

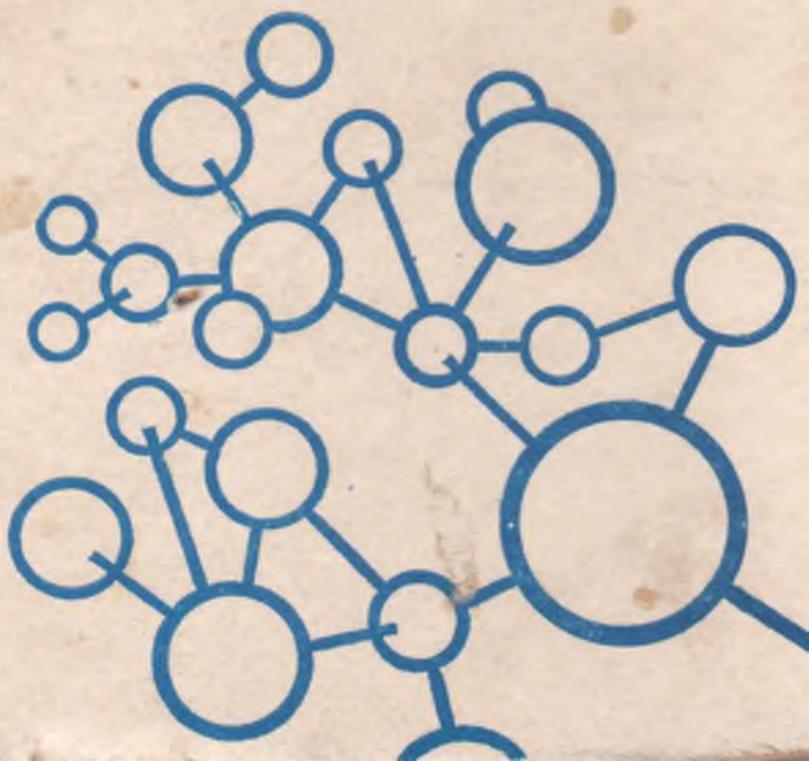
24.52.73  
548  
А-15

**А. АБДУСАМАТОВ  
А. РАҲИМОВ  
С. МУСАЕВ**

---

# **ФИЗИК ВА КОЛЛОИД ХИМИЯ**

---



А. АБДУСАМАТОВ, А. РАҲИМОВ, С. МУСАЕВ

24.5973

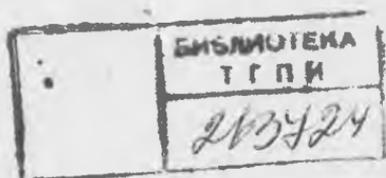
548

A-15

# ФИЗИК ВА КОЛЛОИД ХИМИЯ

Ўзбекистон Республикаси Олий ва махсус ўрта  
таълим вазирлиги Олий ўқув юртларининг  
талабалари учун ўқув қўлланма сифатида рухсат  
этилган

Қайта ишланган ва тўлдирилган иккинчи наشري



Ушбу ўқув қўлланма қишлоқ хўжалик институтларининг студентлари ўқиб мўлжалланган. Қўлланмада физик ва коллоид химиянинг асосий бўлимлари ва қишлоқ хўжалиги билан боғлаб ёритилган. Усимликларда содир бўладиган физик ва химиявий жараёнларни тушунтиришга алоҳида эътибор берилган. Қўлланмада олий ўқув юртларининг биология факультети талабалари, шунингдек қишлоқ хўжалик техникумларининг ўқувчилари ҳам фойдаланиши мумкин.

Тақризчилар: проф. **Х. Р. РАҲИМОВ**, доц. **Ш. Н. НАЗАРОВ**

## КИРИШ

Қишлоқ хўжалик мутахассислари қишлоқ хўжалигини унумдорлигини ошириш учун ишлаб чиқаришнинг агросаноат интеграциясини, деҳқончилик ва чорвачиликнинг интенсив технологиясини яхши ўзлаштиришлари, генинженерия, биоорганик химия, биотехнология каби янги соҳалардан хабардор бўлиш билан бирга бу фанларнинг асоси ҳисобланган физик ва коллоид химияни чуқур билишлари керак. Бу фанни билиш ўсимликлар организмиде ва тупроқ таркибиде содир бўлиб турадиган туржараёнларни тўғри тушунишга ёрдам беради.

Кейинги йилларда янги замонавий физик асбоб-ускуналарни яратилиши ҳамда улардан қишлоқ хўжалик маҳсулотларини анализ қилишда фойдаланилиши, ўсимликларни химоя қилишнинг химиявий воситалари, синтетик тола, пластмасса ва бошқаларнинг кўплаб ишлаб чиқарилиши ҳам бўлажак қишлоқ хўжалик мутахассисларининг физик химия билан коллоид химияни яхши ўрганишларини тақозо этади.

Д. И. Менделеев биринчи бўлиб қишлоқ хўжалигини ривожлантириш учун химиядан кенг фойдаланиш кераклигини вазиф қилиб қўйди ва шу билан агрохимия фанига асос солди.

Атоқли рус олими К. А. Тимирязев ва унинг шогирди Д. Н. Прянишников агрохимия фанини ривожлантириб, қишлоқ хўжалигида ҳосилдорликни оширишда химия асосий омилларда бири эканлигини исботладилар.

Физик химияни ривожлантиришда И. А. Каблуковнинг ишлари ҳам аҳамиятлидир. У Д. И. Менделеевнинг эритмалар гидрат назариясидан фойдаланиб, электролитларнинг сувдаги эритмаларида ионларнинг гидратланиш ҳодисаси ва электролитик диссоцилланиш жараёнларида химиявий ўзаро таъсир кўрсатиш ҳодисаларини очиб берди. У биринчи бўлиб, Москва қишлоқ хўжалиги олий ўқув юртида физик химия кафедрасини ташкил қилади ва бўлажак агроном мутахассисларга физик химиядан лекциялар ўқиди.

Н. С. Курнаков физик-химиявий анализ методларини киритиши билан, Н. А. Шилов мураккаб химиявий реакцияларнинг кинетикасини яратиши билан, Н. Н. Семёнов заижирсимон реакциялар назариясини кашф қилиши билан, П. А. Ребиндер сирт таъсирнинг аниқлашнинг янги методини яратиши билан, Н. Д. Зелинский, М. М. Дубинин, А. И. Фрумкин, А. В. Киселевлар газларнинг адсорбция назарияларини яратиши билан, В. А. Каргин полимер моддалар физик химиясини яратиши билан шу фанини ривожланишига катта ҳисса қўшдилар.

К. К. Гедройц тупроқнинг хусусиятларини ўрганиб, унинг ҳосилдорлигини ошириш устида кўп ишлар қилди.

Физик химиянинг ривожланишида чет эллик олимларнинг ҳам ҳиссалари катта. Масалан, Я. Вант-Гофф, В. Оствальд эритмаларга оид бир қанча қонунлар кашф этдилар. С. Аррениус электролитик диссоцилланиш назариясини яратди. П. Кюри, М. Складовская — Кюри радиоактивлик ҳодисаларини кашф қилдилар. В. Нернст термодинамиканинг учинчи қонунини яратишга муваффақ бўлди ва ҳоказо.

Ўзбекистонда физик химияни ривожлантиришда Н. А. Колосовский, М. Н. Усанович, Х. Р. Рустамов, А. М. Муртазаев ва Б. Г. Запрометовлар ўз ишлари билан катта ҳисса қўшдилар. Академик Х. У. Усмонов ва унинг шогирдлари юқори молекуляр моддаларнинг физик химиясини ўрганишда ҳамда янгиликлар яратишда катта ишлар қилдилар.

Ўзбекистон Фанлар Академиясининг академиги М. Н. Набиев ва унинг шогирдлари минерал ўғитларнинг физик химиясини ўрганишда ҳамда уларни қишлоқ хўжалигида ишлатиб, юқори ҳосил олишда катта ишлар қилмоқдалар.

Ҳозирги вақтда физик химия фанининг ривожланишига юзлаб рус олимлари ўз ҳиссаларини қўшмоқдалар ва фанда эришилган ютуқларни халқ хўжалигининг барча тармоқларига татбиқ этмоқдалар.

Қишлоқ хўжалигининг кўп соҳаларида, чунончи агрономияда, агрохимияда, тупроқшуносликда, зооинженерияда физик-химиянинг замонавий анализ методларидан муваффақиятли фойдаланилмоқда. Масалан, хроматография, радиохроматография, рентгенография, электрон микроскопия, инфрақизил спектроскопия, потенциалометрия, криоскопия, фотометрия ва бошқа усуллар кенг қўлланилмоқда.

Физик химия материяни текширишнинг физика ишлаб чиққан назарий ва экспериментал методларидан кенг фойдаланади. Булар орасида газларнинг молекуляр-кинетик назарияси, квантлар механикаси, химиявий термодинамика, нишонланган атомлар-методлари айниқса аҳамиятлидир.

Физик химиянинг амалий аҳамияти ҳам катта. Масалан, қишлоқ хўжалигида самарали янги ўғитлар чиқариш, ўсимликларнинг касаллик ва зараркунандаларига қарши курашнинг химиявий усулларини такомиллаштириш, тупроқнинг агрономик хусусиятларини яхшилаш ва бошқаларда физик-химиянинг муҳим роли бор. Текширишнинг энг янги физик-химиявий методлари — рентгенография электронмикроскопия, инфрақизил спектроскопия, термик анализ ва бошқалар ёрдамида тупроқдаги турли хил минералларнинг структураси ўрганилган. Колориметрия, электр юритувчи кучлар методи (рН метрия), хроматография, нишонланган атомлар методи, аланга фотометрияси, рефрактометрия каби физик-химиявий анализ методларидан ўсимликларни, тупроқни, ўғитларни, заҳарли химикатлар ва бошқаларни анализ қилишда фойдаланилади.

