $y = 0,067$ мг-экв/л га тенг булса, коагуляция содир булиши учун бу эритмадан канча з^ажм керак булади? (Жавоби: 0,003 л).

18. Учта колба олиб, уларнинг дар бирига 0,1 л дан темир (III)-гидроксид золи солинган. Коагуляция содир булиши учун биринчи колбага 1 н NH_4Cl эритмасидан 0,01 л, иккинчи колбага 0,01 н Na_2SO_4 эритмасидан 0,063 л ва учинчи колбага 0,001 н Na_3PO_4 эритмасидан 0,037 л цушилади. Хар дай си электролитнинг золи коагуляциялаш чегараси у топилсин; золь заррачасининг заряд ишораси аниблансин. Ж а в о б и : 2) 90,9 мг-экв/л; 2) 3,86 мг-экв/л; 3) 0,27 мг-экв/л.

19. Мис (II)-гидроксид золи ^осил ^илиш учун 0,001 н $Cu(NO_3)_2$ эритмасидан 0,25 л олиб, унга 0,05 н $NaOH$ эритмасидан 0,1 л ^ушилган. Бу золда коагуляция содир булиши учун KBr , $Ba(NO_3)_2$, K_2CrO_4 , $MgSO_4$, $AlCl_3$ каби электролитлардан фойдаланиш мумкин. Ана шу электролитларнинг ^ай си бири энг кичик коагуляциялаш чегарасига эга эканлиги ашчлансин.

20. Заррачалари манфий зарядга эга булган кумуш й одид золини коагуляцияга учратиш учун $LiNO_3$, $Ba(MO_3)_2$ ва $Al(NO_3)_3$ каби электролитлардан фойдаланиш мумкин. Литий нитрат ишлатилганида $y = 165$ ммоль/л эканлиги топилган. Шунга асосланиб, $Ba(NO_3)_2$ ва $Al(NO_3)_3$ иштирокида золнинг коагуляцияланиш чегаралари топилсин. (Ж а в о б и : 0,226 ммоль/л; 2,486 ммоль/л)

21. Заррачалари мусбат ишорага эга булган кумуш бромид золида коагуляция содир булиши учун бу золнинг 0,1 литрига 0,1 н K_2SO_4 эритмасидан 0,0015 л к.у^пишга тури келди. Унинг коагуляциялаш чегараси топилсин. (Ж а в о б и ' 1,48 мг-экв/л

- П

22. Мишьяк сульфид золининг 0,05 литрини коагуляцияга учратиш учун 2н $NaCl$ эритмасидан 0,005 л, 0,03 н Na_2SO_4 эритмасидан 0,005 л, 0,0005 н $NaJFe(CN)_6$ эритмасидан 0,004 л ^ушилди. Шу электролитлардан ^ай си бири иштирокида золнинг коагуляцияланиш чегараси (у) энг кичик ^ий матга эга? 0,037 мг - экв/л).

23. Мишьяк (III)-оксид золида коагуляция содир булиши учун $AlCl_3$ эритмасидан фойдаланилганида $y = 0,093$ мг-экв/л эканлиги аникланган. 0,125 л золини коагуляциялаш учун номаълум концентрациядаги $AlCl_3$ эритмасидан 0,0008 л ^пишга тури келган. Шу эритманинг концентрацияси топилсин, (Ж а в о б и : 0,015 н)

VIII боб. ЮКОРИ МОЛЕКУЛЯР МОДДАЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИ ХАКИДАГИ ТАЪЛИМОТ

1- §. ЮКОРИ МОЛЕКУЛЯР МОДДАЛАР ЭРИТМАЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

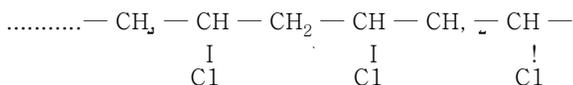
Юқори молекуляр моддалар эритмаларининг лиофоб коллоид системаларда асосий фўрқи шундаки, улар худди цўй и молекуляр модда (масалан, цанд) эритмалари каби, термодинамик жидатдан барцарор бўлади. Шуша мувофиц, юқори молекуляр моддаларнинг эритмаларида з^цўший мувозанат царор топа олади. Бироц бу мувозанат аста-секин (^афталар ва юқори концентрацияли эритмаларда ой лар давомида) царор топади. Бу жи^атдан юқори молекуляр моддаларнинг эритмалари цўй и молекуляр моддаларнинг эритмаларидан фарц цилади.

Юқори молекуляр моддалар эритмалари учун фазалар кридасини татбиц этиш мумкин. Галеоти, Зеренсен, Мак-Бен ва бошца олимлар оцсил моддалар эритмалари учун фазалар цоидаси ўз кучини сацлаб цолишини тажрибада исбот цилдилар. Акад. В. А. Каргин ва унинг шогирдлари фазалар цоидаси юқори молекуляр модда эритмалари учун цўлланилишини ва бу эритмаларнинг чин эритмалар деб царалиши мумкинлигини жуда кўп мисолларда кўрсатдилар. Масалан, В. А. Каргин, З. А. Роговин ва С. П. Папков ацетилцеллюлозанинг дихлор-этандаги ва хлороформдаги эритмаларини текшириб, бу системаларнинг ^олат диаграммаси чин эритмаларнинг (масалан, фенолнинг сувдаги эритмаси) диаграммаларига батамом ўхшаш эканлигини аниц-ладилар.

2- §. ЮКОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР

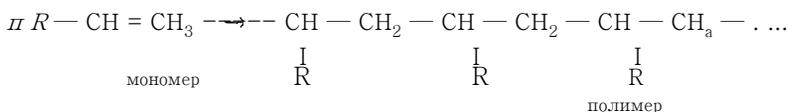
Молекулалари таркибида "узаро ковалент богланишлар орцали бириккан юз, минг ва ўнг мингларча атомлар бўладиган бирикмалар юқори молекуляр бирикмалар деб аталади. ^аццатан з^ам полимерларнинг молекуляр массалари ўн минг углерод бирлигидан тортиб, то бир неча миллионларгача бўлади. Масалан, табиий полимер целлюлозанинг молекуляр массаси бир миллион углерод бирлигидан ортцдир. Табиатда целлюлоза, оцсил, гликоген (гўшт таркибидаги полимер модда), крахмал, каучук ва боища полимерлар кўп тарцалган. Хрзирги вацтда полимерларнинг жуда кўп тури сун^ий й ўл билан олинмоцда; саноатда полимерлар ишлаб чицариш тез сурьатлар билан тараций цилмоцда. Капрон, най лон, лавсан, вискоза ва ацетат ипаклар, нитрон ва бошца сун^ий жунлар синтетик й ўл билан олинади. Полимерлардан ^ар турли буюмлар яшанинг осонлиги,

полимерлар ишлаб чиқаришни [^]озирги замон саноатининг му[^]им со[^]аларидан бирига айлантирди. Полимерлар цора, айни[^]са, рангдор металлларни кўп ми[^]дорда тежашга ёрдам беради. Юқрри молекуллар бирикмаларнинг молекулалари таркибида маълум сондаги атомлар группаси — звенолар бўлади, масалан поливинил хлорид молекуласининг

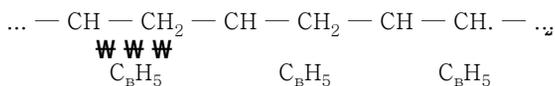


таркибида — CH₃—CH— . . . группа ҳатто 3000 га етиши мумкин.

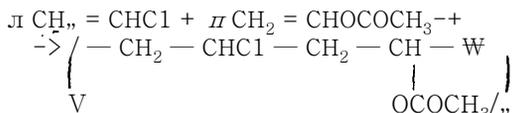
Юқрри молекуллар бирикмалар (ЮМБ) [^]уйи молекуллар моддаларнинг — мономер тарнинг полимерланишидан [^]осил бўлади. Полимерланиш ва [^]иди! мономер молекулалари бир-бири билан * в лй нтлик кучлари ор[^]али бирикиб, янги бирикма з[^]осил и<илади. Полимерланиш содир бўлиши учун мономер молекуласи таркибида бириктириб олиш реакциясига кириша оладиган группалар (масалан, >C=C<[^]ушбоғ) бўлиши керак. Полимерланиш ва[^]тида мономер молекуласининг ана шундай группаларида қарралл боғланишлар узилиб янги боғланишлар вужудга келади. Бундай янги боғланишларниинг [^]осил бўлиш механизми [^]уйи идагн схема билан тасвирлаш мумкин:



Агар RCH=CH₂ таркибли мономернинг n та молекуласи полимерланса, таркибида n та звеноси бор полимер макромолекуласи [^]осил бўлиши схемадан очик> кўриниб турибди. Масалан, туй инмаган углеводород — стирол C₆H₆—CH=CH₂ полимерланганда полистирол хр[^]сил бўлади:



Турли хил мономерларнинг бирга полимерланиш ма[^]сулотлари сополимерлар деб аталади; масалан, винилхлорид билан винилацетат цуйи идагича сополимер беради:



Агар мономерлардан полимерларнинг [^]осил бўлиш процесси сув, спирт ва бошқа [^]уйи молекуллар моддалар ажралиб чиқиши билан содир бўлса, бу процесс поликонденсатланиш дейилади. Масалан, аминокислоталар поликонденсатланганда полипептидлар [^]осил бўлади ва сув ажралиб чи[^]ади.

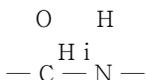
Поликонденсатланиш реакциясига мисол тариқасида полисиликат кислоталар [^]осил бўлишини келтириш мумкин:

хлороформда ва бошқа эритувчиларда эрий ди. Целлюлоза зфирлари-дан фотоплёнка ва толалар (ацетатли ипак) олишда фой даланилади.

Целлюлозага оид илмий -текшириш ишлари республикамызда Фанлар академиясининг пахта целлюлозаси институтида кенг куламда олиб борилмовда. Бу ерда целлюлозанинг физик-химиявий ва механик хоссаларини текшириш со^асида яхши натижалар олинди. Рўза ривожининг жуда эрта даврларида унда целлюлоза ^осил бўлиши кўрсатилди; целлюлозанинг механик хоссаларига оид янги маълумотлар ^ам ^улга киритилди.

^цаёт учун ни^оятда катта а^амиятга эга бўлган о^силлар (протеинлар) х:ам юкрри молекуляр бирикмалардир. Окридлар аминокислотал ардан тузилган бўлиб, сувда гидролизланганда охирги мах:сулот сифатида а- аминокислоталар (умумий формуласи $RCHNH_2COOH$, бунда R— радикал) ^осил бўлади.

Окрилининг мураккаб молекулалари парчаланганда а- аминокислоталар ^осил бўлишига асосланиб, окрил молекуласи куйдан кўп а- аминокислоталарнинг конденсатланиш ма^сулотидир, деган фикрга келинди. Икки аминокислота молекулалари конденсатланганда бир молекула сув чи^иб кетади-да, бир аминокислотанинг карбоксил группаси иккинчи кислотанинг аминокислотаси билан пептид боғланиш:



орқали бирикади.

Бир-бири билан пептид боғланишлар орқали бириккан бир неча аминокислота *полипептидлар* деб аталади. Демак, оцсиллар ю^ори молекуляр полипептидлардир. Окрилларда аминокислоталарнинг крлдиқлари ўзаро водород боғлар орқали бириккан бўлади. Оқсил таркибида азот, углерод, водород, кислород ва боцца (олтингугурт, фосфор, баъзиларида темир, мис ва ^оказо) элементлар бўлади. Оцсил таркибининг 16% часини азот ташкил цилади. Оцсиллар кислотали ёки ишқорий эритмаларда иситилганда гидролизга учрай ди, бунинг натижасида а- аминокислоталар хрсил бўлади. Бу кислоталарнинг умумий формуласи $RCH(NH_2)COOH$ бўлиб, аминокислота а- углерод атоми ёнида туради. Оқсиллар таркибига кирувчи а- аминокислоталарнинг сони 20 та. Инсон ^аёти учун 9 та а- аминокислота (гистидин, лизин, триптофан, фенилаланин, лей цин, изолей цин, треонин, метионин, валин) албатта зарур. Булар организмда синтез цилинмай ди (ёки жуда сустлик билан синтез ^илиниб, организмнинг физиологик э^тиёжини таъминлай олмай ди). Инсон организми^узиучун керакли а- аминокислоталарни овкрт орқали ^абул ^илади.

Фа^ат оксиллар ва нуклеин кслоталарнинг макромолекулаларигина спираль конфигурацияга эга; улар шу жи^атдан барча бошқа типдаги ю^ори молекуляр бирикмалардан фарь; г^илади. 46- расмда оқсил молекуласи а- спиралининг фрагменти келтирилган (Полинг ва Корей назариясига мувофиц). Расмда валент боғланишлар 1^алин чизицлар билан, водород боғланишлар пунктир чизиклар билан тас-вирланган.

Полимерлар чизи^симон, тармо^ланган ва фазовий структурага эга бўлади. Чизи^симон полимерлар эластик ва яхши эрий диган, фазовий структурага эга бўлганлари анча ^атти^ ва фа^ат бўкадиган бўлади. Тармо^ланган полимерлар оралик, ^олатни эгаллай ди.

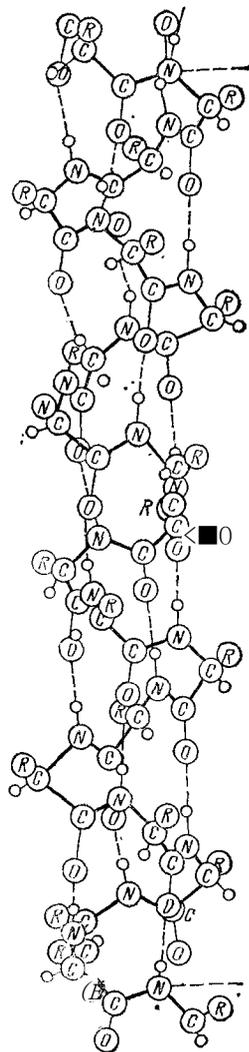
Маълум бир полимернинг з^амма молекулалари бир хил катталикда бўлмай ди, чунки молекулани х,осил к:иладиган звеноларнинг таркиби бир хил бўлса-да, уларнинг сони ^амма молекулаларда ^ам бир хил булаёрмай ди. Бу лоятдан Караганда й олимерлар бир жинсли эмас; бу з^одиса *полидисперслик* деб аталади. Табiiй ва сун^ий полимерлар полидисперс бўлганлиги учун баъзан уларни фракцияларга ажратишга тўрри келади. Фракцияларга ажратишда полимерларнинг эрувчанлик, диффузия ва седиментация хоссаларидаги фаркдан фойдаланилади.

3- §. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МЕХАНИК ХОССАЛАРИ ВА АГРЕГАТ ДОЛАТИ

Ю^ори молекуляр бирикмаларнинг энг музъки механик хоссалари молекулалараро борларнинг характерига ва уларнинг пухталигига борли^ бўлади.

Полимер материалларнинг механик хоссалари температура ўзгарishi билан кучли ўзгаради. Температуранинг паст-юк, орилигига қараб, полимерлар шишасимои (эластик-^аттик:), ю^ори эластик (каучуксимон) ва куюқ ^чуВ^чан (циёмсимон) ^олатларда бўлади. Полимерлар паст температураларда шишасимон з^олатда бўлиб ташқи куч остида уларда тез ва тўла ^ай тувчан, >.ъни ташқи куч олиниши биланоц тўла й ў^оладиган эластик деформация рўй беради. Температура кўтарилганида полимер юцори эластик з^олатга ўтади. Шишасимон з^олатдан юцори эластик ^олатга ўтиш температураси полимернинг *шишаланиш* (ёки юмшалиш) *температураси* ($T_{ш}$) дей илади. 19-жадвалда баъзи полимерларнинг шишаланиш температуралари келтирилган.

Юцори эластик з^олатдаги полимерга танщи куч таъсир цилганда унда эластик ва ю^ори эластик деформация рўй беради. Ташқи куч таъсири й^у^олиши билан, аввало, эластик деформация, сунгра эса аста-секин ю^ори-эластик деформация й^у^олади. Ю^ори-эластик з^олатда бўлиш маълум бир температурагача давом этади, сунгра



4G- раем. Оқсил молекуласи а-спиралининг й^ули қалини чизиц билан, водород борланишлар пунктир чизиқ.лар билан тасвирланган.

Баъзи полимерларнинг шишаланмиш температуралари

Полимерларнинг номи	$T_{ш}$, °C	Полимернинг номи	$T_{ш}$, °C
Полиэтилен	-80	Бутадиен-нитрил каучук	- 23
Поликзобутилин	-47	Поливинила детат	+ 28
Табийи каучук	-73	Полимид (ней лон)	+ 47
Бутадиен-стирол каучук	-61	Поливинилхлорид	+ 75
Полибутадиен	-60	Полистирол	+ 80

полимер қую[^]иёмсимон[^] олатга у[^]тади. 1[^]иёмсимон[^] олатдаги полимерга ташқи куч таъсир этганда[^] ай тмас, яъни пластик деформация руй беради.

Полимернинг юкори-эластик[^] олатдан[^] иёмсимон[^] олатга у[^]тиш температураси полимернинг *оцувчанлик температураси* ($T_{ок}$) деб аглади.

К[^]тпц полимерлар асосан аморф ва қисман кристалл[^] олатларда бўлади. Полимер моддаларнинг кристалида оддий кристаллардаги каби кристалл панжара бўлмай ди. Шунга қармасдан полимер модданинг кристалл[^] олати ушшг аморф[^] олатидан[^] уз хоссалари, ай ниқса, механик хоссалари билан фар[^] килади.

Температура оширилганида полимер занжирлари звеноларининг тебранма[^] аракати кучай иб, полимернинг кристаллик даражаси пасаяди. Маълум температура T_c га етгандан кей ин полимерда кристаллик тамомила й[^]уолади. Бу температура полимернинг *суюцланиш температураси* (T_c) дей илади. Полимернинг суюцланиш температураси деган тушунча шартли бўлиб, шу температурага етганда полимер заррачаларнинг батартиб жой ланиши й[^]уолади, лекин[^] али оцувчанлик руй бермай ди.

К[^]уй идаги жадвалда баъзи полимерларнинг суюцланиш температуралари (T_c), сукцланиш иссиқликлари (ΔH) ва суюкланиш ва[^]-тида энтропиянинг узгариши (ΔS) келтирилган.

20- жадвал

Баъзи полимерларнинг суюкланиш температуралари, суюцланиш иссиқликлари ва суюцланиш ва[^]-тида энтропиянинг узгариши

Полимернинг номи	T_c	дя <КЖ>	ΔS « Ж моль-градус
Табийи каучук	28	4,39	14,6
Поли эти лено кси д	66	8,25	24,5
Полихлорпрен (1,4-транс)	80	8,40	23,5
Целлюлозанинг т рибутирати	207	12,06	25,6
Полихлордифторэтилен	210	5,0	10,1

Полимернинг суюцланиш температураси я[^]ар доим унинг шишаланмиш температурасидан ю[^]ори бўлади.

ПОЛИМЕРЛАРНИ ПЛАСТИФИКАЦИЯ КИЛИШ

1 Ёлмерларнинг муртлигини камай тириш, уларнинг эластик-лпгани ошириш ва совукда чидамлилигини кучай тириш ма^садида полимерлар сунъий равишда пластификация к,илинади. Пластифика-ция натижасида полимернинг шишаланиш ва оқувчандик температу-ралари пасаяди. Пластификация ^уй идагича:

- 1) полимер таркибига ю^ори температурада ^ай най диган, полимерии бўктира оладиган к,уй и молекуляр суюклик кўшиш,
- 2) сополимерлаш й^ули билан полимернинг химиявий таркибини уз-гартириш ор^али амалга оширилади.

Полимерлар баъзи сукнушкларни юта олади. Полимерга ютилган суюклик полимерии бўк триб, полимер занжирларининг ўзаро бог-ланиш кучларини камай тиради. Шу сабабли полимернинг шишала-ниш температураси пасаяди, крвушо^лиги камаяди. Полимерга и^у-шилганида унга ана шундай хоссалар бахш этадиган суюц органик моддалар *пластификаторлар* дей илади. Масалан, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза ва поливинилхлорид каби полимерлар учун пласт-ификатор сифатида дибугилфталат ёки трикрезолфосфатлар ишлагил-лади. Агар нитроцеллюлозага 40% трикрезолфосфат киритилса, полимернинг шишаланиш температураси 40° дан —30° гача пасаяди; ацетилцеллюлозаники эса 60° дан —30° гача камаяди.

Пластификациянинг иккинчи усулда амалга оширилишини кўр-сатиш учун ^уй идаги мисолни келгирамиз. Стиролдан тай ёрланган полимер — полистиролнинг шишаланиш температураси +81° С. Агар сополимерлаш методи билан таркибида 66,66% стирол ва 33,34% бу-тадиен бўлган полимер ^осил и-^илинса, унинг шишаланиш температу-раси —30° га тенг бўлади.

4- §. МАКРОМОЛЕКУЛАРНИНГ АСОСИЙ ТИПЛАРИ

Полимерлар таркибидаги молекуляр занжирларнинг ташқи шароит ўзгартирилганда ўз конфигурациясини ўзгартириш хусусияти, яъни уларнинг эгилювчан ёки к,аттшў бўлиши макромолекуланинг асосий характеристикасини ташкил и^илади. Ана шу жи^атдан Қараганда барча макромолекулалар куй идаги бешта асосий типга бўлинади.

1. Чизи^симон эгилювчан макромолекула-лар. Бу типдаги полимерларни ташкил к,илган макромолекулалар-нинг звенолари эркин равишда ай лана олади ва занжирлар бир-бирига кучли ўзаро таъсир кўрсатмай ди. Бундай макромолекулали по-лимерларга табиий каучук, каучуксимон синтетик моддалар (поли-изобутилен, бутадиен каучук) мисол бўла олади. Улар ми^оятда элас-тик бўлади. Агар бу полимерии ташкил ^илувчи занжирлар сони кат-талашиб кетса, уларнинг макромолекулалари нихрятда эгилювчан бўлганлиги учун макромолекулалари ўралашиб «молекуляр ўрамлар» ^осил қилади. Ташқи куч таъсир этганда молекуляр ўрамлар ёзилиши ёки яна зичланиши мумкин. Таш^и куч таъсири тўхтатилганда чўзилган ёки зичлашган ўрамлар яна ўзининг эски ^олатига цай тади, яъни к,ай тар деформация руй беради.

Пс
По.
По.
ТаГ
Бу
ка у
илој

иолиг
мер г;
рүй I
Пс
темпе
а I ала
Қ'1
бўлл
к. ГИ
ШИГ
мехап
Те:
тебра!
саяди.
лик т
темпе,
турасн
мер з
оқувч
Ку<
турала
тида э

Баъзи г

По.
Табик
Поли:
Полю
(I Д-т)
Целлк
тир;
Поляк

Полиме
темпера

Каучукда учрай диган эластик деформация кристалл жисмларда ва металлларда бўладиган эластик деформациядан кескин фарқ қилади. Деформацияни юзага чиқариш учун материалга уй илиши керак бўлган кучланишларнинг катталигида ҳам фарқ бор. Материалга уй илган кучланиш билан материалнинг нисбий узайиши орасидаги нисбат эластиклик модули (ёки Юнг модули) E билан характерланади. Масалан, пулат учун Юнг модули 20000 кг/мм^2 ни, шиша учун 6000 кг/мм^2 ни ташкил этгани олда каучук учун Юнг модули $0,1 \text{ кг/мм}^2$ гагина тенгдир.

2. Узунчок, а т т и к, макромолекулалар. Узув 401¹ атти макромолекулалардан тузилган полимерлар аторига целлюлоза ва унинг эфирлари киради. Бу группадаги полимерларнинг барчаси кугбли полимерлардир. Кугбли полимерлар макромолекулалари занжирларининг звенолари фаат чекланган даражадагина айлана олади ва занжирлар бир-бирига кучли таъсир кўрсади. Шунинг учун кугтли полимерларга таиши кучланиш уй илганида нисбий узайиш каучукдаги каби катта бўлмайди. Улар учун Юнг модули $100\text{--}200 \text{ кг/мм}^2$ ни ташкил кўради.

3. Спиралсимон макромолекулалар. Осиллар ва нуклеин кислоталарнинг макромолекулалари спиралсимон молекулалар жумласига киради. Оксил молекулаларининг спираль конфигурация молекулани анчагина цагга килиб ўяди. Масалан, альбуминнинг эластиклик модули $15\text{--}40 \text{ кг/мм}^2$ га тенг.

4. Тарморанган макромолекулалар. Тармоланган макромолекулалардан тузилган полимерлар қаторига крахмал, гликоген ва баъзи бошқа полисахаридлар киради. Крахмал таркибининг $10\text{--}20\%$ ини сувда эрувчан ва молекуляр массаси $10000\text{--}60000$ у. б. га тенг бўлган узунчок атш молекулалардан иборат амиллаза ташкил илади; крахмалнинг долган асосий исмини молекуляр массаси 1000000 у. б. га яқин амилопектин ташкил илади; амилопектин кучли тармоқланган молекулалардан тузилган. Амилопектин сувда эримайди, фаат ўка олади. Крахмал сову сувда эримайди. Кайно сувда крахмал донлари бўкиб, крахмал елимини хрил илади. Крахмални гидролиз килиш натижасида эрувчан крахмал, декстрин (сирач), патока ва глюкоза олинади.

5. Фазовий (учулчамли) макромолекулалар. Фазовий полимерлар техникада катта аҳамиятга эга. Фазовий полимерларнинг чизисимон молекулалардан ҳосил бўлиш доллари жуда кўп учрайди (масалан, гелларда, каучукнинг вулканизация масулотларида). Каучук ва коллагенлар фаат учулчамли полимерлар ҳолида ишлагилади. Жун табиий фазовий полимер бўлиб, унда пептид занжирлар дисульфид боғланишлар ортали бирлашган. Чизисимон полимерларга актив тўлдиргичлар (масалан, каучукка урум) цўшилганида фазовий макромолекулалар осил бўлади.

Фазовий полимерлар фаат маълум чегарага цадар ўка олади. Уларда оқувчанлик хрдисаси мутлацо кузатилмайди. Агар фазовий макромолекуланинг чизисимон молекулалари орасидаги боғланишлар сони ортиб кетса, макромолекула занжирларининг эркин аракат иладиган исми исаради, полимернинг эгилувчанлиги пасаяди,

цагтйқлиги ортади (масалан, эбонитда) ва, нщоят, полимернинг каучук каби эластиклиги тамомила й ўк;олиб, у одатдаги аттик; жисмга ўхшаб олади.

Фенолформальдегид, мочевинаформальдегид ва бонща смоалар з ам фазовий полимерлар жумласига киради.

5- §. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЭРИШ ПРОЦЕССИ

Полимернинг эриши унинг бўкишидан бошланади. Бўкиш з одиса- си к,уй и молекуляр моддаларда учрамай ди.

Юцори молекуляр моддалар з ак,идаги назария полимерларнинг бўкиш ва эриш з одисасиин суюқликларнинг узаро аралашиш процесси цеб қарай ди (чунки кўпчнлик полимерлар кристалл з олатда бўлма- ганлиги учун уларни ута совитилган суюқлиқ деб араш мумкин).

Полимер эрнтуичига тушприлгапида фақат эритувчининг молеку- лалари полимер молекулалари орасига киради. Полимернинг макро- молекулалари ни,ужгда салмоцли бўлганлиги учун суз з аракатла- нади. Шунинг учун полимерларнинг эриш процесси суз боради.

Эритувчига тушган полимер бўка бошлай ди. Бу вацтда эритувчи молекулалари макромолекулалар орасидаги бўш фазоларни тўлатиб, полимерга ютнладн. Полимерга ютнлган эритувчининг молекулалари полимер занжирлари звеноларини бир-биридан узок,лаштириб, улар орасидаги ўзаро таъсир кучларини камай тиради. Натижада полимер говаклаиыди. Полимер ичида з осил бўлган говак — бўш жой ларни эритувчининг янги-янги молекулалари банд эта бошлай ди. Шундай к,илиб, бўкаётган полимер з ажми катталашади. Бўккан полимер мак- ромолекулалари бир-бирларидан анча узо лашади; бўкиш ана шу тариқа давом этаверса, полимернинг макромолекулалари полимер жнсмдан узилиб, эритмага ута бошлай ди, яъни полимер эрий бош- лай ди. Лекин полимернинг бўкиши з амма ва т з ам эриш билан тугай — вермай ди, бўккан полимер эримай цолиши з ам мумкин. Суюқликлар каби полимерлар з ам чексиз бўкадиган ва чекли бўкадиган бўлади. Чексиз бўкадиган полимерларгина аввал сукж,дикни ютиб бўкка- нидан кей ин эрий бошлай ди ва гомоген система з осил илади. Маса- лан, табиий ва синтетик каучук бензолда, нитроцеллюлоза эсаацетон- да ана шу тарифа эрий ди.

Полимернинг бўкиш ва эриш процесслари ўз-ўзича борадиган про- цесслардир.

6- §. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЭРИШ ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Ю ори молекуляр моддалар эритмаларнинг термодинамик жиз ат- дан бар арор, бошкаца ай тганда термодинамик мувозанат з олатда бўлган системалар эканлиги ю орида ай тиб ўтилди. Эркин энергия запасининг камай иши билан з осил буладиган системаларгина термо- динамик жи атдан бар арор булади.

Ю ори молекуляр моддалар эриган ва тда эркин энергиянинг камай иши, яъни $AG < 0$ булишини цуй идагича курсатиш мумкин:

$$AG \approx AH - TAS, \quad (\text{VIII}, 1)$$

бунда AG — эркин энергиянинг ўзгармас босим ва ўзгармас температурадаги ўзгариши, AH — энтальпиянинг ўзгариши, уни энергетик фактор деб атай миз, AS — энтропиянинг ўзгариши, T — абсолют температура; TAS энтропия фактори.

Маълумки, энтальпиянинг ўзгариши сон жиъатидан реакциянинг тескари ишора билан олинган исиклик эффектига тенг. Агар модда эриганда исиклик чиъса, энтальпия камаяди, демак, экзотермик процессда $AH < 0$ бўлади. Агар модда эриганда иссиъ ютилса, энтальпия кўпаяди, демак, эндотермик процессда $AH > 0$ бўлади. Юкври молекуляр моддалар эриганда баъзан исиклик чикъади, баъзан исиклик ютилади. Юкври молекуляр моддалар эригилганда содир бўладиган исиклик эффекти икки процессга богликъ; бу процесслардан бири к,аттиъ полимер молекулалари ўртасидаги борланишларнинг узиллиши (бунда энергия сарф бўлади) ва иккинчиси сольватларнинг осил бўлиши (бунда энергия ажралиб чиъади). Агар сольват осил бўлганда ажралиб чиъцан исиклик мнъдори аттиъ полимер макромолекулалари ўртасидаги борланишнинг узиллишига кетадиган исикликдан катта бўлса, полимер эриганда исиклик чикади, яъни $AH < 0$ бўлади, акс 5олда исиклик ютилади, яъни $AH > 0$ бўлади. Сольватлар осил бўлишида чшдан исиклик билан молекулалараро борланишнинг узиллишида ютилш исиклик бир-бирига тенг бўлса, эриш ваътида исиклик эффекти кузатилмай ди. Агар полимер эриганида исиклик чиъса, бу процессда эркин энергия камаяди, чунки AH нинг камай иши AG нинг ам камай ишини курсатади, бу олда $AG < 0$ бўлади ва процесс узъуъича бора олади.

Лекин полимерлар эриганда исиклик ютиладиган олларнинг мавжудлиги биринчи арашда тушунмовчиликка олиб келади: агар $AH > 0$ бўлса, $AS > 0$ булади деб нотуръи уйълаш мумкин. Эндотермик ва исиклик эффектисиз эриш олларининг мавжудлиги тадъиотчиларни

$$AG = AH - TAS$$

тенгламанинг иккинчи адига хам эътибор беришга, яъни энтропиянинг ўзгаришини урганишга мажбур кдлди.

Тенгламадан кўриниб турибдики, энтропия ортганида, яъни $AS > 0$ бўлганда ам эркин энергия камай иши мумкин. Ваоланки, бу вацтда AH тамомила ўзгармай цолиши ва, атто, камай иши ам мумкин.

Эластик ишлар шаклидаги макромолекулалардан тузилган полимер эриганда энтропиянинг ўзгаришини кўриб чицай лик. Полимер макромолекуласини осил илган ай рим звеноларда макромолекуланинг илгарилама аракатидан ташари, тебранма харакат ам булади. Полимер эриганда унинг ай рим макромолекулалари янги конфигурацияларга кириш имкониятига эга бўлади. Статистик термодинамиканинг асосий цоидасига мувофиц, энтропиянинг ўсиши янги конфигурацияларга кириш эхтимоллигига пропорционалдир:

$$AS = A \ln a, \quad (\text{VIII}, 2)$$

бу ерда AS — энтропиянинг ўсиши, k — Больцман константаси, w — янги конфигурацияларнинг кўпай иши этимоллиги.

Шунинг учун полимерлар эриганда содир бўладиган энтропия факторини назарга олиб, термодинамик бар^арор системаларнинг исиклик чи^май диган ва, л;атто, исиклик ютиладиган ^олларда з^ам >^осил булиш сабабини тушунтириш мумкин. Дар^а^и^ат, AS ошганда, TAS нинг сон ^ий мати AN нинг сон ^ий матидан ортиц бўлса, AG — AN — TAS тенгламага мувофик., AQ камаяди.

Шундай к,илиб, ^утбсиз полимерларнинг ^утбсиз эритувчиларда эриш сабабини статистик термодинамикадан фойдаланиб, мукамал тушунтириш бериш мумкин бўлди. Шуи га кўра В. А. Каргин ва унинг шогирдлари *полимерларнинг* исиклик эффектисиз эрий олишига асосланиб ю^ори молекуляр моддаларнинг эритмаларини чин эритмалар деб ^арай диган булдилар.

7- §. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ДЕФОРМАЦИЯЛАНИШИ

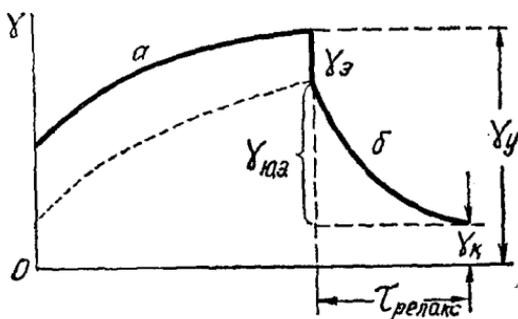
Узун занжирсимон полимер макромолекуласи ўзининг конформациясини механик юк, температура, эритувчи ва ^оказо таъсирлар натижасида ўзгартириши мумкин. Лекин полимер шаклининг бундай ўзгаришлари сустлик билан амалга ошади. Бунинг сабаби шундаки, полимер макромолекуласининг ўлчами *жуда катта ва улар* бир-бирига таъсир кўрсатиб туради. Шунга кўра полимерга таиши таъсир кўрсатилганида унинг структурасининг ўзгариш процесси аста-секин маълум (баъзан анча узоц) ва^т ичида содир бўлади, натижада полимер муносиб мувозанат ^олатга келади. Аввал кўрсатилган таш^и таъсир натижасида полимер ^олатининг кечикиб ўзгариши *релаксация* деб аталади. Бу хрдиса, масалан, полимернинг механик хоссалари ўзгаришида намоён бўлади. Полимерга таш^и механик таъсир кўрсатилганида полимер материали ^олатининг ўзгариши бу таъсир ^анча ва^т давом этишига боглик.. Бир бўлак полимер материал олиб, унинг тепа томонини тахтага ма^камлаб, паст томонига юк осилса, аввал полимер парчаси озгина узаяди, юк узо^ ва^т шу ^олда к;олдирилганида узай иш кўпаяди. Полимер ёй илувчанлик намоён к.илади.

Буни 47- раемда келтирилган диаграмма шаклида кўрсатиш мумкин.

Эластик деформация (τ_y), ю^ори эластик деформация ($\tau_{y,э}$) ва б; олди к; деформация (y_k) лар полимернинг умумий деформацияси (τ_y) ни ташкил этади:

$$\tau_y = \tau_{y,э} + \tau_k$$

Эластик деформация полимер занжирида бўлган ва ўзининг дастлабки ^о-



47- раем. Полимер парчасининг ўзгармас юк таъсирида чўзилиши

(а) ва юк оляигандан кей инги (б) релаксацияси. y_d — эластик деформация, $y_{э-э}$ — юкори эластик деформация, $\tau^$ — колдик деформация, τ_y — умумий деформация, т — юк, г — релак.— релаксацияга мувофик келадиган кжнинг кий мати.

латига к^ай таётган атомлараро валент бурчакларнинг ўзгариши туфайли вужудга келади. Шунинг учун ^ам полимернинг айни ва^т-даги ^аракати пружина ^аракатини эслатади.

Макромолекула занжирлари бир-бирига нисбатан силжимаган ^аолда турриланганида юкрри эластик деформация келиб чиқади.

К.олди^а деформация макромолекулаларнинг бир-бирига нисбатан силжиши («сий^а аланиши») натижада вужудга келади, бунда полимер худди суюклик каби о^а бошлайди, шу сабабдан цолди^а деформация баъзан «оцувчи деформация» деб з^ам аталади. Демак, эластик ва юкрри эластик деформациялар ^айтар деформациялар бўлиб, биринчиси бир ла^азада, иккинчиси маълум ва^т мобайнида содир бўлади. Лекин б^аолди^а деформация ^айтмас процесслар жумласига киради.

Полимер деформацияланганида унинг ^аажмида ички кучланишлар (тортилиш ёки сицилишлар) вужудга келади. Полимер парчаси тез чўзилса, унинг макромолекуласи занжирлари ^айта жойланишга улгуролмагани сабабли полимерда катта ички кучланишлар ^аосил бўлади. Чўзилиб турган полимерда чўзувчи куч таъсирида макромолекулалар к^айта жойлана бошлайди, маълум вак^тт утгандан кейин полимердаги ички кучланишлар камая боради. Агар полимер аста-секин чўзилса, макромолекула занжирлари цайта жойланишга улгуради, жуда з^ам тез чўзилса, полимерда ю^ари эластик ва ^аолдиқ деформациялар ривожланишга улгурмайди, полимерда мўртлик пайдо бўлиб, полимер материал з^атто емирилиб кетади. Полимерлардан буюмлар тайёрлашда уларнинг деформацияланиш хусусиятлари ^аисобга олинади.

8- §. ЮЗОРИ МОЛЕКУЛЯР МОДДАЛАР ЭРИТМАЛАРИДА СОЛЬВАТЛАНИШ ДОДИСАСИ

В. А. Каргин, А. А. Тагер, С. М. Липатов ва бош^а олимларнинг тажрибада топган натижаларига кўра, ^аутбли группалари бўлган полимер кутбли эритувчида эриганида системанинг эриш исиклик эффекти х^ар доим мусбат ишорага эга^а булади ($D_f < 0$), яъни бунда сольватланиш исиклиги чи^ади.

Сольватланишда эриган модда молекулалари эритувчи молекулалари билан ўзаро таъсирлашиб, бу процесс о^абатида эриган модда молекулаларини ^аршаб олган эритувчи молекулалари соф эритувчи молекулаларига Караганда ўзининг активлигини анча пасайтиради. Эритувчи сув бўлганида бундай ўзаро таъсир гидратланиш деб аталади. Эритувчи молекулалари активлигининг камайиши, асосан, эриган модда молекуласи сиртидаги биринчи сольват ^ааватда руй беради.

Сольват ^ааватдаги эритувчининг бурбосими аслидан камро^а, эритиш хусусияти заифро^а, диэлектрик константаси ^аийматипастро^а, лекин зичлиги ортиро^а, музлаши цийинро^а бўлади. Бу цийматларни улчаш й^али билан сольватланиш катталигини аниқлаш мумкин.

Сольватланишни ўлчашнинг энг яхши усули — маълум мивдор полимернинг маълум мивдор эритувчида эриш исиклик эффектини

ўлчашдан иборат (бунда эритувчини айни полимерга таъсир кўрсатмай диган бирор индифферент суюкликнинг маълум миқдори билан аралаштириш тавсия этилади). В. А. Каргин ва С. П. Папковнинг текширишларига кўра, нитроцеллюлоза ацетон ва пиридинда шундай сольватланадики, полимер таркибидаги ҳар бир цутбли группа $-O.W'O_2$ га битта эритувчи молекуласи тўри келади.

А. В. Думанекий ва унинг шогирдлари турли полимерларнинг ҳўлланиш иссиқлигини ўлчаш натижасида сольватланишни аниқлашга муваффақ бўлдilar. Уларнинг фикрига кўра крахмал гидратланганида унинг ҳар бир глюкоза қилдирига боғланган сув молекуласининг учтаси тўри келади. А. В. Думанекий 1 г борланган сув турли моддалар билан бирикканида процеснинг иссиқлик эффекти 334,92 Жоулни ташкил этишини аниқлади.