## I б о б. МОДДАНИНГ АГРЕГАТ ҲОЛАТИ

Табиатдаги барча моддалар шароитга қараб турли ҳолатда — қаттиқ, суюқ, газ ва плазма ҳолатида бўлади. Бу ҳолатлар модданинг *агрегат ҳолати* дейилади. Модданинг агрегат ҳолати уни ташкил этувчи заррачалар орасидаги масофага ва бу заррачалар орасидаги ўзаро таъсир кучининг катта-кичиклигига қараб аниқланади. Модданинг агрегат ҳолатини ташқи шароит — босим ва температура катта таъсир кўрсатади. Босим ва температура ўзгарганда моддани ташкил этувчи заррачалар орасидаги масофа ўзгариб, натижада модда аста-секин бир агрегат ҳолатдан иккинчи агрегат ҳолатга ўтиши мумкин. Масалан, темир  $1535^{\circ}\text{C}$  га қадар қаттиқ ҳолатда бўлади,  $1535^{\circ}\text{C}$  да суюқ ҳолатга ўтади, қай наш температурасидан юқори температурага қадар қиздирилганда эса буғга айланади, яъни газ ҳолатига ўтади.

Газ ҳолатидаги ҳавони компрессорларда юқори босимда ва паст температурагача совиштиш йўли билан суюқ ҳолатга ўтказиш мумкин. Химия заводларида ана шу йўл билан ҳаводан азот ва кислород ажратиб олинади.

Сув нормал атмосфера босимида  $0^{\circ}\text{C}$  га қадар қаттиқ ҳолатда (муз),  $0^{\circ}\text{C}$  билан  $100^{\circ}\text{C}$  орасида суюқ ҳолатда ва  $100^{\circ}\text{C}$  дан юқори температурада газ ҳолатида бўлади.

Баъзи моддалар ташқи шароит ҳар қанча ўзгартирилганда ҳам агрегат ҳолатини ўзгартирмайди. Масалан, кальций карбонат ( $\text{CaCO}_3$ ) асосан қаттиқ ҳолатда бўлиб, уни суюқ ҳолатга ҳам, газ ҳолатига ҳам ўтказиб бўлмайди, чунки у қиздирилганда суюқланмасдан ва буғланмасдан тўғридан-тўғри кальций оксид билан углерод (IV)-оксидга ажралади. Моддаларнинг агрегат ҳолати ўзгарганда хоссалари ҳам қисман ўзгаради. Шунинг учун модданинг қандай шароитда қайси агрегат ҳолатда бўлишини билиш катта аҳамиятга эга.

Модданинг агрегат ҳолати заррачаларининг ҳаракатланиш характери билан бир-биридан фарқ қилади. Заррачаларнинг энг тартибсиз ҳаракати плазма ҳолатидаги моддаларда бўлади. Плазма жуда юқори температураларда ҳосил бўлади. Бунда модда молекула ёки атомларнинг ионлари ва электронлар аралашмасига айланади. Плазманинг ўзига хос хусусияти шундаки, у умуман электронейтралдир (музбат зарядлар сони манфий зарядлар сонига тенг). Плазмани кўпинча зарядларининг ички тақсимланиши жиҳатидан бир жинсли нейтрал деб бўлмайди. Шунинг учун унда зарядларнинг тебранма ҳаракати вужудга келиб, натижада плазма электромагнит тебранишлар манбаига айланади. Юқори температурага эга кўп космик jismlарда модда плазма ҳолатида

бўлади, плазма термоядро жараёнларини ўрганиш пайтида лаборатория қурилмаларида ҳам ҳосил қилинади.

Моддаларнинг агрегат ҳолатини ўрганишни биз газ ҳолатини ўрганишдан бошлаймиз.

## ГАЗ ҲОЛАТИ

Газ ҳолатида модданинг заррачалари (атомлар, молекулалар) орасидаги масофа анча катта бўлади. Шу сабабли айрим заррачалар орасидаги ўзаро таъсир кучлари жуда кам бўлиб, газ ҳолатидаги моддани исталганча сийраклаштириш, ёки, аксинча, суюқ ёки қаттиқ ҳолатга ўтгунга қадар сиқиш мумкин. Модда газ ҳолатида икки, уч ва ундан кўп заррачалардан таркиб топган комплекслар ҳосил қилиши ҳам мумкин. Газ модда суюқ ҳолатга ўтказилганда унинг ҳажми минглаб марта камаяди. Бунда газ молекулаларининг ҳажми ўзгармайди, балки улар орасидаги масофа қисқаради холос.

Газларда молекулалар орасидаги масофа катта ва молекулаларнинг ҳажми жуда кичик бўлганлиги сабабли газларга оид қонунларни келтириб чиқаришда газ молекулалари орасидаги ўзаро таъсир кучлари ва молекулаларнинг ҳажми ҳисобга олинмаган. Молекулалари орасидаги ўзаро таъсир кучини ва молекулалари ҳажмини ҳисобга олмаса ҳам бўладиган газлар *идеал газ* деб аталади. Асосий газ қонунлари ана шундай идеал газлар учун келтириб чиқарилган.

Газларга оид биринчи қонун газ ҳажмининг босимга боғлиқлигини ифодалайди:

*Ўзгармас температурада берилган миқдор газнинг ҳажми унинг босимига тескари пропорционал бўлади, яъни*

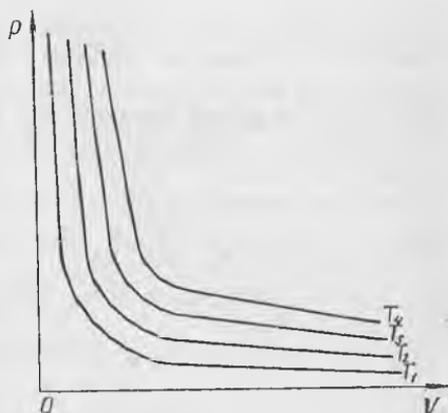
$$P \cdot V = \text{const}$$

бунда,  $P$  — газнинг босими,  $V$  — ҳажми.

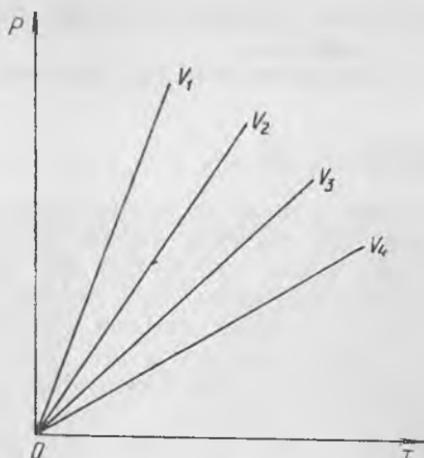
Бу қонунни биринчи марта 1662 йилда Бойль-Мариотт таърифлагани учун *Бойль-Мариотт қонуни* дейилади.

Физик химияда қонун-қоидаларни ифодалашнинг график усуллари ҳам кенг фойдаланилади. Босимнинг ҳажмга боғлиқлигини диаграммада тасвирласак, тенг томонли гипербола ҳосил бўлади (1-расм). Расмдаги гиперболалар турли температурадаги бир хил миқдор газга таллуқлидир. Бу эгри чизиқлар идеал газнинг изотермалари дейилади.

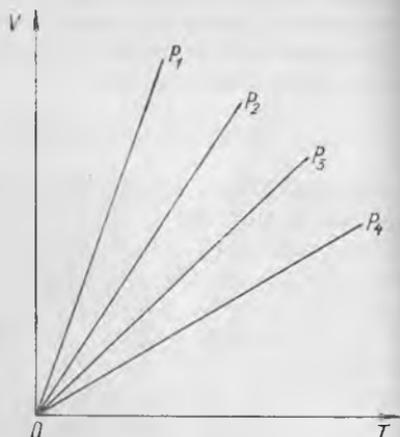
Газларга оид иккинчи қонун *Гей-Люссак қонуни* дейилади ва



1-расм. Идеал газ изотермалари.



2-расм. Идеал газ изобаралари.



3-расм. Идеал газ изохоралари.

у ўзгармас босимда температура ўзгарганда газнинг босими қандай ўзгаришини ифодалайди.

Ўзгармас босимда берилган миқдор газнинг ҳажми абсолют температурага тўғри пропорционал бўлади. Бу қонуннинг математик ифодаси қуйидагича:

$$\frac{V}{T} = \text{const},$$

бунда  $T$  — абсолют температура ( $273, 16 + t$ ).

Агар ҳажм ўзгармас бўлса ўзгармас миқдордаги газнинг босими абсолют температурага тўғри пропорционал равишда ўзгаради:

$$\frac{P}{T} = \text{const}.$$

Гей-Люссак қонуни график тарзда координата бошидан чиқадиган тўғри чизиқлар тўплами билан ифодаланади. Улар босим ўзгармас бўлганда идеал газ *изобаралари* (2-расм), ҳажм ўзгармас бўлганда эса *изохоралар* (3-расм) дейилади.

Газларнинг ҳолати босим, ҳажм ва температурага боғлиқ бўлганлиги сабабли бу учта катталиқни ифодаловчи тенглама газнинг ҳолат тенграмаси дейилади. Бу тенгламани келтириб чиқариш ва тушуниш учун Авогадро қонунини ҳам билиш керак. Авогадро қонунига кўра *бир хил температура ва бир хил босимдаги турли газларнинг тенг ҳажмлардаги молекулилар сони ўзаро тенг бўлади.*

Идеал газнинг ҳолат тенграмаси Бойль-Мариотт ва Гей-Люссак қонунларини бирлаштириб, Авогадро қонунини ҳисобга олиш йўли билан келтириб чиқарилган. У қуйидагича ифодаланади:

$$PV = nRT$$

Бу тенглама *Клапейрон-Менделеев тенгламаси*\* ҳам дейилади.

Бу тенгламани дастлаб 1834 йилда Клапейрон келтириб чиқарган, 1874 йилда Д.И. Менделеев уни 1 моль газ учун татбиқ этишни кўрсатган. Бунда  $n$  газнинг моллар сонини билдиради;  $R$  эса бир моль газга тегишли ўзгармас коэффициент бўлиб, унинг қиймати газнинг турига ва унинг мавжуд бўлиш шарт-шароитларига боғлиқ эмас. Бу коэффициент универсал газ доимийси дейилади;  $R = \frac{PV}{T}$

ни босим ҳамда ҳажм қандай бирликларда ўлчанишига қараб қуйидаги қийматларга эга бўлади:  $R = 0,08205$  л. атм/град·моль = 62400 мл. мм/град. моль =  $8,313 \cdot 10^7$  эрг/град·моль = 8,313 Жоуль/град·моль = 1,987 кал/град·моль.

Клапейрон-Менделеев тенгламаси 1 моль учун ( $n=1$ ) қуйидаги кўринишга эга:

$$PV = RT$$

Бу ерда  $V$  — бир моль газнинг ҳажми.

Бу тенгламага кирувчи катталиклардан икkitасининг қиймати маълум бўлганда учинчи катталикни ҳисоблаб топиш мумкин.

Идеал газнинг ҳолат тенгламасини келтириб чиқаришда молекуланинг ҳажми ва молекулаларнинг ўзаро таъсир кучлари ҳисобга олинмаган. Реал газларга ўтилганда эса буларни эътиборга олиш керак бўлади.

Газ ва суюқликлар назариясини ривожлантиришга катта ҳисса қўшган голланд олими Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс идеал газнинг ҳолат тенгламасига баъзи ўзгартишлар киритиб, уни реал газлар учун татбиқ этса бўладиган ҳолга келтирди; шу сабабли бу тенглама *Ван-дер-Ваальс тенгламаси* дейилади:

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

бунда  $a$  — берилган газ учун ўзгармас катталик;  $\frac{a}{V^2}$  — газ молекулаларининг ички ўзаро тортишув кучи бўлиб, газнинг ички босими дейилади;  $b$  — молекуланинг ҳажмига боғлиқ катталик, лекин у молекула ҳажмига тенг эмас.  $b$  нинг қиймати молекула ҳажмидан тахминан тўрт марта катта бўлиши аниқланган. Газнинг ҳажми кичрайган сари  $\frac{a}{V^2}$

катталаша боради;  $V$  кичрайганда  $V - b$  нинг ҳам нисбий қиймати катталашади. Аксинча, ҳажм катта бўлганда (паст босим ва юқори температураларда)  $a/V^2$  нисбат кичик бўлади ва  $V$  нинг қиймати катталиги сабабли  $b$  ни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Катта ҳажм ва кичик

\* Клапейрон Бенуа Поль Эмиль (1799—1864)— француз физиги. 1820—1830 йилларда Петербургда Алоқа йўллари институтида ишлаган.

босимларда Ван-дер-Ваальс тенгламасининг бу икки аъзосининг аҳамияти қолмаганлиги сабабли юқоридаги тенглама идеал газнинг ҳолати тенгламасига айланади.

*Бойль Роберт* (25. I. 1627—30. XII. 1691), инглиз олими, Лондон қироллик жамиятининг аъзоси, 1638 йилда Итон колледжини, 1644 йилда Женева академиясини тугатди. Унинг физика соҳасидаги тадқиқотлари босим ўзгариши билан ҳақиқажамининг ўзгариши қонунини кашф этишига (1662) олиб келди. У товуш, ёрулик, электр ва иссиқлик устида ишлади. 1661 йилда «Химик — скептик» китобида элемент ҳақида тушунча берди, 1663 йилда кислота ва ишқорларни аниқлашда биринчи бўлиб индикаторлардан фойдаланди.

Ф. Энгельс таърифи бўйича «Р. Бойль химияни фанга айлантирди».

*Эдм Мариотт* (1620—1684), француз олими, Париж фанлар академиясининг асосчиси ва биринчи аъзоси. У газ ва суюқликлар устида кўп ишлади ва газларда босим ортиши билан ҳажм ўзгариш қонунини яратди. Мариотт суюқликнинг кўтарилиши найнинг ингичка йўғонлигига боғлиқлигини, сувни музлаши, шамол ҳосил бўлиши сабабларини биринчи бўлиб аниқлади.

*Гей-Люссак Жозеф Ян* (6. XII. 1778—9. V. 1850), француз химиги ва физиги. 1800 йилда Париж политехника мактабини тугатди. 1809 йилдан политехника мактабида химиядан, сўнгра Сорбоннада физикадан профессор бўлиб ишлади.

1808 йили ўзгармас босимда газларнинг ҳажми температура таъсирида ўзгаришини аниқлади. Шу йили бор, калий ва натрийларни олиш усулини топди. 1819 йили у биринчи бўлиб, тузлар сувда эрувчанлигининг температурага боғлиқлик графигини тузди. 1829 йилда саноатда ёғоч қилигидаги оксалат кислота олиш усулини топди.

Гей-Люссак Париж фанлар академиясининг аъзоси ва 1822, 1834 йилларда академиянинг президенти бўлди. 1829 йилда Петербург фанлар академиясининг фахрий аъзоллигига сайланди.

*Авогадро Амедео* (9. VIII. 1776—9. VIII. 1856). Италия физиги ва химиги. У Турин университетининг юридик факультетини тугатган. Аммо 1800 йилдан бошлаб математика ва физикани мустақил ўрганди. 1809—1819 йилларда физикадан дарс берди. 1834—1850 йилларда Турин университетининг физикадан профессор бўлиб ишлади.

1811 йилда газларнинг бир хил ҳажмларида бир хил температура ва босимда молекулалар сони бир хил бўлиши ҳақидаги қонунини кашф қилди. Универсал доимий катталиқ 1 моль идеал газдаги молекулалар сони ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ) Авогадро сони дейилади.

У биринчи бўлиб молекуларнинг массасини аниқлаш усулини топди ва кислород, углерод, азот, хлорларнинг атом оғирлигини аниқлади. У сул, аммиак, метан, этил спирт ва этилен молекулаларидаги атомларни миқдорий аниқлади. 1820—1840 йилларда электрохимия билан шуғулланди.

Авогадро Амедео Турин фанлар академиясининг аъзоси эди.

*Менделеев Дмитрий Иванович* (8. II. 1834—2. II. 1907), рус олими. 1855 йили Петербург педагогика институтини тугатди. 1855—1856 йилларда гимназияда ўқитувчи, сўнгра Петербург университети ва технологик институтларда профессор бўлиб ишлади.

1860 йили суюқликларнинг абсолют қайнаш температурасини аниқлади, 1861 йили рус тилида органик химиядан дарслик ёзди. 1869 йили табиатнинг муҳим қонуни — химиявий элементлар даврий қонунини кашф этди.

1865—1887 йилларда эритмаларнинг гидрат назариясини яратди.

Д. И. Менделеев 1874 йилда Клапейрон тенгламасини Авогадро қонунидан фойдаланиб 1 моль газ учун татбиқ этиш мумкинлигини кўрсатди. Шунинг учун бу тенглама Клапейрон-Менделеев номини олди.

Д. И. Менделеев даврий қонунини кашф қилиб ва химиявий элементлар даврий системасини тузиб химиянинг ривожланишига катта ҳисса қўшганлиги учун 101 элемент унинг номига қўйилди. 1962 йилда олимларнинг химия ва химия технологияси соҳасидаги зўр ишлари учун Д. И. Менделеев номидаги мукофот ва Олтин медаль таъсис этилди.

**Газларнинг молекуляр-кинетик назарияси.** Газларнинг молекуляр-кинетик назариясига қуйидаги принциплар асос қилиб олинган:

1. Газ заррачалари тўхтовсиз бетартиб ҳаракатда бўлади. Заррачалар бир йўналишда ҳаракатланмайди, уларнинг ҳамма йўналишларда ҳаракатланиш эҳтимоллиги бир хил.

2. Заррачалар ҳаракатланаётганда эластик шарлар қонунига мувофиқ бир-бирига ва идиш деворларига урилади; бу тўқнашувларда энергия алмашинуви содир бўлмайди.

3. Заррачанинг бир тўқнашувдан иккинчи тўқнашувгача ўтган йўли (эркин ҳаракатланиш масофаси) заррачанинг ўлчамларидан анча катта бўлади. Шу сабабли заррачаларни массаси  $m$  бўлган математик нуқталар сифатида қараш мумкин.

Кинетик назарияга кўра газ босимини заррачаларнинг идиш деворларига урилишининг йиғиндиси дейиш мумкин. Умуман олганда, газ молекулалари турлича тезлик билан ҳаракатланади, лекин ҳар қайси газ учун муайян температурада молекулаларнинг ўртача арифметик тезлиги ўзгармас катталиқдир. Ўртача арифметик тезлик  $u_a$  берилган температурадаги молекулалар тезликлари йиғиндисини барча молекулалар сонига бўлиш йўли билан топилади:

$$\bar{u}_a = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + \dots + u_n}{n}$$

Ҳисоблашларда, кўпинча, ўртача квадрат тезликдан фойдаланишга тўғри келади. Ўртача квадратик тезлик  $u$  молекулалар тезликлари квадратининг йиғиндисини барча молекулалар сонига бўлиб, олинган натижани квадрат илдиздан чиқариш йўли билан топилади:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{n}}$$

Газдаги молекулаларнинг бетартиб ҳаракатига механика қонунларини татбиқ этиб, босим билан ҳажми газ молекулалари ҳаракатининг ўртача квадратик тезлиги билан боғлайдиган асосий тенглама олинган:

$$PV = \frac{1}{3} N m \bar{u}^2,$$

бунда:  $N$  — газдаги молекулалар сони,  $m$  — молекула массаси.

Бу тенглама моль газ учун қуйидагича ёзилади:

$$PV = \frac{1}{3} N_0 m \bar{u}^2,$$

бунда  $m_0$  — Авогадро сони.

Бу тенгламадан фойдаланиб, идеал газларга оид барча қонунларни келтириб чиқариш, молекуланинг кинетик энергиясини, газ молекулаларининг ўртача ҳаракатланиш тезлигини ва бошқа катталиқларни ҳисоблаб топиш мумкин.

**Газлар аралашмаси.** Табиатда ва техникада, кўпинча, газлар аралашмаси билан иш кўришга тўғри келади. Масалан, ўсим-

лик ва ҳайвонлар ҳаводан нафас олади, ҳаво эса газлар аралашмасидир. Тупроқдаги ҳаво ҳам азот, кислород, аргон, углерод (IV)-оксид каби газлар аралашмасидан иборат. Газлар аралашмасида паст ва ўртача босимларда ҳар қайси газ ўзининг хоссаларини сақлаб қолади. Газ аралашмалари учун парциал босимлар қонуни (Дальтон қонуни) катта аҳамиятга эга.

*Газлар аралашмасининг умумий босими унинг таркибига кирувчи газлар парциал босимларининг йиғиндисига тенг.* Аралашма таркибига кирувчи ҳар қайси газ аралашма турган ҳажми эгаллаганда қанча босим кўрсатса, шу босим ана шу газнинг парциал босими дейилади.

Бу қонун қуйидагича ифодаланади:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_k$$

Бу ифодага идеал газнинг ҳолат тенгламаси татбиқ этилса бўлади.

$$P = \frac{RT}{V} (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k)$$

Газлар аралашмасининг таркибини билган ҳолда, бу қонундан фойдаланиб, газлар аралашмасининг умумий босимини топиш мумкин.