Сольватланишни аниқлашда яна бошқа усуллар ҳам бор. Турли методлар берган қийматлар бир-бирига яқин келади. Сольватланишни характерловчи баъзи маълумотлар 21-жадвалда келтирилган.

Полимерларнинг цутбли группаларига (ёки звеноларига) тўри келадиган сольватланиш сонлари, паст молекуляр моддалардаги сольватланиш соиларидан фарқ қилмайди: иккала ҳолда ҳам битта сольват қават вужудга келади. Баъзан фазовий (стерик) факторлар тўлиқ, сольватланишга имконият бермайди. Шунинг учун ҳам оқсил таркибидаги ҳар қайси пептид группа CONH фақат биргина сув молекуласи билан сольватланади. Лекин $-COOH$, $-OH$ каби эркин гиднофиль группаларда неча молекула сув билан сольватладиган бўлса, полимер таркибида бўлганида ҳам худди ушанча сув молекуласи билан сольватланади.

21- ж а д в а л

Полимер таркибидаги баъзи цутбли группа ва звеналарнинг сольватланиши

Полимернинг цутбли группаси	Эритувчи	Бир группани тўри келадиган эритувчи молекулалари сони
— OH	сув	3
— COOH	сув	4
= CO; = NH; — CONH	сув	2
— NH ₂	— « —	2-3
— CONFI (оқсилларда)	— « —	1
— ONO ₂ (нитроцеллюлозада)	ацетон, пиридин	1
Глюкоза ҳолдини (крахмалда)	сув	3
Изопрен (каучукда)	бегол	0,5
— OS ₂ H ₅ (этилцеллюлозада)	ацетон	0,5
Дивинил (каучукда)	CCl ₄	0,1 га яқин

Жадвалда келтирилган маълумотларга асосланиб, сольватланиш натижасида эритувчи молекулалари полимер таркибидаги цутбли группалар атрофида фақат биргина қават оқсил қилиб жойлашади, сольватланишда иштирок этадиган эритувчининг миқдори полимердаги цутбли группалар сонига пропорционал бўлади, деган хулоса чиқариш мумкин; полимердаги цутбеиз группалар эритувчи мо-

лекулалари билан банд бўлмай бўш қрлади, сольватланиш полимерни ай рим-ай рим марказларида содир бўлади. Ана шундай сольватланиш марказларига жой лашган эритувчи молекулалари у ерда маълум вацт бўлиб, сўнгра уларнинг бир цисми сиртдан ажралади, ўрнини эритувчининг бошца молекулалари эгаллай ди; бошқача ай тганда, бу ерда ам махсус сольватацион мувозанат царор топади.

Кутблн полимерларнинг эриш иссиқлик эффеќтида асосий улушни сольватланиш энергияси ташкил қилади.

Полимерна бир й ула катта ъажм эритувчида эритиб топиладиган т§лц иссиқлик эффеќти — полимернинг интеграл эриш иссиқдиги деб аталади. Агар полимер эритмасини маълум мшуюр эритувчи билан суюлтириб, шу процесс вацтида кузатиладиган иссиқлик эффеќти топилса у *полимерии суюлтириш иссиқлиги* дей илади, унинг ций мати катта эмас. *АН* ни калориметрда бевосита топишдан ташари уни цуй идаги формула асосида х;исоблаб чик,ариш ам мумкин;

$$AH = \frac{T_1 \Delta G}{1 - \alpha} \quad (VIII.3)$$

бу ерда AG_i ва AG_2 , T , ва T_2 температуралардаги изобар потенциаллар; уларни полимер эритмасининг буф босими ций матларидан >исоблаб топиш мумкин:

$$AG_x = \Delta W \ln \frac{P_1}{P_2}$$

бу ерда P_i — эритма устидаги буф босими, PW — тоза эритувчининг буг босими.

Агар $АН$ эритмадаги ай рим компонентнинг моляр миодорига нисбатан исобланса, у олда эриш энтальпиясининг парциал-моляр ий матларига эга бўламиз:

$$\text{вритувчи учун:} \quad \overline{\Delta H}_2 = \frac{\partial AH}{\partial n_1}$$

$$\text{эриган модда учун} \quad \overline{\Delta H}_3 = \frac{\partial AH}{\partial n_2}$$

$АН_2$ полимернинг парциал ёки дифференциал эриш иссиқлиги деб аталади.

К,утбсиз полимерлар эритмаларида эрувчи модда билан эритувчи орасидаги теаро таъсир ниоятда кучсиз ифодаланган бўлади; бинобарин, бу олда сольватланиш асосий ролни уй намай ди. Кутбсиз полимерларнинг эришида иссиқлик ютилади. Бу ерда эришнинг энтропия фактори асосий роль уй най ди.

ЮМБ эритмаларида энтропиянинг ўзгариши AS деганда тоза компонентларнинг аралашшдан аввалги энтропиялари й игиндисини билан аралашма (эритма) энтропияси орасидаги ай ирмани тушуниш керак. Идеал эритма осил бўлганида энтропиянинг ўзгариши буй идаги формула асосида топилади:

$$AS = -R(\alpha \ln \alpha + n_2 \ln n_2) \quad (VIII.4)$$

Бу ерда R — универсал газ доимий си, n_1 ва n_2 — эритувчи ва эрувчининг моляри, N_1 ва N_2 — эритувчи ва эрувчининг моляр кимлиги.

Юқоридаги формуладан фойдаланиб, эритувчи ва эрувчи моддаларнинг парциал-моляр энтропиялари учун ишқандаги ифодаларни олаем:

$$\Delta S_{\text{эритувчи}} = -R \ln n_1$$

$$\Delta S_{\text{эрувчи}} = -R \ln n_2$$

Энтропия ўзгаришини

$$\Delta S_{\text{эритувчи}} = -R \ln n_1$$

асосида

$$\Delta S_{\text{эритувчи}} = -R \ln n_1; \Delta S_{\text{эрувчи}} = -R \ln n_2$$

бу ишқанда тажрибада аниқлаш мумкин.

Тажрибада топилган $\Delta S_{\text{эритувчи}}$ қийматлари $\Delta S_{\text{эритувчи}}$ идеал қиймат $\Delta S_{\text{эритувчи}}$ идлардан катта бўлади (айниқанда сутбеиз полимерлар учун). Масалан, К. Мейер (ва бошқалар) аниқлашига кўра, каучук-толуол системаси учун $\Delta S_{\text{эритувчи}}$ қийматлари $\Delta S_{\text{эритувчи}}$ дан бир неча юз марта ортиқдир. $\Delta S_{\text{эритувчи}}$ эритма суялтирилганида кескин равишда катталашади.

Бу фактлар занжирсимон полимерларнинг ўзига хос химиявий тузилиши билан изоҳланади. Узун ва эластик полимер молекуласи эритма ичидан бир неча тур конфигурациялар шаклланади; бу конфигурациялар ички энергиялари жиҳатидан бир-биридан жуда кам фарқ қилса-да, айни системанинг макроскопики жуда кўп микроолатлар, яъни жуда кўп усуллар натижасида амалга оширилиши кўрсатади.

Термодинамик тасавурларга кўра, шундай системанинг кўп усуллар билан амалга оширилган ҳолати термодинамик энтальпия W билан, бинобарин $S = k \ln W$ формулага мувофиқ, катта энтропия қиймати билан характерланади. Агар занжирсимон полимер молекуласидаги звенолар сони x бўлиб, шундай сони звенонинг ўзгаришган усуллари сони v га тенг десак, макромолекуланинг конфигурациялари сони

$$W = v^{x-1}$$

жуда тез нисбатда ортиб боради. Шунинг учун x , ам $\Delta S_{\text{эритувчи}}$ нинг сон қиймати эритма суялтирилганида тез ортади. Яна шуни айтиш керакки, занжирсимон полимер эритмада бўлганидаги конфигурациялари сони, ўша полимер шаклида бўлганидаги конфигурациялар сонидан анча кўп бўлади. Энтропиянинг аралашмада ўзгаришига оид статистик назария П. Флори, М. Хэггинс ва А. А. Жуховицкийлар томонидан яратилган.

Анча катта энтропия эффектлари эластик молекулалардан тузилган кугбсиз полимерларда (масалан, каучук ва поливинилалдегидда)

учрай ди. К,утбли полимерлар (поливинил спирт, окриллар) таркиби- да қағшц занжирлар бўлади. Улар эритилганида содир бўладиган конфигурациялар сони жуда кам бўлгани учун уларнинг аралашии энтропиялари идеал эритмаларнинг энтропияларига яқин туради.

К,уй идаги жадвалда полимер ва эритувчидан иборат бир неча бинар системалар учун термодинамик параметрларнинг ўзгариши келтирилган.

22- жадвал

Ай рим бинар системалар учун термодинамик параметрларнинг узгариши

Система	Аралаштиришдаги иссиқлик эффекти ΔH	ASA	O
Нитроцеллюлоза—цикло-гексан	экзотермик < 0	>0	<0
Тухум альбумини — сув	экзотермик < 0	< 0	< 0
Полиизобутилен — изооктан	иссиқлик эффектсиз = 0	>0	<0
Каучук -толуол	эндотермик > 0	($\Delta H > T\Delta S$ бўлганида)	> 0
		($\Delta H < T\Delta S$ бўлганида)	< 0

9- §. Ю^ОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР (ЮМБ) ЭРИТМАЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ

Ю^ори молекуляр модда эритмалари паст молекуляр модда эритмаларидан асосан жуда ^овушоцлиги билан фарц ^илади. ЮМБ эритмалари ^овушок,лигининг катт^лигига сабаб шуки, эриган модда молекуларлари катта ва улар ипсимон тузилган бўлади. Бу каби молекуларлар эритувчи ^аракатига куйдаланг жой лашиб ^олса, у, ^ара-катга катта ^аршилиқ курсатади.

Полимер эритмасининг концентрацияси ортиши билан эритманинг крвушо^лиги жуда тез ортади. Бу ^одисанинг сабаби шундаки, полимерларнинг конценгрланган эритмаларида ай рим-ай рим молекулар билан бир и:аторда уларнинг ассоциланиш ма^сулотлари ^ам бўлади. Бундан таш^ари, концентрация ошганда ЮМБ эритмасида ички структура хрсил бўлиш ^одисаси руй беради. Ички структура тўрлари орасига жой лашган суюқлик иммобилизацияланган бўлади, яъни ўзининг окувчанлигини й^у^отади. Шунинг учун ^ам ЮМБ нинг конценгрланган эритмалари жуда и^овушо^ бўлади.

Лекин тўрсимон тузилишга эга бўлмаган ЮМБ эритмаларида полимернинг узунчоц молекуларлари сую^ликнинг о^иш й^ўналишига параллел жой лашганида эритманинг крвушо^лиги камаяди.

ЮМБ эритмаларидаги заррачалар бир хил молекуляр массага эга бўлган молекулардангина тузилган эмас, унинг таркибига турли даражада полимерланган фракциялар кириши мумкин. Агар заррача таркибига кирадиган, юкрри молекуляр массага эга бўлган фракциялар ажраткб олинса, бу фракциялар ай ни сукжликда эримай ди. Лекин бу фракциялар молекуляр массаси кичик фракциялар билан аралаштирилиб ўша сую^ликда эритилса, иккала фракция ^ам эрит-

мага ўтади. С. М. Липатов фикрича, бунда молекуляр массаси кичик бўлган фракция молекуляр массаси катта ва эримай диган фракция учун пептизаторлик вазифасини бажаради.

10- §. ЮМБ ЭРИТМАЛАРИГА ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ТАЪСИРИ

Агар ЮМБ эритмасига лиофоб коллоидни коагуляциялай диган микдорда (баъзан атто эригмани туй интириш учун етарли микдорда) электролит ўшилса, эриган модда ажралиб чиқмайди. Лекин электролитдан яна кўпроқ микдорда бўшилса, эриган модда электролит таъсиридан ажралиб чиқади.

ЮМБ эритмаларига куй микдорда электролит кўшилганида эриган модданинг ажралиб чиқиши «тузланиш» («электролит таъсиридан айдаб чиқарилиши») дейилади.

Бу одиса фақат куй миъюрдати электролитлар таъсиридангина эмас, масалан спирт, ацетон ва бошқа нейтрал моддалар воситаси билан ҳам вужудга келтириши мумкин.

Барча анионларнинг «тузлаш» таъсирига қараб, уларни бир қаторга териш мумкин (бу ҳаётда чапдан ўнгга томон анионларнинг «тузлаш» таъсири камайиб боради).

$SO_4^{2-} > F^- > \text{дигитрат} > \text{глүргүрт} > \text{ацетат} > Cl^- > MO_3^- > J^- > CNS^-$.

Бу қатор анионларнинг *лиотроп қажури* дейилади. Ишқорий металллар сульфатларининг «тузлаш» хусусияти текшириб кўрилгандан кейин, ишқорий металл катионларини ҳам қуйидаги лиотроп қаторга гериш мумкин бўлди:



Ишқорий-ер металллар катионларининг лиотроп қатори қуйидагидан иборат:



Ионнинг лиотроп қатордаги ўрни унинг гидратланиш даражасига боғлиқ: бирор туз ионлари қанча кучли гидратланса, у туз (электролит) сувни шунча куй тортиб олади ва бошқа моддаларни эрита оладиган сув шунча кам қолади. Оксил эритмасига электролит қўшилганида оксилнинг ажралиб чиқишига сабаб шуки, системада эркин сув микдори камаяди, электролитни эритган сув эса оксил учун эритувчи бўла олмайди. Шунинг учун ҳам юқорда келтирилган лиотроп қаторларнинг биринчи аъзолари бўлган SO_4^{2-} , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ионлар энг кучли гидратланувчи ионлардир.

Электролит полимерларнинг (оқсилларнинг) эритмаларида муҳит рН ва «тузлашишга» катта таъсир кўрсатади (айниқса изоэлектрик нуқтада). Масалан, ишқорий муҳитда оқсилларнинг «тузланиши» юқоридаги лиотроп қаторларга мувофиқ келади; кислотали муҳитда оксилнинг «тузланиши» юқоридаги қаторларнинг тескари тартибига мувофиқ келади. Кучли кислотали муҳитда оқсиллар электролитлар таъсиридан айниқса тарзда «тузланади»; бу шароитда оқсилда денатурация руй беради.

«Тузланиш» кўпгина технология процессларда катта аҳамиятга эга. Масалан, елим олатига келтирилган совун эритмасига кўп мқдорда ош тузи иъушиб, аттик; совун осил килинади.

Коацервация. ЮМБ эритмаларининг температураси ўзгартирилса ёки унга паст молекуляр модда эритмаси кўшилса, коацервация (к>аваланиш) деб аталадиган одиса рўй беради. Коацервация кўй идагича *намоён* бўлади: аввал эритмада жуда кичик, лекин микроскопда кўринадиган томчилар осил бўлади; бу томчилар катталаша боради ва заро бирлашиб, суюклик аватини осил илади. Бунинг натижасида эритма икки цаватга ажралади: юқорида молекуляр модданинг концентрланган эритмаси, пастда унинг суюлтирилган эритмаси бўлади. Коацерватларнинг физик-химиявий хоссалари кўп жн^атдан протоплазма хоссаларини эслатади.

11-§. ЮМБ ЭРИТМАСИНИНГ ОСМОТИК БОСИМИ

ЮМБ эритмаларининг ам осмотик босими бўлади. Полимерлар эритмаларининг осмотик босими лиофоб коллоид голларининг осмотик босимига Қараганда бирмунча катта, лекин худди ўшандай огирлик концентрациядаги молекуляр эритмаларниқидан бир неча марта кичикдир. Полимер эритмаларида баъзи аномал одисалар кузатилади.

Полимер эритмаларидаги осмотик босим идеал эритмалардаги осмотик босимдан катта бўлади. Бунинг сабабини текшириб чикайлик; маълумки осмотик босим эритмадаги заррачалар сонига пропорционал, яъни заррачалар, масалан, молекулалар сони қанча кўп бўлса, осмотик босим ам шунча катта бўлади. Агар биз полимер модда билан кўй и молекуляр модданинг зарра кялари тенг бўлган эритмасини олиб, уларнинг осмотик босн.мларини ўлчасак, полимер эритмасининг осмотик босими бир неча марта орти чикади. Бунинг сабаби шундаки, полимернинг занжирсимон й ирик молекулалари эгилувчан, яъни унинг турли қисмлари мустақил аракатланиши ва, бинобарин, бу битта катта молекула уй и молекуляр модда молекулаларидан бир анчасининг кинетик ишини бажариши мумкин.

Шунингдек, полимер эритмасининг буф босими >ам ниоятда кичик. Полимер суюлтирилган эритмасининг буф босими худди цуй и молекуляр моддаларнинг юори концентрацияли эритмаларининг бур босими кабидир. Бундай аномал х>одисанинг сабаби ам полимер макромолекул асининг эгилувчанлигидан келиб чи^ади.

Полимер эритмаларининг осмотик босими температура ўзгариши билан Вант-Гофф крнуни курсатишига **Қараганда** купроқ, узгаради.

ЮМБ концентрланган эритмаларининг осмотик босимини ўлчаш натижасида исоблаб чицарилган молекуляр массаларнинг кий матлари боцца усуллар билан топилган кий матларга яқин келади. Бундай эритмалар Вант-Гофф онунига буй сунмай ди. Уларнинг осмотик бссимини ҳисоблаш учун уй идаги формуладан фой даланилади:

$$P = \wedge C + pc^2$$

бу ерда P — осмотик босим, C — концентрация, p — молекуляр тутуниш кучларини з^исобга олиш учун киритилган катталиқ.

Полимернинг бир неча хил концентрациядаги эритмаларининг осмотик босимлари ўлчанади; олинган натижалардан фой даланиб, график тузилади: абсциссалар u гига C , ординаталар u^* гига PIC к, уй илади. Натижада тўғри чизиб; >рсил бўлади. Бу тўрри чизик; кесиб ўтган ордината чизирининг узунлиги $RTIM$ га тенг бўлишидан фой даланиб M з^исоблаб чик, арилади.

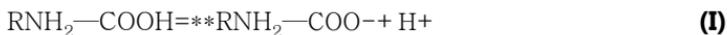
Полимерлар молекуляр массасини топишнинг иккинчи усули полимер эритмаларининг цовушоцлигини ўлчашга асосланган.

12- §. ЮЦОРИ МОЛЕКУЛЯР ЭЛЕКТРОЛИТЛАР

ЮМБ эритмалари з^ам цуй и молекуляр моддаларнинг эритмалари каби электролитларга ва электролитмасларга бўлинади. Ю^ори молекуляр электролитлар эритмада ионларга ажралади; уларнинг ўзи- га хос диссоциланиш даражаси бўлади.

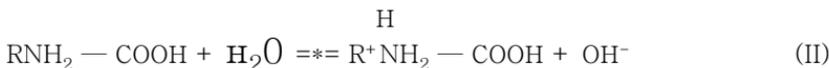
Таркибида аминокислоталар ^олдири бўладиган о^силлар юцори молекуляр электролитларга мисол бўла олади. Аминокислоталар таркибидаги карбоксил группа —COOH кислота хоссаларини, аминокислоталар ва, демак, о^силлар з^ам амфотер хоссаларга эга.

Аминокислоталарнинг кислотали функциясини куй идагича тушунтириш мумкин. Аминокислота молекуласи сувдаги эритмада диссоциланади:



бу ерда R — углеводород радикали. Диссоциланиш натижасида водород ион и ва кайта улчамли анион RNH_2COO^- з^осил бўлади.

Аминокислоталарнинг асос хоссалари куй идагича тушунтирилади: аминокислота таркибига кирувчи аминокислоталар сувдаги водород ионлари билан бирикиб, эритмада гидроксил ионларини з^осил цилади:



Текширишларнинг кўрсатишича, аминокислоталарнинг кислота хоссалари асос хоссаларидан кучлидир. (I) ва (II) мувозанат, Ҳолатлари эритманинг pH ций матига боглик, бўлади. Тоза сувга солинганда оцсил иони манфий зарядга эга бўлади. Бунинг сабаби шундаки, оқсил сувда кислота тарзида кўпроқ, диссоциланганлиги учун жуда кўп водород ионлари з^осил бўлади. Водород ионлари билан бирга о^силнинг манфий зарядли жуда кўп ионлари з^ам у_осил бўлади.

Аммо кислотали муз^итда, яъни водород ионлари кўп бўлган шарой гда ок,силнинг водород ионлари х,осил қилиш билан борадиган диссоциланиши заифлашлди: (I) мувозанат чапга силжий ди ва аминокислоталарнинг водород ионларини бириктириб олиш процесси кучаяди, (II) мувозанат ун_га силжий ди. Эритмадаги водород ионлари-

нинг концентрацияси маълум бир қийматга етганда бу икки процесс ўзаро мувозанатга келади, яъни оқсил молекулалари бириктириб оладиган водород ионларининг сони улар ажралганда зўсил бўладиган водород ионлари сонига тенг бўлади. Шунинг учун оқсил зарралари сиртида мусбат зарядларнинг миқдори манфий зарядларнинг миқдори билан бараварлашади, яъни оқсил нейтрал олатга келади. Барча зарядларнинг йиғиндиси нолга тенг бўлиб, система изоэлектрик олатга келади. Изоэлектрик нуқтада оқсил молекуласи RNH_2COOH ёки $\text{OOC}-\text{R}-\text{NH}_3^+$ таркибли бўлади. *Системанинг изоэлектрик олатга келган вақтидаги рН қиймати айни юқори молекуляр модданинг изоэлектрик нуқтаси дейилади.* Масалан, тухум альбуминининг изоэлектрик нуқтаси 4,8 га, гемоглобинники эса 6,7 га тенг.

Оқсиллар водород ионларини зўам, гидроксил ионларини зўам бириктириб олиш хоссасига эга бўлганлигидан уларнинг эритмалари буфер эритмалар вазифасини ўтайди. Қоннинг буферлик хоссаси унда, асосан, оқсил — гемоглобин борлигидан келиб чиқади, қондаги анорганик буферлар, яъни карбонат ва фосфат иккинчи ўринда туради.

13- §. ПОЛИМЕРЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ИСТИҚБОЛЛАРИ

Хозирги пайтда полимерлар ишлаб чиқариш йил сайин ортиб бормоқда. Бутун дунёда ишлаб чиқариладиган пластмассаларнинг тахминан учдан икки қисмини полиэтилен, поливинилхлорид ва полистирол ташкил қилади. Улар ўририлиш, электротехника, машина-созлик, транспортда ва ўров материал сифатида ишлатилади. Бундай моддаларнинг булувар кенг кулабда ишлатилишининг сабаби биринчидан, уларнинг нисбаган арзонлиги бўлса, иккинчидан уларни ишлатиш ўқлай лигидир.

Бутун дунёда зўсил қилинадиган полимерларнинг 1/3 қисмини полиэфир смолалар, полиуретанлар, поливинилацетат, фенолпласт, полиакрилат, аминокласт ва полиметакрилаглар ташкил қилади. Махсус полимер (масалан, полиформальдегид, поликарбонат, фтор-полимер, силикон, полиамид ва эпоксид смолалар) эса фақат икки процентни ташкил қилади. Олимларнинг фикрларига Қараганда 2000 й илларда ҳам полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиуретан, полипропилен, полиэфир, аминокласт ва фенопластларнинг ўзгартирилган ва яхшиланган типлари катта аҳамият қозониб қолишига шубҳа йўқ. Шу билан бирга акрилонитрил, бутадиен, стирол каби мономерлар асосида олинган АБС- полимерлар каби ажойиб хусусиятли моддалар янада кўп яратилади. Бундай полимерлар турли конструкция ва аппаратларда металл ўрнини боса олади. Ақмиқса қай тар равишда цотиб-суюлнадиган пластмассалар (улар термопластлар деб аталади) келажакда зўам кўлаб ишлатилади. Термопластлар жумласига полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол ва АБС — полимерлар киради.

Келажак давр полимерлар химиясида кўп идаги уч проблемани зўал қилиш йўлида ривожланишини талаб қилади:

1. Пластмассаларнинг механик хоссаларини яхшилаш.
2. Уларни иссиққа чидамли қилиш ва
3. Полимерларга эскирмай диган хоссалар бериш.

Юқри температураларда ишлатилиши мумкин бўлган пластмассалар яратиш ҳам катта истиқболга эга. Мавжуд полимерларни тайёрлашда махсус қўшимча мономерлар киритиш йўли билан хр-Зирдаё бу соҳада анча муваффақиятлар қўлга киритилган. Чунончи, полифениленсульфид, ароматик полиамид, полиимид, ароматик полиэфир ва фторполимерлар қўшиш йўли билан тайёрланган полимер буюмлар 200—400° С температураларда ишлатилиши мумкин. Бу соҳада қўлга киритилажак янги маълумотлар пластмассаларнинг авиация, ракета-техника, автомобиль саноати, станоксозлик ва электротехникада янада кенг ишлатилишига йўл очади.

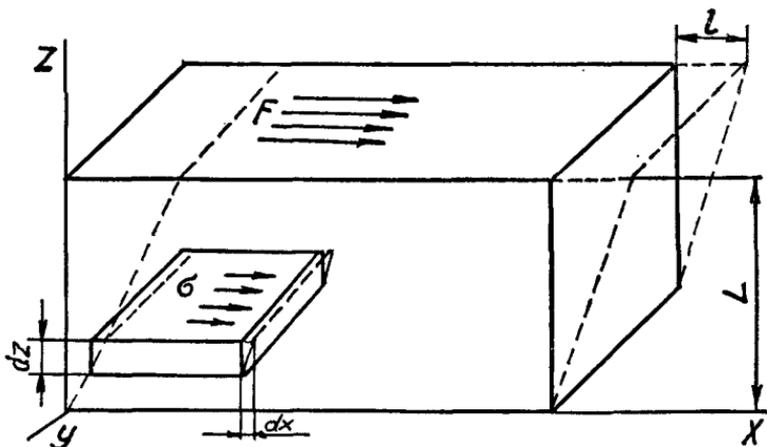
Азот, фосфор, бор, олтингугурт ва орал ик; металларнинг (d -элементларнинг) бирикмалари асосида резина ёки пластмассалар хоссаларига эга бўлган янги анорганик полимерлар яратиш проблемаси эҳам ўзининг актуаллигини сақлаб қолди.

14-§. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ СТРУКТУРА-МЕХАНИК ХОССАЛАРИ

РЕОЛОГИЯНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧА ВА КОНУНЛАРИ

Реология материалларнинг деформацияланиш хоссалари, деформация билан куч, деформация билан вақт орасидаги мавжуд ишониятлар ақидадаги фандир. Реологик хоссалар жумласига довушоклик, эластиклик, мустақамлик ва бошқа хоссалар қиради. Реологиянинг вазифаси оддий (суяқ ва қаттиқ,) ҳамда мураккаб материалларга ташқаридан куч берилганида уларнинг реологик хоссалари атай тартибда ўзгаришини аниқлашдан, материалнинг таркиби ва тузилиши билан унинг реологик, бошқача атай тганда структура-механик хоссалари орасида андай боғланиш борлигини кўрсатишда иборат. Коллоид химияда реология методларидан дисперс системаларнинг структурасини текширишда ва довушоклик-оқувчанлик хоссаларини баён қилишда фойдаланилади. Коллоид системаларда қўш электр қаватнинг потенциал ифтиқоми ҳам, унинг олати ҳам коллоид система моддаларининг таркибига қараб ўзгаради. Коллоид системаларнинг структураси, бинобарин, уларнинг реологик хоссалари заррачалараро таъсир этувчи кучларга, заррачалар концентрациясига ва, қўпинча, коллоид эритманинг янги-эскилигига боғлиқ булади. Шунинг учун эҳам сирт одисалар ақидадаги таълимот ва дисперс системаларнинг барқарорлик назариялари билан танишиб ўтилганидан кейингина коллоид системаларнинг реологик хоссаларини ўрганиш макрадга мувофиқдир. Жисм шаклининг бирор куч таъсирида ўзгариши деформация деб юритилади. 48-расмда тасвирланган параллелепипед шаклидаги жисмга уринма бўйлаб куч F таъсир этганида унинг устки (сирти s бўлган) к,иррасида силжиш деформацияси юзага чиқади.

Куч F нинг сирт s га нисбати $\tau = \frac{F}{s}$ силжиш кучланиши деб атала-



48- раем. Силжиш деформациям

ди. Нисбий деформация $v = \frac{1}{L}$ билан ифодаланади. Унинг $\hat{\text{ий}}$ мати жисм ичидаги $\hat{\text{ажм}}$ элементининг нисбий силжиши $\frac{dx}{dz}$ га тенг: и = $= \frac{dx}{dz}$ $\hat{\text{онунига мувофи}}$ *эластик жиемдаги деформация жиемга таъсир этган силжиш кучланишига туррй пропорционалдир:*

$$v \sim k \cdot \tau \text{ ёки } \tau = G \cdot v.$$

бу ерда k — пропорционгглик коэффициенти, $G = \frac{1}{k}$ *эластик лик* (ёки Юнг) *модули* деб аталади. *Эластик деформациялар цай тар харак-терга эга:* жиемга куч берилиши тўхтатилганида жисм ўзининг зеки шаклига келади, яъни $\tau = 0$ бўлганида деформация $\hat{\text{ам}}$ нолга тенг бўлади. G нинг сон ций мати ай ни жисм моддасининг ташцарндан бериладиган кучланиш таъсирига кўрсатадиган $\hat{\text{аршилик}}$ $\hat{\text{обилияти}}$ ни характерлай ди. Агар $G = 0$ бўлса, жисм ташк,и кучланишга $\hat{\text{еч}}$ цандай $\hat{\text{аршилик}}$ кўрсатмай ди. Бу $\hat{\text{олда}}$, жиемга берилган кучланиш (τ) нолга тенг бўлмаса, жиемда деформация руй беради ва у вак,т ўтиши билан катталашуви мумкин. Бу шароитда материал моддаси $\hat{\text{о}}$ а бошлай ди, боишча ай тганда, жисм сууқлик хоссасига эга бўлиб цолади. Бундай шароитда нисбий деформация у материалнинг $\hat{\text{олатини}}$ белгиламай ди. Энди материал $\hat{\text{олатини}}$ характе"ловчи катталики сифатида модда $\hat{\text{аракати}}$ ($\hat{\text{о}}$ иш) тезлигининг узунлик билан узг'ариши — *тез-лик градиенти* $y = \hat{\text{а}}$ $\hat{\text{амиятга}}$ эга булиб цолади.

II. Ньютон цонунига мувофик, ташц куч таъсирида вужудга келган кучланиш силжиш тезлиги градиентига пропорционал брлиб,

¹ Роберт Гук (1635— 1703) — инглиз табиатшуноси. У, юцорида баён этилган цонунидан ташцари микроскоп, барометр, кўзгули телескопларни тьякокиллаштирган, «флогистон» назариясига $\hat{\text{арши}}$ чицдан олим.

W
суъзлик цаватлари орасидаги цовушоқликни енгиш учун сарфлана-
дф

$$\int \tau = t_j \sigma_{\text{кн}} \frac{du}{dx} = \Gamma_1 \text{ ---}$$

Бу ерда $\tau = \tau - \tau$ сунъликнинг цовушоқлиги (ёки ички шъаланиш).

[Моддаларнинг цовушоқлиги бир-биридан кескин фар^ килади.

Масалан, сувнинг крвшотушги 20°C да 10^{-2} пуазга ($\text{---}^{\text{P}} \text{---} \frac{\text{га}}{\text{см} \cdot \text{с}}$) ёки $10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с}$ га тенг. Катташ жисмларнинг крвшоқлиги $10^{15} - 10^{20}$ Па \cdot с га кадар катта булйши мумкин.

Реологик моделлар. Моддалар пластик цлатда з^ам булйши мумкин. Бундай моддаларга таъсир эттирилган куч олингандан кей ин жисм узининг асл шаклига келмай ди; унда қолди^ деформация > о-сил булади. Бинобарин, модданинг пластик о^иши (худди крвшо^ оким каби) механик жи^атдан ам к,ай тмас процеслар жумласига киради. Ташқаридан берилаётган кучланиш пластик оциш учун зарур булган *чегара к^ий мат* τ_c га етмагунча пластик о^иш содир булмай ди. $\tau = \tau_c$ булганда пластик оқиц бошланади ва давом этади.

Дисперс в ! полимер магерналларда ирвушоц каршилик билан бир вацтда пластик қ,аршилик ҳам булади. Шу сабабли модданинг деформацияланишга кўрсатадиган умумий ^аршилиги Шведов ва Бингам қоидасига мувофи^ цуй идаги тенглама билан ифодаланади:

$$\tau = \tau_c + \Gamma^* \cdot \dot{\gamma}$$

Бу тенгламадаги τ^* — пластик цовуашлик деб аталади; унинг ^ий -
мати $\tau^* = I \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}}$

Юцорида биз кўриб утган уч модель (эластик, крвшоқ; ва пластик моделлар) — реологиянинг асосий ва энг содда механик моделларини ташкил қилади. Улар бир-бири билан қўшилганида мураккаб моделлар келиб чицади. Масалан, Максвелл моделида эластиклик билан цовушоқлик аста-секин бир-бирига к.ўшилиб боради. Бингам моделида цовушоушк билан электростатик инъаланиш бир-бирига ^ўшилади.

15-§. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ РЕОЛОГИК ХОССАЛАРИ ВА УЛАРДА СТРУКТУРАЛАР *ОСИЛ БУЛИШИ

Дисперс системаларнинг структура-механик хоссалари, юцорида ай тиб ўтилгандек, ай ни системани ^осил к,илувчи моддаларнинг химиявий табиатига, агрегат цлатига, заррачаларнинг концентрациясига, уларнинг шаклига, дисперсион му^ит заррачаси билан дисперс фаза заррачаси орасидаги молекуляр ва электростатик ўзаро таъсир кучларига богли^. Агар дисперс фаза заррачалари бир-бири билан буш боғланган булса, дисперсион му^итнинг механик хоссалари дисперс фаза иштирок этишидан кам ўзгаради. Шунга кўра барча дисперс системалар: 1) структураланган ва 2) структураланмаган системалар деб икки туркумга булинади. Структураланмаган системалар жумла

сига одатдаги суюлтирилган золлар, суспензия ва эмульсиялар Ktf-ради. Бу системалар механик мустакамликка эга эмас. Лекин уларнинг цовуццлиги тоза дисперсион муит моддасининг $t^{\circ} \text{Byiiiio!} <^{\wedge} \text{]}$ - гидан салгина ортиги; уни *Эй нштейн тенгламаси* асосида \wedge исобла топиш мумкин:

$$T_1 = T_1(1 + *4') \quad (\text{VIII.4})$$

бу ерда: ϕ — дисперс фазанинг \wedge ажмий концентрацияси, $\phi \frac{v}{V_0}$;

бунда: v — дисперс фаза заррачаларининг \wedge ажми, v_0 — дисперсион муит \wedge ажми, γ_0 — муит цовуццлиги, k — заррача шаклига боглиц бўлган коэффициент; ферик заррачалар учун k нинг ций мати 2,5 га тенг. Дисперс система крвуцоцлигининг дисперс фаза концентрациясига пропорционал эканлиги тенглама (VIII, 4) дан курйниб турибди.

Структураланган системалар (масалан, концентрланган суспензия, конц. золь, конц. эмульсия, анизодиаметрик заррачалардан тузилган дисперс система, узунчо макромолекулалар эритмалари) эластиклик ва пластиклик хоссалар намоён цилади. Бу системаларда дисперс фаза заррачалари молекулалараро кучлар \wedge исобига, сольваг цаватлар орцали, фазаларнинг ўзаро ёндашиши ор \wedge али бир-бири билан богланиб, бутун система \wedge ажмига тар \wedge аладиган ягона умумий структура \wedge осил цилади. Полимерларнинг эритмалари *Эй нштейн* н цонунига буй сунмай ди.

П. А. Ребиндер таълимотига кўра, тутиниш кучлари табиатнга цараб, барча структуралар икки туркумга бўлинади: 1) *коагуляцион структуралар* ва 2) *конденсацион-кристаллизацион структуралар*. Коагуляцион структуралар коагуляция процесси вацтида заррачаларнинг суюц цаватлар орцали Ван-дер-Ваальс кучлари \wedge исобига бир-бири билан тортишуви натижасида вужудга келади. Коагуляцион структуралар \wedge осил бўлишининг асосий шарги — сиртнинг бир жинсли эмаслиги, заррачаларнинг лиофиллашгаи сиртларида нисбатаи лиофоб со \wedge аларнинг (полимерларнинг эритмаларида гидрофоб со \wedge алар) бўлишидир. Ана шундай со \wedge аларда структуранинг дастлабки звенолари — *нуц,тавий контактлар* пай до бўла бошлай ди. Нуц,тавий контактлар заррачанинг чеккаларида пай до бўлади, чунки заррача чеккаларида цаттик; фазанинг куч май дони заифлашгаи бўлади. Нуц-тавий контактларнинг пай до бўлишига ай ницса, анизометрик шаклдаги узунчок, ёки занжирсимон заррачалар (V_2O_5 золи, узунчок, полимерлар эритмалари) яхши шароит яратади. Нуцтавий контактлар ўзаро бирлашиб, структуралар \wedge осил цилади. Бундай процесс \wedge атто 0,1% дисперс фазаси булган системаларда з \wedge ам амалга ошади.

Системага сиртии модификация к,илувчи моддалар (сирт-актив моддалар ёки электролитлар) к,ўшиш й ўли билан системанннг хоссаларини ўзгартириб, структуралар \wedge осил бўлишини кучай тириш ёки сусай тириш мумкин. Масалан, сувда \wedge осил цилннган дисперс системага электролит цўшилганида заррача сирти к,исман дегидратланиб, структураланиш кучаяди. Электролитдан яна ортицча мицдорда цўшилганида заррачалар сирти батамом дегидратланади, натижада золь коагуляцияга учрай ди ва структуралар \wedge осил булмай крлади.

Электролит ми[^]дорнинг кескин кўнаиши баъзан структуралар[^]оснл бўлишига ёрдам беради.

Агар дастлабки сиетемадаги заррачалар аморф тузилишга эга бўлса, бундай дисперс системаларда (метастабил эритма ёки б[^]отиш-маларда) конденсация туфай ли янги фаза ажралиб чи[^]иши ҳисобига х,осил бўладиган ст[^]ук[^]уралар *конденсацион структуралар* деб аталади. Кристалл заррачалардан иборат дисперс системаларда содир бўладиган структуралар *кристаллизацион структуралар* дей илади. Агар структураланиш ай ни сиетемадаги заррачаларнинг бир-бири билан бевосита к,ўшилишн[^]иссбига содир бўлса, системанинг аввалги ва кей инги механик хоссаларида демрли ўзгариш юз бермай ди.

W/Турмушда ишлагилладиган кўнчилик қатти[^] материаллар конденсацион-кристаллизацион структураларга эга. Булар жумласига металллар, ёртишмалар, кулоллик буюмлари, бетон ва [^]оказолар киради. Саноатнинг хом ашё ва оралиц ма[^]сулотлари кўпинча, суюк ва Wую[^] моддалардан иборат бўлиб, улар коагуляцион структурага эга. Хом ашё ва оралиц моддалардан асосий буюм тай ёрлаш процессида коагуляцией структуралар конденсацион-кристаллизацион структураларга ай ланиб кетади.■</

Моддаларни реологик хоссалар асосида [^]ам синфларга бўлиш мумкин. Шунга кўра, барча [^]ацикй[^] жисмлар *суюцсимон* (яъни оци-ши учун берилиши керак бўлган кучланншнинг чегара ций мати нолга тенг) ва *қаттицсимон* (яъни о[^]иши учун берилиши керак бўлган кучланншнинг [^]ий мати нолдан катта) моддаларга бўлинади. Суюцсимон моддалар *ньютонча суюклик* ва *ноньютонча суюкликлар* деб икки туркумга ажратилади.

Ньютонча суюкликлар Ньютон к,онунига бўй сунади; уларнинг крвушо[^].ушти силжитувчи кучланишга боглик, эмас ва ўзгармасдир. Ноньютонча суюкликлар Ньютон қонунига бўй сунмай ди; уларнинг цовушоцлиги силжитувчи кучланиш ўзгариши билан ўзгаради, булар [^]ам ўз павбатаида *стационар* ва *ностационар* сую[^]ликларга бўлинади; стационар суюкликларининг реологик хоссалари ва[^]т ўтиши билан ўзгармай ди; ностационар суюкликларининг реологик хоссалари вак,т ўтиши билан ўзгариб кетади.