*Дальтон Жон* (6.IX. 1766—27.VII. 1844), инглиз химиги ва физиги. 1781—1793 йилларда мактабда, 1793 йилдан Манчестердаги колледжда физика ва математикадан дарс берди.

Унинг илмий ишлари физика ва химия фанларига оид бўлиб, осмон рангини, иссиқликнинг табиатини, ёруғликнинг сийиши ва қайтарилишини ўрганди. Натижада у газларнинг аралашishi ва буғланиш назариясини яратди.

1801 йилда газларнинг парциал босими, 1802 йилда газларнинг ўзгармас босимда температура таъсирида кенгайиши, 1803 йилда газларнинг эриши уларнинг парциал босимга боғлиқлиги қонуниларини кашф этди.

### МОДДАНИНГ ҚАТТИҚ ҲОЛАТИ

**Қаттиқ модданинг тузилиши.** Модданинг қаттиқ ҳолати агрегат ҳолатларнинг бири бўлиб, у атомларнинг (молекулалар, ионларнинг) геометрик жиҳатдан бартариб жойлашганлиги билан ажралиб туради. Қаттиқ ҳолатда модда заррачалари орасидаги масофа шу заррачаларнинг ўлчамларига деярли тенг бўлади. Шу сабабли заррачалар орасидаги ўзаро таъсир кучлари катта бўлгани учун қаттиқ ҳолатдаги моддалар муайян шакл ва ҳажмга эга бўлади.

Қаттиқ моддалар ички тузилишига, яъни заррачаларининг бири-бирига нисбатан қандай тартибда жойлашганлигига қараб кристалл ва аморф моддаларга бўлинади. Бир модданинг ўзи ҳам кристалл, ҳам аморф ҳолатда бўлиши мумкин (масалан, кристалл ҳолдаги кварц билан аморф ҳолдаги қумтупроқ), лекин кристалл ҳолат доимо аморф ҳолатга қараганда барқарор бўлади.

Модданинг аморф ҳолати шакли, оптик, механик, электр ва бошқа физикавий хоссаларининг анизотропияси (яъни йўналиш-

а боғлиқ бўлмаслиги) ва суюқланиш температурасининг қатъий муайян бўлмаслиги билан характерланади.

Табиатда аморф ҳолатдаги моддалар кристалл моддаларга қараганда камроқ учрайди. Табиий ва сунъий смолалар доимо аморф ҳолатда бўлади. Аморф жисмларнинг энг типик вакили шундай ҳолатдаги силикат шишадир, шу сабабли аморф ҳолат *шишаси-ион ҳолат* ҳам дейилади.

Аморф моддалар тузилиши жиҳатдан суюқликларга ўхшайди ва улардан заррачаларининг ҳаракатчанлиги жуда камлиги билан фарқ қилади. Шу сабабли аморф моддалар ўта совитилган суюқликларга ўхшатилади.

Кристалл ҳолатнинг асосий ташқи белгилари — модданинг шундай муайян температурада суюқ ҳолатга ўтиши ва ташқи муайян симетрик шаклга эга бўлишидир. Ундан ташқари, кристаллнинг ҳосиллари (масалан, иссиқ ўтказувчанлиги) ҳамма йўналишда ҳам бир хил бўлавермайди.

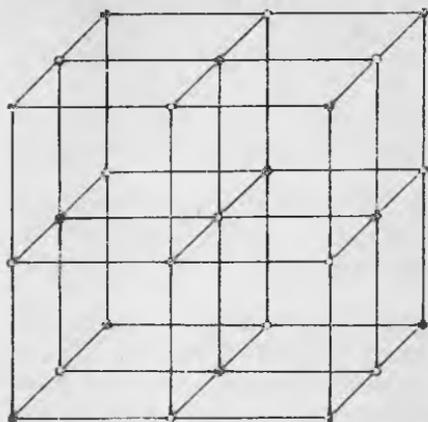
Кристалл моддаларда заррачалар маълум тартиб билан жойлашган бўлади ва фазовий кристалл панжарани ҳосил қилади. Фазовий кристалл панжаранинг кўп марта такрорланиб, жисмнинг бутун ҳажмини ҳосил қиладиган қисми элементар ячейка дейилади.

Кристалл панжаралар заррачаларнинг фазода жойлашиш характери ва заррачалар орасидаги ўзаро таъсир турига қараб молекуляр, атомли, ионли ва металл кристалл панжараларга бўлинади.

Бу панжараларнинг ҳар бирига кристаллик қаттиқ жисмларнинг маълум типини мувофиқ келди.

Молекуляр кристалл панжарали моддаларда кристалл панжара тугунларида нейтрал молекулалар бўлади. Агар молекулалар қутбланган бўлса, улар бир-бирига қарама-қарши зарядланган қутблар билан ёндашиб туради. Молекулалар қутбланмаган бўлганда ҳам улар муайян тартибда жойлашган бўлади. Молекулаларнинг бундай жойлашувини қутичага тўлдириб қўйилган стол теннис шарчаларининг жойлашувига ўхшатиш мумкин. Бундай кристалл панжарада молекулалар ўзаро вандерваальс кучлари мувофиқлигида тортишиб туради. Шу сабабли молекуляр панжаранинча бўш ва унда молекулалар ўз хоссаларини сақлаб қолган бўлади. Азот, водород, кслород каби газлар паст температурадан қаттиқ ҳолатга ўтганида молекуляр кристалл панжара ҳосил қиладди. Осон суюқланадиган кўпчилик органик моддалар кристаллари ҳам молекуляр панжарали бўлади.

Кристалл панжаранинг иккинчи типини ионли кристалл панжара дейди. Ионли кристалл панжара ионлардан таркиб топган бўлади. Масалан, натрий хлорид (ош тузи) кристалл панжарасини ташкил қиладди. Унда ҳар қайси натрий иони олти хлор иони билан, ҳар бир хлор иони эса олти натрий иони билан қўриққан бўлиб қўриққан (4-расм). Натрий иони мусбат, хлор иони эса манфий зарядли бўлгани учун бу зарядланган заррачалар ўзаро электростатик кучлар билан тортишиб туради, демак, бундай моддалар



4-расм. NaCl нинг кристалл панжараси.

молекулаларида ионли боғланиш мавжуд бўлади. Ион панжарали моддаларнинг суюқланиш температураси юқори бўлади. Деярли барча тузлар, баъзи оксидлар ва асосларнинг кристалл панжаралари ионли бўлади.

Атомли кристалл панжара ҳосил қилган моддаларда панжара ўзаро пухта ковалент боғланиш билан боғланган электронейтрал атомлардан таркиб топган бўлади. Масалан, олмоснинг кристалл панжараси атомли панжарадир. Унда ҳар қайси углерод атоми бошқа тўртта углерод атоми билан боғланган. Ковалент боғланиш анча пухта

бўлганлиги сабабли бундай кристалллар жуда қаттиқ, суюқланиш температураси юқори бўлади.

Металл кристалл панжарада мусбат ионлар тебраниб туради: мусбат ионлар орасида эркин электронлар барча йўналишларда ҳаракатда бўлади. Бу электронлар панжара ичида бир иондан иккинчисига бемалол ўтиб юрганлиги сабабли эркин электронлар дейилади. Металлнинг электр, иссиқлик ўтказувчанлиги, магнит хоссалари ва металллар учун хос бошқа хусусиятлар ана шу эркин электронлар туфайлидир. Электронлар бир атомдан иккинчи атомга ўтиб юриб, гўё уларни ўзаро боғлайди, бундай боғланиш ҳам анчагина пухта бўлганлиги сабабли ҳар қандай деформацияга бардош беради. Шунинг учун металлларни болғалаш, юпқа лист қилиб ёйиш, ингичка сим тарзида чўзиш мумкин, бунда унинг ички тузилиши ўзгармайди.

Кристаллнинг ҳар бир заррачаси (молекула, атом ёки ионни) қуршаб турадиган ва у билан ўзаро таъсирлашадиган заррачалар сони шу кристалл панжаранинг *координацион сони* дейилади. Координацион сон, одатда, 3, 4, 6 ва 8 га тенг бўлади. Кристалл панжарани ҳосил қилувчи ионларнинг ўлчамлари бир-биридан қанча кам фарқ қилса, панжаранинг координацион сони шунча катта бўлади ва масалан, металлларда 12 гача етиши мумкин.

Кристалл панжаранинг пухталиги ва барқарорлиги уни ҳосил қилувчи ионлар, атомлар ёки молекулалар орасидаги ўзаро таъсир кучларига боғлиқ бўлади. Заррачалар орасидаги ўзаро таъсир кучлари муайян миқдор энергия билан характерланади, бу энергия кристалл панжаранинг энергияси дейилади. Панжара энергияси қанча катта бўлса, кристалл панжара шунча пухта бўлади.

Тупроқ таркибида қаттиқ кристалл моддалар — гилсимон минераллар кўп бўлади. Гилсимон минералларнинг сони жуда кўп, лекин тупроқда энг кўп учрайдиган ва унинг унумдорлигига

таъсир этадиган минераллар, асосан, уч группага бўлинади: каолинит, монтмориллонит ва гидрослюда группалари.

Гилсимон минераллар бир-биридан, асосан, тузилиши билан фарқ қилади. Турли гилсимон минералларнинг кристалл панжараси бир хил элементар структура бирликларидан тузилган, бу бирликлар кремний ва кислород, шунингдек алюминий, кислород ва водород атомларидан таркиб топанг бўлади. Бундан ташқари, гилсимон минераллар таркибига темир, калий, магний, марганец ва бошқа элементлар ҳам кириши мумкин. Гилсимон минераллар, асосан қатламли структурага эга бўлади.

Тупроқнинг энг муҳим физик-химиявий ва сув хусусиятлари — ютиш сиғими, гидрофиллиги, ёпишқоқлиги, муҳити унинг минерологик таркибига бевосита боғлиқ бўлади. Тупроқнинг ютиш сиғими қанча катта бўлса, унда озиқ элементлар шунча кўп бўлади.

Монтмориллонит группасидаги минералларнинг ютиш сиғими энг катта (100—150 мг-экв/100 г) бўлгани сабабли тупроқда бундай минералларнинг бўлиши зарурий озиқ элементларнинг кўп тўпланишига сабаб бўлиб, ўсимликларнинг ўсишига ижобий таъсир этади. Лекин тупроқда монтмориллонит жуда кўп бўлса, тупроқ қуриганида юзасида қаттиқ қатлам ҳосил бўлади, сўнгра у ёрилиб, тупроқнинг сув синдирувчанлиги турлича бўлиб қолади. Бундай тупроқларнинг физик-химиявий хоссаларини яхшилаш учун улар таркибида гумус миқдорини ошириш керак.

Каолинит группасидаги минераллар тупроққа салбий таъсир этади. Каолинитнинг ютиш сиғими кичик (7—10 мг-экв/100 г) лиги сабабли таркибида шундай минераллар кўп бўлган тупроқнинг унумдорлиги паст бўлади. Таркибида каолинит кўп бўлган тупроқларга калий ва бошқа асослар қўшилганда тупроқнинг хоссалари яхшиланади.

Гидрослюда группасидаги минераллар таркибида ўсимлик осон ўзлаштирадиган калий кўп (6—7% гача), шунинг учун таркибида гидрослюда минераллар кўп бўлган тупроқларга калийли ўғитлар солишнинг ҳожати қолмайди. Тупроқ таркибидаги минераллар, асосан, рентгенструктура анализи ёрдамида аниқланади.

### МОДДАНИНГ СУЮҚ ҲОЛАТИ

Модданинг суюқ ҳолати исталган босим ва температурада мунайян ҳажми эгаллаши билан газ ҳолатидан фарқ қилади, яъни босим ва температура ўзгарганда суюқликнинг ҳажми деярли ўзгармайди. Моддалар суюқ ҳолатда оқувчан бўлади ва қандай идишга солинса шу идишнинг шаклини олади. Суюқликлар сиқилишга ҳам, тортилишга ҳам қаршилиқ кўрсатади, уларнинг молекулалари фазода маълум тартибда жойлашишга ҳаракат қилади. Демак, суюқликлар хоссаларига кўра қаттиқ жисмлар билан газлар ўртасида оралиқ ҳолатни эгаллайди.

Суюқликларнинг ички тузилиши газлар ва кристаллларнинг ички тузилишига қараганда анча мурракб. Суюқликларда молекулалар орасидаги масофа шу қадар кичикки, суюқликнинг хос-

263524

салари кўп жиҳатдан молекулаларининг ҳажмига ва улар орасидаги ўзаро тортишув кучига боғлиқ, газларда эса бу омилларни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Қутбланган суюқликларнинг хоссалари юқорида айтилганлардан ташқари, турли молекулаларнинг айрим қисмлари орасидаги ўзаро таъсирга ҳам боғлиқ. Қутбланган молекулалар бир-бирига турли ишорали қутблари билан яқинлашганда ўзаро тортилиб икки ва ундан ортиқ молекуладан иборат комплекслар ҳосил қилади. Бундай комплекслар ҳосил бўлиш ҳодисаси ассоциланиш дейилади. Ассоциланган суюқликлар жумласига сув, спиртлар, ацетон, суюқ аммиак ва бошқалар киради. Ассоциланганда буғланиш иссиқлиги кўпаяди, суюқликнинг учувчанлиги камаяди. Температура кўтарилиши билан суюқликларнинг ассоциланиш даражаси камаяди.

### СИРТ ТАРАНГЛИК ВА УНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

Суюқлик молекулалари орасида ўзаро тортишув кучлари таъсир этиб туради. Суюқлик ичидаги молекула ҳамма томондан бошқа молекулалар билан қўраб олинганлиги сабабли унга таъсир этадиган тортишув кучлари ўзаро мувозанатлашган бўлади. Суюқлик сиртидаги молекулаларга эса фақат пастки ва ён томондан тортишув кучлари таъсир этади. Суюқликка ташқаридан таъсир этувчи кучлар эса тортишув кучларига нисбатан жуда кичик бўлганлиги сабабли сиртдаги молекулалар гўё суюқлик ичига тортилгандек бўлади. Шу сабабли ҳар қандай суюқлик ўз сиртини кичрайтиришга интилади, яъни суюқлик сирти қанча кичик бўлса, унинг ҳолати шунча барқарор бўлади. Суюқлик томчисининг шар шаклида бўлишига сабаб ана шудир, чунки шарнинг сирти берилган ҳажмда энг кичик бўлади. Суюқлик сиртини ошириш учун ташқаридан иш сарфлаш керак, яъни унинг сирт таранглик кучини энгши керак.

Суюқлик сиртини 1 см<sup>2</sup> га ошириш учун сарфлаш лозим бўлган иш *сирт таранглик коэффиценти* ёки тўғридан-тўғри *сирт таранглик* дейилади. Сирт таранглик грекча  $\sigma$  (сигма) ҳарфи билан белгиланади. Сирт таранглик Мгж/м<sup>2</sup> ёки мн/м ларда ўлчанади.

Суюқликларнинг сирт таранглиги суюқликнинг табиатига ва температурага боғлиқ бўлади.

Баъзи суюқликларнинг 20°C даги сирт таранглиги

Модда	$\sigma$ , мн/м	Модда	$\sigma$ , мн/м
Диэтил эфир	16,3	Бензол	28,9
Этил спирт	22,3	Анилин	40,8
Сирка кислота	23,5	Глицерин	63,0
		Сув	72,7
Углерод тетрахлорид	26,8	Симоб	471,6

Температура ортиши билан моддаларнинг сирт таранглиги ка-  
маяди. Мисол тариқасида сувнинг турли температуралардаги  
сирт таранглик қийматларини келтирамиз:

Температура	0	10	20	30	60	80
$\sigma$ , мп/м	75,6	74,2	72,7	71,2	66,2	62,5

Суюқликда эриган моддалар ҳам унинг сирт таранглигини ўз-  
гартиради. Суюқликнинг сирт таранглигини оширадиган модда-  
лар *сирт-актив*, сирт таранглигини камайтирадиганлари эса *сирт-  
ноактив* моддалар дейилади. Сирт тарангликни аниқлашнинг кўп  
қўлланиладиган усуллари капилляр кўтарилиш усули ва сталаг-  
мометрария (томчиларни санаш) усулидир.

Суюқликнинг капилляр ичида кўтарилиш усу-  
ли ҳўллайдиган суюқликларнинг сирт таранглик туфайли капил-  
лярда кўтарилишига асосланган. Капилляр суюқликка ботирил-  
ганда суюқлик капилляр деворларини ҳўллаб, сирт таранглик кучи  
туфайли юқорига кўтарилади. Суюқликнинг капилляр найда кў-  
тарилиш баландлиги  $h$ , найнинг радиуси  $r$  ва суюқлик зичлиги  
 $d$  бўлса, унинг сирт таранглиги  $\sigma$  ушбу формуладан топилади:

$$\sigma = \frac{1}{2} r h d g$$

бунда  $g$  — оғирлик кучи тезланиши.

Бу формуладан яна шу нарса ҳам кўринадикки, капиллярнинг  
радиуси қанча кичик бўлса, суюқлик шунча баланд кўтарилади.  
Қишда тупроқ эзилиб, зичлашганлиги сабабли, радиуси кичик  
капиллярлар кўпайиб кетади ва қиши билан тупроқда тўпланган  
сув баҳорда шу капиллярлар орқали тез кўтарилиб, буғланиб ке-  
тади. Тупроқда намликни сақлаб қолиш учун ер эрта баҳорда бо-  
роналанари. Бунда капиллярлар бузилиб, сувнинг буғланиши  
камаяди. Натижада тупроқда намлик кўп сақланиб қолади ва  
экинлардан яхши ҳосил олинади.

Сталагмометрия (томчиларни санаш) усули. Капил-  
ляр учидан оқиб тушаётган суюқлик томчиси сирт таранглик кучи  
таъсирида шар шаклини олади. Томчининг массаси сирт та-  
ранглик кучини енггандагина томчи узилиб тушади. Бу усулда  
сирт тарангликни аниқлаш учун муайян ҳажмдаги сталагмометр-  
дан аввал сув, сўнгра текшириладиган суюқлик томчилатиб туши-  
рилади. Сув томчилари сони ( $n_0$ ) ёзиб олинади. Сирт таранглик  
ушбу формулага кўра ҳисобланади:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0 d}{n d_0}$$

$n$  — текшириладиган суюқлик томчилари сони.

Бу формуладаги сувнинг зичлиги ( $d_0$ ) текшириладиган суюқлик  
зичлиги ( $d$ ) ва тоза сувнинг сирт таранглиги ( $\sigma_0$ ) тажриба тем-  
пературасида жадвалдан олинади.

Суюқликларнинг қовушоқлиги. Суюқ ҳолатдаги модда зарра-

чалари доимо бир-бирига тегиб туради. Шу сабабли суюқлик қатламлари ҳаракатланганда катта ички ишқаланиш вужудга келади. Бундай ички ишқаланиш молекулалар орасидаги ўзаро тортишув кучларига боғлиқ бўлади ва суюқликнинг қовушоқлиги дейилади.

Суюқликларнинг қовушоқлиги температурага қараб ўзгаради: температура пасайганда қовушоқлик жуда ортиб кетади. Қовушоқлик пуазларда (1 пуаз=1 г/см.сек) ёки сантипуаз ва микропуазларда ўлчанади.

Қовушоқлик ( $\eta$ ) билан суюқликнинг солиштирма ҳажми орасидаги боғланиш А. И. Бачинский формуласи билан ифодаланади:

$$\eta = \frac{C}{v - W}$$

бунда  $v$  — суюқликнинг солиштирма ҳажми.

1-жадвал

Сувнинг қовушоқлиги

Температура, °С	Ковушоқлик, паскаль-секунд	Температура	Ковушоқлик, паскаль-секунд
0	0,00178	40	0,00066
15	0,00113	60	0,00048
20	0,00100	80	0,00035
25	0,00089	100	0,00029

$c$  ва  $w$  температурага ҳам, босимга ҳам боғлиқ бўлмаган ўзгармас катталиклар. Физик маъноси жиҳатдан  $w$  Ван-дер-Ваальс тенгласидаги ўзгармас катталик  $v$  га ўхшайди. Демак,  $V-W$  суюқликнинг «эркин ҳажмини» билдиради. Температура кўтаририлганда молекулалар орасидаги масофа катталашиб, суюқликнинг ҳажми ортади; бунда, юқоридаги формулага кўра, қовушоқлик камаяди. Қовушоқлик вискозиметр ёрдамида ўлчанади. Қовушоқликка тескари катталик ( $1/\eta$ ) оқувчанлик дейилади. Қовушоқликни билиш табиатда, тирик организмларда содир бўладиган кўпгина муҳим жараёнларнинг қандай боришини аниқлашда, саноатда содир бўладиган жараёнларни билишда муҳим аҳамиятга эга.