К у ч л а и и ш н и н г р е л а к с а ц и я в а қ и (д а в р и) ҳ а қ и д а т у ш у н ч а. Моддий системаларнинг молекулалари ёки бошца структура бирликлари [^]аракатчанлик билан тавснфланади. Улар бир-бирига нисбатан силжий олади. Шу сабабли жисмда деформация туфай ли вужудга келган кучланиш жисмдан юк олиб ташлангандан кейини камай иб кетади. Кучланншнинг маълум ва[^]т ичида таркалиб й[^]уцолиб кетиш [^]одисаси *релаксация* деб аталади. Релаксация заррачаларнинг иссиклик (броун) [^]аракати туфай ли содир бўлади; шунинг учун бу [^]одиса барча моддаларда учрай ди. Максвелл бу [^]одисани эластик-к,овушо[^] жисмларда урганиш натижасида цуй идаги тенгламани чи[^]аришга муваффац булди:

$$\dot{\gamma} = \sigma - h \langle \text{УШ-5} \rangle$$

Бу тенгламадаги t^* *релаксация вацти* ёки *релаксация даври* деб

аталади: Максвеллнинг бу тенгламасидан ўзгармас температурадаги-на фой даланиш мумкин. Агар жисмнинг деформацияланишини бир ций матда ўзгармас бўлишига ($dy = 0$) эришсак, $\dot{\gamma} = 0$ бўлади. У ҳолда Максвелл тенгламаси цуй идаги шаклни олади:

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right) + \frac{\tau}{t^*} = 0$$

Бу тенглама интегралланганида цуй идаги формула келиб чиқади:

$$\tau = x_0 \cdot e^{-\frac{t}{t^*}} \quad (\text{VIU.6})$$

Бу формуладан кўрамизки, деформацияланган жисмда кучланиш экспоненциал крнунга мувофиц равишда камай иб боради; формуладаги константа t^* релаксация тезлигини характерлай ди. Унинг қиймати ай ни жисмда кучланиш e (яъни 2,72) марта камайдиган вацтга тенг.

Ковушоқлиги кам бўлган суюцликларда кучланишнинг релаксация даври жуда кичик вак,тлар билан ўлчанади, чунки бундай суюк,лик молекулалари ниҳоятда аракагчандир. Суюқлик ковушоқлиги оргган сари унинг релаксация даври катталаша боради, ниҳоят, қагтиц жисмлардаги кучланиш даврга яцинлашади. Крнсталларда релаксация процесси ниҳоятда суст боради. Куй ида баъзи моддаларнинг релаксация константалари келтирилган.

Модда	t^* , сек	Модда	t^* , сик
Св в Касторка мой Канифоль (55°C да)	3-10-1 2-10" 5- 10	Желатин (0,5% ли эритма) Канифоль (12°C да) Идеал аттиц жисм	8- 10 ² 4- 10 [»] сс

Кўпчилик моддаларда релаксация хрдисасидан ташқари яна эластпшкланишнинг кечикиши дей иладиган ҳодиса х,ам рўй беради. Релаксация процессида модда эластик деформацияланган ҳолатдан пластик ҳолатга ўтади; эластикланишнинг кечикиши ҳодисасида эса эластик деформацияланиш бир онда содир бўлмасдан, унинг бир қисми кечикиб қоладн. Бу қисмининг эластик деформацияланиши берплган кучланишга цараб маълум вацт давомида амалга ошади.

16- §. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАРНИНГ ҚОВУШОҚЛИГИ

Кўпчилик лиофоб коллоидларнинг қовушоқлиги дисперсион муҳит қовушоқлигидан кам фарк, келади Ag, Au, Pt, As, AgJ ва бошца коллоидларнинг золлари бунга мисол бўла олади. Лекин ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги тоза эритувчинниги Караганда бир неча марта катта бўлади.

Дисперс системаларнинг ковушоқлиги дисперсион муҳит қовушоқлигига Караганда ортиц булкшиннинг сабаби шундаки, бундай система-

ларда дисперс фаза заррачалари суюкликнинг окимига ҳалал беради. Шунинг учун ҳам дисперс фаза концентрациясининг орши билан дисперс системанинг крвушоцлиги ортади.

23- жадвалда баъзи эритмаларнинг ковшоклиги кўрсатилган, тақдослаш мақсадида ош тузи эритмаси билан цамиш шакари эритмасининг цовушоцлиги ҳам келтирилган.

23- ж а д в а л

Баъзи эритмаларнинг нисбий ковшоклиги

Эритма	Температура, °С	Кон центр у ция. %	Л
			ρ_{H_2O}
Ош тучи	20	20	1,5
К,амиш шакари	20	20	1 .0
Тухум альбумини	20	28	10,6
Гуммиарабик	18	20	23,2
Псевдоглобулин	20	20	38.7

Эй нштейн 1906 й илда гидродинамик мулоазалар асосида ва эриган модда молекулалари шарсимон тузилган леб фараз к,илиб, эритмаларнинг ковшоклиги (η) билан тоза эритувчининг крвушоцлиги (τ),) ўртасида цуй идагича боглиц борлигини топди:

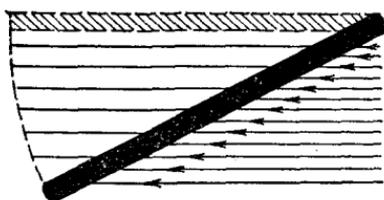
$$\eta = \eta_0 + k\varphi \dots \quad (V111,7)$$

Структура цовушоцлиги. Одатдаги «нормал» суюкликларнинг цовушоцлиги босимга боглик, эмас, яъни босим ошганда з^ам суюкликнинг крвушоцлиги узгармай крлаверади. Ag, An, Pt ва бош^а типик лиофоб коллоид золлари кичик босимларда Пуазель цоауни -

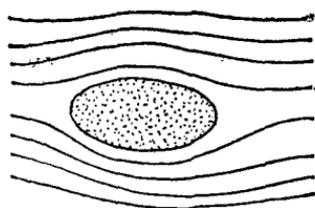
$$\tau_1 = \frac{\eta \rho \nu^2 t}{b \theta - l}$$

га буй сунади ва ламинар даракатда бўлади (бу ерда l — капилляр узунлиги, r — унинг радиуси, t — вацт, $\eta = 3,14$, ν — капиллярдан t вацт ичида ок,иб чиадан суюклик з^ажми, ρ — босим). Босим оширилганида ламинар з^аракат турбулент з^аракетга айланади. Аммо кўпчилик юкрри молекуляр моддаларнинг эригмалари (кисман баъзи лиофоб коллоидларнинг эритмалари ҳам) зузтто паст босимда з^ам Пуазель цонунига буй сунмай ди. Пуазель цонунига мувофик,, босимнинг вацтга кўпайтмаси $P \propto t$ узгармас циймаг бўлиши керак. ЮМБ эритмаларида босим ортиши билан суюкликнинг оқиш вацти шу қадар камаядики, бунинг натижасида $P \propto t$ нинг ций мати ўзгариб кетади.

Дисперс системаларнинг босим ўзгариши билан ўзгарадкган ковшоклиги уларнинг структура крвушоцлиги деб аталади. Структура цовушоцлигининг келиб чициш сабаби шундаки, эритмада хрсил бўладиган ички структуралар суюкликнинг оцишини кий инлаштиради. Дисперс фаза заррачалари суюклик цаватларининг й ўлини тўсиб, бу з^аракатни сусаяй : ица/ти; агар суюкликнинг оишига цузи^



49- раем. Ҷузи^{ро} заррача суюкликнинг оқишига кундаланг жой лашганида суюклик ^{ара}катиға ^{алал} беради.



50- раем. Босим ортганида заррачалар суюкликнинг о^иш й ^{ли}ға параллел ва^зиятици эгаллай ди.

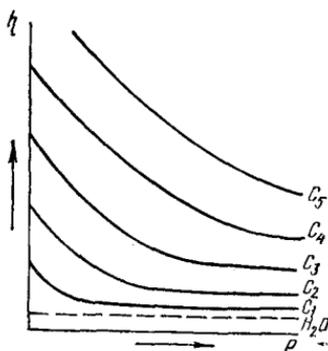
ро^и шаклдаги заррачалар кундаланг жой лашиб ^{ол}са, суюклик ^{ара}катиға ай ни^{са}, катта ^{алал} беради (49- раем).

Босим ортган ва^тда заррачалар суюкликнинг ок,^иш й ^{ли}ға параллел ва^зиятни олади (50- раем); шу сабабли босим ортганда, дастлаб, золнинг ^{овуш}о^{ли}ги Пуазель ^{он}унида кўрсатилгандан Кўпро^и камаяди.

51- расмда гурли концентрациядаги золлар цовуш^олигининг босимга к,^{ара}б ўзгариш диаграммаси кўрсатилган.

Бу диаграммада C_5 зизиги суюлтирилган золь цовуш^олигининг босимга к,^{ара}б ўзгаришини курс^атади.

Диаграм.мадан кўриниб турибдики, золнинг қовуш^олиги аввал тез камаяди; босим яма оширилса золнинг қовуш^олиги кам ўзгаради, чизик, абсциссалар ^{ли}ға параллел бўлиб ^олади. Бу со^ада золнинг қовуш^олиги Пуазель ^{он}унига буй сунади, чунки суюлтирилган золда ^{осил} бўлган структуралар бузилиб, золь озгина босим таъсирдан бар^{ар}ор ^олағга у^ади. Лекин золнинг концентрацияси ортган сари золда бўладиган структуралар муста^{кам}лаша боради; шу сабабдан бундай структураларни бузиш учун концентрация ошган сари кўпроқ босим керак булади.



51-расм. Турли концентрациядаги золь ^{овуш}о^{ли}гининг босимга ^{ара}б ўзгариш диаграммаси.

Коллоидларнинг структура крвуш^олиги золнинг қачон тай ёрланганига ҳам богли^г. Золнинг ^{овуш}о^{ли}г^ишш ^{ул}чаш орк,^{али} золда бўладиган структураларнинг ўзгариши ^ақида фикр юригиш мумкин. Механик таъсир остида ^{ам} (масалан, силкигилганда ёки чай цатилганда) золнинг ички структуралари бузилиб кетиши мумкин.

ЮМБ эритмаларига Эйнштейн формуласи тўтри келмай ди, чунки полимер макромолекулаларининг шакли шарсимон эмас, балки ипсимондир. Улар ^{ат}то суюлтирилган эритмаларда ҳам бир-бири билан бирлашиб, структура агрегатлари ^осил қн.пди. Полимер эритмаларининг

тажрибада топилган қовушоғлиги уларнинг Эй нштейн формуласи бўйича ҳисоблаб чиқарилган қовушоқлигидан катта бўлади. Бундан ташқари, полимер эритмасининг концентрацияси ортиши билан қовушоғлиги тез ортиб кетади. Бунинг сабаби ҳам структура агрегатларининг ҳосил бўлишидадир. Полимернинг молекуляр массаси ортганида макромолекуланинг узунлиги ортиб, у кўпроқ эгилувчан бўлиб олади; кўпроқ эгилувчан макромолекула кўпроқ; букилиб тўгриланадиганлиги туфайли суюқликнинг оёшига камроқ, иаруинлик кўрсатади.

Штаудингер¹ полимер эритмасининг концентрацияси билан крвушоғлиги орасида куй идаги боғланиш борлигини кўрсатади:

$$\gamma]_c = \gamma W_0 (W + K - M - C) \quad (IX,8)$$

бу ерда M — полимернинг молекуляр массаси, C — полимер эритмасининг оғирлик концентрацияси, K — доимий катталиқ бўлиб, у эритувчи табиатига боғлиқ эмас. Штаудингер формуласидан фойдаланиб полимерларнинг молекуляр массасини топиш мумкин.

ЮМБ эритмаларининг овушоғлиги температура кўтарилиши билан ҳақиқий эритмаларнинг овушоқлигига Караганда тезроқ пасаяди, чунки температура кўтарилганда эритмада ички структура-ларнинг мустаҳкамлиги заифлашади. ЮМБ эритмаларининг крвушоғлигини характерлаш учун куй идаги катталиқлардан фойдаланилади:

$\eta]_{\text{нисб.}}$ — полимер эритмасининг нисбий овушоғлиги; уни ҳисоблаш учун полимер эритмасининг овушоғлиги $\eta]$ ни соф эритувчи овушоғлиги $\eta]_0$ га бўлиш керак:

$$\eta]_{\text{нисб.}} = \frac{\eta]}{\eta]_0}$$

$\eta]_{\text{сол.}}$ — солиш гирма овушоқлиқ:

$$\eta]_{\text{сол.}} = \frac{\eta_i - \eta_0}{\eta_0}$$

$\eta]_{\text{кРЛТ}}$ — «келтирилган» крвушоғлик — солиштирма овушоғликнинг эритма концентрациясига нисбати:

$$\eta]_{\text{кРЛТ}} = \frac{\eta]_{\text{сол.}}}{C}$$

$[\eta]$ — характеристик овушоқлик — полимер эритмасининг концентрацияси нолга интилаётган шароитдаги «келтирилган» қовушоғлиги полимер эритмасининг *характеристик ояушоқлиги* деб аталади:

$$[\eta] = \frac{\eta]_{\text{сол.}}}{C} \rightarrow \frac{\eta]}{C}$$

Полимер эритмасининг характеристик овушоқлиги билан унинг молекуляр массаси (M) орасида куй идаги боғланиш мавжуд:

$$[\eta] = K - M^a$$

¹ Герман Штаудингер (1881 — 1965) немис химиги, Нобель мукофоти лауреата (1953 й илда).

Бу ерда K — ай ни полимер-гомологик цтторнинг \wedge амма аъзоларига хос константа; K ни аницлаш учун аниъл гомологик цаторнинг паст молекуляр массага эга бўлган аъзолари эритмаларида олиб бориладиган криоскопии ўлчашлардан фой даланилади. a — полимер го.ологик цатори учун доимий константа; унинг к,ий мати 0,55—0,85.

Полимер эритмасининг характеристик «овушо \wedge лигини топиш учун аввало эритманинг солиштирма цовушоцлиги $\eta_{\text{сол}}$ топилади, сўнгра Лжелт. \wedge исобланади.

Шундан кей ин абсциссалар ўцига эритма концентрациясини, ординаталар ўцига $\eta_{\text{келт}}$ ций матларини цуй иб, диаграмма \wedge осил цилинади. Бу диаграммадаги чизшуш $C = 0$ га \wedge адар экстраполяция цилиш натижа-сида $[\eta]$ топилади.

Юцориди келтирилган $[\eta] = KM^a$ тенглама, $a = 1$ бўлганида Штау-дингер тенгламасига ўхшаш тенгламага ай ланади:

$$\eta_{\text{сол.}} = KM$$

$a = 0$ бўлганида эса Эй нштей ннинг сферик заррачалардан ибора \wedge системалар учун чицарган тенгламасига ай ланади; бундай эритма-лар учун цовушоцлик заррача радиуси катталигига боглиц булмай ди- \wedge уй идаги жадвалда баъзи полимерларнинг эритмалари учун K ва a нинг 25°C даги \wedge ий матлари келтирилган.

24-жа д в а л

Баъзи полимерларнинг эритмалари учун K ва a ций матлари (25°C да)

Полимер	Эритуа чи	$K \cdot 10^*$	a	$[\eta] - KM^a$ к?лланила/нган молекуляр массалар со \wedge аси
Целлюлоза	Мис-аммиак эритмаси	0,85	0,81	—
Целлюлоза ацетати	Ацетон	1,49	0,82	$3 \cdot 10^4 - 3,9 \cdot 10^5$
Полистирол	Бензол	3,7	0,62	$5,5 \cdot 10^6 - 2,10^8$
Поливинил спирт...	Сув	5,9	0,67	$4,4 \cdot 10^4 - 1,1 \cdot 10^6$
Натурал каучук	Толуол	5,02	0,67	—
Най лон	Чумоли кислота	11	0,72	$5,5 \cdot 10^3 \cdot 2,5 \cdot 10^4$
Полибутадиен	Толуол	2,6	0,64	

17- §. ЮКОРИ МОЛЕКУЛЯР МОДДАЛАРНИНГ У,ИМОЯВИЙ ТАЪСИРИ

Типик коллоид системаларга электролит цўшилганда уларнинг барц,арорлиги камай иб, коллоид коагуляцияланади. Золнинг барца-рор бўлишига ёрдам берадиган бир цанча факторлар \wedge ам маълум. Коллоидларнинг барцарорлигини ошириш \wedge одисаси *сгпабилланиш* дей и-лади. Коллоидларнинг стабиллигини оширувчи факторлар қато-рига: а) золь концентрацкясининг камай иши, б) температурани пасай тириш, в) дисперсион му \wedge ит цовушо.ушгини ошириш, г) коллоид

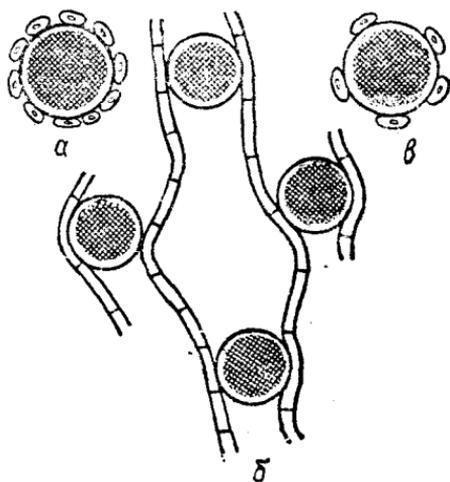
заррача атрофида сольват ксби
 ^осил бўлиши, ЮМБ қўшилиши,
 каби факторлар киради. ЮМБ
 цўшиш билан лиофоб золлар
 барқарорлигининг оишрилиши хи-
 моявий таъсир деб аталади,
 чунки ЮМБ макромолекуласи
 коллоид заррача сиртида адсорб-
 цион (ва сольватацион) цават
 ^осил қилиб, системанннг бар-
 қарорлигини оширади. Бундай
 моддалар қаторига желатина,
 оцснл, углевод, пектин, ел им,
 альбумин, сапонин (егмак, декс-
 трин—ширач) эритмалари, туп-
 рокдаги гумүс коллоид моддал-
 лар ва хрказолар киради. Зиг-
 монди назариясига мувофик,

ЮМБ ^имоявий таъсир этиши-
 нинг сабаби шундаки, лиофоб
 золь заррачаси сиртида ЮМБ
 макромолекуласи (сольват қава-
 ти билан биргаликда) адсорбила-

нади. Натихада лиофоб золь зар-
 рачалари ўзаро бирлашиш хоссасини й
 ўцотиб, золнинг барқарорли-
 гини таъминлай ди. Бу ерда уч ^ол
 бўлиши мумкин: а) ЮМБ нинг
 кичик макромолекулалари лиофоб
 коллоиднинг й ирик заррачаси сир-
 тига адсорбланиб, ^имоявий таъсир
 кўрсатади (52- раем, а), б) бир
 макромолекула ўзининг ай рим звеио-
 лари билан бир неча заррача-
 ларга таъсир этиб, структураланган
 тўрлар ^осил цилиши мумкин
 (52- раем, б). Олимлар ЮМБ нинг
 х.имоявий таъсирини электрон мик-
 роскоп ёрдамида текшириб, бу фикр-
 нинг туўри эканлигини тасдиц-
 ладилар. в) Баъзан лиофоб золга оз
 микдорда лиофиль золь цўшил-
 ганида лиофоб золнинг бар^арорли-
 ги кескин пасай иб кетади. Бу
 хрдиса коллоид эритманинг сснсиби-
 лизацияси ёки астабилзацияси
 дей илади. Н. П. Песков ва Л. Д.
 Ландау фикрича астабилзациянинг
 сабаби цўшилган ЮМБ мшуюрининг
 лиофоб коллоид заррачалар сирт-
 ларини батамом коцлаш учун етиш-
 маслигидир (52- раем, в).

ЮМБ ларкннг химоявий таъсири
 химоя қилинадннгги золда бу мод-
 далар маълум концентрацияда бўл-
 ганидагнна амалга ошадн. Тадди-
 цотларнинг кўрсатишича, бу кон-
 центрация система ҳажмининг ҳам-
 масида адсорбиланиш ва ички
 структураланиш ^сдиссларннинг
 вуждга келиши учун етарли бу-
 лиши керак.

Х^шоя қилинган золь ^имоя
 цилинмаган золдан ўз бар^арорли-
 ги билангина эмас, балки юкрриро^
 концентрацияда олиншши мумкин-
 лиги билан х,ам фар^ қилади.
 Х,имоя қилинган золь *кай гпар*
 коллоид бўлиб қолади, яъни
 буглатилгандан сўнг қолган
 коллоид эритувчига солинса,
 яна золь ^осил бул^ади.



52- раем. ЮМБ нинг ^имоявий таъсири:

а — лиофоб коллоиднинг й ирик заррачаси ре сиртида ЮМБ нинг кичик макромолекулалярини адсорбилай ди, б — бир неча лиофоб золь эяр- рачаларининг ЮМБ молекуласи звеиолари КУР* шовида структур турлар билан \$ралиши, в — астабилзация.

Химоя қилиш з^одисаси турли моддаларнинг золларини сунъий й^ул билан з^осил ^илишда ҳам кенг ^ўлланилади. Кумуш, олтин ва платина металлларнинг золлари кичик концентрациядагина бир оз бар^арор бўла олади. Агар бу золларга з^имоя цилувчи моддалар к:у^шилса, уларнинг бар^арорлиги ортади; бу металлларнинг концентрланган золларини ана шу й^ул билан з^осил цилиш мумкин. Б. Г. Заплетов ва Ф. Н. Нурму^амедов коллоидларни ва турли суспензияларни з^имоя ^илиш учун мева дарахтларининг гаиасидан чи^адиган «елимдан фой даланиш мумкинлигини кўрсатдилар.

ЮМБ нинг з^имоя қилиш цобилияти з^ар хил бўлади: желатина энг яхши химоя к^илувчи модда бўлгани з^олда крахмалнинг химоя ■килиш хусусияти энг паст. Анорганик коллоидлардан станнат кислота энг кучли з^имоя цилувчи моддадир, силикат кислота золи эса зли-мса қилиш хусусиятига эга эмас.

ЮМБ нинг химоявий таъсирини ми^дорий жиз^атдан характерлаш учун олтиннинг 10 мл стандарт золига NaCl нинг 10% ли эритма-£идан 1 мл цўшилган эритмани коагуляциядан сацлай диган цуруц дилайсаги ЮМБ нинг мг ҳисобидаги энг кичик мицдори цбул қилинган; бу ми!итор Р. Зигмонди таклифи бўй ича «олтин сони» деб в галяди.

ЮМБ пинг «олтин сони» қапча катта бўлса, унинг химоя цилувчи таъсири шунча паст бўлади. Шу еабабдан проф. Песков моддаларнинг химоя қилиш таъсирини характерлаш учун «олтин сони» нинг тескари қий матидан фой даланишни таклиф қилди. Агар модданинг «олгин «гони» а дей илса, унинг химоя ^илиш таъсири *W/a* билан ўлчанади. Қуй идаги жадвалда баъзи ЮМБ учун а ва Ма нинг қий матлари кўрсатилган.

25-ж а д в ал

Баъзи ЮМГ) нинг «олтин сони»

Полим^ричмг номи	°	1/л
Желатина	0,008	125
Натрий казеинат	0,01	100
] Гемоглобин	0,05	20
] Ал) бум ни	0,15	6,7
Гуммиарабик	0,15—0,5	6,7—2,0
] Крахмал	25	0,04

Моддаларнинг химоя қилиш таъсирини ўлчапда олтин золидан фой даланишнинг сабаби шундаки, олтин золи монодисперс з^олатда тай ёрланиши мумкин; бундан таищари, олтин золи жуда осон коагуляцияланади ва коагуляция бошланиши билан золнинг ранги турланади, масалан, кизил ранги бинафша тусга, сунгра эса кўк тусга ай ланади.

10 мл 0,01% ли цизил конго (конгорубин) эритмасининг 1 мл 10% ли NaCl эритмасидан барқарор қилиш учун керак бўладиган ЮМБ нинг минимал миллиграмм микдори «рубин сони» деб аталади.

Кей инчалиқ олтин ва рубин сонлари ўрнига оддий роц бўлган «темир сони» кўпро^ ишлатиладиган бўлди.

10 мл темир гидроляини 1 мл 0,005 н Na_2SO_4 эритмасига нисбатан борцарор циладиган ЮМБ нинг миллиграммлар ҳисобидаги минимал мицдори ай ни ЮМБ нинг темир сони дей илади. Турли ЮМБ ларнинг рубин ва темир сонлари к,уй идаги жадвалда берилган,

26- ж а д в а я

Баъзи ЮМБ нинг «рубин сони» ва «темир сони»

ЮМБ	Рубин сони, мг	Темир сони, мг
Желатина	2,50	5,00
Г емоглобин	0,80	—
Натрий казеинат	0,40	—
Тухум албумини	2,00	15,00
Гуммиарабик	—	25,00
Крахмал	20,00	20,00

18-5. ПЛАСТМАССАЛАР

Асосан ю^ори молекуляр бирикмалардан тузилган, маълум пласттикликка эга бўлган, шароит ўзгариши билан ўз пластнклигинн тўла ёки қисман й ўцотадиган моддалар *пластмассалар* дей илади. Баъзан пластмассалар фа^ат ЮМБ нинг ўзидан тузилган бўлади; лекин,, кўпинча, пластмасса таркибига юкрри молекуляр бирикмадан гаш-^ари, турли цўшимчалар (тўлдирувчи моддалар, буёқлар, плаепс цилувчи моддалар) кўшилади.

К,андай й цу^{шмча} ^ўшилиши ва унинг мшуюри пластмасса хос-саларига таъсир кўрсатади. Шунинг учун кўшимча модда кнритши билан пластмассанинг механик пиши^лигини ошириш, кжрриро^ температураларга бардош бера оладиган цилиш му.мкп. 1Wўшим-чалар сифатида кукун, тола цатламли органик ва минерал моддалар ишлатилади. Масалан, ёгоч кукуни, Ъ^ипиқ, асбест, шиша тола, к,о-роз, шишадан тай ёрлаиадиган маю ва хоказолар қўшимча сифатида ишлатилади. Газ цўшимчалар билап тўлдирилган *пенопласт* ра *поро-пластлар* пластмассаларнинг ай рим групиасинп ташкил қилади К,у-шимча сифатида толали ва қатламли моддалар ишлашлганда пласт-массанинг пиши^лиги айникра ортади.

Полимер молекулалари қўшимча модда заррачалари сиртига адсорбланиб, молекулаларнинг ўзаро жой ланиш ^оллтларини ўзгартиради, натижада тартибсиз жой лашган молекулалар таргмблироц жой ланиб ёрлади. Шундан кей ин пластмассанинг пишиқлиги ортади. Агар цўшимча моддадан кўпро^ қўшилса, пластмасса пишиқлигининг ортиши маълум даражага к,адар давом этади, суйгра тухтай ди.

Пластмассаларнинг механик хоссалари асосан: 1) ишлатилган полимернинг турига, унинг полимерланиш даражасига, полимер зан-жирлари тузилишига, улар орасидаги борланишларга, полимернинг кристалланиш даражасига; 2) кўшимча моддаларнинг (пластифика-торларнинг) турига, уларнинг тузилишига ва пластмассадаги нисбий

мицдорига; 3) крлишга қуй иш шароитига (босим, температура ва цолип-лаш ва^тига) борлибу:

Пластмассалар кенг кўламда ишлатилади. Уларнинг баъзилари иссиқ; ўтказмай диган, баъзилари товуш ўтказмай диган материал сифатида ва бoшк,а мақрадларда ишлатилади. Пластмассаларни етарли даражада пластик бўладиган шароитда цолипларда пресслаб, улардан турли хил буюмлар тай ёрланади.

19- §. ЮМБ ЭРИТМАЛАРИНИНГ КОЛЛОИД ЭРШМАЛАРИГА УХШАШЛИГИ ВА ФАРЦЛАРИ

Агар ЮМБ ай ни эритувчида чексиз эрувчан бўлса, унда эриб барқарор эритма з^осил килади. Бу эритма ўзининг бир қатор хосса-лари билан лиофоб коллоид эритмаларга ўхшай ди. ЮМБ эритмаси билан лиофоб коллоид эритма орасида ўхшашлик борлигининг асосий сабаби шундаки, ЮМБ молекулаларининг диаметряри лиофоб кол-лоид заррача диаметрига катталиқ жи^атқдан яқиндир. Кўпинча, ЮМБ молекуласи чўзиқ, шаклга эга, унинг узунлиги энига нисбатан анча катта бўлади. Бу молекула эритмада уралиб, чузйқ, ай ланма эл-липсид шаклини олади, унинг цйсфаси лиофоб коллоид заррачаси ^иёфасига я^ин бўлади. Ана шунинг учун з^ам бу икки тур дисперс системаларнинг бир к,атор хосоаларида ўхшашлик кузатилади. Чу-нончи, худди лиофоб эритмалардаги каби ЮМБ эритмаларидаги зарра-чалар з^ам секин диффузияланади, ярим ўтказгич пардалардан ўтмай ди. Шу сабабли илгари ЮМБ эритмаларини коллоид эритмалар жумла-сига киритишган эди. Лекин бир цатор хусусияглари билан ЮМБ эритмалари коллоидлардан кескин фар^ цилади. К,уй ида уларнинг хоссаларини таццослаб кура^миз.

1. ЮМБ нинг эриш процесси х,удди цўни молекуляр моддалар-ники каби ўз-^зича содир бўлади. Лекин типик коллоид эригма з^осил г^илиш учун кўпчилик з^олларда махсус методларга мурожаат қилиш-га тўғри келади, чунки коллоид эритма з^рсил бц^лишида системанинг сирти, бинобарин сирт энергияси ортади.

2. ЮМБ эритмалари (у цадар юкрри бўлмаган концентрацияларда) гомоген системаларни ташкил этади. Коллоид эри гма эса .War доим гетероген (микрогетероген) системадир.

3. Полимерларнинг эритмалари етарли даражада барқарор, вацт ўтиши билан ўзгармай ди. Лекин коллоид эритмалар эса аслида бе-қ,арор; коллоид заррачалар бир-бири билан бирлашиб йприклашишга интилади, яъни улар ўзининг сирт энергиясини камг^пириб, ок,и-батда бар^арорро^ з^олатга ўтади. Бинобарин, ЮМБ эритмалари барқарор термодинамик з^олатда мавжуд бўлиб, коллоид эритмалар термодинамик жиз^атдан беқарор системаларднр.

4. ЮМБ нинг барқарор эритмасини зсосил қилиш учун з^еч қандай стабилизаторнинг з^ожати й^уқ, лекин золь зсосил қилиш ва уни бар^а-рор з^олатда сак,лаш учун, албагта, стабилизатор зарур.

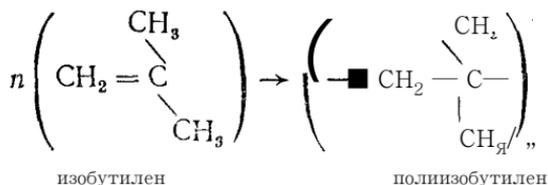
5. Коллоид системада дисперс система моддаси кичик конценгра-цияда бўлади; бу эритмантнг смжогик босими з^ам катта бўймай ди; унинг цовушоКуДиги сувнинг (эритувчининг) кевуигоқлигидан кам

фарц ^илади. Лекин ЮМБ эритмасини жуда говори концентрацияда тай ёрлаш мумкин; у анча катта осмотик босимга эга бўла олади. Полимер эритмасининг довушоцлиги эритувчининг (сувнинг) крву-шоцлигидан анча катта бўлади.

VIII БОБГА ДОИР МАСАЛАЛАР ЕЧИШ

1-масала. Изобутилендан молекуляр массаси 56280 га тенг бўлган полиизобутилен ^осил ^илинган. Полимерланиш коэффициенти топилсин.

Ечиш. Изобутилен (мономер) полимерланганида полиизобутилен (полимер) ^осил бўлиш реакциясини куй идаги схема тарзида ёзшл мумкин:

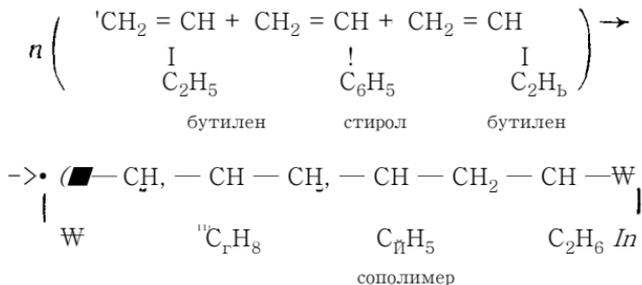


Полимерланиш коэффициенти n деганда полимерланиш вақтида мономернинг неча молекуласидан полимернинг битта макромолекуласи ^осил бўлишини кўрсатувчи сон тушунилади. Бутиленнинг молекуляр массаси 56 га тенг. Полимернинг ўртача молекуляр массаси эса 56280. Бинобарин, полимерланиш коэффициенти n куй идагича топилади:

$$n = \frac{56280}{56} = 1005$$

2-масала. Стирол ва бутиленни 2 : 1 моляр нисбатда бир-бирига ^ўшиб, сополимер ^осил килинган. Реакция тенгламаси ёзилсин. Агар реакциянинг унуми 75% бўлса, 125 кг сополимер *хрснл* цилиш учун неча кг бутилен ва неча кг стирол керак буладй?

Ечиш. Агар турли мономер моддалар полимерланиш реакциясига киришса, бундай реакция *сополимерланиш* реакцияси деб аталади. Берилган масалада бутилен билан стиролнинг сополимерланиш реакциясининг тенгламаси куй идагича



Реакцияга киришувчи моддаларнинг моляр массаларини ^исоблай - миз: стирол $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ учун $M = 104$; бутилен $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5$ учун $M = 56$. Икки моль бутилен ва бир моль стиролдан иборат «зве-

но»нинг молекуляр массаси $M = 2 \cdot 56 + 104 = 216$. Назарий жиҳатдан 125 кг сополимер ҳосил қилиш учун керак бўладиган стирол миқдорини топамиз.

$$\frac{216 - 104}{125 - x} = \frac{104 - 125}{216 - 60} \text{ кг}$$

Реакция унуми 75 % бўлгани учун стиролдан назарий миқдорга агаранда кўпроқ, бўлиши керак:

$$60,17 - \frac{100}{75} = 80,23 \text{ кг.}$$

Назарий жиҳатдан бутилен миқдори:

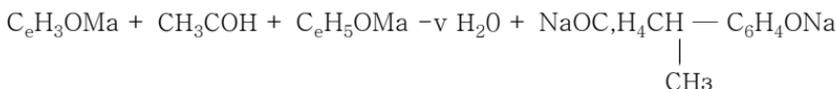
$$\frac{216 - 112}{125 - y} = \frac{104 - 112}{216 - 64,83} = 64,83 \text{ кг булиши керак.}$$

Реакциянинг унуми 75 % эканлигини назарга олсак, бутилендан

$$64,83 - \frac{100}{75} = 86,44 \text{ кг керак бўлади.}$$

3-масала. Ацетальдегид ва на - ий фенолят орасида содир бўладиган поликонденсатланиш реакцияси шунинг схемаси тузлсин. Икки моль натрий фенолят учун бир моль ацетальдегид кераклигини назарда тутиб, 300 кг смола досил қилиш учун CH_3COH нинг 35% ли эритмасидан қанча керак бўлишини ҳисоблаб чиқаринг.

Ечиш. Поликонденсатланиш реакциясини қуйидаги схема тарзида ёзиш мумкин:



Ҳосил бўлган ЮМБ «звеноси» икки молекула натрий фенолят ва бир молекула ацетальдегиддан ташкил топади. «Звенонинг» молекуляр массасини топиш учун натрий фенолятнинг иккита молекуляр масса-сига ацетальдегиднинг молекуляр массасини қўшиб, й ириндидан сувнинг молекуляр массасини айриб ташлаш керак. Натрий фенолятнинг молекуляр массаси 116, ацетальдегидники — 44. Бинобарин, «звено»нинг молекуляр массаси:

$$116 + 116 + 44 - 18 = 258$$

Энди «звено» лар сонини топамиз:

$$\frac{30000}{258} \approx 1161$$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ нинг моль сони $2 \cdot 1161 = 2322$, CH_3COH нинг моль сони 1161, ацетальдегиднинг миқдори $44 \cdot 1161 = 51,08$ кг. Ацетальдегид 35% ли эритма ҳолида эканлиги учун унинг реакция учун керакли миқдори:

$$100 \text{ кг} - 35 \text{ кг} \\ X - 51,08 \text{ кг} \quad X = \frac{100 \cdot 51,08}{35} \text{ кг}$$

Ечиш. Масалани ечиш учун $0,15 = 4,53 \cdot 10^{-5} \cdot M^n$ III логарифм-лай миз:

$$\lg 0,15 = \lg 4,53 - 5 + 0,74 \lg M$$

бундан

$$\lg M = 4,7567 \text{ ва } M = 5,71 \cdot 10^8 \text{ эканлигини топамиз.}$$

САВОЛ ВА ТОПШИРИЦЛАР

1. Полимерланиш коэффициента, сополимерланиш, поликонденсатланиш тушунчаларига таъриф беринг.

2. Полимерлар эритмаларининг барқарорлиги ҳақида нималар айта оласиз? Полимерлар эритмалари барқарорлиги билан паст молекуляр лиофоб коллоид эритмаларининг барқарорлиги орасида қандай фарқлар бор?

3. Полимерларнинг эритмалари учун фазалар ҳодисини уллаш мумкинми?

4. Полимер эритилганида у билан эритувчи орасида қандай узаро таъсир содир бўлади?

5. Полимерларнинг эриш энергетикаси зорида нималар биласиз?

6. Полимер эритилганида эриш (аралаш) энтропияси қандай ўзгаради? Энтропия ўзгариши полимернинг эгилувчанлигига боғлиқми?

7. Қандай шароитда полимер ўз ўзича эрий олади? ΔS билан ΔH орасида қандай муносабат бўлганида полимер ўз ўзича эрий олади?

8. ЮМБ эритмаларига электролитлар қандай таъсир кўрсатади? Бу ерда қандай лиотроп қаторлар учрайди?

9. Коацервация нимадан иборат? Унинг юзага чиқиш шартларини айта бериш.

10. ЮМБ эритмаларининг осмотик босими қандай дисолаб тошилади?

11. Осмонларнинг эритмаларига электролитлар қандай таъсир кўрсатади?

12. Полимерларнинг молекуляр массаларини қандай методлар билан аниқлаш мумкин?

13. Структура довошуқлиги, характеристик довошуқлик нимадан иборат?

14. Штаудингер тенгласини ёзиб бериш.

15. ЮМБнинг зориювий таъсири нимадан иборат?

У қандай бирликларда ифодаланади?

16. ЮМБнинг «олтин сони», «рубин сони», «темир сони» деган терминларни тушунтириб бериш.

17. Пластмассалар зорида нималар биласиз?

18. Полимерларнинг агрегат зорлари зорида нималар биласиз?

19. Макромолекулаларнинг асосий типларини айта бериш.

20. Эйнштейн формуласи нимадан иборат?

21. Формальдегидни полимерлаштиришда уртача молекуляр массаси 45000 бўлган полимер зорил бўлган. Полимерланиш коэффициентини ҳисоблаб чиқаринг.

22. Дивинил (бутадиен) каучук совида вулканизация қилинган, вулканизация тенгласини ёзиб бериш. Вулканланган каучук таркибида 5% олтингургурт борлиги аниқланган. 200 кг каучукни вулканизация қилиш учун қанча SCl_2 керак бўлишини ҳисоблаб чиқаринг.

(Жавоби: 32,18 кг).

23. Политетрафторэтилен (фторпласт-4)нинг зорил бўлиш реакцияси тенгласини ёзинг. Агар полимерланиш коэффициенти $n = 1200$ га тенг бўлса, полимернинг уртача молекуляр массаси қанчага тенг бўлади?

(Жавоби: 120000).

24. Бутадиеннитрил каучукнинг уртача молекуляр массаси 395000 га тенг. Полимерланиш реакцияси тенгласини ёзинг ва полимерланиш коэффициентини аниқланг. (Жавоби: 500.)

25. Бутадиен-стирол каучукнинг 0,274 грамми титрлаш учун 0,173 г Br_2 кетган. Бу каучук таркибида неча процент стирол занжирлар борлигини аниқланг. (Жавоби: 78,6%).

26. Полихлорвинил зорил қилиш учун дастлабки модда сифатида ацетилендан фойдаланилган. Реакция тенгласини ёзинг.

27. Формальдегиднинг полимерланиш реакцияси тенгласини ёзинг. Агар реакция учун формальдегиднинг 40% ли эритмасидан 250 кг ишлатилган бўлса, қандай полимер зорил бўлади? (Жавоби: 90 кг.)

IX боб. ГЕЛЛАР ВА ИВИЦЛАР

1- §. ИВИШ ПРОЦЕССИ, ИВИКЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ

Структуралар з^осил цилиш процесси дисперс системанинг барча з^ажмига тарқалса, система ало^аида бир з^олатга ўтади. Система бундай з^олатда чексиз катта ^аовуш^оликка эга бўлиб қолади: унда ^ааттиц жисмнинг з^ам, суюкликнинг з^ам хоссалари бўлади. Коллоид заррачалараро ёки полимерларнинг макромолекулалари орасида молекуляр тутиниш кучлари таъсир этиши туфайли ички структуралар у^осил ^аилиш натижасида ўз ^оувчанлигини батамом й^ук^отган ва ички ^аисмига суюклик тар қалган ^аатти^асимон (қую қ) дисперс система и в и ц ёки г е л ь деб аталади (латинча gelatus — музлаган сўздан келиб чиққан).

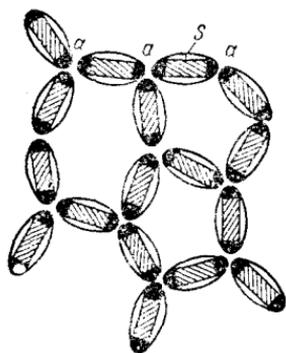
Гель з^осил бўлганида системадаги дисперс фаза ва дисперсион муз^аит ми^адорлари орасидаги нисбат ўзгармай ^аолади. Ку^апинча «гель» термини коллоид системаларда и шлатилади, «ивиц» эса полимер эритмаларининг ички структуралар з^осил бўлиши натижасида ўз ^оувчанлигини й^ук^отган маз^асулотларидир. Коллоид системаларда гелга ай ланиш ва полимер эритмаларининг ивиш процессларига: 1) коллоид заррача ёки п олимер макромолекуласининг шакли ва катта-кичиклиги; 2) дисперс фаза ва дисперсион муз^аит ми^адорлари орасидаги нисбат (яъни дисперс фазанинг концентрацияси); 3) температура; 4) вацт ва 5) электролит ду^ашилиши катта таъсир курсатади.

Дисперс фазасининг заррачалари ассиметрик шаклда бўлган системалардагина ивиш процесси вужудга келади. Бундай системалар ^ааторига баъзи коллоидлар, суспензиялар ва кўпчилик ЮМБ эритмалари киради. Бу системаларда бир заррачанинг ай рим цисмлари бош^а заррачанинг ай рим цисмлари билан бирлашиб, ивишни вужудга келтирувчи тўрсимон ёшпа структура з^осил қрлади.

Бутун сую^аликни ивитиш учун етарли тўрсимон структура з^осил цилиш учун системада эриган модданинг концентрацияси етарли даражада бўлиши лозим. Масалан, желатина эритмасининг хона температурасида ивиши учун унинг энг паст концентрацияси тахминан 1 % тенг бўлиши керак. Агар эритманинг концентрацияси ундан кам бўлса, ивиш процесси содир булмай ди.

Системадаги заррачаларнинг ассиметрия даражаси ивиш процессида асосий роль ўй най ди. Макромолекула ^анча чўзик, бўлса, эритманинг ивиш концентрацияси шунча паст бўлади.

Эритманинг концентрацияси ивиш тезлигига з^ам таъсир этади. Концентрация оотн^апи билан ивиш тезлашади. Температура кут^арил-



53- расм. Гельнинг тузилиш схемаси.

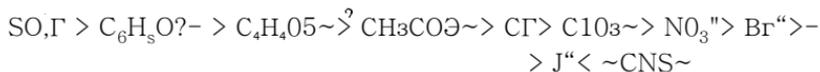
ганида молекулаларнинг ҳаракат тезлиги ортади ва молекулалар орасидаги борланиш заифлашади. Шу сабабдан ҳар қандай гелнинг ҳосил бўлиши учун ўзига хос энг паст температура керак. Бу температурадан юқрида ивиш процесси содир бўлмайди. Масалан, желатиннинг 5% ли эритмаси 15° С да, 15% ли эритмаси 4° С да ивиёда айланади.

Геллар ва ИЕПхдар ҳосил бўлишида вақтнинг роли ҳам катта. Ивиш ва гелга айланиш процесслари хатто етарли концентрацияга эга бўлган системаларда ҳам бир онда содир бўлмайди. Коллоид эритмаларда дисперс фаза заррачаларининг ва полимер эритмаларида макромолекулаларнинг қайта группаланиши ҳамда тўрсимон говак структуралар ҳосил бўлиши учун маълум вақт талаб қилинади. Структураларнинг ҳосил бўлиши баъзи системаларда бир неча вақтлар давом этади. Баъзан гел ёки ивик, тай ёр бўлганидан кейин эҳкам системада структуралар ҳосил бўлиши давом этаверади. Буни натижасида гел па ивикнинг мустақамлиги ҳамда эластиклиги ортад боради. Ивицнинг тўрсимон тузилиши 53- расмда тасвирланган.

Гелга айланкиш ва ивиш процессларига электролитлар катта таъсири кўрсатади. Баъзи электролитлар, ашшфок, ай тганда уларнинг ионлари ивиш процессини тезлатади, баъзилари сусайтиради, ай римлари эришнинг г т-л га айланишни ёки полимер эритмасининг ивишини таъмомила йўқ қилиб қўяди.

Текширишлар ивиш ва гелга айланиш процессларига катионларнинг кам таъсир этишини кўрсатди. Матрийнинг сульфат, карбонат хлорид, йодид ва роданид тузлари билан таъказилган тажрибалар сульфат ва карбонат тузлари желатина эритмасининг ивишини тезлатиши, хлорид ва йодидлар эса ивишни сусайтиришини кўрсатди; роданид қўшилганда эса желатина эритмаси мутлақо ивимайди.

Турли анионларнинг ивиш ҳезлигига таъсирини текшириш натижасида анионларнинг цуйидаги лиотроп цатори тузилган:



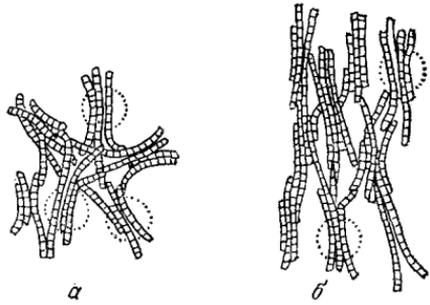
Хлор ва ундан кейинги анионлар ивиш процессини сусайтиради.

Ивиш процессига анионларнинг таъсир этиш тартиби электролиз концентрацияси оширилиши билан ўзгармайди, фақат таъсир кучаяди, холос.

Анионларнинг юқорида келтирилган лиотроп цатори — юқорги молекуляр моддалар эритмаларини «тузланиш» процессидаги анионларнинг қаторини эслатади.

Қаца Ф. Г. Гернгросс желатина ивирини рентген нурлари ёрдамида текшириш натижасида макромолекуланинг айрим занжирлар ўзаро бирикиб тутам ҳосил қилади, деган фикрга келдилар. Молеку-

лаларнинг ана шундай тутамаларида фа^ат занжирнинг ўрта қисмлари ўзаро бирлашиб, унинг уч томонлари бўш к^ола^ди ва бир занжир бош^а занжирга ўзининг уч томонлари билли бирлашади (54-расм, а). Эластик ивицларда занжирларнинг ўрта қисмлари аракатсиз пукдалар бўлиб, занжирнинг уч томонлари аракатчандир. Шунинг учун бундай ивицлар (Элагтк ва к^атти^қ бўлади. Агар й и^а чузилса, занжирлар бир-бирига пиблтан параллел олатга (Селлди (Г>|- раем, б).



54-расм. Эластик ивиц:
а — чузилмаган ҳолати, б — чузилган ҳолати.

Гель гарчи оқувчан бўлмаслиги билан золдан фарк қилса-да, гель оилаи золь ўртасида катта ф а р қ и ў к , деса бўлади. Масалан, золь елга айланганда система цотади, лекин унинг кўпчилик физик қоссалари кам ўзгаради. Маълум бир модда золи ва гелининг электр ўтказувчанлиги бир хил бўлади; шунингдек, бирор эриган модда эриб, :а ам, золда ам бир хил тезлик билан диффузияланади. Баъзи Гелларнинг таркибида дисперс фаза жуда оз (1—2% ча) бўлади. Таркибида суюқлик кўп бўлган ана шундай геллар *лиогеллар* деб аталади. [Улар ЮМБ эритмаларининг ивишидан осил бўлади. Булар к^атти^қ бига кисель, катик ва бош^алар киради. КУРУК х^олатда олинган ЮМБ ам иви^алар (геллар) каторига киради; уларнинг таркибида суюқлик жуда оз бўлади; буларга дурадгорлик елими, крахмал, каучук ва бошчаларни мисол қилиб кўрсатиш мумкин. Таркибида суюқлик оз бўладиган ана шундай КУРУК геллар *ксерогеллар* деб аталади (латинча «ксеро» — КУРУ У қ суздан келиб чирган). Ун, қуриган елим ва бошка моддалар ксерогеллар учун мисол бўл^а олади.

Кўпинча, «тузланиш» ёки коагуляция оидисалари натижасида э^ам геллар осил бўлади. Коагуляция натижасида осил бўлган геллар к с е р о г е л л а р дейилади. Агар ксеро гел суюқликка солинса, суюқликни ютиб, ўз ажмини ошира боради, яъни бука бошлайди. К.урук, желатина бўкиб, секин-аста ививда ва сўнгра золга айланади.

Бўқканда ўз ажмини оширадиган ксерогеллар *эластик геллар*, бўқмай диган геллар эса *мўрт геллар* деб аталади. Баъзи геллар бу икки группа ўртасидаги оралик вазиятни эгаллайди. Желатина, каучук эластик геллар каторига киради, желатина сувни шимганида амн 12—13 марта кагталашади. Силикат кислота, темир (III)- гидроксид, алюминий гидроксид геллари мўрт геллардир.

Мўрт геллар суюқлик бугларини юта олади; бунинг натижасида гел адсорбцион сольват ават билан қрпланади ваунда капилляр конденсация содир бўлади.

Эластик гелларнинг ўзи ҳам икки группачага: *маълум чегарагача бўқадиган геллар* ва *чексиз бўқадиган геллар группачаларига* бўлинади. Маълум чегарагача бўқадиган курук геллар дисперсион мудитни маълум микдордагина шимади. Бу геллар шу температурада

буюшкни бошқа шима олмай ди, лекин температура кутарилганда суюqliкни яна шимиши мумкин. Масалан, желатина гелини 40° дан юкрида чексиз букадиган гель деса булади.

Гуммиарабик (елим) гели чексиз букадиган гелдир. Бу гель сувни жуда кўп шимиб, охирида золга ай ланади. Хом каучук ам бензолда чексиз букадиган гелдир. Эластик геллар кури ганда уларнинг ажи жуда кичрай иб, зич каттик; модда осил булади, лекин улар уз эластиклигини сааб цолади.

Мурт гелларнинг узига хос хусусияти шундаки, уларнинг ажи жуда оз узгаради; масалан, силикат кислота гели иуриганда унинг з ажи унча узгармай ди. Бу ва тда силикат кислота гелидан сув чишб кетади, лекин гелнинг асосий скелета узгармай ди ва гель ро- вак булиб крлади. Агар уриган олатдаги гелга сув ушилса, сув гелга шимилиб, унинг говак жой ларини тўлдиради; лекин бу ва тда гелнинг ажи катталашмай ди. Шунинг учун силикат кислота гели катта сиртга эга булади ва адсорбент сифатида ишлатилади.

2- §. ТИКСОТРОПИЯ

Агар темир (III)-гидроксид зол и га тўлици коагуляция содир булиши учун етарли булмаган мл дорда коагулятор (масалан, ош тузи) цўшилса, золнинг қовушоцлиги ортиб кетади. Бирмунча ва т утганидан кей ин золнинг аммасы гелга ай ланиб колади. Уни аттик; силкитилса, гелнинг овушоцлиги камай иб, яна цай тадан дастлабки олатига (яни золга) утади. Тинч олдирилса, бир оздан кей ин яна гелга ай ланади. Башарти, желатина, агар-агар геллари амда боища геллар ёки баъзи полимерларнинг иви лари чай атилса, улар суюлади ва золга ай ланади; осил булган золь тинч уй илса, яна гелга ай ланади, яна чай атилса, яна суюлиб, золга ай ланади. Бу процесс ва тда температура узгармай ди. *Структуралар хреил шлган система- манит (гелнинг) структуралар уносил цилмаган системага (золга) изотермик ай ланиши тиксотропия дей илади.*

Тиксотропияни схема тарзида цуй идагича курсатиш мумкин:

золь ~~золь~~ гель =рв эритма

Тиксотропия одисаси жуда кўп учрай ди. Тиксотропия одисаси кузатиладиган геллар *тиксотроп геллар* дей илади. Булар аторига алюминий гидроксид, хром гидроксид, ванадат ангидрид геллари, лой, тирик ужай ранинг протоплазмалари ва бошцалар киради.

Текширишларнинг курсатишича, тиксотропия одисаси заррачалари шар шаклида булмай, балки узунчоц ва пластинкачалардан иборат (асимметрик тузилишдаги) гелларда кўп учрай ди; бундан ташцари, тиксотропия одисасида идишнинг шакли з ам катта аамиятга эга. Масалан, золь тор цилиндрда кенг идишдагига Караганда тез гелга ай ланади.

Заррачалари узунчоц ва пластинкасимон шаклда булган системаларда тиксотропиянинг келиб чициш сабаби шундаки, бундай системаларда ички структуралар Ван-дер-Ваальс кучлари (ёки водород борланиш энергияси) з исобига з осил булади. Гелларда тиксотропих

ўзгариш бўлишининг сабаби шундаки, гелъ ч^э золь процессининг активланиш энергияси (потенциал гови) жуда кичик [^]ий матга эга бу^э либ, унинг амалга ошиши учун силкитиш ва[^]тида берилган энергия етарлидир. Химиявий системаларнинг активланиш энергияси (яъни потенциал гови) кагта ций матга эга. Шу сабабли химиявий богланишлар иштирок этадиган системаларда тиксотропия амалга ошмай ди: силкитишда берилган энергия потенциал говни енгиб ўтиш учун етарли бўлмай ди.

>[^]ар бир тиксотроп система у^энинг золь+± гелъ мувозанатини маълум вацт ичида амалга оширади.)[^]ар бир тиксотропик коллоид системанннг золи фак[^]ат маълум вак,т ўтганидан кей ингина гелга ай ланади. Бу вак,т *гелга ай ланиш даври* дей илади.,

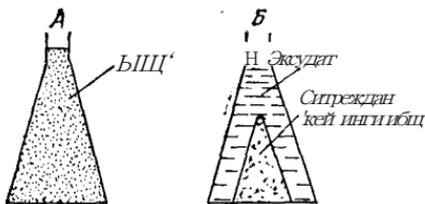
Тиксотропик ўзгаришлар ва[^]тида дисперс фаза заррачалари ўзаро бирикмай ди, й нриклашмай ди, яъни системанннг дисперслик, даражаси тиксотропик ўзгаришлар вацтида ўзгармай ди. Тиксотропияни мивдор жи[^]атидан характерлаш учун системанннг *гоthly* тезлиги ва з[^]осил бўлган *гелнинг мащамлиги* тушунчаларидан фой даланилади. Тиксотропияга системадаги рН, температура ва электролит [^]ўшилиши таъсир этади.

Тиксотропия ҳодисаси катта амалий аҳамиятга эга. Масалан, ернинг чуқ[^]ур цаватларидан нефть қидириш ишида кўпдан бери тиксотропия [^]одисасидан фой даланиб келинади. Ерни бургилашда бурги лой , кварц ва бошқ,а тог жинслари [^]аватидан ўтади. Ер тоза сув цуй иб пармалангандатогжинслари [^]уюк, массага ай ланиб, бургилашни ций ин-лаштириши мумкин. Агар сув урнига тиксотроп лой эритмаси (масалан, бентонит суспензияси) ишлатилса, бу эритма тог жинси билан аралашиб, тиксотроп система з[^]осил [^]илади ва бургилаш осонлашади. Мой бў[^]лар тай ёрлашда з[^]ам тиксотропия з[^]одисасини з[^]исобга олиш керак бўлади. Яхши бў[^] чўтка билан аралаштирилганда сую[^]-лашади ва бўялган сиртда чўтка толаларининг изи (сирт таранглик таъсири остида) й [^]ўолиб кетгунча сую[^]лигича цолади ва сунг бў[^]ек; тезда кртади. Агар тиксотропия у[^]одисаси бўлмаганда эди, бў[^] [^]иб тушар ва бўялган сирт гадир-будур бў[^]иб [^]олар эди.

3- §. СИНЕРЕЗИС

Баъзи геллар бир [^]анча ва[^]т тургандан кей ин з[^]ажмини кичрай ти-риб, дисперсион муз[^]итни сик[^]иб чинара бошлай ди. Гелнинг ўз-ўзича икки к[^]аватга (сую[^] эритма ва зич гелъ [^]аватларига) ажралиш процесси *синерезис* дей илади. Синерезис натижасида гелъ [^]ай си идишда турган бўлса, уша идиш шаклини олади (55- раем).

Синерезис з[^]одисасини, масалан, силикат кислота, ванадий (V)-оксид гелларида ва бензопурпурин деб аталадиган бў[^]қ гелида ва бошқаларда кузатиш мумкин. Синерезис ва[^]тида ажралиб чи[^]адиган суюқлик мицдори кўп сабабларга богли[^] ва турли системалар учун турлича бўлади. Баъзи гелларда (масалан, силикат кислота гелида) концентрациянинг ортиши синерезисни кучай тиради; ай римларида (масалан, крахмал, агар-агар, ацетилцеллюлоза гелларида) концентрация ортиши билан синерезис камаяди. Синерезис тезлиги з[^]ам



55- раем. Синерезис ҳодисаси.

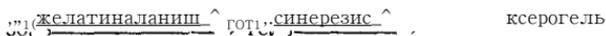
эритувчи эмас, балки ўша гелнинг ёки полимер ивигининг пастроқ концентрацияли эритмасидир. Юкори молекуляр модданинг гели синерезисга учраганида ажралиб чиедан суюқ фаза — полимернинг эритувчидаги эритмасидан иборат бўлиб, р'аттиц фаза эритувчининг ю'ори молекуляр моддадаги эритмасидир. WV

ЮМБ ивицларининг синерезис процесси кўпинча цай тар тарзда содир бўлади. Баъзан температурани салгина ку'тариш билан синерезисга й ўлиққан гелни ўзининг дастлабки з'олига цай тариш мумкин. Агар гелъ ёки ивик; са'ланганда унинг ичида бирор химиявий процесс юзага чи'са, бундай долларда синерезис мураккаблашади ва ўзининг цай тарлисгини' нукргад'и.

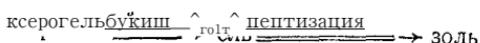
Синерезис з'одисаси саноат моллари ва ози'овқат маз'сулотлари ишлаб ч'шариш технологиясида ку'п учрай ди. Синерезис з'одисасининг келиб ч'шиш сабаби шундаки, заррачаларнинг ўзаро тортишув кучи гелда тўрсимон структуралар з'осил бўлгандан кей ин з'ам таъсир этаверади.

Синерезис з'одисасини С. М. Липатов мукамал текширган; унинг фикрича, желатиналаниш (ивиш) ва синерезис процесслари бир хил процесслар бўлиб, улар коллоидларнинг «эскириш» з'одисасида ай рим-ай рим бос'ичлардир. Агар дисперс фазасининг заррачалари асимметрик тузилишга эга бўлган геллар ўзгармас температурада сацланса, уларнинг цовушо'лиги ўз-ўзидан ортади. Золларнинг вак'т'ўгиши билан ўз-ўзича ўзгариши золнинг «эскириши» деб аталади. Эскириш процесси фацат золлардагина эмас, гелларда з'ам юз беради. Гелъ эскирганда унинг тиксотропик хоссаси й у'дола бошлай ди.

Золнинг эскиришида унга таццаридан з'еч қандай модда'цушилмай ди. Золь эскириш процессида гелга ай ланади; кўйчилик геллар синерезис з'одисаси натижасида ўз з'ажмини кичрай тириб, ксерогелларга ўтади. Шунинг учун золларнинг эскириш процесси цуй идаги схема билан кўрсатилади:



Агар цурук, ксерогель эритувчига солинса, сукнушкни шимиб олиб гелга, гелъ эса пептизация процесси натижасида золга ай ланиши мумкин. Шунинг учун ксерогелдан золь з'осил бўлиш процессини цуй идаги схема билан тасвирлай оламиз:



Ю/vlB гелларида синерезис процесси цай тар тарзда содир булади.

Баъзан синерезисга учраган системани салгина ^издириш билан эски ^олатига қай тариш мумкин. Коллоидларнинг эскириш процессида баъзан хилма-хил химиявий узгаришлар руй беради. Бундай ^олларда синерезис процесси пай тар тарзда содир б>лмай ди.

4- 5. БУКИШ

Ксерогелни бўктириш учун унинг бир бўлагини суюклик бугига тутиш ёки суюкликка ботириб кўй иш керак. Х>ар бир ксерогель турлк эритувчиларда турлича бўкади. Масалан, желатина сувда яхши бўккани з^олда, органик эритувчиларда сира бўкмай ди. Каучук эса эфир, бензол ва хлороформда яхши бўкади, аммо сув ва спиртда бўкмай ди. Букиш процессининг интенсивлиги з^ацита фикр юритиш учун ксерогелнинг массаси ёки з^ажми улчанади.

Букиш ва^тида ксерогель массасининг ортиши дан фой даланиб 1 г ксерогель бўкканда к;анча суюклик шимилганлигини топиш мумкин. 1 г ксерогель бўкканда шимиладиган суюклик миқдори *бўкиш даражаси* (бўкиш коэффициенти) дей илади ва *i* з^арфи билан белгиланади:

$$i = \frac{\text{шимилган суюклик миқдори (г)}}{\text{НУРУН модда миқдори (г)}}$$

Агар полимернинг бўкишга ^адар (яъни цуруц модда) массасини t_0 билан, бўккан дан кей инги массасини t билан белгиласак, бўкиш

даражаси $I' = \frac{t - t_0}{t_0}$ булади.

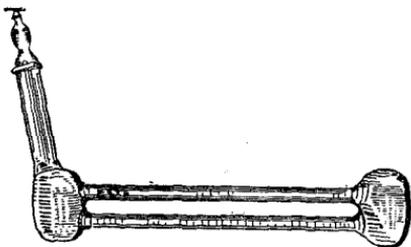
Каучукнинг турли органик сую^ликларда бўкиши цуй идаги жадвалда кўрсатилган.

27- ж а д в а л

1г каучукнинг турли органик эритувчиларда бўкиши

Суюклик	Каучукнинг массаси		
	1 соатдап кей ин	2 соатдан кей ин	3 соатдан кей ин
Хлороформ	4,217	5,556	6,48
Толуол	2,637	3,432	3,936
Этил эфир	1,189	2,118	2,284
Этил спирт (96% ли)	1,00	1,000	1,000

Ксерогелнинг бўкишини з^ажмий усул билан ани^лаш учун бўкишдан аввал >ам, бўкишдан кей ин з^ам гелнинг з^ажми улчанади. Бунинг учун 1949 й илда К. С. Ахмедов ва С. Н. Набихўжаев жуда цулай асбоб таклиф цилдилар (56- раем). (Бўкиш даражасини улчапда яна Б. А. Догадкин ва Ленинград университета таклиф цилган асбоблар з^ам кўп ишлатилади.) Бу асбоб икки най ор^али бир-бири билан уланган икки қиемдан иборат. Кисмларни бирлаштирувчи шиша най лар даражаларга бўлингган. Бўкадиган модданинг з^ажмини улчаш учун асбобга шу ксерогелни бўктира олмай диган суюклик солиниб, асбоб тик холдатга келтирилади ва суюклик з^ажми улчайнади;



6- раем. Бўкишни *ўлчаш учун* ишла-
тиладиган асбоб.

сўнгра унинг устига маълум миқ-
дорда ксерогель солинади-да, ^ажм-
нинг ^анча ортганлигига ^араб,бу
модданинг ^ажми топилади. Шун-
дан кей ин суюклик тукиб ташла-
нади ва унинг ўрнинга бўктиради-
ган суюклик солиниб, ксерогел-
нинг бўкиш даражаси анибутанади:

$$i = \frac{v - v_0}{v_0}$$

Бўкиш процесси, кўпинча, экзо-
термик процесс бўлиб, бу процесс

ва^тида иссиқлик чиқади'. ч Масалан, 1 г желатина бўктирилса, 23,85
жоуль, 1 г крахмал бўктирилса 27,61 жоуль иссиқлик чиқади.

Бўкиш иссиқлиги, биринчидан, модданинг сольватация иссиқлик
эффектига ва, иккинчидан, ^атти^ модда структураларининг парча-
ланиш иссиқлик эффектига богликдир:

$$Q = Q + (-\langle 7i) \quad (IX.1)$$

бу ерда Q -бўкиш иссиқлиги, q — сольватация иссиқлиги, $-q_t$ —
қаттик жисм структураларининг парчаланиш иссиқлиги (бу процесс
ва^тида иссиқлик ютилгани учун q_x нинг олдига минус ишораси кўй ил-
ган).

Полимернинг бўкиш процесси умуман икки босқич билан боради.
Биринчи бос^ида озгина суюклик ютилиб, иссиқлик чиқади. Бўк-
кан полимернинг ^ажми ўзининг аввалги ^ажми билан ютилган эри-
тувчи ^ажми й игиндисидан кичик бўлади. Бўкиш вақтида $k^{aTT}Ш$
модда ва суюклик умумий ^ажмининг камай иш ^одисаси *контракция*
ёки *киришим* дей илади. Киришим процесси фақат бўкишнинг биринчи
боск,ичидагина юз беради.

Бўкишнинг биринчи бос^ида ютилган суюклик полимердаги
Кутбли группаларнинг сольватланиши учун сарф бўлади. Илмий
тадқиқотлар шуни кўрсатдики, полимер билан энергетик жи^атдан
маркам бирикадиган эритувчи миқдори у k ^адар катта эмас: полимер-
даги 1 моль кутбли группага 1 моль эритувчи тўрри келади. Бино-
барин, эритмада полимерларнинг макромолекулалари сиртидаги
сольват ^аватнинг цалинлиги эритувчининг ;бир молекуласи катта-
лиги билан ўлчанади, яъни сольват ^ават мономолекулярдир. Шуни
^ам ай тиб ўтиш керакки, полимерларнинг сольватацияси дак:ида
узок вак.т ягона фикрга келинмаган эди. Илгари нўтугри $k^{илнган}$
тажрибаларнинг натижаларини нотўгри Таллин $k^{илиб}$, ЮМБ жуда
кўп миқдордаги эритувчи билан сольватланади, яъни ЮМБ зарра-
часи атрофида бир неча молекуляр $k^{аватлардан}$ иборат сольват ко-
би^лар *хренл бўлади* деб нотўрри хулоса чиқарилган эди. Энди-
ликда эса полимернинг сольват $k^{авати}$ мономолекуляр $k^{аватДнр}$
деган хулосага келинди.

Бўкишнинг иккинчи бос^ида иссиқлик чикмай ди, жуда кўп
эритувчи ютилади. Лекин ютилган суюклик полимернинг макромоле-

кулалари билан бирикмай ди, фак'ат чигалланган макромолекулалар ўртасидаги бўш жой ларига шимилади, холос.

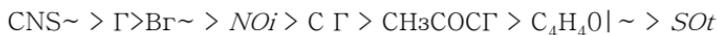
Бўкаётган модда ўз ^ажмининг ортишига халал берувчи жисмга i^арши катта босим кўрсатади. Масалан, бир идишга нўхат солиниб, унинг устига сув цуй илгандан кей ин идишнинг ^{орзи} маркам бекитиб i^уй илса, бўкаётган нўхат идишни ёриб юбориши ҳам мумкин. Бўкаётган гелнинг гелъ билан суюклик чегарасгга цуй илган ровак пардага кўрсатган босими *бркиш босими* дей илади.

Ксерогелда нам ^анчалик кам бўлса, унинг бўкиш босими шунчалик катта бўлади. Бўкиш босими бўкишнинг дастлабки бос^ичида жуда катта бўлади, сўнгра гелъ суюцликни шимган сари тез пасай иб кетади. Бўкишнинг дастлабки бос^ичидаги босимни ўлчаш методи з^озирча топилган эмас. Шунинг учун олимлар бўкишнинг дастлабки бос^ичидаги босимни эмпирик формулалар ёрдами билан ёки билвосита усуллар билан т;исоблаб топишади. Масалан, Кац гелъ устидаги бур босими билан гелнинг бўкиш босими ўртасидаги борланишдан фойдаланиб, казеиннинг бўкиш босимини з^исоблаб чи^арган ва бу босим бўкишнинг дастлабки бос^ичида 1000 атм дан ортиц эканлигини ^исоблаб топган. 57- расмда бўкиш босими билан бўкиш даражаси ўртасидаги борланишни кўрсатадиган диаграмма берилган (абсциссалар ўйишга бўкиш даражаси, ординаталар ўцига эса бўкиш босими ш/й илган).

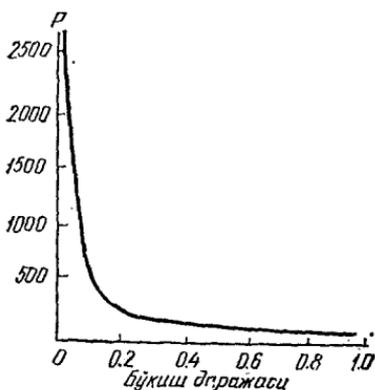
Бўкиш босими билан осмотик босим ўртасида маълум даражада ўхшашлик бор. Худди осмотик босим каби бўкиш босими з^ам температуранинг кутарилиши билан ортади.

Бўкиш даражасига бир ^анча факторлар таъсир этади. Масалан, оцсил моддаларнинг бўкиш даражасига суюцликдаги водород ионларининг концентрацияси, сую^ликда з^ар хил тузларнинг бор-й ўклиги з^ам катта таъсир этади. Желатинанинг бўкиш даражаси энг паст бўладиган рН ций мати 4,7 га тенг, чунки рН ^ий мати 4,7 бўлганда желатина изоэлектрик ^олатда туради. рН маълум бир ций матга эга бўлганда желатинанинг бўкиш даражаси максимумга етади, сўнгра эса пасаяди.

ЮМБ нинг сувда бўкишига ней трал тузлар катта таъсир кўрсатади. Бу ерда з^ам худди «тузланиш» з^одисасидаги каби анионлар катта роль ўй най ди. Ю^орида ай тилган лиотроп ^атор бу ерда тескари тартибда ёзилади:



Бу ^аторда хлор ионидан чапда турган ионлар бўкиш даражасини тоза сувдагига Караганда анча кучай тиради. Хлор ионининг ўнг



57- раем. Бўкиш босими билан бўкиш даражаси орасидаги боғланиш.

томонида турган анионлар эса, аксинча, бўкиш даражасини пасайтиради. Ионларнинг бўкиш даражасига бу хилда таъсир этиши ар дай си ионнинг гидратланиш хусусияти турлича бўлганидан келиб чик,ади.

Бўкиш кинетикаси. ЮМБ нинг бўкиш даражаси

$$i = \frac{m - m_0}{\Pi}$$

формула билан ифодаланишини ю^орида кўриб ўтдик. Энди бўкиш кинетикасини кўриб чицамиз.

Бўккан додда массаси t икки масса й игиндисига тенг: бири к;уру^ модда массаси t_0 ва иккинчиси бўкиш ва^т да полимер ютган сую^лик массаси q дир:

$$t = t_0 + q$$

q эса уз навбатида

$$q = v - d \text{ га тенг}$$

(бу ерда v — суюклик ^ажми, d — унинг зичлиги). Энди бўкиш даражаси учун ^уй идаги форму лага эга бу^ламиз:

$$i = \frac{m_0 + v - d - m_0}{\Pi} = \frac{v - d}{\Pi} \quad \text{пV oW} \quad (1X-2)$$

Полимернинг бўкиш процесси маълум вацт ичида содир бўлади.

“Бўкиш тезлиги^ учун цуй идаги кинетик тенгламани ёзиш мумкин:

$$\frac{di}{dt} = k(i_{\max} - i) \quad (1X-3)$$

бу ерда t'_{\max} — максимал бўкиш даражаси, i — ай ни вацтдаги бўкиш даражаси. Бу тенглама интегралланганида ^уй идаги ифода келиб чи^ади:

$$-\ln(i_{\max} - i) = k t + \text{const}$$

ёки

$$-\ln \frac{i_{\max} - i}{i_{\max} - i_0} = k t$$

$t = 0$ бу^ганида $i = i_0$. Бинобарин, $-\ln \frac{i_{\max} - i_0}{i_{\max} - i_0} = 0 = \text{const}$,

$$\text{ёки} \quad -\ln \frac{i_{\max} - i}{i_{\max} - i_0} = -k t + \text{const}$$

$$\text{ёхуд} \quad \ln \frac{i_{\max} - i_0}{i_{\max} - i} = k t \quad (1X4)$$

Бу тенглама тўғри чизи^ тенгламасидан иборат. Таъриба да t узғариши билан $\ln \frac{i_{\max} - i_0}{i_{\max} - i}$ нинг узғаришидан фой даланиб, диаграмма ТуЗИ^ лади. Досил цилинган диаграммада тўғри чизи^нинг огиш бурчаги тангенс- k -га тенг булади. Бундан фой даланиб, бўкиш процессининг тезлик константаси k ни х,исоблаб топиш мумкин.

5- §. ГЕЛЛРДА СОДИР БУЛАДИГАН ДИФфуЗИЯ ДОДИСАСИ

Гель ва иви^лар тўрсимон тузилганидан, уларни ташкил ^илган модда кўпинча (таркибида сув кўп бўлган гелларда) жуда оз з^ажмни эгаллай ди, чунки ^ажмининг асосий ^исмини дисперсион му^ит олади. Шунинг учун гелларда молекула ва ионлар (масалан, K^+ ва Cl^- ионлари) худди дисперсион му^итдаги каби диффузияланади. Бу з^одн-садан фой даланиб, электрохимияда KCl ли сифонлар тай ёрлашда KCl пўшилган агар-агар эритмаси ишлатилади. Гелларда диффузия тезлиги гелнинг концентрациясига, заррачаларнинг катта-кичиклигига, диффузияланувчи модда табиатига ва гелнинг «янги-эски» лигига боғли^. Агар гелда (ёки ивицда) бораётган диффузия бирор боища ^одиса (масалан, диффузияланувчи модда билан гель орасидаги ўзаро таъсир ёки адсорбция) туфай ли мураккаблашмаса, гелдаги диффузия тезлиги Фик ^онунига бўй суиади. Бу ^онунга мувофиқ, диффузия тезлиги (яъни вақт бирлиги ичида системаннинг сирт бирлиги ор^али ўтадиган модда микдори) концентрациялар градиентига (яъни диффузия содир бўлаётган й ўналишнинг узунлик бирлигида концентрациянинг ўзгаришига) пропорционалдир:

$$J = -D \frac{dm}{dx} \quad (1x-5)$$

бу ерда $\frac{1}{s} \frac{dm}{dt}$ — диффузия тезлиги, dC/dx — концентрациялар градиента, D — диффузия коэффициенти, s — сирт юзи. Бундай шароитда диффузияланувчи модданинг концентрацияси гель ичида аста-секин ўзгариб боради.

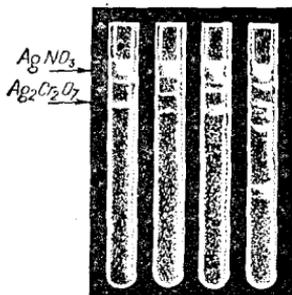
Агар гелда бораётган диффузия адсорбция ёки химиявий реакциялар туфай ли мураккаблашса бунда диффузияланувчи модданинг концентрацияси гелда кескин ўзгариб кетади. Масалан, желатина ивигида хлорид кислота диффузиялаганида иви^ билан кислота орасида химиявий реакция гозага Чйшиб, желатина хлорид тузи з^осил бўлади.

Гель концентрациясининг ортиши билан заррачаларнинг гелда диффузияланиш тезлиги пасаяди. Масалан, 10% ли желатина ивигида электролитларнинг диффузия тезлиги сувдагига Караганда 50% кам бўлиб, 30% ли иви^да 90% пастдир.

Гелларда бўладиган диффузия ^одисаси бўё^чилик ва тери пишириш саноатида а^амиятга эга.

6- §. ГЕЛЛАРДА СОДИР БУЛАДИГАН ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАР. ЛИЗЕГАНГ ХОДИСАСИ

Одатдаги эритмаларда бўладиган диффузия вақтида эритма аралашади ва эритма ичида конвекцион о^имлар вужудга келади; гелларда бўладиган диффузия ^одисасида эса суюклик аралашмай ди ва суюклик ичида конвекцион оқимлар ҳосил бўлмай ди. Шунинг учун ҳам электролитларнинг сувдаги эритмаларида содир бўладиган реакциялар жуда тез, гелларда содир бўладиган реакция эса суст боради.

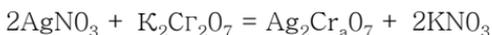


58- раем. Лизеганг ^одисасининг пробиркада к^риниши.

Баъзан гелнинг турли ^исмларида бошца-бош^а реакциялар содир бу^лади.

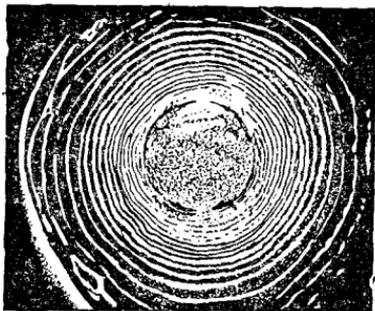
Гель ва иви^ларда борадиган реакцияларнинг характери реакция ма^сулотининг эрувчан-эримаслигига з^ам боглик;. Агар маз^сулот эрувчан бу^лса, унинг диффузияси икки тарафлама бу^лади. Масалан, таркибида мис сульфат бу^лган елим гелида аммиак эритмаси диффузияланганида аммиак гелга у^тади, мис сульфат эса аммиак эритмасига у^тади; улар орасидаги реакция ма^сулоти $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ эса яхши эрувчан комплекс туз бу^лгани учун иккала томонга з^ам диффузияланади.

Агар гелда ёки ививда бораётган реакция натижасида эримай диган модда з^осил бу^лса, у модда гелнинг ёки иви^нинг сиртида ёки унинг ички цисмларида чу^киши мумкин. Эримай диган маз^сулот гелнинг (иви^нинг) з^амма з^ажмида бир текисда чу^кмай ди, балки з^алцалар шаклида тар^алади; бу з^ал^алар орасида тиний; гел (ёки ивиц) з^ал^алари ётади. Мисол тарицасида цуй идаги реакцияни ку^рсатиб утамиз. $K_2Cr_2O_7$ эритмасига желатина у^шиб, желатинанинг $K_2Cr_2O_7$ эритмасидаги сую^ ивири тай ёрланади. Бу иви^ исси^ з^олда пробиркага куй илади. Унинг устига $AgNO_3$ нинг концентрланган эритмасидан озгина у^шилади. Иви^ ^аватида $AgNO_3$ секин-аста диффузияланади ва $K_2Cr_2O_7$ билан учрашиб реакцияга киришади:



Бу вацтда ^изил тусли $Ag_2Cr_2O_7$ чу^кмаси з^осил бу^лади. Х^осил бу^лган чу^кма ивицда бир текис бу^лмай, и^аватма-цават жой лашади (58- раем). Бу з^одиса *Лизеганг %одисаеи* дей илади.

Худди шу тажрибанинг у^зини шиша пластинкада з^ам у^тказиш мумкин. Бунинг учун желатинанинг $K_2Cr_2O_7$ эритмасида тай ёрланган ивик, иссиц з^олда шиша пластинкага солинади ва цотгунча кутиб турилади; ^отгандан кей ин унинг устига $AgNO_3$ нинг концентрланган эритмасидан бир неча томчи томизилади. $AgNO_3$ томчиси тушган ерда ва унинг я^инида дарз^ол $Ag_2Cr_2O_7$ нинг цизил тусли цават-ца-



59- раем. Лизеганг халцалари. *Лизеганг %алцлари* дей илади. Лизе-

ват з^ал^асимон чу^кмалари пай до бу^лади. $Ag_2Cr_2O_7$ чу^кмасининг з^ал^алари шундай тарцаладики, з^ар бир шундай з^ал^адан кей ин желатина з^ал^аси келади, унинг кетидан яна $Ag_2Cr_2O_7$ з^ал^аси, унда кей ин эса яна желатина з^ал^аси келади ва з^оказо. $Ag_2Cr_2O_7$ з^ал^алари марказда зич бу^либ, марказдан узоцлашган сари сий раклаша боради; з^ал^аларнинг қалинлиги ортиб, ранги оч бу^ла боради (59-расм). Бу з^алцалар

ганг ^ал^алари гелларда боцща моддалар чўкканда х:ам пай до бу^лади.