### СУЮҚЛИКЛАРНИНГ БУҒЛАНИШИ ВА ҚАЙНАШИ

Суюқликда молекулалар доимо ҳаракатда бўлади, лекин молекулаларнинг ҳаракат тезлиги бир-биридан фарқ қилади. Суюқликнинг сиртқи қаватидаги молекулалар тезлиги ва, демак, кинетик энергияси катта бўлганда молекулалараро тортишув кучларини енгиб, суюқлик устидаги фазога ажралиб чиқиши мумкин. Бунда суюқлик буғланади. Суюқликнинг буғланиши температурага боғлиқ. Паст температураларда суюқлик молекулалари орасидаги ўзаро тортишув кучлари молекулаларнинг ўртача кинетик энергиясидан анча катта бўлади ва шу сабабли жуда

кам молекулаларгина суюқликдан ажралиб чиқа олади. Температура кўтарилиши билан суюқлик молекулаларининг ҳаракатланиш тезлиги ва, демак, кинетик энергияси ортиб борио, суюқликдан тобора кўпроқ молекулалар ажралиб чиқа бошлайди. Суюқлик буғланганда энг тез ҳаракатланаётган, кинетик энергияси кўп молекулалар чиқиб кетиши сабабли суюқлик совийди. Суюқликнинг сирти қанча катта бўлса, ундан шунча кўп молекулалар ажралиб чиқади, яъни буғланиш тезлашади. Суюқликнинг буғланишига ташқи босим маълум даражада қаршилик кўрсатади, яъни босим катта бўлса, буғланиш камаяди, чунки ташқи фазога ажралиб чиқиш учун молекулалардан кўп куч талаб қилинади.

Агар суюқлик берк идишда турган бўлса, суюқликдан чиқаётган молекулалар бир-бирига ва идиш деворларига урилиб яна суюқликка қайтиб тушиши мумкин. Дастлаб, суюқлик буғланган сари буғдаги молекулалар концентрацияси ортиб боради ва натижада суюқликка қайтиб тушадиган молекулалар сони ҳам кўпаяди. Маълум вақтдан кейин суюқликдан чиқиб кетаётган молекулалар сони суюқликка қайтиб тушаётган молекулалар сонига тенглашади, яъни мувозанат қарор топади. Суюқлик билан мувозанатда бўлган бундай буғ *тўйинган буғ*, у кўрсатадиган буғ босими эса суюқликнинг *тўйинган буғ босими* дейилади. Тўйинган буғ босими идишдаги суюқликнинг температурасига боғлиқ бўлади. Ҳар қандай модданинг ўзгармас температурадаги тўйинган буғ босими шу модда учун хос ўзгармас катталикидир.

Суюқликнинг буғ босими ташқи босимга тенглашганда фақат суюқликнинг эркин сиртидан молекулалар ажралибгина қолмай, балки унинг бутун ҳажмида буғ пуфакчалари ҳосил бўла бошлайди ва суюқликдан ажралиб чиқади. Бундай жараён *суюқликнинг қайнаши* дейилади. Суюқликнинг буғ босими ташқи босимга тенглашгандаги температура суюқликнинг *қайнаш температураси* дейилади. Ташқи босим ўзгарганда суюқликнинг қайнаш температураси ҳам ўзгаради, ташқи босим камайган сари суюқлик ҳам пастроқ температурада қайнай бошлайди. Буғ босими атмосфера босимига тенг бўладиган температура *нормал қайнаш температураси* дейилади.

Суюқлик буғланганда иссиқлик ютилади. 1 г суюқлик мувозанат ҳолатида буғланганида ютиладиган иссиқлик *солиштирма буғланиш иссиқлиги*, 1 моль суюқлик буғлангандагиси эса *моляр буғланиш иссиқлиги* дейилади. Турли суюқликларнинг солиштирма буғланиш иссиқлиги турлича бўлади, шу сабабли таққослаш мақсадида кўпроқ моль буғланиш иссиқлигидан фойдаланилади. Турли суюқликларнинг атмосфера босимида қайнаш температурасидаги моляр буғланиш иссиқлиги  $L_{\text{қайн}}$  уларнинг абсолют шкала бўйича олинган қайнаш температурасига ( $T_{\text{қайн}}$ ) тўғри пропорционал бўлади:

$$L_{\text{қайн}} = K_{\text{қайн}} \cdot T_{\text{қайн}}$$

бунда  $K_{\text{қайн}}$  пропорционаллик коэффициенти бўлиб, кўпчилик суюқ-

ликлар учун тахминан 21 — 22, агар боғланиш иссиқлиги кал/г ҳисобда олинса  $K_{қайн} \cong 21$  га тенг; агар  $L_{қайн}$  жоуллар билан ифодаланса,  $K_{қайн} \cong 87,9$  га баробар бўлади:

$$L_{қайн} : T_{қайн} \cong 87,9$$

га тенг. Бу тенглик *Трутон қолдаси* дейлади ва амалий ҳисоблашларда кўп фойдаланилади.

### СУВ МОЛЕКУЛАЛАРИНИНГ ТУЗИЛИШИ

Сув ўсимлик ва ҳайвонлар организми ҳамда уларнинг нормал ҳаёт кечириши учун жуда муҳим модда ҳисобланади. Инсон организмида кишининг ёшига қараб 50—70% миқдорда сув бўлади. Баъзи жониворларнинг 98 проценти сувдан иборат. Сабзавот ва мевалар таркибида 80 процентгача сув бўлади. Сув оқсил коллоидлари таркибига киради ва тирик ҳужайра ҳамда тўқималарнинг тузилишида бевосита иштирок этади. Шу сабабли сувнинг хоссаларини ва ички тузилиш хусусиятларини ўрганишнинг аҳамияти катта.

Утган асрнинг охирларида суюқ ҳолдаги сув оддий  $H_2O$  молекулалар билан бир қаторда қўшалок  $(H_2O)_2$ , учламчи  $(H_2O)_3$  ва ундан мураккаб заррачалардан таркиб топган ассоциатлардан иборат деб ҳисобланар эди. Лекин бу тажрибада тасдиқланмади. Кейинги вақтларда рентгеноструктура анализи суюқ сувда молекулалар маълум даражада тартиб билан жойлашганлигини кўрсатди. Одатдаги ва юқори температураларда бундай тузилиш кварцнинг структурасига ўхшаб кетади.  $4^\circ C$  дан паст температурада сувнинг зичлиги камайиб, одатдаги музнинг структурасига ўхшаб қолади. Ҳозирги пайтда суюқ сувни ўзаро тетраэдрик боғланган молекулалар бирлашмаси билан қисман ёки батамом эркин молекулалардан таркиб топган дейиш мумкин. Бундай бирлашган молекулалар (улар ўзаро водород боғланиш орқали бириккан) айниқса сувнинг муз ҳолатида кўпроқ бўлади. Музнинг температураси  $0^\circ C$  га қадар кўтарилганда, яъни у эрий бошлаганда, иссиқлик ҳаракати туфайли сув молекулалари орасидаги водород боғланишлар узила бошлайди. Лекин  $0^\circ C$  ва ундан юқори температураларда иссиқлик ҳаракати энергияси муз кристали молекулалари орасидаги барча водород боғланишларни узишга етарли бўлмайди. Сувда динамик мувозанат қарор топади, бунда эркин молекулалар билан бир қаторда ўзаро водород боғланиш орқали боғланган молекулалар ҳам бўлади. Муз эриганда иссиқлик ютилади, унинг асосий қисми ана шу водород боғланишларни узишга сарфланади. Муз эриганда ҳажм кичраяди, бу эса сув молекулаларининг муздаги зичлиги суюқ сувдаги зичлигидан кичик эканлигини кўрсатади. Муз структурасида ҳар қайси молекула ўзига энг яқин бошқа тўртта молекула билан водород боғланиш орқали боғланиб, тетраэдрик структура ҳосил қилади. Бундай структура ғовак бўлади. Муз эриганда эса бундай струк-

тура бузилади, шу сабабли муайян миқдордаги сув музлаганда унинг ҳажми катталашади. Сувнинг зичлиги музнинг зичлигидан катта бўлади ва 4°C да максимал қийматга етади.

Сувнинг табиатдаги энг муҳим хусусияти унинг бошқа моддаларни ўзида эритишидир. Усимликлар ҳам озиқ моддаларнинг кўпчилигини, асосан, сувда эриган ҳолда ўзлаштиради.

## ТУРЛИ АГРЕГАТ ҲОЛАТДАГИ МОДДАЛАРДА ХИМИЯВИЙ БОҒЛАНИШ ТУРЛАРИ

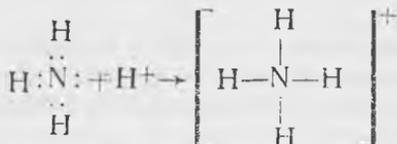
Моддалардаги химиявий боғланиш турлари, асосан, модданинг агрегат ҳолатига эмас, балки шу модда қандай элементлардан таркиб топганлигига, уларнинг қутбланганлик даражасига, электрманфий ёки электрумусбатлигига қараб аниқланади.