Кўпчилик минералларнинг (масалан, агат, яшма ва бош^аларнинг) ва капалак ^анотларининг рангдор бўлишига сабаб Лизеганг ^одисасидир.

IX БОБГА ДОИР САВОЛ ВА ТОПШИРИЦЛАР

1. «Гель» (ёки ивик;) тушунчасига таъриф беринг.
2. Мўрт гель билан эластик гель орасидаги фар^ни ай тиб беринг.
3. Чекли ва чексиз букиш орасида ^андай фар^ бор?
4. Коллоид системаларда гелга ай ланиш, полимер эритмаларнинг иви^ 5\$осил л^илиш процесслари нималарга боми^?
5. Анионлар иви^ ^осил бўлишига ^андай таъсир кўрсатади? Бу борада анионлар кандай лиотроп цаторга жой лашади?
6. Гузланиш нимадан иборат?
7. Тиксотропия ^одисаси нимадан иборат? Қандай геллар тиксотропик геллар дей илади?
8. Синерезис ^одисаси нимадан иборат? Золнинг гелга ва ксерогелга ай ланишида синерезис ^андай роль уй най ди?
9. Пентизация цима?
10. Букиш даражаси нимадан иборат? Букиш исиклиги нима? Бўкиш босими нима? Бўкиш кинетикасига таъриф беринг.
11. Контракция учун мисол келтиринг.
12. Анионлар полимерларнинг букишига ^андай таъсир кўрсатади? Бу ерда кандай лиотроп л^атор мавжуд?
13. Гелларда содир буладиган диффузия х:а^ида нималар биласиз?
14. Гелларда содир буладиган химиявий реакцияларга мисол келтиринг.

Х 606. МИКРОГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАР. КУПИКЛАР. СУСПЕНЗИЯЛАР. АЭРОЗОЛЛАР. ЭМУЛЬСИЯЛАР. КУКУНЛАР

1-§. СУСПЕНЗИЯЛАР I

Дисперс системаларнинг учинчи хили дагал дисперс системалардир. Дагал дисперс системаларда дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 100 нм дан катта бўлади. Дисперс фаза ва дисперсион муҳитнинг агрегат ҳолатига қараб дагал дисперс системалар бир неча хил бўлиши мумкин. Турмуш ва техникада энг кўп учрай диган дагал дисперс системалар кўй идагилардир:

1. Катти дисперс фаза ва суюқ дисперсион муҳитдан иборат дагал дисперс системалар; улар *суспензиялар* деб аталади. Асосан, сувга тупроқ солиб қўйилган суспензия ҳосил бўлади.

2. Суюқ дисперс фаза ва суюқ дисперсион муҳитдан иборат системалар; булар *эмульсиялар* дейилади. Сут эмульсияга мисол бўлади, чунки май да-май да ёғ заррачалари сув ичига тарқалган бўлади. Агар дисперс фаза газ бўлса, бундай системалар газсимон эмульсиялар, бошқача айтаганда *куйиклар* деб аталади.

3. Бир неча хил каттик, жисмлардан тузилган системалар туғридан-туғри *аралашмалар* дейилади.

Суспензия ва эмульсиялар коллоид эритмалардан кўй идаги хоссалари билан фарқланади:

1) суспензия билан эмульсия оптик жиҳатдан бир жинсли эмас; улар ёруклик нуруни тарқатиб юборади, ҳамма вақт лой ва полидисперс бўлади, седиментацион жиҳатдан барқарор эмас;

2) суспензия билан эмульсия икки ва уч қаватга бўлиниши ва уларнинг таркибий қисмлари бир-биридан ажралиши мумкин, дисперс системаларнинг бу хоссаларидан фойдаланиб техникада бир модда бошқа моддалардан ажратиш олинади.

Агар система эмульсиядан иборат бўлса, бу ҳолда дисперс фазани дисперсион муҳитдан ажратиш учун система узун вақт тиндирилади ёки центрифугаланади. Бунда бир-бири билан аралашмай диган иккита суюқлик қавати ҳосил бўлади ва улар бир-биридан ажратиш олинади.

Агар система суспензиядан иборат бўлса, бу система тиндирилган вақтда оғир модда идиш тубига қўлади. Дисперсион муҳит ичида дисперс фазанинг қўқиш процесси седиментация дейилади. Седиментация ҳодисасини ҳамма суспензияларда ҳам кузатиш мумкин, лекин ҳамма суспензияларнинг седиментация тезлиги фарқли бўлади. Суспензияларнинг қўқиш тезлиги дисперсион муҳитнинг зичлигига, ʘвушқлигига ва дисперс фаза заррачаларининг зичлигига

з^амда уларнинг радиусига боғлиқдир. Агар / ва^т ичида заррачанинг босган й ўли H бўлса, седиментация тезлиги v — H ит булади.

Седиментация тезлиги билан му^итнинг ^овушоцлиги ва зичлиги орасидаги боғланиш цуй идаги формула билан ифодаланади:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(D - d)g}{\eta} \quad \langle x_i \rangle$$

бу ерда r — заррача радиуси, g] — дисперсион му^итнинг ^овушо^лиги, D — заррача моддасининг зичлиги, d — дисперсион му^ит зичлиги, g — огирлик кучи тезланиши.

Седиментация тезлигининг дисперсион му^ит цовушо^лигига тескари пропорционаллиги формуладан кўриниб турибди. Бир хил дисперсион му^итда бўлган турли модда суспензияларининг седиментация тезлиги ўша дисперс фазанинг радиуси квадратига, дисперс фаза ва дисперсион му^ит моддаларининг зичликлари ай ирмасига тўғри пропорционалдир; аввал й ирик заррачалар, ундан кей ин эса май да заррачалар чўкади. Албатта, $D > d$ бўлган ^оллардагина чўкиш кузатилади. Агар $D < id$ бўлса, аксинча дисперс фаза суюклик сиртига қалциб чи^ади.

Седиментация тезлигини аниқлаш учун Н. А. Фигуровский нинг седиментатор деб аталадиган асбобидан фой даланилади. Бу методнинг мо^ияти шундаки, суспензия ичига жой лашган паллачага t ва^т ичида чўккан модда массаси (q) аницланади. Абсциссалар ўк^га t ни, ординаталар у^ига q ни ш/й иб *седиментация диаграммаси* хрсил цилинади. Седиментация диаграммасининг чизицлари турли суспензиялар учун турлича булади. Бу чизи^лардан фой даланиб, суспензиядаги заррачаларнинг ўртача радиусларини аниқлаш мумкин. Шунингдек, агар суспензия полидисперс бўлса седиментация диаграммасидан фой даланиб, суспензияларнинг цанча проценти к^андай дисперсликка эга эканлигини ^амда суспензия фракциялариининг нисбий ми^дорларини ани^лай оламиз.

2- §. МИКРОГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАР

Коллоид химияда заррачаларининг катта-кичиклиги фацат 1 — 100 нм (10^{-6} — 10^{-7} м) бўлган дисперс системаларгина ўрганилмай, анча й ирикцоц заррачалардан тузилган системалар ^ам ўрганилади. *Дисперс фазаси заррачаларининг катта-кичиклиги оддий микроскопда кўринадиган дисперс системалар микрогетероген системалар* деб аталади. Улар жумласига кукунлар, суспензиялар, эмульсиялар, кўпиклар ва аэрозоллар киради. Буларга микрогетероген системалар номи берилганидан кей ин коллоид системалар у л ь т р а м и к р о г е т е р о г е н с и с т е м а л а р деб аталадиган бўлди.

Микрогетероген системаларнинг заррачалари нисбатан тез чўкиши {ёки суюклик юзасига қал^иб чи^иши) мумкин. Улар, кўпинча тини^ бўлмай ди. Микрогетероген системалар табиатда, цишлоқ, ху^жалигида, ози^овқат саноатида ва бош^а со^аларда кенг тар^алган.

Коллоид системалар заррачаларининг диаметри турлича бўлиши мумкин. Куй идаги жадвалда олтин золи заррачаларининг диаметри

оддий ва мураккаб моддалар молекулаларининг диаметри билан со-
лиштириб қўрилган.

Модданинг номи	Молекула- нинг диаметри	Олтин золи заррачаларининг диаметри (d)	
Водород Хлороформ Гемоглобин	0,1 нм 0,8 нм 2—5 нм	кичик заррачалар й ирик заррачалар	1—3 нм 10—15 нм

3- §. ЭМУЛЬСИЯЛАР[^]

Эмульсиялар дагал дисперс системалар [^]аторига киради.

Бир-бири билан аралашмай диган икки суюқликдан иборат суюқ микрогетероген дисперс система эмульсия деб аталади. Демак, эмульсия з[^]осил бўлиши учун суюқликлар бир-бирида жуда оз эриши керак; масалан, эмульсия з[^]осил [^]илувчи суюқликлардан бири сифатида сув олина, сувда оз эрий диган суюқлик шартли равишда «мой» («еF») деб аталади. Суюқликларнинг [^]ай си[^]бири дисперс фаза бўлишига [^]араб, эмульсиялар икки турга бўлинади. Агар «мой» томчилари сув ичига тарқалган бўлса (яъни «мой» дисперс фаза бўлса), бундай эмульсия мойнинг сувдаги эмульсияси дейилади; агар, аксинча, сув томчилари «мой» ичида тарқалган бўлса, ундай эмульсия сувнинг мойдаги эмульсияси деб аталади. Биринчи тур эмульсиялар М/С билан, иккинчи тур эмульсиялар эса С/М билан белгиланади.

Эмульсияда дисперс фаза томчиларининг диаметри з[^]ар хил (0,1 микрондан 50 микронгача) бўлиши мумкин¹.

Агар эмульсияда дисперс фазанинг з[^]ажми эмульсия [^]ажмининг 1/1000 — 1/10000 қисмини ёки дисперс фазанинг ми[^]дори 0,1% ни ташкил этса, бу эмульсия суюлтирилган эмульсия деб аталади. Дисперс фаза мивдори 74% гача бўлса концентрланган, 74% дан орти[^] бўлса ўта концентрланган эмульсияга эга бўла[^]из.

Икки тоза суюқликни бир-бири билан аралаштириб, суюлтирилган эмульсияларнигина х[^]осил [^]илиш мумкин. Икки тоза суюқликдан з[^]осил [^]илинган эмульсияда дисперс фазанинг энг кўп мшюри (>ажм жи[^]атидан) 2% дан ортик; бўлмайди. Бундай эмульсия бир оз вақт тургандан кейин дисперс фаза томчилари бир-бири билан бирлашиб (коалесценция), икки [^]аватга ажралади. Эмульсиялар олиш учун биринчидан, эмульсия таркибига кирувчи суюқликларни етарли даражада дисперс з[^]олатга ўтказиш ва иккинчидан, з[^]осил [^]илинган дисперс системани бар[^]арор қилиш керак. Сукнушқларнинг етарли даражада дисперсланиши учун уларни механик чай[^]атиш, махсус куракчали аралаштиргичлар билан аралаштириш, майда тешиқлардан ўтказиш, ультратовуш таъсирида аралаштириш каби методлардан фойдаланилади.

Шу тарифа х[^]осил қилинган дисперс система термодинамик жиж[^]атдан бй[^]арор эмас, чунки унинг эркин сирт энергияси жуда катта-

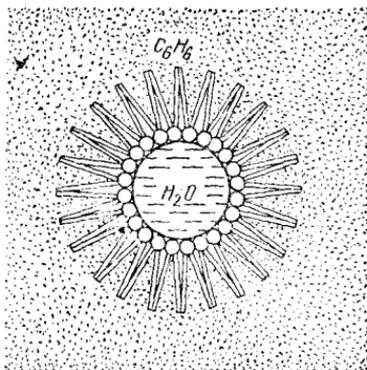
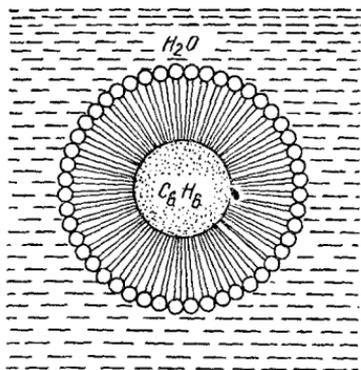
¹ 1 микрон—1000 нм.

дир. Бундай системани барқарор олатга ўтказиш учун икки йўл бор: биринчиси заррачаларнинг сиртларини камай тириш ва иккинчиси сирт тарангликни камай тириш йўли билан эркин сирт энергиясини камай тиришдир. Уз-ўзича қолдирилган системада заррачалар ўзаро бирлашиб йириклашади ва юқорида баён этилган коалесценция содир бўлади.

Концентрланган (суюқликларнинг эъжамий концентрациялари 50% га яқин) барқарор эмульсиялар эъсил қилиш учун системага суюқликларнинг сирт таранглигини камай тирадиган, суюқликлар сиртида мустазасам парда эъсил қилиб дисперс фаза томчиларининг бир-бири билан ёпишиб кетишига йўл қўймай диган учинчи модда—*эмульгатор* қўшиш керак. Акад. П. А. Ребиндер текширишларига қўра эмульгаторнинг вазифаси фақат фазаларо сирт тарангликни камай тириш эмас, балки асосан, эмульсия томчилари сиртида механик жиъатдан мустазкам, коалесценцияга қаршилик қўрсата оладиган эъимоя пардалар эъсил қилишдан иборат. Эмульгатор бу ерда стабилизаторлик вазифасини бажаради. Эмульгаторларни уларнинг дисперслик даражасига қараб уч гурӯпага бўлиш мумкин: 1) дағал дисперс эмульгаторлар, масалан, лой, темир (III)– гидроксид ва бошқалар, 2) коллоид дисперс эмульгаторлар, масалан, желатина, казеин, альбумин, декстрин, елим ва бошқалар, 3) молекуляр дисперс эмульгаторлар, масалан, совун, бўёқлар, электролитлар ва шу қабилар. Коллоид дисперс эмульгаторлар айниқса катта эъамиятга эга, чунки улар жуда яхши эъимоя пардалар эъсил қила олади. Эмульсиялар концентрация жиъатидан уч синфга: *суюлтирилган, концентрланган* ва *юқори концентрациядаги эмульсияларга* бўлинади; агар эмульсия таркибида дисперс фаза миқдори 0,1% гача бўлса, бундай эмульсия суюлтирилган эмульсия дейилади (масалан, буг машина ишлашдан эъсил бўладиган конденсатда машина мойи миқдори 0,1% га яқин бўлади). Суюлтирилган эмульсия таркибида дисперс фаза томчиларининг диаметри 10^{-7} м (тахминан ультрамикрөгетероген системалардаги заррачалар диаметрига яқин) бўлади. Бундай эмульсиялар низъоятда барқарордир; уларни эъсил қилиш учун махсус эмульгатор ишлатилмас эъам бўлади.

Концентрланган эмульсия таркибида ҳажм жиъатидан 74% га яқин дисперс фаза бўлади. Бундай эмульсиядаги заррачаларни оддий микроскоп билан қуриш мумкин.

Юқори концентрациядаги эмульсияларда дисперс фаза миқдори 74% дан ортиқ; (то 99% гача) бўлиши мумкин. Бундай эмульсиядаги томчилар ўз шаклини ўзгартириб, қўп бурчаклик (полиэдр) шаклига ўтиши мумкин. Агар бу эмульсия микроскоп билан кузатилса, унинг ичидаги суюқлик томчилари худди асалари инини эслатади; улар ўз хоссалари билан, қўпинча, гелларга яқин туради. Эмульгатор сифатида ишлатиладиган сирт-актив модданинг таркибида (унинг дисперслик даражасидан қатъи назар) гидрофил ва гидрофоб эъисмлар бўлиши керак. Қучли гидрофил хусусиятга эга бўлган эмульгаторлар М/С типидagi эмульсиялар олиш учун хизмат келади. Гидрофоб хоссалари қучли бўлган эмульгаторлар эса С/М типидagi эмульсиялар эъсил қилишда ишлатилади.



60- раем. М/С ва С/М тишидаги эмульсия томчиларининг тузилиши.

Агар 10 мл сувга 10 мл бензол қўшиб чай қатилса, икки хил эмульсия олинкши мумкин: бензол томчилари сувга ва сув томчилари бензолга тарцалади (60- раем). Агар системага гидрофиль эмульгатор қўшилса, эмульгатор молекуласининг қутбеиз қисми (углеводород) мой (бензол) томчиларига, қутбли қисми ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ группалар) эса сув томчиларига ботади, лекин гидрофиль эмульгаторни сув кўпроц зўллай ди, натижада эмульгатор з'ажмининг кўп қисми сувга ва оз қисми бензол га ботади. Натижада, бензол томчисини эмульгатор яхши қуршаб олади. Унинг фазалараро таранглиги камаяди ва бу ерда эмульгаторнинг гидратланган муста'кам з'имоя пардаси з'осил бўлади, бу парда мой томчиларини коалесценциядан сацлай ди. Сув томчисини гидрофиль эмульгатор батамом қуршаб ололмайд ди, бундай сув томчилари бир-бири билан учрашганида ўзаро бирлашиб кетади; бензол томчилари эса бир-бири билан бирлашиб кетмай ди. Демак, гидрофиль эмульгатор ишлатиб, фа қат М/С тишидаги барқарор эмульсия олишимиз мумкин. Агар гидрофоб эмульгатор ишлатилса, бу эмульгатор сув томчиларини яхши қуршаб олади (чунки бензол эмульгаторни яхши з'ўллай ди), натижада С/М тишидаги барқарор эмульсия ҳосил бўлади. Эмульсияларнинг барқарорлиги томчи сиртидаги эмульгатор цаватининг сольватлаишига з'ам боглиц.

Совун энг кўп ишлатиладиган эмульгатор з'исобланади. Ишқорий металлларнинг совуилари кўпроц гидрофиль хоссага эга бўлганидан, М/С тишидаги эмульсиялар олишда эмульгатор сифатида ишлатилади. Кўп валентли металлларнинг совунлари кўпроц гидрофоб хоссага эга бўлганлиги учун С/М тишидаги эмульсиялар олишда ишлатилади.

Эмульгаторларни мукамал текшириш натижасида цуй идаги цоидага келинган: *эмульсияни ташкил цилувчи суюцликлардан' шй си бири эмульгаторни яхши эритса, уша суюклик дисперсион му%ит бўлиб цолади.*

Агар М/С тишидаги эмульсияда гидрофиль эмульгатор (масалан, натрий олеат) гидрофоб эмульгаторга (масалан, кальций олеатга) алмаштирилса, С/М тишидаги эмульсия з'осил булиши мумкин. *Бир*

типдаги эмульсиянинг иккинчи типдаги эмульсияга ўтиш хрдисаи эмульсия фазаларининг алмашинуви деб аталади.

Эмульсия цай си типга оид эканлигини аниқлаш учун бир неча методлардан фойдаланиш мумкин. Масалан, эмульсияларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаб, унинг типини аниқлаш мумкин (фақат М/С типдаги эмульсияларгина сезиларли электр ўтказувчанликка эга). Эмульсиянинг ранги га асосланиб ам унинг типини аниқласа бўлади.¹ Бунинг учун эмульсияни ташкил қилган суюқликлардан фаат бирида эрий диган бўёк; олиниб, бу бўёқ эмульсияга цўшилади ва эмульсиянинг бир томчиси микроскоп остида царалади. Агар олинган томчида бўёқ эриса, ўша суюқлик дисперс фаза, иккинчи суюқлик эса дисперсион муит бўлади. Эмульсияларнинг типини аниқлашнинг яна бир усули эмульсияни суюлтиришга асосланган. Агар М/С типдаги эмульсияни микроскоп остига цўйиб, унга сув цўшсак, эмульсияда «мой» томчиларининг бир-биридан узоқлашувини кўрамиз. Эмульсия типини флюоресценция методи ёрдамида ам аниқлаш мумкин. Агар С/М типдаги эмульсияга ультрабинафша нур берилса, эмульсия поронги камерада кўзга кўринувчан ранг касб этади. Бу билан С/М типдаги эмульсия М/С типдаги эмульсиядан фарц цилади. М/С типдаги эмульсия хеч қандай флюоресценцияга учрамай ди. Бу метод паст ва уртача концентрациядаги эмульсиялар учун цулланилади.

Яна бир энг оддий методи кўрсатиб ўтамиз. Бир парча филтр цороз олиб, унинг устига озгина эмульсия цуй илади. Агар ўртада бир томчи суюқлик цолиб, барча суюқлик филтр цорозга ёй илиб кетса, синалган эмульсия М/С типга мансуб бўлади. Лекин бу метод билан сув ва бензолдан ташкил гонгап эмульсияларнинг типини аниқлаб бўлмай ди.

Эмульсияларнинг цовушснущги. Эмульсиянинг цовушоцлиги уни ташкил қилган дисперс фаза цовушоцлиги r_1 га, дисперсион муит цовушоцлиги % га, дисперс фазанинг хажминг концентрацияси гр га ва эмульгаторнинг хоссаларига боглиц. Дисперс фазаси цаттиц моддадан иборат дисперс системалар цовушоцлигини ифодаловчи Эй нштейн тенгламаси:

$$\eta_c = \eta_0 (1 + 2,5\varphi) \quad (X.2)$$

фаат дисперс фазасининг цовушоцлиги дисперсион муит цовушцлигидан катта булган эмульсиялар учун цўлланила олади. Г. Тей лор 1932 й илда эмульсиялар цовушоцлигини текшириб, Эй нштейн тенгламасига ўхшаш тенгламани таклиф цилди:

$$\eta_c = \eta_0 \left[1 + 2,5\varphi \left(\frac{\eta_1 + 2\eta_0/5}{\eta_1 + \eta_0} \right) \right] \quad (X.3)$$

Бу тенглама Эй нштейн тенгламасидан фацат $\frac{\eta_1 + 2r_0/5}{T)1 + \rho_0}$ кўпай тирувчи-си борлиги билан фарц цилади. Тей лор бу тенгламани чиқаришда заррачалар орасида изаро таъсир йўц, деб фараз цилган. Д. Сибри эмульсияларнинг цовушоцлигини аисоблаб топиш учун цуй идаги тенгламани таклиф цилди:

$$\tau_{10} = \frac{1}{1 + \left[\frac{1}{(Kif)^3} \right]} \quad (100)$$

бу ерда K — «ажмий фактор» дей иладиган доимий катталик, унинг $\hat{\alpha}$ ий мати кўпчилик эмульсиялар учун 1,3 га я $\hat{\alpha}$ ин; умуман K нинг $\hat{\alpha}$ ий мати эмульсия типига, дисперс фаза ва эмульгатор моддаларининг хоссаларига боғлиқ:

Эмульсия таркибидаги дисперс фаза концентрацияси оширилганда эмульсиянинг ковшоқлиги ортибгина $\hat{\alpha}$ олмай, балки у $\hat{\alpha}$ атти муста $\hat{\alpha}$ кам долатни касб эгади. Шу сабабли ю $\hat{\alpha}$ ори концентрацияга эга бўлган эмульсияни $\hat{\alpha}$ атто синдириш ва кесиш $\hat{\alpha}$ ам мумкин. Эмульсияларнинг $\hat{\alpha}$ аттик; ва муста $\hat{\alpha}$ кам $\hat{\alpha}$ олатини (биоща айтганда силжиш кучланишининг чегара қиймати) олишига сабаб иккита: 1) эмульсия концентрацияси ошганида дисперс фаза томчиларини бирлаштирувчи структуралар ҳосил бўлади; 2) таркибида эмульгатор бор фазаларо $\hat{\alpha}$ аватлар эластик хоссаларга эга. Ю $\hat{\alpha}$ ори концентрацияга эга бўлган эмульсияларнинг таш $\hat{\alpha}$ и кўриниши цую $\hat{\alpha}$ желатина эритмаларини эслатади.

Эмульсияларнинг молекуляр-кинетик хоссалари. Дисперс системаларнинг бош $\hat{\alpha}$ а кўринишларидаги каби говори дисперсликка эга бўлган эмульсияларнинг суюлтирилган эритмаларида з $\hat{\alpha}$ ам броун $\hat{\alpha}$ аракати кузатилади. Дисперс фаза ва дисперсион му $\hat{\alpha}$ ит моддаларининг зичликлари орасида фар $\hat{\alpha}$ бўлишига $\hat{\alpha}$ араб эмульсиянинг йирик томчилари суюклик сиртига $\hat{\alpha}$ ал $\hat{\alpha}$ иб чиқади ёки идиш тубига чу $\hat{\alpha}$ қади. Эмульсия сферик томчиларининг чўкиш тезлиги w учун В.Рыбчинский ва И. Гадамард куй идаги тенгламани таклиф к $\hat{\alpha}$ илганлар:

$$w = \frac{2grWd_x - d_0^2}{3\hat{\alpha}} \frac{1}{3\hat{\alpha}G\gamma_0} + \gamma_0 \quad (\text{X}^5)$$

бу ерда r — томчи радиуси, d_x — дисперс фаза моддасининг зичлиги, d_0 — дисперсион му $\hat{\alpha}$ ит моддасининг зичлиги, γ_0 — дисперс фаза моддасининг ковшоқлиги, γ_0 — дисперсион му $\hat{\alpha}$ ит моддасининг цовушқлиги.

Бу тенглама $\hat{\alpha}$ амма ва $\hat{\alpha}$ т тажрибада тасди $\hat{\alpha}$ ланавермайди; бунга сабаб шуки, фазалар орасида $\hat{\alpha}$ зига хос механик хоссаларга эга бўлган учинчи к $\hat{\alpha}$ ават ҳрсил бўлиши мумкин.

Эмульсия фазаларининг бир-биридан ажралишига эришиш учун кўпинча эмульсия тиндирилади. Бу процесси тезлатиш учун центрифугадан фойдаланиш мумкин. $\hat{\alpha}$ озирги ва $\hat{\alpha}$ тда центрифугалар нефтии тозалашда, лаборатория шароитида суюқликларни бир-биридан ажратишда кенг кулланилади.

Эмульсиянинг олиниш усуллари. Бош $\hat{\alpha}$ а дисперс системалар сингари, эмульсиялар $\hat{\alpha}$ ам диспергация ва конденсация усуллари билан олинади. Диспергация методи кулланилганида қақдай типдаги эмульсия $\hat{\alpha}$ осил бўлиши фазаларнинг аралаштирилиш тартибига, уларнинг табиатига, эмульгаторни кўшиш усулига ва эмульсияни тайёрлаш техникасига боғлиқ. М/С типидagi эмульсия фазалар бир-бирига куй идаги тартибда $\hat{\alpha}$ ўшилганда $\hat{\alpha}$ осил бўлади: аввал эмульгатор сувда ёки «мой да» эритилади, сунгра эмульгатор $\hat{\alpha}$ ўшилган

сувга оз-оздан «мой» эмульсия борилади. С/М типдаги эмульсия; оғил
илиш учун эмульгатор ўшиланган «мой» устига тўрридан-тўрри сув
солинади. Албатта, бу усулдан фақат дисперс фаза концентрацияси
кичик бўлган эмульсиялар олишда фойдаланилади. Акс олда эмуль-
сия фазаларнинг алмашилиш оидисаси руй бериши мумкин.

Совун ёрдамида эмульсия оғил қилиш учун зарурий ёр қисло-
тани мой да эритиб, бу эритма ишқрнинг сувдаги эритмаси билан
аралаштирилади. Бунда совун оғил бўлиш реакцияси фазалар сир-
тида содир бўлади. Узаро ўшиладиган моддаларнинг миқдорлари
орасидаги нисбатга араб бу усул ёрдамида М/С ёки С/М типдаги
эмульсиялар тай ёрлаш мумкин. Эмульсия тай ёрлаш учун икки
суюқлик махсус конструкцияли асбобларда аралаштирилади. Энг
оддий конструкциядаги асбобда бир суюқликка маълум тезликда
иккинчи суюқлик оғими юборилади. Бу ишни унумли бажаришда
суюқлик оғимининг тезлиги ниоятда катта аамиятга эга. Агар
суюқлик оғимининг тезлиги критик тезликдан паст бўлса, хеч ан-
дай эмульсия оғил бўлмайди. Саноатда ва лабораторияда фазаларни
Фир-бирига қўшиш турли қўринишдаги аралаштиргичи бор апарат-
Яарда бажарилади. Лекин бу метод ёрдамида юқори концентрацияли
эмульсиялар оғил қилиб бўлмайди. Бу мақсад учун коллоид тегир-
мон жуда амал қилади.

Эмульсиялар техникада ва турмушда жуда катта аамиятга эга.
Масалан, маргарин ишлаб чиқаришда эмульсия олиш процессидан
фойдаланилади. Қўпинча, масалан, табиий эмульсиялардан циммат-
ли мойлар олишда эмульсияларни емириш зарурияти тугилади. Бу
процесс деэмульгация деб аталади. Деэмульгацияни, яъни эмуль-
сияда коалесценцияни юзага чиқариш учун деэмульгаторлар ишлати-
лади. Кичик концентрациядаги эмульсияларни емиришда деэмульга-
тор сифатида электролитлардан фойдаланилади. Масалан, бур маши-
наларида сув конденсатланганида оғил бўладиган мой эмульсия-
ларига оз миқдорда алюминий сульфат қўшиш билан коалесценция
вужудга келтирилади. Тиниқ эмульгаторлар таъсири натижасида ста-
билланган концентранган эмульсияларни емириш учун қуйидаги
методлар ўлланилади: 1) оғимоя пардаларни химиявий реагентлар
(масалан, кучли кислоталар) таъсири билан емириш, 2) эмульгаторни
кучлироқ (лекин ўзи эмульгатор бўлмаган) сирт-актив модда билан
сиқиб чиқариш, 3) эмульсия фазаларини алмаштира оладиган модда-
лар таъсир эттириш, 4) эмульсияларни узоқ вақт тинитиш ёки центри-
фугалаш ёрдамида қаватланиш оғил қилиш, 5) оғимоя пардаларни
механик усулда емириш, 6) эмульсияларни кучли электр май донида
емириш, 7) эмульсияларни киздириш ёрдамида емириш.

4- §. КУКУНЛАР Э

Кукунлар табиатига ва заррачаларининг катта-кичиклигига қараб
қўп соаларда ўлланилади. Қуйидаги жадвалда саноат аамиятига
эга бўлган кукунлар берилган.

Кукунлар жумласига чанг олатига қадар май даланган қўмир
(чанг хрлатидаги ёқилги), цурум, турли цурилиш, абразив материал-

Саноат а^амиягига эга бўлган кукунлар

Кукуннинг номи	Кукун заррачасининг диаметри, М. 10 ^{''} ⊕	Кандай системага кириши
Цурумлар:		ультрамикродисперс
газ-канал куяси (^урум)	0,03—0,09	— » — ■
газ-печь куяси	0,10—0,30	— » —
лампа куяси	0,30—0,60	— » —
оксидлар:		
магний оксид	0,3—0,5	
титан оксид	0,2—0,7	
рух оксид	0,2—0,8	
темир оксид	0,3—1,5	
Бўр (СаСО ₃)		
чўктирилган бўр	1—5	микродисперс
янчилган бўр	5—50	
Каолин	2—20	
Крахмал:		
гуруч крахмалы	6—10	
жўхори крахмали	15—25	
картошка крахмали	100—150	
Ун		
1 сорт буддой уни	50—200	
1 1 сорт буьдой уни	800 ^адар	

лар ва дисперс ^олатдаги моддалар киради. Агар бирор модда коллоид ҳолатгача май даланган бўлса, у чанг ^олатда бўлса ^ам, барибир коллоид система ^исобланаверади, чунки бу ^олда дисперсион му^ит ролини ^аво бажаради. Яна шуни ай тиш керакки, модда масалан, кўмир кукун х:олатига ўтганида унинг говаклиги ортиб, адсорбировчи хоссаси кучаяди. Кукун бир-бирига ёпишиб, муштлашиб цолиши ^ам мумкин; бу ^одиса коллоидларнинг коагуляциясини эслатади. Баъзан кукун муштлашиб, шар кўринишига эга бўлиб қолади; бунда кукундан гранулалар ^осил бўлади. Саноатда ишлаб чиқариладиган баъзи моддалар (масалан фой дали цазилмалар, минерал ўгитлар, о^ак ва боища моддалар) гранулалар ^олатига ўтказиб ишлатилади.

Кукунлар гранулалар ^олатига ўтганида системанинг сирт энергияси камаяди, шу сабабли грануляция ^одисаси ўз-ўзича содир бўладиган хрдисалар жумласига киради. Лекин кукун ^ўлланганида бу процесс активлашади, чунки бунинг натижасида катта крвушоцликка эга бўлган чегара цават пай до бўлади-да, заррачалар орасидаги ўзаро адгезион таъсир кучай иб, заррачалар бир-бири билан бирлашиб

кетади. Бунинг учун жуда озгина суюқлик талаб цилинади. Агар суюқлик кўп пушилса, турли катталikka эга булган хилма-хил до-налар з^осил булади.

5- §. ДИСПЕРСИОН МУ*ИТИ КАПИЦ МОДДАДАН ИБОРАТ у БУЛГАН КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАР

Дисперсион му^ити цаттиц моддадан иборат булган ультра-микрoгетероген системалар цаттиц золлар деб аталади. Бундай системаларнинг дисперс фазаси газ, суюц ва цаттиц моддадан иборат булиши мумкин. Дисперсион муз^ити цаттиц ва дисперс фазаси газ-дан иборат булган системалар — *цаттиц кўпиклар* деб аталади; газ фаза пуфакчаларининг катта-кичиклигига цараб, цаттиц кўпиклар микрoгетероген (ёки дагал) дисперс системалар жумласига з^ам кири-тилади. Масалан, пемза — табиий цаттиц кўпик; лекин кўпикбетон, кўпикшиша — сунъий цаттиц кўпиклардир,

Каттиц дисперсион му^итли ва суюк; дисперс фазали системалар *цаттиц эмульсиялар* дей илади. Агар суюқлагпирилган ва совитилган фосфорга дисперс симоб цушиб, дисперс система з^осил цилинса, бу система каттиц эмульсияга мисол була ёлади.

К,аттик; дисперсион му^итли ва цаниц дисперс фазали ультра-микрoгетероген ва гетероген системалар ай никра тог жинслар орасида кўп учрай ди. Мисол тарицасида қимматба^о тошларни келтириш мумкин. Уларни ц/ц система деб белгиланади. F/W системалар жумла-сига магматик, цўкинди тор жинслар киради. Масалан, зангори тош туз ц/ц системага мансуб моддадир, чунки бу системада натрий хлорид дисперсион му^итни ва 0,0001% аралашган натрий метали — дисперс фазами ташкил килади. Гетероген кртишмалар з^ам системаларга мансубдир, чунки бундай қотишмалар суюц з^олатга келтирилган мод-далар аралашмасидан тай ёрланади. Суюц қотишма совиганида дис-перс фаза ажралиб, у кртишма ичида заррачалар сифатида цолади. Рангдор шишалар з^ам қ/ц типдаги дисперс системалар жумласига киради. М. В. Ломоносов тай ёрлаган ёцут шиша таркибида жуда оз мицдор коллоид з^олатдаги олтин булган. ЁWут шишаларда олтин-дан бошца металлар з^амда коллоид з^олатда булиши мумкин.

ҚЧ типдаги коллоид системалар кам урганнлган. Улар цаторига тбшкўмирлар з^ам киради. Кўмир таркибидаги ўсимлик цолдикидан тошкўмир з^осил булиш вақтида органик модда турли-туман физик ва химиявий ўзгаришларга учрай ди; масалан, торфдан тошкўмир з^осил булишида органик модда торф ->■ цўнгир кўмир -> тошкўмир схемасига мувофиц равишда ўзгаради. Бу процесслар вақтида анча-гина газ чикиб кетиб, система таркибида углероднинг нисбий мицдори ортиб боради. Умум томонидан эътироф цилинган ^озирги тасаввур-ларга кўра, тошкўмирни табиий юцори молекуляр полимер модда деб қараш керак; цўнгир кўмир эса — дисперсион мухрти цисман цаттиц моддадан иборат коллоид системадир.

6- §. ЯРИМ КОЛЛОИДЛАР

Совун з^амда кир ювишда ишлатиладиган моддаларнинг эритмалари шунингдек, баъзи буйек; ва таннидларнинг эритмалари ярим коллоидлар жумласига киради. Ярим коллоидларнинг асосий хусусияти шундаки, бу системалар кўп суюлтирилганида чин эритма хоссаларига эга бўлиб қрлади; лекин модданинг концентрацияси ортиб, температура пасай са, эритмада мицеллалар з^осил бўлади. Бу мицеллалар «^ай тар мицеллалардир», чунки эритма суюлтирилиб температура оширилса, яна чин (молекуляр) эритма з^осил булаверади.

Ярим коллоидлар шундай кўп компонентли системаларки, улардаги дисперс фаза моддаси: молекуляр эритма коллоид эритма \rightleftharpoons гел мувозанат з^олатида туради.

Демак ярим коллоидларни аралаш эритмалар деб тушуниш керак: дисперс фаза моддасининг молекулалари бир томондан ионлар билан мувозанатда бўлса, иккинчи томондан коллоид заррачалар билан мувозанат дадирли Шунинг учун ярим коллоидлар чин эритмалар билан коллоид эритмалар уртасидаги оралик з^олатни эгаллай ди.

Ярим коллоидларда эриган модда молекулаларидан мицеллаларнинг з^осил бўлиш сабаби шундаки, молекула таркибидаги и^утбсиз радикаллар (масалан, углеводород радикаллари) ўзаро молекуляр тутиниш кучлари орқали бирикади, чунки ^утбсиз радикалларнинг бир-бирига тортилиш кучи уларнинг сувга тортилиш кучидан орти^дир. Шундай и^илиб, ярим коллоид мицеллаларининг ядролари углеводородлардан з^осил бўлади. Бу ядролар ўзига углеводород радикаллари ва сувда оз эрувчан ёки эрмай диган моддаларнинг кутбли группаларини з^ам тортиб олади. Шу тарифа з^осил бўлган коллоид заррачаларнинг ташци сирти к,утбли ва гидрофиль группалар билан қ,опланади. Бу группалар сувда гидролизланиб, мицеллаларнинг ўз-ўзича з^осил бўлишини таъминлай ди.

Ярим коллоидларда ионлар, молекулалар ва турли дисперслик даражасига эга мицеллалар борлиги учун улар полидисперс системалар з^исобланади.

Кўпчилик ярим коллоидлар электролитлар бўлиб, улар якка ионларга ва ассоциланган (мураккаб) ионларга ажрала олади. Агар ярим коллоидларнинг ассоциланган иони анион бўлса, бундай ярим коллоид *анион-актив ярим коллоид* дей илади; агар ассоциланган ион катион бўлса, у з^олда, *катион-актив ярим коллоидга* эга бўламыз. Масалан совун эритмаси анион-актив ярим коллоид, алкалоидларнинг эритмалари эса катион-актив ярим коллоидлардир. Ярим коллоидлар ни-з^оятда яхши эмульгаторлар з^исобланади.

7- §. КУПИКЛАР 2

Агар эмульсиядаги бир суюклик урнига газ олинса, кўпик з^осил • • бўлади. Купикда дисперсион муз^ит сифатида з^амма ва^т суюклик хизмат ^илади, лекин суюклик купик з^ажмининг жуда оз ^исмини ташкил этади. *Купик* — газ ва суюкликдан иборат юккри концентра-

циядаги микрогетероген системадир. Кўпикнинг дисперслик даражаси жуда паст бўлгани учун кўпиклар дагал дисперс системалар жумласига киритилади.

Концентрланган кўпиклар досил бўлиш учун худди эмульсиялардаги каби стабилизатор керак бўлади. Масалан, сув ва даводан иборат барқарор кўпик олиш учун совун, етмак ва оксиллар стабилизатор сифатида ишлатилади. Худди эмульсиялардаги каби бу ерда дам, стабилизаторлик вазифасини сирт-актив моддалар бажаради. Стабилизатор суюкликнинг сирт таранглигини камай тириб, механик жидатдан мустадкам пардалар ҳосил бўлишини таъминлайди. Кўпик пардаси пишик; бўлгандаги кўпик барқарор бўлади. Фаъат эластик пардалардан иборат кўпиклар узоқ ваът тура олади.

Улар қандай кўпикни микродорий жидатдан характерлаш учун кўпикнинг кўпаявчанлиги (карралиги) номли катталиқ «К» кирилган:

$$K = \frac{v_k}{v_c}$$

бу ерда v_k кўпик даими, v_c — суюклик (парда долатидаги суюклик) даими.

Кўпикларни характерлашда яна дисперслик (яъни кўпик пуфакчаларининг ўртача диаметри), суюклик пардаларининг ўртача далинлиги, кўпикнинг мустадкамлиги (ўз-ўзича емирилиш вадти), кўпик пардаларининг юқаланиш тезлиги каби кўрсаткичлардан дам фойдаланилади. Албатта, амалий жидатдан Караганда кўпикнинг икки кўрсаткичи, яъни *стабилланиши ва емирилиш вақри* катта адамиятга эга. Кўпикка турли моддалар қўшиш билан бу икки процесс тезлигига катта таъсир кўрсатиш мумкин. Масалан, Дьюар совун эритмасига турли моддалар дўшиш ва тай ёрлаш усулини танлаш натижасида совун кўпиги умрини 3 й илга етказа олган (ваъоланки совун кўпигининг умри одатда бир неча секунд билан ўлчанади). Кўпик умрининг узод-дисдалигига температура ва эригдаги рН дий мати дам катта таъсир курсатади.

Кўпиклар дам турмуш ва техникада катта адамиятга эга. Масалан, рудаларни бой итишда ишлатиладиган флотация усули кўпик досил дилиш процессига асосланган.

Хозирги вадтда структура тўрлари каттид моддалардан иборат бўлган даттид кўпиклар (аэрогеллар) нидоятда катта адамиятга эга. Улардан изоляцион материаллар, микроговак чармлар, пенопласт, кўпикшиша ва бошда материаллар тай ёрланади. Каттиқ кўпик (масалан, пенопласт) досил қилиш учун пластмассаларга баъзи моддалар (масалан, аммоний бикарбонат, мочевина ва бошдалар) дўшиб, аралашма 150—180° да парчланади; бу вадтда газ мадсутлар (азот, карбонат ангидрид, сув буги ва бошдалар) ажралиб чидиб, системада микроговакли структура досил буладй.

Кондитер кўпиклар (торт ва бошда ноз-неъмаглар) дам даттид кўпиклар жумласига киради.

Суюклик ёки қаттиқ жисм заррачаларининг газ муқтда (масалан, заводи) тарқалили натижасида %осил бўлган микрогетероген дисперс системалар аэрозоллар деб аталади. Барча аэрозоллар (табiiий аэрозоллар ва техник аэрозоллар дей иладиган икки гурупага бўлинади. Табiiий аэрозоллар Ер атмосферасида содир бўладиган турли-туман процесслар натижасида келиб чиқади. Техник аэрозоллар инсоннинг ишлаб чиқариш фаолияти (руда қазииш ва уни қай та ишлаш, кўмир қазииш, турли материалларни май далаш, цемент ишлаб чиқариш, ёқилги ёқиш ва хрказо ишлар) туфай ли пай до бўлади. Саноатда пай до бўладиган аэрозоллар, кўпинча, инсон саломатлиги га салбiiий таъсир кўрсатади. Улар табиатга х'ам зарар етказади. Шу сабабли техник аэрозолларни й ўқотиш жамият олднда турган актуал масалалардан бири ^исобланади.

Лекин цишлоқ хўжалигида (масалан, экинларга сепиладиган инсектицидлар), саноатда (буёқ сифатида) ишлатиладиган сунъий аэрозоллар кўпчилик зрларда ме^нат унумдорлигинн оширади. Масалан, сунъий аэрозоллар баъзи касалликларни инголяция й ўли билан даволашда царннб 100 инлдан бери ишлатилиб келади. Хилма-хил дориларни аэрозоллар з^олида ишлачиб ўпка шамоллаши, бронх, томоқ ва бошца органларда учрай диган юцумли ва аллергик касалликлар даволанади.

Аэрозоллар ҳам худди бошца дисперс системалар сингари диспергация ва конденсация усуллари билан з^осил цилинади. Энг кўп цўлланиладиган диспергация усуллари билан танишиб утамйз.

1. Моддани электр май донида сачратиш у с у л и. Бу усулда аэрозоль з^осил цилииш учун электр кучланиш манба қутбларишиг бнрига уланган пульверизатор ёрдами билан модда сачратилади. Бу усул билан деярли барцарор аэрозоль олиш мумкин.

2. Эритмани босим остида з^аво ёрдамида с а ч р а т и ц и у с у л и. Бу усулда ^аэрозоль >рсил цилииш учун турли копструкциядаги пульверизаторлар ишлатилади. 3. Моддани ультра товуш ёрдамида май далаш. Бу метод деярли юкрри концентрациядаги дисперс фазага эга бўлган аэрозоль тай ёрлашга имкон беради. Бу методдан антибиотикларнинг сувдаги эритмаларини зрсил цилиишда фой даланилади. 4. Суюц моддани ультра центрифуга ёрдамида сачратиш. Дисперс фаза моддасининг сувдаги эритмасидан куй мицдорда тай ёрлаш керак бўлган хрлларда бу усулдан кенг фой даланилади.

Аэрозолларнинг молекуляр - кинетик хоссалари. Аэрозолларни суюц коллоид системалардан ажратиб турадиган асосий кўрсаткич шундан иборатки, газ муз^итда молекулаларнинг эркин з^аракат узунлиги аэрозоль дисперс фаза заррачалари диаметридан катта бўлиши мумкин. Молекуляр-кинетик назарияга мувофиц, газ молекулаларининг эркин з^аракат узунлиги Я цуй идаги формула билан з^исобланади:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0}$$

$$\lambda = \lambda_0 / 2 \cdot \pi \cdot (\lambda > 6)$$

бу ерда d — молекула диаметри, μ — атом бирлигидаги молекулалар сони, $\lambda = 3,14$. Агар μ нинг урнига kT/p уй сак:

$$\lambda = \frac{kT}{1/2 \mu n d^2 p} \quad (X,7)$$

з'осил булади (бу ерда k — Больцман константаси, T — абсолют температура, P — босим). Газлар учун A — нинг ций мати 100 нм атрофида булади. Суюкликларда эса X э. 10 нм га яқин, яъни молекулалари радиусига жуда яқин кий матга эга.

Аэрозолларнинг молекуляр-кинетик хоссаларини урганиш натижа-

сида улар цуй идаги икки синфга булинади. Биринчи синфга $X \gg 1$,

яъни заррачаси эркин аракат узунлигининг заррача рад усига нисбати 1 дан анча катта булган аэрозоллар киради. Иккинчи синфга $X/r \ll 1$ булган аэрозоллар киради. — Булган аэрозолларда сферик

шаклдаги дисперс фаза заррачаларининг идиш тубига цукиши Стокс цонунм $F = 6\pi\eta r v$ га буй сунади (бу ерда F — суюкликнинг заррача аракатига курсатадиган аршилик кучи, r — суюкликнинг овушолиги, v — заррачанинг суюклик ичида аракат тланиш тезлиги r — заррача радиуси их = 3,14); Стокс цонунм упидагича таърифланади: Крушо суюклик ичида пай до буладиган цозушо аршилик кучи заррача харакати тезлигига пропорционал булади.

$F = BvW$ бу ерда B — пропорционаллик коэффиценти булиб, унинг дий мати $6\pi\eta r$ тенг; бинобарин $P = 6\pi\eta r v$ дир).

Агар дисперс фазаси аттиц моддадан иборат аэрозоль заррачасининг эркин аракат узунлиги заррача радиусига тенг булса, Стокс цонунм уй идаги узгарган тенгламасидан фондаллиш мумкин:

$$\lambda = \frac{6\pi\eta r v}{W - A \lambda} \quad (X,8)$$

Милликен курсатишича, (X, 8) формуладаги доимий коэффиценти A нинг дий мати 0,864 га тенг. Жуда май да ва жуда й ирик заррачаларга ($r = 20-30$ нм) эга булган аэрозоллар Стокс цонунига буй сунмай ди. Дисперс фазаси суюк, моддадан иборат аэрозоллар учун юкорида келтирилган тенгламалардан фой даланиб булмайд ди. Ундай аэрозолларнинг хоссаларини тавсифлаш учун махсус тенгламалар мавжуд (бундай тенгламаларда суюкликнинг ковушоклиги эйтиборга олинади). авода (газда) осил илинган аэрозолларнинг цовушоклиги суюклик ичида осил илинган коллоид эритма цовушоклигидан кичик булгани учун заррачаларнинг броун аракати аэрозолларда кучлиро ифодаланган булади. Масалан, заррачаларнинг авода уртача квадратик силжиши худди уша модда заррачасининг сувдаги эритмада силжишидан 5000 марта орти дир.

Эй нштей н ва Смолуховский нинг броун аракатига онд назариялари аэрозоллар учун ам цулланила олади. Бу ерда аму нинг роли кат-

та. Агар аэрозоль учун $X/r < 1$ булса, Эй нштей н ва Смолуховский назариясидан куй идаги формула келиб чикади:

$$\frac{2}{3} \frac{t}{3\pi \Gamma} \quad (X,9)$$

Агар аэрозоль заррачалари жуда кичик булса

$$\frac{\kappa T (W_4 \sim AX/r)}{3\pi \sigma_0 r} \quad (X,10)$$

формула мувофиц келади (бу ерда \bar{x}^2 — заррачанинг ўртача квадратик силжиши, t — вацт).

Аэрозолларнинг электр хоссалари. К, утбли суюклик авода сачратилганида унинг май да томчилари аводаги мусбат ёки манфий ионларни ам ўзига цамраб олиб, томчи мусбат ёки манфий зарядли бўлиб қолади.

Лекин атмосферадаги ионлар мицдори саноат маъсадлари учун зарур бўлган зарядли аэрозоллар досил цилиш учун етарли концен-трацияда эмас. Бундай оллларда авони турли методлар ёрдамида ионлашга турри келади. Масалан, бирор газни аэрозоль заррачаларидан тозалаш учун аэрозолни электр ёрдамида сунъий йул билан зарядлашдан фой даланилади, чунки зарядли заррачалар царама-царши зарядли к, утбга осон цўкади. Бундай асбоблар «чанг тутувчи электр филътрлар» деб аталади. 62- расмда ана шундай электр филътр схемаси келтирилган.

Аэрозоллар оптик хоссаларга эга. Улар оптик хоссалари жиъатидан лиозоллар бўй сунган цонунларга бўй сунади. Аэрозолларнинг дисперсион муъити (газ музъит) билан лиозолларнинг дисперсион муъити (суюклик) зичлиги ва ёругликни синдприш коэффициенти жиъатидан бир-биридан кескин фарц цилади. Шу сабабли аэрозолларда ёруглик кучли ёй илади. Шунга асосланиб, аэрозоллардан тутун пардалар сифатида кенг фой даланилади. Барча аэрозоллар ичида фосфат ангидрид (P_2O_5) аэрозоли ёругликни энг куъ ёй иш ва цай тарих хоссасига эга, P_2O_5 нинг ницоблаш таъсири бир га тенг деб цабул цилинган.

Аэрозоль заррачаларида учрай диган термофорез ва фотофорез одисалари. *Аэрозоль заррачаларининг иссиц жисм атрофида содир йуладиган ёаракати термофорез деб аталади.* Аэрозолни ёи томондан ёритганда термофорез одисаси жуда явдол кўринади. Агар ён томондан ёритилган аэрозоль яцинига бирор иссиц жисм келтириб цўй илса, бу жисм яцинидаги зонада дисперс фаза заррачалари учрамаслигини пай цаш мумкин. Бундай зонада ёрурлик ёй илмай ди; шунинг учун бу зона цоронги (ёки чангдан тозаланган) зона деб аталади. Дисперс фаза заррачалари учрамай диган бу зонанинг цалинлиги иссиц жисм температуураси T_x билан газ фаза температуураси T_2 орасидаги ай ирмага борлиц. Уотсон кўрсатишица, цоронри зонанинг цалинлиги куй идаги формула асосида топилиши мумкин:

$$Я = \kappa(T, \sim T_2) Q \sim b \quad (11)$$

бу ерда κ , h — доимий катталиклар, Q — сирт бирлигидан конвекция туфай ли чициб кетиб й уцоладиган иссицлик мицдори.

Аэрозол кучли равишда ёритилганда содир бўладиган ёодиса фотофорез деб аталади. Фотофорез мусбат ва манфий бўлиши мумкин.

Мусбат фотофорезда заррачаларнинг ҳаракати ёруғлик манбаидан бошланади, манфий фотофорезда эса аксинча, заррачалар ёруғлик манбаи томонга уналган бўлади.

Аэрозоль дисперс фазаси заррачаларининг совида жисмлар сиртига қамралиб қолиши *термопреципитация* деб аталади. Ана шу ҳодиса туфайли печь, радиатор ва, шунингдек, деворларда чанг-тузон ўтириб қолади.

9- §. ТУПРОК КОЛЛОИДЛАРИ

Тупроқ, коллоидлари ернинг сирт қаватида учрайдиган коллоидлар бўлиб, уларда дисперс фаза родини диаметри 1 нм дан 100—200 нм гача бўлган жуда майда тупроқ заррачалари, дисперсион муҳит родини эса тупроқ эритмаси бажаради. Тупроқ коллоидлари эҳсосил бўлишида тупроқ эритмасининг роли катта. Тупроқ эритмаси тупроқнинг суқш фазаси бўлиб, у ўзида турли моддаларни эритган сувдан иборат. Тупроқ эритмасининг таркиби тупроқ, эҳсосил қилувчи тоғ жинсларининг хоссаларига, тупроқнинг типига, ерга ўқит солинган-солинмаганлигига боғлиқ. Шўрмас тупроқларнинг тупроқ эритмасида кальций бикарбонат анча миқдорда бўлади, лекин сульфат, нитрат, фосфатлар оз миқдорда учрайди. Бундай эритманинг осмотик босими 10 атмдан ошмайди. Шўр тупроқлардаги тупроқ эритмасида сульфат, хлорид ва соданинг миқдори жуда кўп бўлгани учун бундай эритманинг осмотик босими 30—40 атм га етади. Агар тупроқ эритмасининг осмотик босими ўсимлик организмидаги осмотик босимдан ортқ бўлса, тупроқдан ўсимликларга сувнинг чиқиши қийинлашади. Бундай тупроқда экин қурб қолади.

Тупроқ эритмасидаги коллоид заррачаларнинг умумий миқдори турли хил тупроқларда турлича бўлади. Енгил тупроқларда коллоидлар кам, оғир тупроқларда кўп учрайди.

Тупроқ коллоидлари куйидаги уч гурпга бўлинади:

1) минерал коллоидлар (тупроқнинг коллоид-дисперс ҳолатдаги минераллари), 2) органик коллоидлар (чириш натижасида ҳосил бўладиган гумус кислоталар) ва 3) органик-минерал коллоидлар (минерал-органик моддалардан иборат мураккаб дисперс системалар). Тупроқ коллоидларининг агрономик аҳамияти ниҳоятда катта. Тупроқ коллоидларининг миқдори ва таркиби тупроқнинг шимиш қобилиятига, тупроқда цуמוқ зарурий структуралар ҳосил бўлишига ҳамда тупроқнинг бошқа хоссаларига катта таъсир курсатади.

Тупроқнинг шимиш хусусияти деганда тупроқнинг газларни, суқлушқларни, эриган моддаларни ва тупроқ орқали ўтган сувдаги ёғлиқ заррачаларни ушлаб қоллиш хусусиятини тушуниш керак. Совет олими академик К. К. Гедройц XX асрнинг бошларида ривожлантирган таълимотига мувофиқ, тупроқнинг шимиш хусусияти ўз ичига биологик, химиявий, физик-химиявий, физик ва механик шимиш хусусиятларни олади.

Тупроқнинг биологик шимиш хусусияти тупроқдаги микроорганизмлар фаолиятдан келиб чиқади. Химиявий шимилишда эриган модда тупроқдаги турли компонентлар билан химиявий реакцияларга

киришиб, ёмон эрувчан моддалар з^осил цилади, з^осил бўлган моддалар эса тупроцнинг цаттиц фазаси таркибига утади.

Физик-химиявий шимиш тупроц коллоидлари иштирокида содир бўлади. Тупроц коллоидлари ўз катионларини алмаштира олади. Тупроц коллоидига бирор эрувчан туз таъсир этганида катионларнинг алмашилиши цуй идаги схема буй йча боради:



бу ерда [тк 1 — тупрок, коллоид заррачаси, M, ва M₂ — катионлар. Шу тарифа алмашипа оладиган катионлар алмашилувчан ёки шимилувчан катионлар дей илади. Таркибида шимилувчан катион бор май да тупрок; заррачаларининг жами тупроцнинг шимилувчан комплекси деб аталади. Кальций ва цисман магний иони тупроуда энг кўп шимиладиган катионлардир. Шуў тупроқларда кальций ва магний ионларидан ташцари, натрий ионлари хам анча микдорда бўлади. Кислотали тупроцларда эса кальций ва магний ионларидан ташцари алюминий амда водород ионлари бўлади. Маълум мицдор, масалан, 100 г тупроцқа шимилган катионларнинг миллиэквивалентлар билан ифодаланган умумий мицдори тупроцнинг шимиш (алмаштириш) ситми дей илади. Масалан, цора тупроцнинг шимиш сигими 100 г тупроц учун 25—50 миллиэквивалентни ташкил цилади.

/процда содир бўладиган физик шимилишда эриган модда молекуалари тупроцнинг май да дисперс заррачалари сиртига адсорбланади. Механик шимилишда эса тупроцдан ўтадиган сувдаги цаттиц заррачалар тупроцда тутулиб цолади.

Тупроц коллоидлари туфай ли тупроцда структура агрегатлар з^осил бўлади, яъни таркибида шимилган кальций иони бўлган ва сувда эримай диган чиринди модда тупроц заррачаларини цовуштириб, диаметри 1—10 мм бўлган цумоц-цумоц доналар з^осил цилади; тупроцнинг структура агрегатлари сув таъсиридан ёй илиб кетмай ди. Тупроцда структура агрегатларнинг бўлиши экиннинг ўсишига катта ёрдам беради.

Табиатда тупроц коллоидлари фацат тор жинслар ва минералларшиг емирилишидангина эмас, балки тупроцда мавжуд бўлган органик ва анорганик моддалар орасида амалга ошадиган химиявий реакциялар натижасида з^ам з^осил бўлади. Туироцнинг юцори дисперс цисми сифат ва мицдор жиз^атидан з^амма ерда бирдек эмас: баъзиларида кўп ва баъзиларида кам бўлиши мумкин. Масалан, «семиз» ерларда коллоид-дисперс заррачалар 50% ни, сопупроцда 30%, цумли тупроцларда 3% ни ташкил цилади.

Баъзан шўрхок ерларга гипс солиш, яъни натрий ионларини кальций ионлари билан алмаштириш тупроцнинг сифатини оширади. Бунда ионларнинг коллоидларни коагуляциялаш цобилияти ортади, тупроцнинг структураси муста^камланади.

Бу жиз^атдан ушбу китоб муаллифларидан бири, акад. К- С. Ахмедов таклиф цилган сувда эрувчан юцори полимер моддалар (масалан, К-4 препарат) катта а^амиятга эга. Тупроц коллоидига адсорбиланган катионлар тупроцнинг физик-химиявий хоссаларини ўзгартиради ва ўсимликка бевосита таъсир кўрсатади. Масалан, тупроцда оз

миадорда Na^+ , K^+ ва NH_4^+ ионлари бўлса, ўсимлик яхши ривожланадиган. Агар тупроқнинг ютувчи комплекси бу ионларга батамом тўйинган бўлса, бундай тупроқда ўсимлик нобуд бўлади. Шу сабабли ерга нормадан ортиқ минерал ўқит солиш тупроқда катта зарар келтиради. Шунингдек, тупроқнинг Ra^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ионлар билан тўйиниши ҳам экинни зарарлайди.

Катионларнинг тупроқ коллоидларига адсорбиланиш процесси айтар қизиқ, шу сабабли катион алмаштириш орқали тупроқни керакли катионлар билан таъминлаш ва тупроқдаги ютувчи комплекслар таркибини ўзгартириш мумкин.

Анионларнинг тупроқ коллоидларига адсорбиланиш характери катионларникидан тамомилан фарқ қилади. Масалан, SO_4^{2-} , Cl^- каби анионлар тупроқ коллоидларига ютилмайди. Улар тупроқ эритмасида эркин ҳаракат қилади. Лекин фосфат PO_4^{3-} анионлар тупроқ коллоид заррачаларининг бевосита сиртига адсорбиланади. Кам кислотали, нейтрал ва ишқорий тупроқларда эса PO_4^{3-} анионлар тупроқ коллоидларига чуқурроқ адсорбиланади. Тупроқ коллоидларида Ca^{2+} , Al^{3+} ва Fe^{3+} катионлари билан PO_4^{3-} ионлар реакцияларга киришиб, сувда кам эрувчан кальций, алюминий ва темир фосфат чўкмаларини ҳосил қилади. Демак, PO_4^{3-} анионларнинг тупроқ коллоидларига адсорбиланиши ҳам процесс тарзида боради.

Тупроқда коллоидларнинг мавжудлиги туфайли тупроқ буферлик хусусиятига эга: тупроқда бир оз кислота ёки ишқор қўшилса, тупроқнинг рН қиймати сақлаб қолишга интилади. Фараз қилайлик, тупроқда органик модда емирилиши натижасида ёки унга кислотали ўқит солиш орқали тупроқ эритмасида водород ионлар (H^+) концентрацияси ошириб юборилган бўлсин. Бунда тупроқнинг ютувчи комплекси тупроқ эритмасидаги водород ионларини ўзидаги бошқа катионларга (масалан, Ca^{2+} ионларига) алмаштиришга интилади, у ҳолда ютувчи комплекс билан водород ионлар орасида



реакция содир бўлади (бу ерда Y — ютувчи комплекс). Тупроқ эритмасидаги водород ионлар концентрацияси камайиб, тупроқ аввалги рН қийматига эришади. Шунинг ҳам айтайти керакки, ҳамма тупроқлар ҳам бирдек буферликка эга эмас. Минерал ва органик коллоидларга бой тупроқларнинг буферлик қучи катта бўлгани ҳолда, ишқор «озрин» ерларнинг буферлиги жуда кичик. Шу жиҳатдан ҳам «озрин» ерларни «семиртириш» (алмашлаб экиш ёки етарли миқдорда ўқитиш йўли билан) катта аҳамиятга эга.

Х БОБГА ОИД САВОЛ ВА ТОПШИРИЛЛАР

1. Микрогетероген системалар, қўпиклар, суспензия, аэрозоль ва эмульсия тушунчаларига аниқ таъриф бериш.
2. Суспензия билан эмульсия орасидаги фарқ нимадан иборат? Уларнинг хос-салари билан бир-бирига ухшайди?
3. Седиментация, унинг тезлиги, седиментация диаграмма тушунчаларига таъриф бериш.

4. Микрогетероген ва ультрамикрoгетероген системаларга мисоллар келтиринг.
5. Эмульсияларнинг типлари, эмульсия фазаларининг узгариши, коалесценция тушунчаларини таърифлаб беринг. Эмульсиялар ^андай хосил килинади?
6. Эмульгатор ва унинг роли ^а^ида акад. П. А. Ребиндер таълимотини ай тиб беринг. Мисоллар келтиринг.
7. Эмульсияларнинг цовушоцлиги. Эй нштей н, Тей лор ва Сибрининг тенгламаларига характеристика беринг.
8. Эмульсияларнинг молекуляр-кинетик хоссалари з^а^ида нималар биласиз?
9. Эмульсияларни емириш усулларини бирма-бир ай тиб беринг.
10. Ярим коллоидлар ва уларнинг ахамияти учуа нималар биласиз?
11. Анион-актив ва катион-актив ярим коллоидлар ,укуда сузлаб беринг.
12. Концентрланган купиклар цандай ^осил ^илинади? Купикларнинг ахамияти я^ида нималар биласиз?
13. Аэрозолларнинг фой да ва зарарлари ^а^ида сузлаб беринг.
14. Аэрозолларнинг молекуляр-кинетик хоссалари асосида икки синфга булиниши з^а^ида нималар биласиз? Стокс ^онуни нимадан иборат?
15. Эй нштей н ва Смолуховский нинг броун ^аракатига оид назарияси аэрозоллар учун цандай ^улланилади?
16. Аэрозолларнинг электр. оптик хоссалари, термофорез ва фотофорез ^одисалари ^а^ида сузлаб беринг.
17. Тупро^ коллоидлари нимадан иборат ва уларнинг ^андай ахамияти бор?

XI БОБ. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАР. КИРИШ

Биз IX бобда куздан кечирган табиий ва синтетик каучук, полиизобутилен, целлюлоза каби полимерлар таркибида ион (ёки ионоген) группалар учрамади. Лекин таркибида турли ионоген группалар учрай диган жуда кўп говори молекуляр бирикмалар бор, бундай ЮМБ лар сувда эритилганида ўздан ионлар ажратади. Ана шундай ЮМБ лар *полиэлектродитлар* деб аталади. Улар таркибидаги ионоген группа табиатига к, араб куй идаги уч категорияга булйнади:

1) таркибида — COO^- ёки — OSCV группалари булган полиэлектролитлар. Масалан, эрувчан крахмал таркибида — COO^- группа, агар-агар таркибида — OSO_3^- группа мавжуд.

2) таркибида асос группача (масалан, — NH_2 — группа) булган полэлектродитлар. Бундай моддалар табиатда учрамай ди, аммо сунбий й ул билан синтез цилиниши мумкин.

3) таркибида з^ам кислота, х, ам асос группалари булган полиэлектролитлар (булар полиамфолитлар дей илади).

Улар жумласига таркибида — COO^- ва — NH_2 группалар булган о^силлар, синтетик плиамфолитлар, акрил з^амда винилпиридиннинг сополимерлари, глютамин кислота ва лизинлар киради.

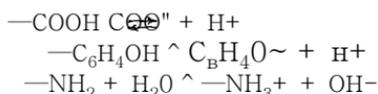
Полиэлектродитларнинг кўпчилиги сувда эрий ди. Шунга кўра улар «сувда эрувчан полимерлар» деб ^ам аталади.

1-§. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ

Ок, силлардан ташцари барча полиэлектролитлар таркибида ионоген группалар ни^оятда зич жой лашган булиб, ЮМБ нинг з^ар ^ай си ввеносига биттадан ионоген группа тўрри келади. СЦсилларда эса 6 та ёки 8 та аминокислота ^олдирига битта карбоксил группа ёки битта аминокруппа тўрри келади. Полиэлектродит таркибида ионоген группалар деярли зич жой лашганлиги сабабли бу модда сувда эритилганида яхшигина электростатик таъсирлар юзага чи^иб, эластик полиэлектролит молекуласидаги занжирлар кучли даражада деформацияга учрай ди. Бундай деформация ионоген группаларнинг диссоциланиш даражасига, эритмада бошк;a куй и молекуляр электролит бор-й^у^лигига ва эритманинг рН катталигига богли^ булади. Качальский кўрасатишича, полиакрил кислота эритмасининг рНи ўзгартириб борилса, бу модда ўз-ўзича бир неча марта чўзилиб, бир неча марта ^ис^арар экан.

Полиэлектролитлар цутбли эритувчиларда яхши эрий ди; бунинг сабаби шундаки, ионоген группаларга эга бўлган макромолекулалар цутбсиз суоцликлардан кўра, цутбли суоқликлар билан ўзаро цучлироц таъсирлашади. Шунинг учун ам, бир вацтлар полиэлектролитларни (жумладан, оцсилларни) лиофиль коллоидлар деб аташган.

Полиэлектролитлар жумласига табиий моддалардан оқсиллар, гепарин (цорамолларнинг ўпка ва жигаридли олинадиган модда) ва альгинатлар (альгинат кислоталарнинг тузлари) киради. Оқсиллар сувдаги эритмаларининг хоссалари нихоятда яхши ўрганилган. Оцсил сувда эритилганида унинг ионоген группаларни ионларга диссоциланади, чунончи:



хар цай си ионоген группанинг диссоциланиш даражаси эритма рНга боғлиц бўлади.

Оцсил молекулалари таркибида кислота ва асос хоссаларга эга бўлган ионоген группалар борлиги сабабли оқсиллар амфотер моддалар хоссаларини намоён цилади. Шунга кўра оқсилнинг макроиони кислотали муитда мусбат, ишцорий муитда манфий зарядга эга. Эритмада неча мусбат зарядли полиион бўлса, худди ўшанча манфий зарядли полиион бўлади. Бинобарин, эритмада макроионлардан иборат система умуман олганда электроней тралдир. Лекин эритмада кўшимча электролитлар борлиги ва ионоген группаларнинг диссоциланиши туфайли турли ионлар концентрацияларининг қиймати га эам эътибор беришга турри келади. Бинобарин, полиэлектролит эритмасининг хоссалари эритмадаги цуйи молекуляр электролитлар концентрациясига эам борлици бўлади.

Полиэлектролитлар икки олатда бўлади: бири суоц полиэлектролитлар — золлар бўлса, иккинчиси цуоц олагдаги геллардир.

2- §. ДОННАНИНГ МЕМБРАНА МУВОЗАНАТИ

Термодинамик жиатдан полиэлектролитларни биринчи бўлиб Доннан тални цилишга муваффац бўлди. У Гиббс тасаввурларига асосланди. Доннаннинг иши натижасида иккала синф полиэлектролитларига оид умумий цонуниятлар топилди. Шу билан бирга «хўжайра — ташци мухит» номи билан аталадиган биологик системани моделлаш имконияти яратилди. 61- расмда биринчи ва иккинчи тур полиионлар системасининг модели тасвирланган. Улардан бирида (61- раем, а) полиионлар идишнинг I цисмида эркин аракат цилади, лекин идишнинг II цисмига ута олмай ди; идишнинг бу цисмига цуйи молекуляр электролит $M^+ A^-$ нинг эритмаси жойланган (унда катион M^+ ва анион A^- лар бор). Идишнинг I ва II қисмлари бир-биридан ярим ўтказгич парда (мембрана) билан ажратилган; M^+ , A^- ионлар ва сув мембрана орцали биринчи томондан иккинчи томонга ва иккинчи томондан биринчи томонга бемалол утаверади, аммо полиионлар

$$RT \ln f_- - z_+ \bar{W} = RT \ln a_- - z_- \bar{W} \quad (XI,4a)$$

Бу икки тенглама бир-бирига ўқушганида ионлар орасидаги мувозанатни ифодаловчи ушбу тенглама келиб чиқади:

$$\bar{a}_+ - \bar{a}_- = a_+ - a_- \quad (XI,5)$$

Бу пфода мембрана мувозанатги ёки доннанча мувозанат тенгламаси дейилади. Лекин етарли исботи бўлмаса ам, кўпинча мембрананинг I ва II томонларидаги аракатчан электролитларнинг ктнвлик коэффициентлари бир-бирига тенг, деб қабул илинади: $f_{\pm} = \bar{W}$, у ҳолда

$$\bar{C}_+ - \bar{C}_- = C^2 \quad (XI,6)$$

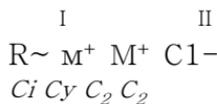
Мембрананинг I ва II томонларида ионлар тақсимланишини кўрсатиш учун анашу (XI,6) тенгламадан фойдаланилади. Бу ыфода тақрибий ифода, лекин ихтиёримизда бундан кўра аншро: ζ бош а нфэда ҳам й ў; (XI,5) тенгламадан фойдаланиш имкониятига эга, \bar{W} ам эмасмиз, чунки айрим ионларнинг (айни са, дисперс системалардаги) активликлари номзълум Лекин (XI,5) тенгламани

$$\bar{c}_+ - \bar{c}_- \text{ fibril}$$

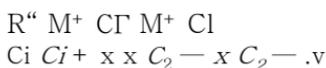
шаклига келтириш мумкин. / \pm иу-шматлар барча электролитлар учун маълум. Мембрананинг I томонидаги ионлар концентрациялар \bar{C}_+ ва \bar{C}_- ни амда II цисмидаги концентрацияларни тажрибада мувозанат қарор топгандан кейин ўлчаш нули билан (XI,5) тенгламани текшириб кўриш мумкин.

Бу каби тажрибалар оқсилларнинг паст концентрациялардаги эритмалари устида олиб борилганида назария билан тажриба орасида мувофиқлик борлиги аниқ бўлди.

Энди, мембрананинг II томонига солинган электролит MCl нинг ионлари полиион турли концентрацияларда бўлганида мембрананинг I ва II томонларига қандай тақсимланишини кўриб чиқамиз. Ҳажм бирлигидаги полиионлар концентрациясини $[R]$ билан белгилайлик; мембрананинг I томонидаги полиионлар концентрацияси C_1 га тенг бўлсин; ундан таищари $z_+ = z_- = z \sim 1$ деб қабул қилайлик. Дастлаб мембрананинг I томонида RM коллоид (полиионли) бирикма бўлсин; II томонидаги тоза эритувчи (сувга) MCl таркибли туз солайлик. Бу тузнинг II томонидаги дастлабки концентрацияси C_2 бўлсин. Дастлабки олат:



Тақсимланиш жараёнида мембрананинг II томонидан унинг I томонига M^+ ва Cl ионлар ўта бошлайди. Фараз қилайлик x моль MCl ўтганида мувозанат қарор топсин. У ҳолда ушбу ифодага эга бўламиз:



Агар мувозанат ҳолатидаги кий матларни (XI,6) тенгламага куй саж:

$$(C_1 - | - x)^* = (C_2 - | - *)^2 \quad \text{ни оламирз. Бундан} \\ \frac{C_2}{C_1 + 2C_2} \quad \text{эки} \frac{* - C_2}{C_2 C_1 + 2C_2} \quad \text{(XI,7)}$$

Бу тенглама *Лонная тенгламаси* дей илади.

Бундан кўрамизки: 1) цуй и молекуляр массага эга бўлган МСI электролит мембрананинг иккала томонига бир хилда таркалмай ди; 2) коллоид эритма жой лашган томонда электролит МСI нинг концентрацияси камроц бўлади. 3) МСI мембрананинг иккала томонида (баравар тацсимланмагани учун эритмада кўшимча осмотик босим Доннанинг осмотик босими) ва электр потенциаллар ай ирмаси (мембрана потенциали) вужудга келади. Электролитнинг тацсимланши C_x ва C_2 орасидаги нисбатга боглиқ. Агар $C_2 > C_1$ бўлса, (XI,7) тенгламага мувофиц $x = C_2/2$ га эга бўламиз. Демак, фақат полиион концентрацияси кичик бўлиб, M^+ ва Cl^- ионлар концентрациялари катта' бўлган хрллардагина электролит мембрананинг I ва II томонларига баравар тарцалади.

Агар $C_1 > C_2$ бўлса, (XI,7) тенгламадан курамизки, л: нинг кий - мати 0 га яцин бўлади. Бу хрлда электролит мембрананинг II томонидан I томонига деярли утмай ди.

Агар $C_1 = C_2$ бўлса, у холда $x = C_2/3$ га тенг. Демак, $C_2 = C_1$ булганида мембрананинг II томонидан I томонига дастлаб олинган электролит ионларининг учдан бир қисми утади. *Электролит ионларининг I ва II томонларга баравар тацсимланмаслиги Доннан эффекти деб аталади.*

Биологик ҳужай ра суюцлигида 10% чамасида полиэлектролит бўлади. Унда ϵ_1 1 моль-ион/л га тенг, деб фараз цилай лик. Қсқда ҳужай рани цуршаган муитдаги модданинг концентрацияси (C_2) тахминан 0,1 моль-ион/л га тенг.

Агар бу ций матларни (XI,7) тенгламага қуй сак, $x = 0,01$ бўлади; бинобарин, ҳужай ра муҳитига киритилган тузнинг озгина қисмигима ҳужай ра ичига утади. Бундан Доннан эффекти туфай ли ҳужай ра ичидаги туз режими (ташци муитда туз миедори узгармак) ҳам) деярли бир текисда, колаверади деган хулоса чиқариш пумкин.

Биология учун муим масалалардан бирнга — ҳужай рашиг ўзи бирор мембрана билан ажралган золми ёки маълум чегарага қадар бўкадиган гелми, деган саволга термодинамик метод жавоб беришга ожиз. Протоплазмани структура-механик усуллар билан текшириш натижасида протоплазмада ҳам золлик, ҳам геллик ҳолатлар мавжудлиги аниқланди. Электрон микроскоп ва электронлар дифракцияси методлари ёрдамида олиб борилган текширишлар ҳужай ра кембранасининг цалинлиги 8—10 нм чамасида эканлигини курсатди.

Унинг таркибида бимолекуляр \hat{a} ватлар мавжуд бўлиб, уларнинг бири фосфолипид, иккинчиси протеин \hat{a} ватлардир.

Мембрана мувозанатнинг мавжудлиги полиэлектродитлар эритмасидаги осмотик босим катталигига \hat{a} м таъсир кўрсатади. Фараз қилайлик полиэлектродит эритмасининг \hat{a} узига хос осмотик босими P_{II} бўлсин. Унинг киймати

$$P_{II} = CRT \quad (XI,8)$$

формула билан ифодаланади. Эритмада кўй и молекуляр электродитлар иштирок этса, кузатиладиган осмотик босим P , мембрананинг I ва II томонларидаги ионлар концентрациялари айирмасига боғлиқ бўлади; бундай айирма $2(CW + x) - 2(C_r - x)$ га тенг. Шунинг учун кузатиладиган осмотик босим:

$$P = 2R \cdot 7(C + x) - 2R \cdot 7(C_r - x)$$

Агар (XI,7) тенгламадан фойдалансак, осмотик босимлар орасидаги нисбат учун кўйидаги ифодани оламиз:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{C_1 + C_2}{C_1 + 2C_2} \quad (XI,9)$$

Агар $C_x \gg C_r$ бўлса, $P = P_0$ га эга бўламиз. Агар $C_r < C_x$ бўлса, у ҳолда $P = 2P_0$ бўлади. $C_x = C_r$ бўлганда эса $P = 4P_0/3$ бўлади.

Биобарин, мембрана мувозанати мавжудлиги туфайли кузатиладиган осмотик босим ионионнинг сўғиз ўзи вужудга келтирилган осмотик босимдан ҳамма вақт ортқ бўлади. Шунга кўра бундай системаларда осмотик босимни C_2 катта бўлган ҳолларда ўлчаш мақсадга мувофиқдир. Яна шуни \hat{a} м айтиб уташимизки, (XI,9) тенглама тақрибий тенгламадир, чунки уни ҳисоблашда биз активлик коэффициентларини эътиборга олмадик.

3- §. ДОННАН ПОТЕНЦИАЛИ

Мембрананинг I ва II томонларидаги мувозанатда турган фазалар орасида потенциаллар айирмаси вужудга келади. У *Доннан потенциали* дейилади. Бу потенциалнинг келиб чиқиш сабаби шундаки, дисперс системанинг катионлари мембрананинг I томонида II томонга диффузияланади, анионлари эса, аксинча, II томонидан I томонга \hat{a} ракат юзалади. Натижада мембрананинг II томонида мусбат, I томонида манфий зарядлар орасида потенциаллар айирмаси $|W|$ вужудга келади. Қарама-қарши оқимлар тезлиги бараварлашганида Доннан потенциал \hat{a} узининг мувозанат қиймати га эга бўлади. Уни мислдорий жидатдан ҳисоблаш учун (XI, 1) тенгламадан фойдаланиб, кўйидаги ифодага келинган:

$$\Delta \varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{анион}}}{C_{\text{катион}}} \quad (XI,10)$$

Бу тенгламада $\bar{C}_{\text{анион}}$ — анионларнинг мембранадаги концентрацияси, $\bar{C}_{\text{катион}}$ — уларнинг эритмадаги концентрацияси.

4- §. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ИШЛАТИЛИШИ

Полиэлектродитлар халц хўжалигининг турли со^аларида кенг кўламда ишлатилади. Улардан биринчи навбатда флокулянт (коагулловчи) сифатида фой даланилади. Етарли даражада юцори молекуляр массага эга бўлган иолиэлектродитлардан флокулянт сифатида фой даланиш мумкинлигини биринчи бўлиб Ла Мер кўрсатиб берди. Бу мацсад учун поли электродитдан жуда оз мицдорда ишлатиш мумкин, кўп қўшилганида полиэлектродит таъсирдан суспензия барцарор бўлиб цоладн.

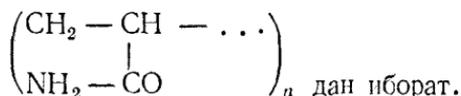
Флокуляциянинг содир бўлиш сабаби шундаки, узун занжирдан иборат полиэлектродит молекуласи ўзининг бир учи билан суспензиянинг бир заррачасига, бошца бир учи билан — иккинчи заррача-снга адсорбиланади. Бунинг натижасида суспензия заррачалари ўртасида маркам борланиш вужудга келиб, улар флокулалар ^олида й ирикяшади. Флокула суспензиянинг фа цат иккита заррачасидан эмас, балки бир кайча заррачаларидан ташкилланади.