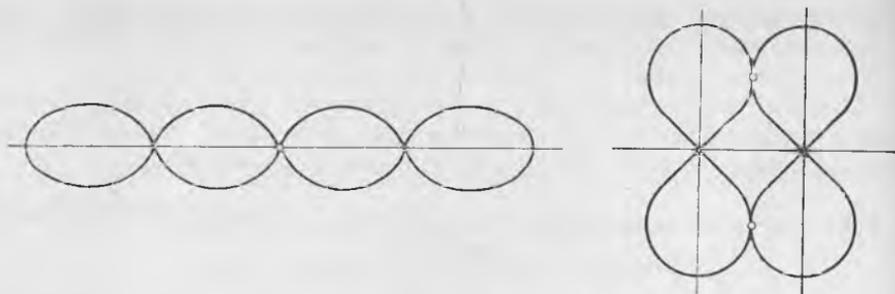
Химиявий боғланишнинг асосий турлари иккита — ионли ва ковалент боғланиш. *Ионли боғланишда* (бундай боғланиш электронвалент боғланиш ҳам дейилади) электрон бир атомнинг электрон қаватидан иккинчи атомнинг электрон қаватига ўтади. Масалан, ош тузи молекуласи ҳосил бўлишида натрийнинг ташқи қаватидаги электрон хлор атомига ўтиб, натижада натрий атоми мусбат, хлор атоми эса манфий зарядланади. Бундай боғланиш атомларнинг 8 электронли барқарор ташқи қават ҳосил қилишга интилишидан келиб чиқади. Ион боғланиш содир бўлиши учун ўзаро бирикаётган атомларнинг электронга мойиллиги бир-биридан кескин фарқ қилиши керак. Ҳақиқий ион боғланишли химиявий бирикмаларнинг сони унчалик кўп эмас. Ҳақиқий ковалент боғланишли (атом боғланиш ҳам дейилади) химиявий бирикмаларнинг сони эса жуда кўп. *Ковалент боғланишда* бирикаётган атомларнинг иккаласи ҳам маълум сондаги электронларини бериб, умумий электрон жуфт ҳосил қилади. Бу электронлар жуфти иккала атомга ҳам тааллуқли бўлиб, уларни боғлаб туради.

Бирикмаларнинг жуда кўпчилигида юқорида айтилган икки тип боғланишлар ўртасида оралиқ ҳолатни эгаллайдиган боғланишлар бўлади. Бундай боғланишлар қутбли ёки ковалент қутбли боғланишлар дейилади.

Уларда электронлар жуфти атомлардан бирига томон кўпроқ яқинлашган бўлади. Бундай боғланишли молекулаларга HF, HCl ва бошқа молекулалар мисол бўла олади (боғловчи электронлар жуфти F, Cl атомларига яқин жойлашган).

Ковалент боғланиш ҳосил бўлишида умумий электронлар жуфти иккала атомнинг электронлари ҳисобига эмас, балки битта атомнинг эркин электронлари жуфти ҳисобига вужудга келиши ҳам мумкин, масалан:





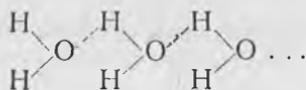
5- расм.  $\pi$ - ва  $\delta$ -боғланишлар схемаси.

Бундай боғланиш *координацион* ёки донор-акцептор боғланиш дейилади. Боғланиш ҳосил бўлиши учун ўзининг электронларини берган атом ёки ион донор, «бегона» электрон жуфтдан умумий фойдаланаётган атом эса акцептор дейилади. Донор-акцептор боғланиш комплекс бирикмаларда кўпроқ учрайди.

Атомлар ўзаро бирикканда уларнинг электрон булутлари бир-бирини маълум даражада қоплайди, яъни бир-бирига «сингиб кетади». Электрон булутлар бир-бирини қанча кўп қопласа, боғланиш шунча пухта бўлади. Бундан ташқари, электрон булутлар бир-бирини атомларнинг бирикиш йўналиши, яъни боғланиш чизиги бўйича қопласа, боғланиш пухта бўлиб,  $\delta$ -боғланиш дейилади. Агар электрон булутлар бир-бирини боғланиш чизигига перпендикуляр йўналишда қопласа, боғланиш анча бўш бўлади ва у  $\pi$ -боғланиш (5-расм) дейилади,  $\pi$ -боғланиш атомлар орасида каррали боғланиш (масалан,  $\text{HC}=\text{CH}$ ) бўлган ҳолларда кузатилади.

Боғланишлар ҳосил бўлишида электронлар иштирок этмайдиган ҳоллар ҳам бор. Булардан биз водород боғланишни мисол келтирамиз. Водород боғланишни дастлаб 1887 йилда рус химиги М. А. Ильинский кашф этган. У гидроксил группа  $\text{OH}$  таркибига кирувчи водород бошқа молекуланинг кислороди билан боғланиши мумкинлигини аниқлади. Водород боғланишининг табиати ҳали узил-кесил аниқланган эмас. Лекин бу боғланишнинг сабаби водород атомининг ядроси — протон ниҳоятда кичик, унинг сиртидаги мусбат заряд зичлиги эса жуда катта эканлигидан бўлса керак, деб тахмин қилинади. Водород боғланиш водороднинг иккита электрманфий атом билан ( $\text{F}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}$ , баъзан  $\text{Cl}$  ва  $\text{S}$ ) ўзаро таъсирлашуви натижасида вужудга келади. Молекулалараро ва ички молекуляр водород боғланишлар бўлади. Ички молекуляр боғланишда водород битта молекула ичидаги икки атомни ўзаро боғлайди.

Молекулалараро водород боғланиш ковалент боғланган протоннинг бошқа молекуладаги атомнинг эркин электронларига тортилишидан вужудга келади. Масалан, сув молекуласида водород боғланиш мавжуд.



Водород боғланиш нормал боғланишга нисбатан жуда бўш, масалан, сув буғланганда бу боғланишлар узилади. Лекин шунга қарамай, водород боғланиш бирикмаларнинг физик хоссаларига катта таъсир этади. Сув ва спиртларнинг ассоциланганлиги ва шу сабабли нисбатан юқори температурада қайнаши водород боғланиш туфайлидир. Органик бирикмаларнинг молекулалари орасида ҳам кўпинча водород боғланиш вужудга келади. Оксиллар, нуклеин кислоталар ва полисахаридларнинг структурасида водород боғланиш айниқса катта роль ўйнайди.

*Ильинский Михаил Александрович* (13.XI. 1856—18.XI. 1941), рус органик химиги ва технологи.

1882 йилда Берлин Олий техника мактабини тугатган. 1882—1885 йилларда ўқитувчи, 1886—1889 йиллари химия фабрикасида, 1889—1918 йиллари Ирдинген химия заводида лаборатория бошлиғи, 1918—1924 йиллари Москва университетиди, 1931 йилдан Органик ярим хомашё ва бўёқлар институтида ишлаган.

Унинг асосий илмий иши бўёқ моддаларга бағишланди. 1887—1888 йилларда молекулаларда водород боғланиш назариясини яратди. Эркин радикаллар мавжудлиги ҳақидаги фикрини айтди. 1899—1914 йилларда антрахиноннинг янги сульфокислоталарни, кислотали ва куб антрахинон бўёқлар олиш усулларини, аминокислоталарни бензонлаш усулларини топди. 1934—1935 йилларда ализаринсафирол ва тўқсариқ бўёқ моддаларини олиш усулини топди.

## II б о б. ХИМИЯВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА ВА ТЕРМОХИМИЯ АСОСЛАРИ

### ЭНЕРГИЯ ВА УНИНГ МАВЖУД БУЛИШ ШАҚЛЛАРИ. ТЕРМОДИНАМИКА ФАНИ

Оламдаги ҳар қандай жисмда исталган температурада молекула ва атомлар тўхтовсиз ҳаракатда бўлади. Уларнинг кинетик энергиялари йиғиндиси жисмнинг иссиқлик энергиясини ташкил этади. Молекулалардаги ёки жисмнинг кристалл панжарасидаги атомларнинг ўзаро таъсирлашув потенциал энергияси унинг химиявий энергия запасидир. Умуман, содда қилиб айтганда, кинетик энергия — жисмнинг ҳаракатдаги иш бажариш энергияси, дейиш мумкин. Энергиянинг бу икки тури кинетик ва потенциал энергия бир-бирига ўтиб туриши мумкин. Масалан, бирор жисм юқорига кўтарилганда унинг кинетик энергияси камайиб, потенциал энергияси ортади. Бунда ернинг тортиш кучига қарши иш бажарилган сари, кинетик энергия потенциал энергияга айлана боради.

Биз кундалик турмушда доимо бир турдаги энергиянинг бошқа турдаги энергияга айланишига дуч келаемиз. Масалан, металл пармалаганда парма қизийди — механик энергиянинг бир қисми иссиқлик энергиясига айланади, электр токи моторни ҳаракатга келтиради — электр энергияси механик энергияга айланади, кў-

мир ёқилганда химиявий энергия иссиқлик ва ёруғлик энергияси-га айланади ва ҳоказо. Аммо бунда бир турдаги энергиянинг қанча миқдорда иккинчи турдаги энергияга айланганини била олмаймиз.

Буни билишда бизга термодинамика ёрдам беради. Термодинамика грекча «термо» ва «динамис», яъни «иссиқлик» ҳамда «куч» сўзларидан олинган бўлиб, маъноси иссиқлик билан боғлиқ бўлган кучлар (энергия) тўғрисидаги фан демакдир. Бу фан турли хил энергияларни ва уларнинг ўзгаришини ўрганади.

Термодинамика турли жараёнларда энергиянинг бир турдан иккинчи турга ва системанинг бир қисмидан иккинчи қисмига ўтишини, шунингдек, берилган шароитда жараёнларнинг ўз-ўзича бориш йўналиши ва чегарасини ўрганадиган фандир.

Термодинамика фан сифатида ўтган асрнинг биринчи ярмида пайдо бўлди ва иссиқлик жараёнлари ҳамда буг машиналарининг ишини ўрганиш натижасида ривож топди.

Химиявий термодинамика қонунларини чуқур билиш турли химиявий жараёнларни биз истаган йўналишда олиб бориш имконини беради. Масалан, азотни бириктириш муаммоси билан кўпгина олимлар шуғулланган, яъни  $\text{NH}_3$  олиш реакцияси кўп вақтгача амалга ошмади.



Немис олими Габер термодинамик ҳисоблашлар асосида аммиакнинг чиқиши, яъни (1) реакциянинг ўнг томонга кетиши босим ва температурага боғлиқ эканлигини ва аммиак синтезининг энг қулай шароити 1000 атм босим ҳамда 475—525°C эканлигини аниқлади.

Термодинамик усул ҳозирда металлургияда, пластмассалар, ўғитлар, химиявий толалар ишлаб чиқариш саноатида, ёқилгиларни қайта ишлашда ва бошқаларда кенг қўлланилади.

Термодинамика усулининг камчилиги шундаки, бу усул жараённинг кетиш вақтини аниқлаб беролмайди, чунки вақт термодинамика тенгламаларига кирмайди. Термодинамика усулини фақат макросистемалар учунгина қўллаш мумкин. Бу усулни алоҳида атом, молекула, электронлар учун татбиқ этиб бўлмайди.