Флокуляция содир бўлиши ^ақидаги иккинчи тасаввурга мувофиц флокуляция механизми цуй идагича талцин цилинади: полиэлектродит молекуласида мавжуд бўлган актив группалар бир тс.мондан ай рим суспензия заррачалари билан, иккинчи томондан бир-бирлари билан борлакади; натижада й ирик флокулалар цосил бўлиб, улар тезда сувдан ажралиб чикади.

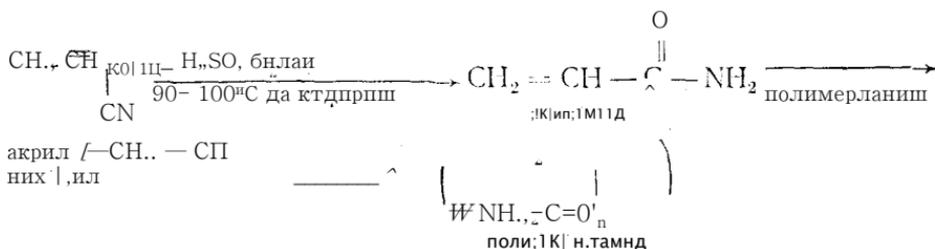
Ай рим флокулалар ўзаро бирлашиб пата-пара чўкма ^олида идиш тубига чўкади ёки сувдан энгил бўлса, суюқлик бетига цалқибчицади. Агар флокуляцияни вужудга келтира оладиган полиэлектродит эрит-масида кукун ёки толалар цолатидаги модда суспензияга цўшилса, полиэлектродит ай рим кукун ёки ай рим толаларни бир-бири билан боғлаб й ирик массалар хрсил цилади; улар цуритилганидан кей ин амалий а^амиятга эга бўлган моддалар олишга муваффац бўламинз. Полиэлектродитла. одатдаги электродитларга цўшиб ишлатилса, уларнинг самарадорлиги анча ортади. Бундай хрлларда суспензияга биринчи навбатда полиэлектродит, кей ин оддий электродит цўшиш тавсия этилади. Акс рлда флокулалар кеч хрсил бўлиб, чўкма пептизацияга учраб колади.

Флокуляциянинг амалга ошишида полиэлектродит молекула-сининг тузилиши, унинг таркибидаги актив группаларнинг табиати ва полиэлектродит молекуласининг сув муцитидаги вазияти ни^оятда катта а.^амиятга эга. Агар полиэлектродит молекуласи сув муцитида кулча шаклида ўралиб қолса, бундан полиэлектродит флокуляция учун кам фой да келтиради, чунки унинг актив группалари ўзаро ички молекуляр богланишлар ҳосил қилиб, суспензия заррачаларини адсорбилай олмай ди.

Хрзир СССР да ва чет мамлакатларда хилма-хил флокулянтлар санат миқёсида ишлаб чицарилмоцда. Булар ичида энг кўп ишлатиладигани цисман гидролизланган полиакриламиддир. Унинг таркиби



Полиакриламид сувда яхши эрувчан полиэлектрولитлар жумласига киради. Унинг хоcил булиш реакцияси куй ндагнча:



Полиэлектрولитлар сувни коагуляция нулли билан кайта тозалашда, олтин ишлаб чиқариш саноатида, ювинди ва оқава сувлардан олтин ажратиб олишда, қоғоз саноатида қоғозга тўлдиргичлар киритишда ва бошқа макроадларда шплатиллди. Полиэлектрولитлар ишло хўжалигида тупрокқа зарурий хоссалар бериб, унинг сифатини яхшилаш мақсадида энг кўп ишлатилади. Агар тупрокқа (15 см чуқурликда) 0,02—0,05% полнэлектрولит кпртилса, у тупрокқи емирилишдан ҳимоя қилади, туирокда нам саганиб олишиш таъминлай дн. Тугтрокқа солинган полнэлектрولит 3 й ил давомида ўз гаъсининг й ўқртмай ди.

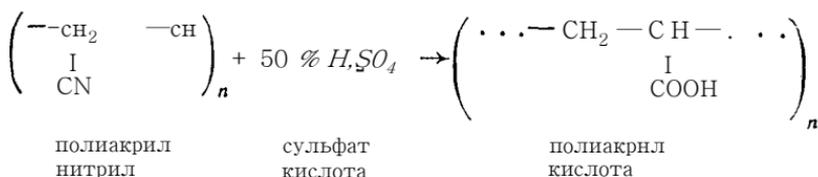
ЎзССР Фанлар академиясининг хркққй аъзосн К. С. Ахмедов раҳбарлигида синтез қилинаётган янги-янги полиэлектрولитлар тупроқ структурасини яхшилашда, унумдорликни оширишда, ер итатқалоқларини й ўотишда, тупроқ сувни тежашда, тупроқ эрозиясига қарши курашда, ернинг шўрини ювишда, кўчма қум ҳаракатини тўхтатишда, донадор ўғитлар олишда, рангли металлларни (рух, аллаи, алюминий, мне ва хоказоларни) бошқа жннелардан ажратишда, пармалаш ишларида ва бошқа сфаларда кенг куллаёилмокда.

5- §. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ К-4

Синтетик полимерлардан сувда эрувчан полимерлар олиш учун одатда, «полимернинг мувофиқ ўзгариши реакцияси» [(полимераналогик ўзгаришлар) дан фойдаланилади. Бу реакцияга кўра, полимер молекуласи чизиксимон тузилишини сак/шнгани олда функционал группаларда химиявий ўзгариш булади.

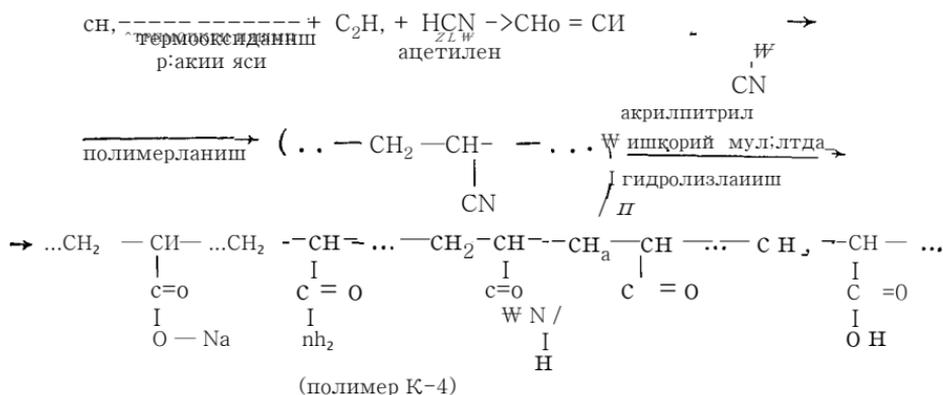
Ана шу реакция асосида сувда эрувчан бир атор полимерлар олииди. Бунинг учун асосан макромолекуласи реакцион актив функционал группага эга бўлган полимерлар «хомашё» сифатида ишлатилди. Бундай полимерларга полнамидлар, поликетонлар, полиалдегидлар, поливинилсульфоҳлорнд, гюлишшилсульфоторнд, полиакрилнитрил ва бошқалар киради.

Масалан, полиакрилнитрил 50 процентли сульфат кислота билан ивздирилса, аввал сувда эримай диган о кукуй полпакрилнитрил сувда эрий диган полиакрил кислотага ўгади. Бунинг шундай тасвирласа булади:



Полиакрилнитрилни ишқор билан ишлаб, гидролизланган полиакрилнитрил (HPAN—) қўлаб олинади, HPAN сувда яхши эрийди.

Акад. К. С. Ахмедов ва унинг шогирдлари полнакринитрилга ишқор ёки ишқорий тузлар (натрий силикат, натрий фосфат) муҳитида ишлов бериш йўли билан К-4, К-6, К-7 каби бир қатор сувда эрувчан полимерларни олишга муваффақ бўлдилар. Булар ичида ҳозирги кунда диққатга сазовори К-4 дир. К-4 полимери олинadиган полиакрилнитрил саноатда ацетилен газидан синтез қилинади. Ацетилен газининг ҳозирги кунда табиий газ — метандан олинаётганини эътиборга олсак, К-4 полимерни табиий газдан олинади, дея оламиз. Бу қўл босқичли химиявий реакция бўлиб, уни схематик ҳолда шундай ёзса бўлади:



Навоий шаҳридаги химия комбинатида, юқорида келтирилган схема асосида К-4 полимерини олиш яқин кетажакда йўлга қўйилади. Аммо ҳозирги кунда у Чирчиқ электрохимия комбинатида полиакрилнитрилдан қўлаб ишлаб чиқариламоқда.

6-5. СУВДА ЭРИЙДИГАН ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАР ВА СИРТ-АКТИВ МОДДАЛАР СИНТЕЗИ

Сувда эрийдиган полиэлектродитлар ва сирт-актив моддалар синтез қилиш ҳалқ хўжалигида катта аҳамиятга эга. УзССРда К. С. Ахмедов раъбарлигида сувда эрийдиган полиэлектродитлар ва сирт-актив моддаларни маълум мақсадлар билан синтез қилиш иши йўлга қўйилган. Ҳрсил қилинган моддалар кенг қўламда турли-туман амалий ишлар учун қўлланилмоқда. Айниқса дисперс системаларнинг хоссаларини бошқаришга катта эътибор берилмоқда. Шу муносабат билан сувда эрийдиган полимерлар ва сирт-актив моддалар қўллаш

шининг коллоид-химиявий асослари яратилиб бормокда. Бу й уна-лиш халг хўжалигининг музуш масалаларини >^ал қилишга катта ёрдам бермовда. Масалан, фойдали азилмаларни буррулаш ишларини бажариш юкори температурага ва юкрри минерал концентрацияга чидамли буррулаш суюқликлари яратишни талаб қилади. Ана шу талабга жавоб берадиган суюқликлар хрсил шшиш ма^садида «лой-полимер система» дей иладиган махсус коллоид системалар синтез қилишга киришилди ва янги-янги полиэлектродитлар ^осил қилинди. Чунончи, К-9 ва КО-1 деб белгиланган полиэлектродитлар нефть, газ ва қатти^ тор жинслар қазиб чи^ариш учун зарурнй термостабил буррулаш сую^ликлари яратишда кулл^айилди.

К-4 ва К-9 полиэлектродитлар Тошкент якирдида — Келесдаги бентонит конларни пармалашда куллаилди. ВИКК-1 деб белгиланган полиэлектродит УзССР геология ва СССР ўрнт ишлаб чи^ариш министрликлари корхоналарида кулл^айилди.

Халц хўжалигида ва илм-фан со^асида қулланила бошланган ана шундай янги хил сирт-актив моддалар ва сувда эрувчан полиэлектродитларнинг баъзи хоссалари 29- жадвалда келтирилган.

7- §. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАР ВА ОКСИЛЛАРКИНГ ГЕЛЛАРИ. МЕМБРАНАЛАР

Таркибида куф миқдорда ионоген группалари бўлган геллар, шу жумладан турли полиэлектродитларнинг геллари мухйм группами ташкил қилади. Улар электрохимиявий ^одисаларда ни^оятда катта ахамиятга эга. Юкрри заряд зичлигига эга бўлган эгилувчан — май ин макромолекулалардан ташкил топган полиэлектродитларнинг геллари ай ниқса катта а^амият касб этмовда. Бундай гелларда бир хил ишорали зарядлар бир-бирига қаршилиқ кўрсатиб, ионоген группаларнинг диссоциланиш даражасини ўзгартириб юборади, натижада гелнинг ^ажми ҳам ўзгаради. Масалан, полиакрил кислотанинг ^ар крй си звеиосида биттадан COO^- группаси бўлган гелида рН кий матини ўзгартириш й ули билан полимер занжири узунлигини 8—10 марта узай тириш мумкин. Уша кислотакинг натрий тузларини барий тузлари га алмаштириш й ули билан ^ам ана шундай натижага эришиш мумкин. Кирквуд ва Риземаннинг фикрича, шунга ўхшаш ^одисалар организм мушакларининг қискрриш-узай ишида ^ам содир бўлиб туради; организмда бундай ^одисаларнинг содир бўлишида ферментларнинг фосфорланиш ва дефосфорланиши катта роль уй най ди. Шуни ҳам ай тиш керакки, бу каби хрдисаларда химиявий энергия тўрридан-тўрри механик энергияга ай ланади.

Полиэлектродитларнинг гели ион-алмашиниш хроматографияда ^ам катта ахамиятга эга. Бир кртор органик ионларнинг гел билан ўзаро таъсирланиш ва гел турига кира олиш имкониятн гелнинг бўкиш даражасига боглик. Лекин бу ерда хам танлаб таъсир этиш намоён бўлади. Гельга ионларнинг ютилиши *танланши коэффициента* Γ_{ii} Зилан характерланади:

$$K_D = \frac{n_{1,i}}{n_{1,0}} \cdot \frac{n_{2,i}}{n_{2,0}} \quad (X,1)$$

(бу ерда μ_n ва μ_p — турли китпоиларнинг понитдиги (μ) вэ эритмадаги (μ_n) моляр мшудорн. Бўкадиган ионитларда ион алмашиниш назарияси Т. И. Самсонов, Грегор га Гил иқал ар хнзматларн натижасида яратилган. С. Е. Брселер на Т. И. Самсоноалар стрептомицинн ажратиб олиш па тозалаш учуй бўкувчи ионитлардан фэй даланганлар.

Юшра мембрана шаклига эга булган эластик геллар ҳам катта ахамиятга эга. Тирик организмда турли-туман оқсил мембрана, оь-сил-липоид (оқсил ёг) мембрана ва бошқа тур мембраиларнинг мавжудлиги туфай ли турли моддалар организмга чанланиб ютилиши, организмнинг бир қисмидан бошқа қисмига кучшии, организмда бир тур энергиянинг бошқа тур энергияга айланниш содир булиб туради.

Тирик организмлардаги биологик мембраналар ўзи орқали электротлит моддаларнинг понларинн ёмон ўтказади. Уларни рентген структура анализ методиди ва поляризацпон ҳамда электрон микроскоплар ёрдамида текшириш натижасида биологик мембраналарнинг қандай тузилганлиги аниқлапти. Биологик мембраналар липопротеидлар кэмилексидан тузилган булиб, унда умумий қалинлиги 5,5 нм га тенг иккита липид қават бор, уидан кейин оқсил молекулаларидан иборат иккита оқсил қават (қалинлиги 2 X 1,2 им) оралаб келади; оқсил аватлар липид қаватларга нисбатан тик бурчак >о-енл цилади. Ана шундай «элементар» («нбгидои») мембрананинг умумий цалинлиги 7—8 нм га яқин. Химиявий жиҳатдан липид аватлар таркибида холестерин, фосфатид на бошқа моддалар булади. Оқсил билан липидлар орасидаги боғлашш энергияси катта эмас, унинг қиймати адсорбция типидидаги боғланишлар энергияси ^ий матига барабар келади. Уснмликларнинг яшил қисмида хлорофилл молекулалари моноцазат шаклида оқсил қават билан липид қават ораенга жойлашади.

Барча хмжаиралар (ҳатто одамларнинг асаб ^ужай ралари ^ам) худди биологик мембраналар каби тузилган булади. Организм билан ташқи муҳит ўртасида модда алмашинув процесси ҳам ҳужайра структураларининг бевосита иштирокида содир булади. Бироқ организм мембраналаш бирмунча мураккаб тузилган; аишфоц ай тганда, организм мембраиларнда маълум микдор говаклар (радиуси 0,4—0,8 нм га яқин) бор. Бу говакларнинг деворлари кутбли молекулалар каби тузилган булади. Шу сабабдан улар кутбли моддаларнинг организмга келиб кириши га ёрдам курсатади.

Митохондрияларнинг мембраналар нафас ферментлари системаси билан безоента алоцадор булиб, мембраиларнинг қисқртирувчанлик хоссалари ана шу ферментларнинг оксидланганлик даражасига боғлиқ. Демак, нафас мембраналар аслида ферментамив-хемомеханик системалардир. Организмдаги мембраналар эса танлаб эрувчан (гомоген) мембраналар билан говак мембраналар й игандисидан иборат.

Говак мембраналар жумласига — коллодий ли, керамик, пергамент ва ион алмашиниш мембраналар киреди. Гозак мембраналар илма-тешик структурага эга. Бу мембраналар орқали баъзи моддаларнинг ўтиши, баъзиларнинг ўтмаслиги фа^ат модда заррачалари-

нинг катт а-кичкилигигагина борлц бўлиб 10^6 нмай, балки модданинг адсорблана олиш қобилияти ва заррачаларнинг электр зарядлари э⁺ам катта роль ўй най ди. Ровак мембраналарни куй идаги икки асосий гурппага бўлиш мумкин: биринчиси—диализловчи мембраналар, иккинчиси — молекуляр элаклардир. Молекуляр элаклар — цеолитларнинг иккинчи номидир, чунки цеолитларга диаметрлари 0,4—1,1 нм атрофида бўлган заррачаларинг адсорбилана олади; бу э⁺ол цеолитлардаги «дарчаларнинг» диаметрлари 0,4—1,1 нм га яқин эканлигидан дарак беради. Цеолитлар сувни яхши адсорбилай ди; цеолит Ca^{2+} ионлари билан алмаширилганида ютилган сув бутлана бошлай ди; «цеолит» сўзининг келиб чи⁺иши ҳам ана шу э⁺одисга асосланган (цеолит — ай — наш, литое — тош); бинобарин «цеолит» — «кай нар тош» демакди. 1948 й илдан бошлаб цеолитлар сун⁺ий усулда та⁺кёрланадиган бўлди. Цеолитлар тай ёрлаш асосида алюмосиликагель ҳрсил бўлиш процесси ётади. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ нинг сувдаги эритмасини к⁺издириб, унинг устига қай но⁺ $\text{NaAlO}_2 \cdot \text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ эритмаси солинади. Ҳрсил бўлган гель 100°C да бир соат сақланганида о⁺тусли кристаллар чўқади; бу кристалларни фил⁺ьтраб, сову⁺ сув билан ювилади. Сунгра 125°C да 2 соат куритилади. Натижада тақрибий таркиби $\text{NaSiAlO}_4 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ бўлган ма⁺сулот олинади. Шундай қилиб, молекуляр элак (ёки «цеолит 5А») тай ёрланади. Молекуляр элакнинг тузилиши олгита томони орқали бир-бири билан бирлашган «уш уяларига» ўхшай ди.)ар цай си уянинг ўртасида қўшни уяга томонга очи⁺ «дарчаси» бор бўлиб, бу тешиқдан — сув молекуласи (ёки узунчо⁺ шаклдаги углеводород молекуласи) бемалол ўта олади. Бундай мембраналар катион алмаштирши хоссасига ам эга. Ундан ташқарн, молекуляр элаклардан турли катализаторлар ⁺ам тай ёрланади.

Диализловчи говак мембраналар диализ, ультрафильтрация, электрдиализ ва боишларда қўлланилади. Бундай мембрананинг говаклари 2 нм дан 2000 нм гача бўлади. Маълум ўлчамдаги говакларга эга бўлган диализловчи мембрана тай ёрлаш учун аввал мувофи⁺ таркибли эритувчи ишлатиб коллодий парда (плёнка) э⁺осил иилинади; сунгра пардадан эритувчини буглатиб, маълум ўлчамли говак мембраналар тай ёрланади. Агар говакларнинг диаметри жуда кичик бўлиб чи⁺са, кучлироқ эритувчи қўшиб, тешиқлар каттароқ қилинади. Мембрана говакларининг диаметрини ўлчаш учун босим остида мембрана говакларидан сув ўтиш тезлиги ўлчанади; бунда аввал мембранани изобутил спирт (ёки сув билан аралашиб кегмай — диган бирор суюклик) билан артиш керак бўлади. 62— раемда мембрана ровакларининг ўлчамларини аниқлаш диаграммаси (И. И. Жуков) келтирилган; абсциссалар ў⁺ига босим, ординаталар ўйига сувнинг о⁺иб чиқиш тезлиги ўй илган. Босим P_1 га етганида сув мембранадан ўтиб, чи⁺а бошлай ди. Босим кичик бўлган шароитда сув аввал катта роваклардан ўтиб чиқади; босим ошган сари кичик говаклардан ҳам ўтиб кетади. Буни диаграммада ёшпа чизиқлар билан тасвирланган. Ни⁺оят босим P_2 га етганида барча тешиқлардан э⁺ам сув ўтиб кетаверади. Шундан кей ин сувнинг о⁺иб чи⁺иш тезлиги босимга пропорционал бўлиб олади.

Ана шу $P_1 - P_2$ интервалида Ди/Ар нисбат (бу ерда и — тезлик) мембрана говакларнинг катта-кичиклиши характерлайди; ровакларнинг радиусини z и-соблаш учун ушбу формулалардан фойдаланилади:

$$r_1 = \frac{nr^2 v - t}{8vl} \text{ ва } P = \frac{2a}{r}$$

XI БОБГА ДОИР САВОЛ ВА ТОПШИРИКЛАР

1. Қандай қори молекуляр моддалар полиэлектрولитлар деб аталади? Уларнинг таркибида қандай функционал гуруппалар бўлади?

2. Полиэлектрولитларнинг эритмалари қандай хоссаларга эга?

3. Доннаннинг мембрана мувозанати, Доннан эффекти, Доннан потешшални нимадан иборат?

4. Полиэлектрولитларнинг ишлатилиши α да нималар биласиз?

5. Полиэлектрولит К-4 β да нималар биласиз?

6. Полиэлектрولитларнинг уч категорияси бир-биридан нима билан фарқ илади?

7. Полиэлектрولитларнинг геллари γ андай хоссаларга эга?

8. Полиэлектрولит гелларига ионларнинг танланиб ютилиш ходисаси қандай тунтирилади?

9. Полиэлектрولит гелларнинг биологик ахамияти α да сўзлаб беринг.

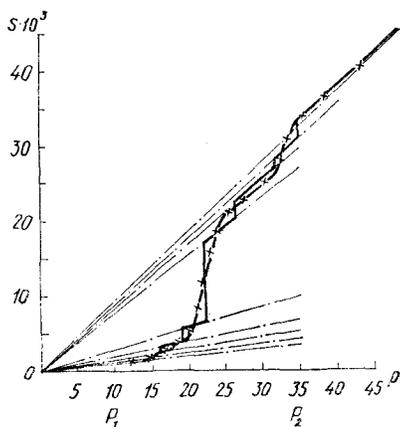
10. «Бўқадиган» ионитлар нимадан иборат?

11. Мембраналарнинг γ андай турлари бўлади?

12. Биологик мембраналар қандай тузилишга эга?

13. Организмда мавжуд мембраналар нималардан ташкил топган?

14. Диализловчи мембраналар ва молекуляр элаклар χ нималар биласиз?



62- раем. Сувнинг мембрга орқали оқиб ўтишининг босимга боглиқлиги.

золлар музаш а^амият касб этади. Аэрозоллар коинотда кенг тар-
к.алган. Масалан, кометалар аэрозоллардан ташки л толгаи (комета
газ — чанг — булутдан иборат; ундаги заррачалар ■ ёш нури
тушганидан ёрур бўлиб кўринади). Табиатдаги барча объектларда
з^ам ^агги^—^аттиқ, суюқ-газ, сую^—^аттиқ, газ-крттиқ, типдаги дис-
перс системалар бор. Шу сабабли дисперс системаларнинг ролини,
билиш ва уларни боип^ариш масаласи шнлаб чиқаришда учрай диган
конкрет масалаларни з^ал ^илишда ва табиатни му.рфаза цилишда
катта а.Валиятга эга.

2- §. АЭРОЗОЛЛАРНИНГ ИШЛАБ ЧИЦАРИШ ОБЪЕКТЛАРИДАГИ

РОЛИ

Саноатнинг деярли барча созвал арида турли хил ишлаб чиқариш
процессларида аэроьсллар ҳсил бўлади. Масалан, ^азиб чиқаришда
бургулаш, портлатиш, комбай н ёрдамида рудани машкнага ориум
каби ишлар бажарилаётганида аэрозоллар ҳсил бўлади. Руда бой и-
тилаётганида ҳам аэрозоллар ҳсил бўлади. Кўмир, торф ва бошқа ё^ил-
рилари брикетловчи фабрикаларда ҳам аэрозоллар з^ссил бу *ли-*
шиг кўраимиз. Ойр ишларни ксханизациялаш кучай ган сари чанг
з^оеил бўлиши з^ам кучай моқда. Шу сабабли чангга царши курашиш
борасида бажариладиган тадбирлар муҳим аҳамиятга эга. Чанг турли
касалликлар (силикоз, пневмокониоз ва бошқалар) келтириб чн-
царишдан ташқари, унинг портлаш хавфи з^ам бор. Лекин чанг тутиб
тўлланилса қўшимча ма^сулот з^осил бўлади. Масалан, кўмир шахгл-
ларида чангнинг мивдори 470—500 мг/м³ га этади; ротор типдаги
комбай н билан кўмир цазилганида чангнинг миқдори 1300 мг/м³ га,
фрезер типдаги комбай н қўлланилганида 3000 мг/м³ га егади. Агар
кўмир қазишдан аввал сугорилса, х.авода чангнинг концентрацияси
200—300 мг/м³ кадар камаяди.

Кўмир шахталарида қўлланиладиган вентиляциян қурилмалар-
нинг иши натижасида 1 минутда 1200 м³ чанг ташқари з^авога чнқар-
иб турилади; бунинг натижасида шахта ичидаги завода чангнинг
— миқдори 30 —40 мг/м³ чамасида са^лаиб туради. Бутадбир туфай ли
жуда кўп маҳсулот й ўқотилади ва таш^аридаги зцаво (атмосфера)
ифлосланади.

Цемент заводидан чиркан чанг завод атрсидаги жой ларга (2 —
3 км масофага) тарқалади. Баъзан цемент аэрозолларини заводдан
бир неча ўн километр масофада з^ам пацаш мумкин. Бу мисоллар-
дан кўраимизки, ишлаб чикариш шароитида аэрозоллар ҳаракатиш
бонцариш ни^оятда катта аҳамиятга эга. Аэрозолларни тутиб қо-
лишда адсорбция ва з^ўлланиш процессларидан кенг фой даланилади.
Масалан, руда қазиш ишида массивларга (цазилиши керак бўлган
жой ларга) олдиндан сув бериш, яъни «з^ўл усулда руда қазиш» кенг
масштабда қўлланилмоқда. Бу ишларнинг самарадорлиги сирт-актив
моддалар иштирокида ва коллоид химиянинг боцка усуллари цу^{лла}
нилганида анча говори даражага кутарилади.

3-§. РУДА КОНЛАРИДАГИ ВА БОЙИТИШ ФАБРИКАЛАРИДАГИ Х.АВОНИ ЗАРАРЛИ ЦУШИМЧАЛАРДАН ТОЗАЛАШ ПРОЦЕССЛАРИНИНГ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ

Атмосферадаги зарарли газ ва чанг хрлидаги (аэрозоль) қўшимча- дардан авони тозалаш икки усул билан: 1) таркибида зарарли у- шимчаен бўлган аэрозолнинг оёил булишини тўхтайтиш; 2) аэрозЖР ни емирилишга мажбур қилиш орали амалга оширилиши мумкин.

Масалан, тоғ жинсларни азишда олдиндан массивларни сув билан сугориш орқали аэрозоллар осил булиши камай тирилади. Сугориш учун бериладиган сув таркибига сирт-актив модда, кўпик ҳосил цилувчи воситалар қўшилади. Фойдали қазилма рудаларни бойитишда аввал техник ишлаш нули билан зарарли моддаларнинг атмосферага чиқиб кетишининг олдини олиш мумкин. Масалан, кмир таркибида бўлган олтингугурт микдори(кумйр ёкилишидан аввал) бирор химиявий ёки механик усулда камай тирилса, кумир ёнганида атмосферага чиқиб кетадиган SO_2 ни ушлаб қриш осонлашади.

аводаги чангни йўқотиш ниоятда катта адамиятга эга. Кон хавосидаги чанг турли мамлакатларда турлича йўллар билан камай тирилади. Масалан, Англияда кон авосидигн чанш камай тириш мақсадида сув бериш усулдан ташқари махсус чанг йигувчи асбоб- лй рцулланилади; ГФР да кальций хлоридли пастандан фойдаланилади, чунки кальций хлорид гигроскопик модда бўлганлиги учун аводаги намни тор гиб, рудани ҳўллаб туради. Бизнинг мамлакатимизда тоза ҳаво учун кураш масаласига жуда катта эътибор берилади. СССР — авэ ва сувдаги қўшимча моддаларнинг андап концентрацияда учра- шига йўл қўйиш мумкинлиги учун чегара нормаларни — ПДК ни (ПДК — предельно допустимые концентрации) биринчи бўлиб кўр- сатиб берган мамлакатдпр. 800 дан ортик, модда учун ПДК анилан- гр.п; СССРнинг 200 дай ортиқ шаарларида хаво тозалигини текшириб турадиган махсус станциялар ишлаб турибди.

СССРда кон атмосферасидаги аэрозолларни йўқотиш ишга айни- са катта эътибор берилади. лавзиладиган жойларни олдиндан суФО- риш методи СССР да анча такомиллаштирилган. Сирт-актив моддалар бу ишда кенг қўлланилмоқда.

Хавони тозалашнинг иккинчи усули аэрозолни емиришдан иборат. «Аэрозолнинг емирилиши» деганда аэрозолни ташкил этган кўп фа- зяли моддалар системасининг бир фазали газлар системасига айлани- шини тушунмоқ керак.

Буни амалга оширишда турли методлардан фойдаланилади; бунда асосан, аэрозолнинг электр хоссалари катта аамият касб эаш. Аэрозол заррачалари баъзан узининг осил булиш процессида, лекин асосан, муаллаб ҳолатда зарядлана олади. Масалан, муаллаб ҳо- латдаги аэрозолга цутбли суюқлик пуркалганда аэрозоль заррача- лари газ хрлатдаги ионларни ютиб зарядланиб қрлади. Демак, аэро- золларнинг зарядланишида газ олатдаги ионлар маълум роль уй на- шини кураимиз.

Маълумки, атмосферада табиий радиация таъсири туфайли ҳар доим газ ионлар осил булиб туради. Лекин аэрозоль заррачаларини

ишлаб чиқариш масштабида зарядлаш учун атмосферадаги мавжуд ионларнинг концентрацияси камлик қилади. Шу сабабли аэрозолларни емириш учун зарур концентрациядаги ионлар оқиб қилишда ҳавони ионлаштиришнинг турли методлардан фойдаланишга тўғри келади. Аэрозолларни техникада емириш учун қўлланиладиган асбобларда (63- раем) ҳавода электр разряд яратиш методидан комга фойдаланилади. Бундай асбоблар *электр филтёрлар* деб аталади. Саноатда қўлланиладиган электр филтёрларнинг бир турида катод вазифасини бажарувчи металл таёқчага бир неча минг вольт юқори қучланиш берилганида катод яншидаги ҳаво қучли равишда ионланади. Бу аппарат орқали аэрозоль ўтказилганда аэрозоль заррачалари манфий зарядланади. Аппаратнинг трубаларига мусбат заряд берилади.

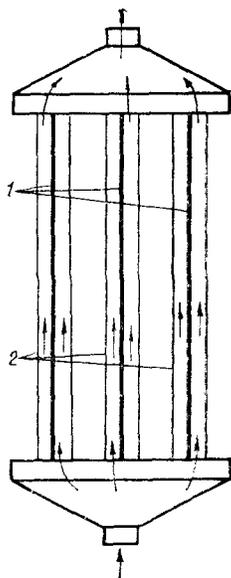
Аэрозолнинг манфий зарядли заррачалари труба деворларига урилиб, ўзининг зарядини ёқотади ва нейтрал зарядли қуқун шаклида аппарат деворларига ўтиради. Аэрозолнинг емирилишидан ҳайрилган газлар аралашмаси эса газларни тозалашда қўлланиладиган методлар билан айрим-айрим компонентларга ажратилади.

Ёқилги саноатида газларни тозалаш методлари ва адсорбция ва абсорбция принципларига, шунингдек у ёки бу модданинг ютилиши ҳамда ўқиллиши хоссаларига асосланади. Бу мақсад учун саноатда *урук ва қаттиқ адсорбент (активланган қўмир) ёки махсус катализаторлар иштирокида тайёрланган «суяқ ютувчилардан»* фойдаланилади.

Рудаларни бой итиш ва брикетлаш фабрикаларида чангни тутиб олиш учун махсус «чанг сурувчи аппаратлар» ўқилланади.

Таркибида учувчан моддалари кам бўлган «дуденз ёқилги» тайёрлаш ҳам қатта эътиборга сазовор бўлмоқда.

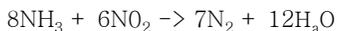
Заҳарли радиоактив моддаларнинг аэрозолларини тутиб қоладиган махсус филтёрлардан (Петрянов филтёрдан) фойдаланиш — чиқиндиларни қамай тириш йўлида қилинаётган чоралар учун мисол бўла олади; (баъзан химиявий реакциялар ёрдамида заҳарли моддалар заҳарсиз моддаларга айлантирилади. Масалан, газларни SO_2 дан тозалаш учун газ натрий сульфит, натрий бисульфит, темир (II) сульфат эритмалари орқали ўтказилади. NO_x ни ютириш учун натрий карбонат эритмасидан фойдаланилади. Адсорбцион методда газларни тозалаш турли газларнинг қаттиқ жиемга (адсорбентга) танланиб (селектив) ютилишига асосланган. Масалан, газни SO_2 дан тозалаш учун адсорбент сифатида алюминий оксид, NO_2 дан тозалашда эса силикагель ишлатилади. Газни ўқимчалардан ниҳоятда пухта тозалаш учун химия саноатида каталитик метод ўқилланади. Масалан, газни NO_2 дай тозалаш учун алюминий-ванадий катализатор



63- раем. Электр-филтёр схемаси:

1 - катод, 2 - пай шаклидаги анод.

иштирокида NO_a нинг аммиак билан цай тарилиш реакциясидан фойдаланилади:



4- с. ҲАВОИИ ГАЗ УОЛАТИДАГИ ЧИКИНДИЛАРДАН ТОЗАЛАШ

Табиий тоза ҳаво бир неча газдан иборат аралашма бўлиб, деярли ўзгармас таркибига эга: унда таъажиб жикатида 78,09% азот, 20,95% кислород, 0,93% аргон, 0,03—0,06% углерод (II)- оксид, 1,0018% неон, 0,0005% гелий бор. Бу асосий таркибий цисмлардан ташкари ҳавода сув буғи, жуда оз миқдорда метан CH_4 , криптон Kr , азот (I)- оксид N_2O , водород H_2 , ксенон Xe , азот (IV)-оксид N_2O_2 , озон O_3 , аммиак NH_3 ҳам бўлади (уларнинг миқдори метан CH_4 дан аммиак NH_3 га томон утган сари камайиб боради).

Атмосферами тоза сақлаш табиати муҳофаза цилишнинг ажралмас шимидир. Атмосфера ифлосланишнинг турли сабаблари бор: 1) табиий ифлосланиш (минераллар, ўсимлик, жонивор ва микроорганизмларнинг атмосферага утиши); 2) саноат тармоқларида, транспортда, турар жойлари иситишда ёзилги шпшидан чиққан газ, сув буғи, чанг, тутунларнинг ҳавога тарқалиши; 3) саноат чиқиндилари ва маиший -ҳўжалик чиқиндиларини ёкиш туфайли ифлосланиш.

Газ ҳолатидаги чиқинди асосан туғун ва туман ҳолида бўлади. *Ту тум* — ичида итаиқ модда заррачалари бўлган газлар аралашмасидан иборат система. *Туман* — ичида суюклик томчилари бўлган газлар аралашмасидан иборат системадир. Чиқинди газлар таркибида зарарсиз моддалар (масалан O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O) ва зарарли моддалар (масалан, NO , NO_a , CO , SO_2 , Cl_2 , HCl , HCN лар) бўлиши мумкин.

Газ ҳолатидаги чиқиндиларни тозалаш учун *дурут* ва *хўл* методлар қўлланилади. Бўрут-қ методлар билан ишлаганда турли конструкциядаги фильгрлар, махсус аппаратлардан фойдаланилади. Чиқинди газлар зарарли моддалардан махсус адсорбентлар (активланган кўмир, синтетик ва табиий материаллар) ёрдамида тозаланadi. Адсорбент газ муҳитидаги моддалардан айрим компонентларни ўзига танаб ютади. Кейин адсорбентдан ютилган моддаларни ажратиб олиб, адсорбентни цай тадан ишлатиш мумкин. Шу йўл билан газларни азот оксидларидан, олтингугурт (II)- оксидидан ва цианид кислотадан тозалаш мумкин.

Газлар аралашмасини тозалашда *хўл методлар* газ аралашмадаги турли компонентларнинг сукнушкларда турлича эришига асосланади. Эритувчи сифатида сув, ишқорларнинг эритмалари, оакли сув, марганец оксидлари, суспензияларидан фойдаланилади. Газлар аралашмасидаги айрим компонентлар шу суюкликларга ютилгандан (абсорбция) кейин эритувчиларни циздириш йўли билан ютилган газлар чиқариб олинади. Эритувчини тозалаб, айтадан ишга туширилади.

Даттиц ва суюқ цўшимчалардан озод бўлган газ аралашмани эндн, химиявий усуллар билан тозалаш мумкин. Бу мақсадда нейтрал-

лаш, оксидлаш, цай тариш методлари кенг қўлланилади. Масалан, азот оксидлари ва SO_3 ни оксидлаш, кислота ва асос моддаларни нейтраллаш, хлор ва баъзи оксидларни қайтариш йўллари билан газ аралашмадан йўқртилади. Газларни тозалаш учун қўлланиладиган оксидланиш ва ай таришли реакцияларини амалга оширишда катализаторлардан кенг фойдалашади.

5- §. СУВ, УНИНГ ИФЛОСЛАНИШИ ВА СУВНИ МУДОФАЗА КИЛИШ

СуВ — Ерда энг кўп тарқалган модда бўлиб, ер юзининг $\frac{3}{4}$ қисмини оқрайди. СуВ Ерда содир бўладиган деярли барча жараёнларда иштирок этади. Прнинг сувли пустилога (гидросфера) $1,4 \cdot 10^{21}$ — $1,5 \cdot 10^9$ км га тенг, чуқинди ва кристалл олатдаги тоғ жинслар таркибидаги боғланган суВ мгшдори ам шу ай матга яқин келади. Лекин ичишга ва уй — рўзгор ишларига яроли чуқук суВ у адар кўп эмас. Унинг мишдори барча суВ запасларининг 1 % ига ҳам етмайди. Олимларнинг фикрича инсоният келажакда суВ танқислигига учраши мумкин. Демографлар нсоблашларига кура, 2000-й илга келиб, ер юзида одамларнинг сони $6 \cdot 10^8$ кишига етиши керак; шунда ичимлик суВ хрзиргига Караганда 5 марта кўп сарфланадиган бўлади. Шу сабабли суВ запасларини тежаш, уларни мудофаза иилиши инсоният олдида турган муим вазифалардан биридир.

Бизнинг мамлакатимизда сувни муофаза цилишга катта эътибор берилади. КПСС XXVI съезди крорларида сувни мухрфаза цилиш ҳақида цуй идаги кўрсатмалар берилган: «Кора, денгиз, Азов денгизи, Болтиц денгизи, Каспий денгизи авзаларида ва мамлакатнинг энг муэрш саноат рай онларида сувни муофаза қилиш объектлари қурилиши жадаллаштирилсин. Арктика ҳавзасидаги денгизлар, дарёлар ва бошқа сувларни булганишдан савлашни кучайтириш чоралари амалга оширилсин. Сувлардан узлуксиз ва такрорий фойдаланиш системаларининг кувватлари оширилсин, сувдан фойдаланишнинг оквасиз системалари ишлаб чиқилсин ва корхоналарда жорий этилсин».

Сувнинг муҳим хоссаларидан бири эритувчилик бўлса, иккинчиси — дисперсион муҳит вазифасини уташдан иборат. Дарё ва бошқа суВ авзаларига ишлаб чиариш ва уй — рўзгор ишлари туфайли ҳрсил бўлган оцава сувларни оқизиш натижасида оқар сувлар ифлосланади. Сувда учрай диган (ва уни булгатувчи) моддаларнинг ҳаммасини куй идаги уч гушпага булиш мумкин:

1. Оксидланиши учун кислород истеъмол қиладиган моддалар. Улар жумласига турли касалликлар тарқатувчи бактерия ҳамда вируслар, органик моддалар, зай вонотва усимлик олдицлари, усимликлар истеъмол цилиши мумкин бўлган озук.а моддалар (нитратлар, фосфатлар, у гит саноатининг чииндилари, детергентлар) ювиш воситалари, инсектицидлар, гербицидлар киради.

2. Оксидланмай диган моддалар. Улар жумласига минераллар, турли химиявий реагентлар (химикатлар), кислота, асос, тузлар, шахталардан чицадиган оцава сувлар, анорганик химия саноатининг

чкиндиляри, радиоактив моддалар (радиоактив изотоплар) ва чўкиндилар киради.

3. Микрогетероген ва ультрамикрөгетероген дисперс системалар (коллоидлар), балчи^лар (устидаги лой ^а суспензиялар) з^ам сувни ифлос ^идувчилар жумласига киради.

Мутагенлар, яъни наслга салбий таъсир кўрсатувчи биологик актив моддалар ^ам биосферада (бинобарин, сувда з^ам) учрайди. Барча мутаген — балгатувчилар дуй идаги уч группага бўлинади: физик мутагенлар (масалан, ионловчи радиация), биологик мутагенлар (масалан, вируслар) ва химиявий мутагенлар (табiiий анорганик моддалар — азот оксидлари, нитратлар, нитритлар, цўргошин, кадмий, радиоактив моддалар, алкалоидлар, гормонлар, нефтдан ҳосил бўладиган баъзи маҳсулотлар, огир металллар, овқат крлдиқлари, баъзи органик моддалар — уретан, этилен оксид, углерод (IV)- хлорид, хлоропрен, табиатда учрамай диган баъзи химиявий бирикмалар, фаркацевтик ишлаб чиқариш ^олдиқлари, баъзи дори моддалар, пестицидлар ва ҳоказолар). Сувда химиявий мутагенлар миқдорининг кўп бўлиши ай ниқса хавфлидир.

Сувда яшай диган жониворлар (ай никра балиқлар) сувда эриган з^олатдаги кислородни истеъмол қилиб кун кечиради. Агар сувда эриган кнслороднинг миқдори етарли бўлмаса, улар яшай олмайди. Лекин сувга цўшилиб долган биринчи тур моддалар сувда эриган кислородни ўзининг оксидланиши учун сарф килади. Демак, сувга кўп ташландиқ моддалар кўшилганида сувдаги табiiий з^аст режими бузилиб, ўсимлик ва хай вонлар иобуд бўлади.

Сувдаги барча оксидланувчи моддаларнинг парчаланиши учун зарур бўлган кислород миқдори сувнинг кислородга нисбатан биохимиявий эхтйежи (биохимическая потребность в кислороде (ВПК) деб аталади. Маълум миадордаги сувда бўлган кислород миқдорини 20° С да дастлаб ва унга кўшимча моддалар солинган пай тдан 5 сутка ўтганидан кейин ашчлаш ор^али сувнинг БПК си топилади. Унинг қиймати 5 суткада сарф бўлиб кетган кислород миқдори билан ўлчанади. Масалан, тоза ичимлик сувнинг БПК си дастлабки кислород миқдорининг $\frac{1,5}{10}$ қисмига тенг. Канализация сувининг БПК си дастлабки кислород миқдорининг — $\frac{400}{16}$ қисмига якин булади. Агар

сувда ташландиқ моддалар кўпайиб кетса, табiiий сувда бўладиган оксидланиш ма^сулотлари (CO₂, H₂SO₄, H₃PO₄ ва HNO₃) ўрнида цай тарилиш ма^сулотлари (CH₄, PH₃, H₂S ва NH₃) бўлади, чунки кислород етишмаслигидан оксидланиш реакциялари содир бўлмай қолади. Шу сабабли кемалар тўхтайдиган портларнинг сувидан нохуш з^идлар келиб туради. Агар ташландиқ моддалар ичида ўсимликлар учун зарур озу^а моддалар, шунингдек нитрат ва фосфатлар бор бўлса, бундай сув ^авзаларида ўсимликлар тез ўсади ва унда турли жониворлар з^ам пай до бўлади. Усимлик ва ^ай вон организмларининг ^олдшутри сув тубига чўкиб, сув ^авзасини саёзлаб ^ўяди; з^авзатубида ботққшлик з^осил бўлади; кей инчалик у ердан дарахтлар ўса бошлайди. Ай ни^са сувга озу^а моддалар кўп ташланса, бу

процесс жуда тезлашади. Шу сабабли кемалар юрадиган дарёларга озу^а моддалар ташлашга рухсат этилмай ди.

Ифлос сувларга хлор юборилганида кислородга бўлган эх/гиёж камаяди, чунки хлор сув билан реакцияга киришиб гипохлорит кислота (НСЮ) з^{осил} и^қрладп. Бу модда ниҳоятда кучли оксидловчи бўлганлиги учун ташландиқ моддаларнинг емрилишини тезлаштиради.

Водопровод учун керакли ичпмлик сув тайёрлашда ои^{ар} сувни 5 та кетма-кет процесс ёрдамида тозаланади. Булар механик филтрлаш, тиндириш, шагал ва қум ор^{али} аста-секин филтрлаш, аэрация (яъни аэроб бактериялар ёрдамида органик моддаларни емириш)». низ^{оят} хлор и^ушиб сувни стериллашдан иборат. Сув механик филтрланганидан кей ни ундаги лой, қум заррачалари сув тагига батамом чўксин учун сувга оҳак (СаО) и^қшиб, сувда асосли муҳит ҳрсил иу⁻линади, сўнгра сувга $Al_2(SO_4)_3$ (алюминий сульфат) солиб $Al(OH)_3$ таркибли желатинсимон чўкма ҳрсил қилинади. Бунда Al^{3+} ионлари OH^- ионлар билан бирикади. Досил бўлган гель аста-секин чўкнб^к ум ва ^оказоларнн ўзи билан бирга илаштириб сув тубига олиб кетади. Сув тиниганидан кей ин уни аэрациядан ўтказиб, хлор к^ушиб, микроблардан батамом тозаланади. Шундай тайёрланган сувда ҳам баъзи моддалар (масалан, тузлар, CCl_4 , $CHCl_3$ каби бирикмалар) учрай ди. Сув ^{ай} натилганида CCl_4 ва $CHCl_3$ лар бугланиб сувдан чи^{иб} кетади, лекин сову^с сувда улар оз миқдорда қолади.

Чучук сувни тежаш ва уни му^офаза килиш й^ўлида қатор тadbирлар курилмовда.

О қ а в а сувларни сув ^{ав}заларга та ш л а ш - дан аввал сувга ишлов бериш.

Оцава сувларга уч и^{ай} та ишлов бериш тавсия этилади. Бирламчи ишловдан о^{ава} сувни филтрлаб й^{ирик} ахлат ва кртпц моддалардан тозаланади, сўнгра сув тиндирилади, бунда балчиц з^{осил} и^лвувчи моддалар сув тубига чўкади. Агар сувга иккиламчи ишлов бериш зарурати бўлмаса, унга хлор ^ушиб сўнгра оцар сувга ёки бошца сув з^{ав}засига тушириб юборилади. Биринчи ишлов натижасида сувдаги и^{агн}и^к моддаларнинг деярли 60% и й^ўотилади, сувнинг БПК си 35% камаяди.

Иккиламчи ишлов бирламчи ишловдан чивдан сувни аэрация қилишдан иборат. У кўпинча, «актив балчик;» усули билан амалга оширилади. Бунинг учун бирламчи ишловдан чик^{ан} сув тагидан з^{аво} бериб туриладиган аэрация камераси ор^{али} ўтказилади. Бунинг натижасида сувда аэроб бактериялар ривожланади, улар сувдаги органик моддаларни истеъмол цилиб, «актив балчик;» ҳрсил цилади.. Балчик; сув тубига чўкади. Сўнгра тозаланган сувга озгина (ўшимча) хлор кўшиб, ои^{ар} сувга тушириб юборилади. «Актив балчиц» нинг бир қисми аэрация камерасига цай тарилади. Иккиламчи ишлов натижасида сувдаги қаттиқ моддаларнинг деярли 90 проценти й^ўотилади. Сувнинг БПК си з^{сам} деярли 90% камаяди.

Бирламчи ва иккиламчи ишлов берилгандан кей ин з^{ам} ай рим о^{ава} сувларда заз^{арли} моддалар — мишьяк, селен, симоб ва бош^а металлларнинг захаяли бирикмалари ^олади. Уларни й^укотий^ш учун.

сுவга турли усуллар билан учинчи ишлов берилади. Шундан кей ин- гнна октава сувлар сув з^{ав}заларига тушириб юборилади. О^ава сув- ларни тозалашда ионитлардан кенг фой даланилади.

Сувни тежаш мақсадида, кўшинча, берк технологик цикллар яра- тплади. Циклк системада сувни қай та-қай та тозалаб ундан бир неча м^{рта} фой далаикш пмконияти яратилади. О^ава сувларда дис- перс (коллоид) системалар ҳосил бўлишига кел ганда шу нар сани эъшборда тутпш керакки, сувда яхши эрийдиган моддалар одатдаги шароитда ҳеч қачон коллоид системалар з^{осил} қилмай ди; фа^{ат} сувда оз эрий диган моддаларгина барқарор коллоид эритмалар з^{осил} цила олзди. Куй идаги жадвалда баъзи микералларшнг» «ксллсидгл эрузчанлиги билан зуакиқин эрузчанлиги келтирилган.

28- ж а д в а л

Баъзи минералларнинг «калляидал* вт «.%й ^иий » эрузчаиликлари (г/л хисобида)

AWмперл	X ¹¹ -:нкий эрузчнлиги	Коллоидал эрузчанлиги
Рух сульфид	3,3- Ю ¹⁰	0,16
Темир (111)-окспд Fe ₂ O ₃	4,8. !0 ⁻⁸	28
Сурьма сульфид Sb ₂ S ₃	1 ,8- 10 ⁻⁴	44
SiO ₂	ҳеч эрмайди	32

Бу жадвалда» кўрамнзки, баъзи моддалар (масалан SiO₂) сувда з^{экнқий} эритма ҳосил цилмаса з^{ам}, коллоид эритма з^{осил} қила олади. Моддаларда коллоид эрузчанлнкшштг мавжудлиги баъзи амалий ишларда (минерал казиш ва з^{оказоларда}) катта ахамиятга эга.

Саиоатшнг оқава сувларшшнг оқар сувга тушиши ю^{Worlda} ай тил- ганндек икки жиҳатдан хавфли ^нсобланади: биринчидан, уларнинг таркибида за>:арлн и^{Wуплшч}алар бор бўлиши мумкин, иккинчидан оқар сувдаги кислород оқава сувда бўлган органик моддаларни оксидлаш учун сарфланиб кетиб, сувдаги ўсимлик ва балиқлар учун кислород етшнмай қолади. Натижада улар ҳалок бўлиши мумкин. Шу сабабли оқава сувларни доимо тозалаб туриш лозим. Бу мақсад учуй амалда механик, адсорбцион, термик, химиявий ва биохимиявий усуллардан фой даланилади.

Механик усул асосан, сувни тннитпш ва филтърлашдан иборат. *Адсорбцион* усулда сувни тозалаш учун катта сиртга эга бўлган мах- сус сорбентлар кўллаиилади. Масалан, сувни металл ионларидан то- залаш учун махсус органик смола — катионитлардан фой даланилади. *Термик* метод ифлос сувни қай натпб буглантирпш ва чўкмада долган қа пиқ модданя ажратиб олпшдан !борат. Химиявий усуллар неги- зида турли процесслар (ней траллаш, оксидлаш, пай тарпш реакция- лари) ётади. *Биохимиявий* усуллар — органик моддаларнинг микро- орг.ннзмлар воситасида емирилншига асосланган. Микроорганизм- дар таъсирида органик модда оксидланиб кетади; шу сабабли сувни биохимиявий тозалаш ва^тида сув орцали з^{аво} оцими ўтказиб туришга тўгрн келади.

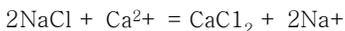
6- §. ИШЛАБ ЧИКАРИШ ЖАРАЁНИДА УЧРАЙДИГАН ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАР

Турли ишлаб чикриш процессларида кўпинча, дисперс системалар Зфсил бўлади. Масалан, руда бой итувчи фабрика пульпаси, асосан, суспензияда иборат; унинг таркибида эмульсияга айланган ва эритмага ўтган моддалар ҳам бўлади. Рудани бой итувчи фабрикаларда флотационо реагентларнинг, брикет фабрикаларда ёпиштирувчи (адгезив) моддаларнинг эмульсияга айланиши айни корхонанинг технологик схемасини амалга оширишда энг муҳим босқичлардан бир кўриб кўрилади.

Рудаларни бой итувчи ва брикетловчи фабрикаларнинг оқова сувларидан цай тафой даланишда коагуляция ва пептизация айниқсан муҳим аҳамиятга эга. Сувни қувур орқали узатиш масофаларга юборишда эҳкам сувга исптизатор қўшишга туғри келади, акс ҳолда қувур ичида чўкмалар ҳосил бўлиб, сувнинг утиши кийинлашади.

Ишлаб чиқариш жараёнида гелъ эҳосил бўлиши эҳкам катта аҳамиятга эга. Масалан, руда қизиш ишида массивни таркибида гелъ ҳосил қилувчи модда бўлган маҳсул эритма билан сугориш ишнинг самарадорлигини оширади, чунки эҳсил бўлган гелъ руда қазилган жойдаш дарзларни бекитиб қўйиб, газ чиқишга йўл қўймайди (бу эҳодиса айниқсан кўмир қазилган катта аҳамиятга эга). Гелъ ҳосил бўлишига ёрдам берувчи қўшимча сифатида дифиль молекулалардан тузилган моддалар қўлланилади. Бундай молекула ўзининг қутбли группасини сув томонга қаратиб, гидрофоб радикални қисми билан минерал сиртига адсорбланган эҳолда жойлашади. Кўмир қазиб чиқаришда дифиль моддали эритма ишлатилса, дифиль модда молекуласи кўмир сиртига адсорбланиб, кўмир говакларида йиғилган газларни эҳайдаб чиқаради. Қазилма массивларини сугориш учун қўлланиладиган эритмага эрувчан шиша (натрий силикат) қўшилса, гелъ эҳосил бўлиши анча яхшиланади, чунки кўмир қатламларида эҳосил бўлган гелъ кўмир қатламларидаги дарзларни бекитиб, намни узок вақт сақлайди, кўмир қатламларидаги чангни тутиб қолади, метаннинг адсорбланишини пасайтиради ва кислороднинг кўмир қатламлари томон диффузияланишини сусайтиради. Эритмада гелъ эҳсил бўлиши учун натрий силикат миқдори 2—2,5% чамасида бўлиши керак.

Фойдали эҳсилмаларда борадиган коагуляция ва гелъ эҳосил бўлиш жараёнларининг самарадорлигига шахта сувида бўлган ионлараро алмашилиш эҳодисалари эҳкам катта таъсир кўрсатади. Масалан, тошкўмир таркибида ош тузи бўлган эритмага ботириб қўйилса, кальций ионлар кўмирдан эритмага, натрий ионлар эса эритмадан кўмирга ўтади:



Аксинча, тошкўмир таркибида CaCl_2 бўлган эритмага солиб қўйилса, кальций ионлар кўмирга, натрий ионлар кўмирдан эритмага ўтади. 2—5% ли сш тузи ёки CaCl_2 эритмалари қўлланилганида энг яхши натижага эришилади.

7- §. ХИМИЯ САНОАТИ КОРХОНАЛАРИНИНГ ЦУШИМЧА ЧИКИНДИ МАЪСУЛОТЛАРИДАН ФЙДАЛАНИШ

Ер юзида а^оли сонининг тез усйши туфай ли табиий хом ашё-нинг барча турларидан рационал ва тежамли фой даланиш хамда са-ноат чи^индиларидан фой даланиш масаласи тобора му^им масалалар-дан бирига ай ланиб бормоқда. Мисол тарпкрснда Хибиндан олинади-ган апатит — нефелин рудасидан комплекс фой даланиш қай тарзда олиб борилаётганлигини iWараб чи^ай лик. Апатит минерали тарки-■бида фтор-apatит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ ва хлор-apatит $3Ca_1(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ лар бор. Бу апатитларда кальций метали ксман стронций, марганец ва нодир-ер элементлар ионлари билан алмашинган бўлади. Нефелин мннерали $Na_2Al_2Si_2O_8$ (ёки $Na_2O \cdot Al_2O_{,1} \cdot 2SiO_2$) таркибли алюмо-силикатдан иборат. Апатит ва нефелиндан ташқари, Хибин апатит-ларида яна темир, титан, ванадий каби металлларнинг алюмосиликат-лари х^ам учрай ди. Шунга кўра Хибин апатит-нефелин рудасини иш-лшда у энг аввал икки фракцияга ажратиб олинади: булардан бири — апатитлар ва иккинчисн—нефелинлардир.

Апатит (I)ракциядан фосфат кислота, унинг тузлари, суперфосфат, ■бошқа угитлар, фторид тузлар, гипс, цемент ва нодир-ер металллар-нинг концентратлари олинади. Нефелин фракциясини ишлаш натижа-•снда алюминий метали, цемент, сода, галлий, ванадий ва бошкр ким-матба^о махсуслотлар олинади. Бу фракциядан сода олиш аммиакли методдагига нисбатан 3 марта арзон тушади. Сода олиш вак>тида кал-лий сульфат ва поташ х^м олинади.

Химия саноати ривожланган сари чикинди моддаларнинг мтшдори кўпай иб бормоқда. Шу сабабли ишлаб чиқариш чиқиндиларини кбай та ишлаш ва улардан фой даланиш халц хўжалигидаги му^им масалалар-дак биридир. Бу й ўлда олиб борилаётган ишларнинг бири металлур-гия заводи чиқиндиларидан цемент тай ёрлашдир. Бундай цемент ҳосил килиш учун цут ^олидаги шлакка охрк ва бошкр кўшимча модда-лар аралаштириб, совитилади, суйгра ҳосил булган к^аттик модда-ни май далаб цемент ҳосил қилинади. 1 тонна шлакдан 2 тонна порт-ландцемент ҳосил бўлади.

Газ чи^индилари ва кўмир билан ишлай диган электр станциялар шлакларига оз микдор натрий силикат кўшиб, шлак-блокли гиштлар тай ёрланади. Таркибида темир фосфати бор темир рудалардан цўян олишда ҳосил бўладиган томас-шлаклар таркибида 14—16% P_2O_5 бўлади. Шунинг учун бундай шлакларни май далаб, фосфорли угит сифатида ишлатилади.

Кей инги вақтларда саноатнинг турли со^аларида ёгоч, темир ел бошк,а конструкция материаллари ўрнида иластмассалар тобора кўп ишлатилмоқда. Шу сабабли пластмасса чи^индиларидан фой да-ланиш табиий маблагларни тежашда ва атроф-му^итни ифлосланиш-дан са^лашда катта аҳамиятга эга. Мутахассисларнинг фикрига кўра 2000 й илларга келиб конструктив материалларнинг 85 процентини полимерлар ташкил этиши кутилади, бунда пластмасса чи^индилари-■нинг микдори ^ам кўпай иб кетади. И^тисодчиларнинг ^исоблашла-рига кўра, пластмасса қолди^ларини й ў^ крилиш учун кетадиган маб-

лаг, улардан фойдаланиш учун сарф қилинадиган маблардан 8 марта¹ орти[^] бўлиши керак. Пластмасса чиқиндилари ерда чиримайди, бу чиқитларни ташлаш учун зуш жуда катта жой керак бўлади. Пласт-масса чи[^]итлари сўплганида водород галогенид, цианид кислота, азот оксидлари каби за[^]варли моддалар з[^]осил бўлиб, улар атмосферага чиқарилиб юборилганда, [^]Ваво ифлосланади. Шу сабабдан пластмасса чи[^]итларини каталитик крекинг ва пиролиз й[^]уллари билан кбай та ишлаб, улардан конструктив материаллар тай[^]ёрлаш мақсадга муво-[^]фшушр.

К.озогистон ССРнинг Темиртов шазида бир неча й[^]иллардан бери сун[^]бий чарм, кабеллар учун пластика ва пенопласт ишлаб чи[^]аришда з[^]осил бўладиган поливинил хлорид чиқитларидан линолеум ва пол-учун плиталар тай[^]ёрлаш й[^]улга қўй[^]илган бўлиб, у корхоналар сама-[^]радорлик билан ишламоқда.

ХОТИМА

Ушбу китобда ўқув материални баён қилишда авторлар «од-дий дан — мураккабга ўтиш» методини асос қилиб олиб, аввал дисперс системаларнинг з[^]осил бўлиш ва емирилишлари з[^]ацидаги маълумотлар билан таништириб, кей инчалик дисперс системалар-да структуралар з[^]осил бўлиши каби мураккаб масалаларга ўтди-лар. Дарх[^]ақрат авторлар ўқувчининг куз[^] олдида «коллоид хи-мия» курсини ягона билимлар системаси тарзида намоён қилишга з[^]арақат қилдилар. Китобда [^]озирги замон коллоид химиясининг энг муз[^]им назарий ва амалий проблемаларидан бири — таркиби-да полифункционал гуруплари бўлган паст ва говори молекуляр сирт-актив моддалардан иборат дисперс системалар хоссалари-ни бош[^]аришга оид масала УзССР коллоид-химиклари томонн-дан батафсил з[^]ал қилинаётганлиги баён этилди. Ишлаб чиқа-риш, цурилиш ва к[^]ишло[^] хўжалигида муз[^]им адамиятга зга бўл-ган ана шундай дисперс системаларнинг хоссаларини бош[^]ариш замонвий коллоид химиянинг асосий вазифаларидан бири экан-лиги ядал кўрсатиб ўтилди. Бу соз[^]ада муваффақиятли олиб бо-рилган илмий-тадқиқот ва амалий ишлар туфайли дисперс сист-емаларда содир бўладиган коллоид процессларнинг самарадорли-гини ошириш й[^]улларини белгилашга, узоқ вақт ишлатиш учун яроқли пишиқ материаллар з[^]осил з[^]иллшга, тупро[^]нинг агрономии хоссаларини ва цазилма ерлар структурасини бош[^]аришга имко-ният яратилганлиги, дисперс системаларга бош[^]а. «бегона» кў-шимчалар киритиш катта адамиятга зга эканлиги баён этилди.

Дарсликда коллоид химиянинг айрим со[^]аларни яратишда атоқли физик ва химик олимларнинг цўшган з[^]иссалари ҳам Оа-тафсил кўрсатиб ўтилди. Дастлаб коллоид химиянинг фан сифа-тида таркиб топишида Грэм, Берцелиус, Сельми, Фарадей ва бош[^]а чет эллик олимларгина эмас, балки мамлакатимиз олим-лари Т. Е. Ловиц, Ф. Ф. Рейсс, И. Г. Боршчов ва бошдалар х[^]з[^]М ўз з[^]иссаларини цўшдилар. Д. И. Менделеев ўша замонда химия-нинг янги соҳаси бўлиш коллоид химиянинг барпо этилганлигн-

ни ва унинг биология учун катта ахамиятга эга бўлиши кераклигини кўрсатиб берди. XIX асрнинг 70-й илларнда В. Гиббс сирт ҳодисаларнинг термодинамик назариясини яратди. Шундан кейин Пуазель, Стокс (улардан илгари Ньютон) сукмушкларнинг оқиш қонуниятларини кашф этдилар, Максвелл, Шведов ва Эйнштейн суюқликларнинг реологиясига оид назариялар яратдилар. XIX асрнинг охири ва XX аср бошларида Рэлей, Манделштам, Дебай бир жинсли бўлмаган муҳитларда ёруғликнинг ёйилиш назариясишг асосларини яратдилар. 1903 йилда Зигмонди ультрамикроскоп яратишга муваффақ бўлди. М. С. Цвет адсорбцион хроматографияга асос солди. А. В. Думанский биринчи бўлиб коллоид системалар учун центрифуга ишлатди, Сведберг ультрацентрифугаларнинг турли конструкцияларини яратди, Эйнштейн ва Смолуховский коллоид заррачалар броун ҳаракати ва флюктуациялар назариясини яратдилар, Перрен ва Сведберг бу назарияларни амалда текшириб, уларнинг тўғрилигини исботладилар ва шу тажрибалар асосида Авогадро сонини ҳисоблай олдилар. Бир оз вақт ўтгач, И. Лэнгмюр ўз экспериментлари самарасида икки ўлчамли сирт аҳват назариясини яратди. Биринчи жаҳон уруш даврида П. Д. Зелинский биринчи бўлиб противогаз яратишга муваффақ бўлди. Адсорбция аҳадидаги таълимот совет олимлари П. А. Шолов, М. М. Дубинин, Б. П. Никольский, А. В. Киселевларнинг ишларида ўз тараққиётини топди. 1919 йилдан бошлаб А. Н. Фрумкин сирт ҳодисаларнинг физика-химиясини ривожлантирди. Эндиликда унинг ишларини Я. М. Колотиркин, И. Л. Розенфельд ва бошқа олимлар давом эттирмоқда.

Замонавий коллоид химиянинг шаклланишида П. А. Ребиндернинг ишлари жуда муҳим ахамиятга эга бўлди. У сирт-актив моддаларнинг таъсир этиш механизмлари *қаидаги*, дисперс системаларнинг стабиллигида механик-структура гов аҳадида, *каттиц* моддаларнинг механик хоссаларига муҳитнинг таъсир этиши аҳадида *узунинг* назарияларини яратди. П. А. Ребиндер гоиларининг ривожланиш самараларидан бири материалларнинг структура-механик хоссаларини (ўз навбатида химия-технология процессларининг боришини) бошқариш аҳадида янги фан соҳасининг яратилиши бўлди. Н. А. Фукс, И. В. Петрянов-Соколов, Б. В. Дерягин, А. Г. Амелин аэродисперс системалар аҳадидаги билмига асос солдилар. Бу таълимот атроф муҳитни булғатишдан Химоя аҳилиш методларини яратишда катта ахамиятга эга.

Ленинградлик коллоид-химиклар (И. И. Жуков, О. Н. Григоров, Д. А. Фридрихсберг ва бошқалар) электр-кинетик ҳодисалар аҳадидаги таълимотни ривожлантиришда ўз асосларини ўш.моддалар. В. А. Каргин ишларини давом эттиришда П. В. Козлов, В. А. Кабанов, Н. Ф. Бакеев, Н. А. Платэ, С. С. Воюцкий ва бошқалар ЮМБ ларнинг коллоид хоссаларини ўрганиш ишларини ривожлантирмоқдалар. Бу борада ЮМБ моддалар билан металл ионлар орасида содир бўладиган ўзаро таъсир табиатини ўрганишга қаратилган, ЎзССРда олиб борилаётган ишлар аҳам

катта самара бермоқда (Х. Р. Рахимов, А. И. Апазиди ва бошқалар).

К. С. Ахмедов раъбарлигида ЎзССР коллоид-химиклари (химия фанларини докторлари Э. О. Орипов, С. С. Ҳамраев, Ф. Л. Глекель, С. Зайипов, И. Сатаев ва бошқалар) олиб бораётган табиий ва сунъий дисперс системаларнинг физик-химиявий ва механик хоссаларини бошқаришга қаратилган шил артам халқ хужалигига татиқ этилиб, катта самара бермоқда.

Биринчи коллоид (олеоколлоид) системаларнинг хоссалари А. А. Трапезников ишларида, аорганик коллоид системалар ҳақидаги тадқиқотлар Ю. Г. Фролов ишларида ривож топмоқда.

Юқорида айтилганлардан коллоид химия фани келажакда янада кўпроқ ривожланади ва унинг ютуқлари халқ хужалигининг барча тармоқларида қўлланилаверади, деб ишонч билан айташ мумкин.

FOYDALANILGAN ADBIET

1. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии, Л., 1974.
2. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии, М., 1976.
3. Пасинский А. Г. Коллоидная химия, М., 1968.
4. Поспелова К. А., Ребиндер П. А. Конспект общего курса коллоидной химии. Изд-ва МГУ, 1950.
5. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М., 1982.
6. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия, Изд-ва МГУ, 1982.
7. Захарченко В. Н. Коллоидная химия, М., 1974.
8. Практикум по коллоидной химии, под редакцией Лаврова И. С. М., 1983.
9. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ, под редакцией Арипова Э. А., Аскарова М. А. Ахмедова К. С., Глекеля Ф. Л. Таубмана А. Б., Ташкент, 1977.
10. Захарченко В. Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии, М., 1978.
11. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. «Мир», М., 1979.
12. Менковский М. А., Шварцман Л. А. Физическая и коллоидная химия, М., 1981.

МУНДАРИЖА

<i>C C/э б out и</i>	3
I боб. Модданинг коллоид ҳолати ва коллоид эритмаларнинг олиниши	
1- §. Кириш. Коллоид химиянинг ривожланиш тарихи.....	5
2- §. Коллоид системаларнинг классификацияси.....	8
3- §. Коллоидларнинг олиниш усуллари.....	12
Конденсация усули	14
4- §. Коллоид эритмаларни тозалаш	18
5- §. Коллоид химиянинг аҳамияти	20
<i>Савол ва тоғириқлар</i>	21
II боб. Коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик ва оптик хоссалари	
Умумий маълумот.....	22
1- §. Коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик хоссалари	22
2- §. Дисперс системаларни анализ қилиш методлари.....	28
3- §. Коллоид эритмаларнинг осмотик босими.....	30
4- §. Коллоидларнинг оптик хоссалари	31
<i>Савол ва машқлар</i>	37
III боб. Сирт ҳодисалар ва уларнинг коллоид химиядаги аҳамияти	
1- §. Асосий тушунчалар	39
2- §. Сирт қатқиларнинг сирт қатқиларга бўлиниши	40
3- §. Сирт қатқиларнинг умумий характеристикаси.....	40
4- §. Суюқликнинг сирт таранглиги ва тўлиқ сирт энергия.....	42
5- §. Бир-бирида тўйинган суюқлик сиртлари орасидаги таранглик. Г. Н. Антонов ҳолати.....	45
6- §. Каттиқ жисмларнинг сирт таранглиги.....	46
7- §. Каттиқ жисм сиртининг суюқлик билан ўқланиши.....	46
8- §. Ҳўқланишнинг миқдорий ҳолати.....	48
9- §. Когезия ва адгезиянинг миқдорий характеристикаси.....	49
10- §. Ҳўқланиш иссиқлиги.....	51
11- §. Капилляр босим.....	53
12- §. Капиллярларда суюқлик сиртининг ўқариши.....	54
13- §. Сферик сиртларда химиявий потенциал ва бур босими.....	56
14- §. Суюқликларнинг ёй илиб кетиши.....	57
<i>Савол ва масалалар</i>	58
IV боб. Адсорбция	
1- §. Умумий характеристика	60
2- §. Адсорбцион мувозанат.....	62
3- §. Адсорбция иссиқлиги ва энтропияси	63
4- §. Каттиқ жисм сиртидаги адсорбция.....	64
5- §. Фрейндлих формуласи.....	66
6- §. Ленгмюрнинг мономолекуляр адсорбция назарияси.....	68
7- §. Полянининг полимоллекуляр адсорбция назарияси.....	71
8- §. БЭТ назарияси.....	72

9- §. Капилляр конденсатланиш.....	74
10- §. Адсорбланиш гистерезиси.....	75
11- §. Адсорбентлар ва уларнинг характеристикаси.....	76
12- §. Эритма сиртида бўладиган адсорбция.....	78
13- §. Гиббс тенгламаси	
14- §. Гиббс тенгламасининг келтириб чиқарилиши.....	82
15- §. Икки суяклик чегарасида бўладиган адсорбция.....	83
16- §. Ионлар адсорбцияси.....	81
17- §. Химиявий адсорбция.....	89
Масала ечишга дойр мисоллар.....	90
<i>Савол ва топшириқлар</i>	93
V боб. Сирт-актив моддалар	
1- §. Сирт-актив моддаларнинг умумий характеристикаси.....	34
f2- §. Сирт-актив моддаларнинг турлари.....	95
3- §. Коллоид сирт-актив моддаларнинг гидрофилъ линофилъ баланс (ГЛБ).....	98
a 4- §. Мицелляр эритмалар ва мицелла ҳосил килувчи сирт-актив моддалар	
5- §. Каттиқ жисм мустаҳкамлигининг адсорбция туфайли пасайиши. П. А. Ребиндер эффекти.....	100
6- §. Адгезивлар.....	101
<i>Савол ва топшириқлар</i>	102
VI боб. Коллоид системаларининг электр хоссалари	
1- §. Кўш электр потенциал ҳақида тушунча.....	103
2- §. Электрокапилляр ҳодисалар.....	105
3- §. Липшман тенгламаси	106
4- §. Капилляр электрометр	107
5- §. Сирт-актив моддалар адсорбланишининг электрокапилляр эгри чизик, кўринишига таъсири.....	108
6- §. Кўш электр потенциалнинг тузилиши ҳақидаги назариялар.....	110
7- §. Электр-кинети потенциал.....	118
8- §. Электрофорез ва электроосмос.....	120
9- §. Коллоид заррачаларнинг тузилиши ҳақида мицелляр назария	122
10- §. Коллоид эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги	125
<i>VI бобга дойр мисол ва масалалар</i>	
<i>Савол ва топшириқлар</i>	126
VII боб. Лиофоб золларнинг барқарорлиги ва коагуляцияси	
1- §. Коллоид системаларнинг барқарорлиги.....	128
2- §. Коллоид дисперсияларнинг агрегатив барқарорлик факторлари	129
3- §. Коллоидларнинг коагуляцияси.....	130
4- §. Золга электролит қўшиш йўли билан вужудга келтириладиган коагуляция	131
5- §. Коллоидларнинг барқарорлиги ва коагуляцияси ҳақида физик назария	132
6- §. Ван-дер-Ваальс кучлари ёки молекулалараро кучлар.....	135
7- §. Узаро таъсир масофада турган икки заррачанинг бир-бирига тортилиши.....	137
8- §. Коагуляция тезлиги.....	138
9- §. Электролитлар аралашмалари таъсирида бўладиган коагуляция	141
10- §. Коллоидларнинг қай та зарядланиши.....	142
11- §. Золнинг коагуляция чегарасини аниқлаш.....	144
12- §. Коагуляцияга оид энг муҳим оидлар.....	145
13- §. Дерягин-Ландау-Фервей-Овербек (ДЛФО) назарияси.....	146
14- §. Заррачаларнинг сольватланиши ва коллоид система барқарорлигининг структура-механик ҳақида энтропия факторлари	147
15- §. Коагуляциянинг ахамияти.....	149

16- §. Золнинг электролитик таъсирдан коагуляцияланиш чегарасини х.исоблаб топишга оид масалалар ечиш.....	150
<i>Савол ва масалалар</i>	151
VIII б о б. Юцори молекуляр моддаларнинг эритмалари ^ацидаги таълимот	
1- §. Юкори молекуляр моддалар эритмаларининг умумий характе- ристикаси	153
2- §. Юкори молекуляр бирикмалар.....	
3- §. Полимерларнинг механик хоссалари ва агрегат х.олати	157
Полимерларни пластификация цилиш.....	159
4- §. Макромолекулаларнинг асосий типлари	
5- §. Полимерларнинг эриш процесси.....	161
6- §. Полимерларнинг эриш термодинамикаси.....	
7- §. Полимерларнинг деформацияланиши.....	163
8- §. Юкори молекуляр моддалар эритмаларида сольватланиш з^оди- саси.....	164
9- §. Юцори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) эритмаларининг хоссалари	168
10- §. ЮМБ эритмаларига электролитларнинг таъсири.....	169
11- §. ЮМБ эритмасининг осмотик босими.....	170
12- §. Юкори молекуляр электролитлар.....	171
13- §. Полимерлар ишлаб чиқариш исти^боллари.....	172
14- §. Дисперс системаларнинг структур-механик хоссалари	173
Реологиянинг асосий гушунча ва понунлари.....	
15- §. Дисперс системаларнинг реологик хоссалари ва уларда структу- ралар ҳосил бўлиши.....	175
16- §. Дисперс системаларнинг ковшоклиги.....	176
17- §. Юкори молекуляр моддаларнинг ^имоявий таъсири	182
18- §. Пластмассалар.....	185
19- §. ЮМБ эритмаларининг коллоид эритмаларга ўхшашлиги ва * фарк,лари.....	186
VIII бобга дойр масалалар ечиш	
<i>Савол ва топширицлар</i>	ISO
IX б о б. Геллар ва иви^лар	
1- §. Ивиш процесси, ившугарнинг хоссалари.....	191
2- §. Тиксотропия.....	194
3- §. Синерезис	195
4- §. Буқиш.....	197
5- §. Гелларда содир буладиган диффузия ^однсаси.....	201
6- §. Гелларда содир буладиган химиявий реакциялар. Лизеганг	
ходисаси	
<i>Савол ва топширицлар</i>	203
X б о б. Микрогетероген системалар. Кўпиклар. Суспензиялар. Аэрозоллар. Эмуль- сия л а р. Кукуллар	
1- §. Суспензиялар.....	204
2- §. Микрогетероген системалар.....	205
3- §. Эмульсиялар.....	206
4- §. Кукуллар.....	211
5- §. Дисперсион муҳити цаттиц моддадан иборат бўлган коллоид . . системалар.....	213
6- §. Ярим коллоидлар.....	211
7- §. Кўпиклар.....	
8- §. Аэрозоллар	216
9- §. Тунроб; коллоидлари.....	219
<i>Савол ва топширицлар</i>	221
XI б о б. Полиэлектролитлар.	
1- §. Полиэлектролит эритмаларининг хоссалари	223

2- §. Доннанинг мембраца мувозанати.....	224
3- §. Доннан потенциали.....	228
4- §. Полиэлектролитларнинг ишлатилиши.....	229
6- §. Полиэлектролит К-4.....	230
6- §. Сувда эрий диган полиэлектролитлар ва сирт-актив моддалар .	
синтези.....	231
7- §. Полиэлектролитлар ва о ^с силларшнг геллари. Мембраналар . .	234
<i>Савол ва тошпирицлар</i>	237
ХН боб. Нунд ч ^э рчш прешесларяда ва табиатни мухофоза ^н илишда	
дисперс системаларнинг роли	
1- §. Кириш.....	238
2- §. Аэрозолларнинг ишлаб чиқариш объектларидаги роли	239
3- §. Руда конларидаги ва бой итиш фабрикаларидаги хавони зарарди	
^н ушмчалардан тозалаш процессдаринкнг назарий асослари . .	240
4- §. Б ^а во:ш газ ^н олатдаги чиқиндилардан тозалаш.....	242
5- §. Сув, унинг ифлосланиши ва сувни мухофаза қидиш.....	243
6- §. Ишлаб чиқариш жараёнида учрай диган дисперс системалар . .	247
7- §. Химия саноати корхоиаларшннг куши.мча чиқинд ^н ма ^н сулот-	
ларидан фой даланиш.....	243
Хотгича.....	249
Фой даланилган адабиёт.....	251

VI

Ахмедов К- С., Рахимов Х. Р.

Коллоид химия: (Олий ўқув юрт-инг химия ихтисослигига ўқий диган студ. учун дарслик).— Т.: «Уцитувчи» 1984.— 2,56 б.

I. Автордош.

Ахмедов К. С., Рахимов Х. Р. Коллоидная химия.

ББК- 6. 73

541

На узбекском языке

VI

КАРИМ САДЫКОВИЧ АХМЕДОВ

Х А К И М РАХИМОВИЧ РАХИМОВ

IX

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебник (б.ч студентов химических специальностей вузов

Ташкент «Уцитувчи» 1984

X

Редакция мудпич А. Абдирасулов Махсус редактор С. Обилов. Редлк-спш Тор.'utp: А. Рахимов, К. ТурЗиева. Муцова рассоми Е. И. Владимиров.

Расмлар редак гори. И. В. Мигперев. Техредактор И. И. Карлова. Корректор Ж. Пуриддинова.

ИБ № 3508

Теришга берилди 08.06.84. Босишга рухсат этилди 14.11.84. Формата 60x90/. Тип. i KUFOSH № 2. Литературная ганптураси. Юкори босма усулида босилди. Шартли б. л. 16.0. Шартли кр.-отт. 16.0. Напр. л. 16.97. Тиражи 3000. Зак. № 2695. Ба.Воси 1 с.

«Укитувчи» нашриети. Ташкент. Навоий кучаси, 30. Шартнома 8—41—81.

УзССР нашриётлар, полиграфия ва китоб савдоси ишлари Давлат комитети Ташкент «Матбуот» полиграфия ишлаб чиқариш бирлашмасининг Бош корхонаси. Ташкент, I Навоий кучаси, 30. 198-1.

X 1

Головное предприятие ТПГ10 «Матбуот» Государственного комитета УзССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Ташкент, ул. Навои, 30.