Термодинамика қонунларини ўрганишдан олдин термодинамикада кенг қўлланиладиган асосий тушунчалар: система, жараён ва уларнинг турлари билан танишиб чиқамиз. Атроф-муҳитдан фикран ажратилган жисм ёки ўзаро таъсир этадиган жисмлар тўплами термодинамикада *система* дейилади.

Ҳажм жиҳатдан термодинамик система турлича: игна учича кичик ва қуёш системасидек катта бўлиши мумкин. Асосий масала бундай системаларга термодинамика қонунларини татбиқ этиш мумкинлиги ёки мумкин эмаслигидадир. Шу нуқтаи назардан алоҳида заррача ва чексиз фазо термодинамик система бўла олмайди, чунки буларга термодинамика қонунларини татбиқ этиб бўлмайди.

Термодинамик системалар *оддий* (химиявий бир жинсли), *мураккаб* (химиявий ҳар хил жинсли), *гомоген* (физик бир жинсли), *гетероген* (физик ҳар хил жинсли), *изоляцияланган* (ёпиқ) ёки *изоляцияланмаган* (очиқ) бўлиши мумкин. Оддий система-ларда ҳажмнинг ҳамма қисмлари бир хил таркибга ва хоссага эга бўлади. Аксинча бўлса мураккаб система дейилади. Агар системанинг таркибий қисмлари бир-биридан чегара сиртлар билан ажралган бўлмаса *гомоген*, аксинчаси *гетероген* система дейилади. Агар система билан ташқи муҳит орасида модда ва энергия алмашинуви бўлмаса, бундай система изоляцияланган, аксинчаси изоляцияланмаган система дейилади.

Системанинг бошқа қисмларидан чегара сиртлар билан ажраладиган ва ўзининг термодинамик хоссалари билан фарқ қиладиган қисми *ф а з а* дейилади. Системанинг таркибий қисмлари *к о м п о н е н т л а р* дейилади.

Термодинамик системанинг хоссалари унинг параметрлари ёки мустақил ўзгарувчилари билан аниқланади. Системанинг ўз-ўзича ўзгара оладиган параметрлари *мустақил ўзгарувчилари* дейилади. Масалан, газ учун босим  $P$  ва температура  $T$  ёки ҳажм  $V$  ва  $T$  мустақил ўзгарувчилар бўлиши мумкин. Агар мустақил ўзгарувчилар ўзгармас ҳолатга келса, системанинг термодинамик хоссаларида ўзгариш рўй бермайди. Бу ҳолат системанинг термодинамик мувозанат ҳолати дейилади.

Системанинг барча параметрлари икки гуруҳга бўлинади. Системанинг миқдори ва ўлчамига боғлиқ параметрлар *экстенсивлик* параметрлари дейилади ва буларга ҳажм, масса, энтропия киради. Системанинг миқдорига ва ўлчамига боғлиқ бўлмаган параметрлар *интенсивлик* параметрлари дейилиб, буларга температура, босим, потенциал, моляр ёки солиштирма ҳажм киради.

Термодинамик системанинг бир ҳолатдан бошқа ҳолатга ўтиши *жараён* дейилади.

Агар жараён давомида термодинамик система қатор ўзгаришлардан кейин яна аввалги ҳолатга қайтса, бундай жараён айланма жараён ёки цикл дейилади. Бунда жараён ҳолат функцияларининг ўзгариши нолга тенг бўлади. Барча термодинамик функциялар ҳам ҳолат функциялари бўлавермайди. Масалан, жараённинг ҳолат функциялари бўлган системадан чиқадиган ёки унда ютиладиган иссиқлик миқдори  $Q$ , система бажарадиган иш  $A$  системанинг бошланғич ва охириги ҳолатига боғлиқдир. Термодинамикада система томонидан ютиладиган иссиқлик мусбат ишора билан, чиқадиган иссиқлик манфий ишора билан белгиланади (термохимияда аксинча ишоралар қабул қилинган). Агар энергиянинг берилиш шакли бўлган иш  $A$  система томонидан ташқи кучларга қарши бажарилса мусбат, агар ташқи кучлар система устида иш бажарса манфий ишора билан олинади. Бажарилган иш жоулларда (*ж*) ёки киложоулларда (*кж*) ўлчанади.

Агар жараён ўзгармас температурада борса ( $T = \text{const}$ ) *изотермик*, агар ўзгармас босимда борса ( $P = \text{const}$ ) *изобарик*, агар

Агар жараён вақтида система ташқи муҳит билан иссиқлик ал-машинмаса ( $Q = \text{const}$ ) бу *адиабатик* жараён дейилади.

Изохорик жараёндан бошқа ҳар қандай термодинамик жараёнда энергиянинг бир қисми кенгайиш ишига сарфланади. *Изохорик* жараёнда системага берилган энергия фақат унинг ички энергиясининг ўзгаришига сарфланади.

Термодинамикага М. В. Ломоносов, Д. П. Коновалов, Р. Майер, Р. Клаузиус, Г. И. Гесс, Р. Жоуль, Гельмгольц, С. Карно, В. Гиббс, Я. Вант-Гофф, В. Нернст ва бошқалар асос солган ҳамда унинг ривожланишига катта ҳисса қўшганлар.

**М. В. Ломоносов** — иссиқликнинг механик назарияси асосчиси. Узоқ вақтларга қадар иссиқликнинг табиати ҳақида икки хил фикр ҳукм суриб келди. Биринчи гипотезага кўра жисм қиздирилганда у иссиқлик олади, совитилганда эса иссиқлик беради, яъни қизиган жисм шу жисм моддаси билан иссиқлик аралашмасидан иборат. Бошқача айтганда, иссиқлик ҳам модда. У исталган жисмга кира олади ва ундан чиқа олади. Бу фикрни 1613 йилда илгари сурган Италия астрономи ва физиги Галилео Галилей (1564—1642) иссиқлик моддасига флогистон, яъни тепло-род деб ном берди. Унинг фикрига кўра флогистон жисмлар орасида турлича тақсимланади. Жисмда у қанча кўп бўлса, жисм температураси шунча юқори бўлади.

Иккинчи гипотезани 1620 йилда инглиз философи Р. Бэкон илгари сурди. У болға билан урилганда темир парчасининг қизишига ва жисмлар бир-бирига ишқаланганда учқун ҳосил бўлишига асосланиб, иссиқлик жисмдаги ниҳоятда майда заррачаларнинг ички ҳаракатидан иборат ва жисм температураси ундаги заррачаларнинг ҳаракат тезлиги билан аниқланади, деган хулосага келди. Бу назария фанда иссиқликнинг механик назарияси деган ном олди. Уни асослаш ва ривожлантиришга рус олими М. В. Ломоносов катта ҳисса қўшди.

«Жуда яхши маълумки,—деб ёзган эди М. В. Ломоносов,— иссиқлик ҳаракат туфайли вужудга келади: қўл бир-бирига ишқаланганда исийди, ёғоч аланга олиб кетади, тош тошга урилганда учқун пайдо бўлади, темирга тез-тез кучли зарба тушиб турса, қизиб кетади, зарба тўхтатилганда иссиқлик камайиб, ниҳоят жисм совийди».

М. В. Ломоносов шундай хулосага келади: «Буларнинг ҳаммасидан равшанки, иссиқлик учун етарли асос ҳаракатдир\*».

Ҳаракат материясиз содир бўла олмаслиги сабабли иссиқлик учун етарли асос бирор материянинг ҳаракатида бўлиши керак... Жисмлар икки хил ҳаракатда бўлади: умумий ҳаракат — бунда бир жисм тинч ҳолатда турган бошқа жисмга нисбатан ўз жойини ўзгартиради ва ички ҳаракат — бунда материянинг сезилмас заррачалари ўз ўрнини ўзгартиради. Умумий ҳаракат жуда тез бўлганда ҳам иссиқлик ҳосил бўлиши кузатилмайди, аксинча,

\* М. В. Ломоносов. Полное собрание сочинений, т. II. Труды по физике и химии 1747—1752 г. собиқ СССР ФА нашри, 1951, 9- бет.

бундай ҳаракат бўлмаганда ҳам иссиқлик пайдо бўлиши кузатилади. Демак, равшанки, иссиқлик материянинг ички ҳаракати-дадир».

Кейинги ўтказилган тажрибалар Ломоносовнинг иссиқлик ҳақидаги бу фикрлари тамоман тўғри эканлигини кўрсатди.

Иш деганда нимани тушунамиз? Механик иш бажариш — қаршилиқни, молекуляр кучларни, оғирлик кучини ва бошқа кучларни енгиш демакдир. Жисмни қисмларга бўлиш, юкни кўтариш, рельслардан поездларни тортиш, пружинани сиқиш — буларнинг ҳаммаси иш бажариш маълум вақт оралиғида қаршилиқни енгиш демакдир. Газни, суюқликни, қаттиқ жисмни сиқиш — иш бажаришдир. Бу ишлар бир-бирига ўхшамаса ҳам, уларда битта умумийлик бор, иш ҳаракат билан боғлиқдир; юк кўтарилади, поезд силжийди, поршень двигатель цилиндрида сирпанади. Ҳаракатсиз иш йўқ, лекин иш тартибли ҳаракат билан боғлиқ; юкнинг ҳаммаси юқорига томон силжийди, поршень цилиндрда бир йўналишда ҳаракатланади. Демак, иш тартибли ҳаракатнинг бир системадан бошқа системага узатилишидан иборат. Иссиқлик ҳам ҳаракатнинг бир системадан бошқа системага узатилишидан иборат. Шу жиҳатдан улар бир-бирига ўхшайди. Лекин улар орасида принципиал фарқ бор. Иссиқлик — молекулаларнинг тартибсиз ҳаракатининг узатилиши. Иш — тартибли, бир томонга йўналган ҳаракатнинг узатилиши.

Тартибсиз ҳаракатнинг иложи борица кўп қисмини қандай қилиб тартибли ҳаракатга айлантириш, иссиқлик ёрдамида қандай қилиб энг кўп иш бажариш мумкин — термодинамиканинг муҳим вазифаси ана шу масалани ҳал этишдан иборат.

**Ломоносов Михаил Васильевич** (19.XI. 1711—15.IV. 1765), рус олими, Петербург Фанлар академиясининг академиги. 1731—1735 йилларда Москва славян академиясида, 1735 йилда Петербург университетида, 1736—1739 йилларда Марбург университетида таълим олган.

1741—1745 йилларда Петербург Фанлар академиясида ишлаган. Унинг асосий илмий ишлари математика, физика, химия, астрономия ва Ер ҳақидаги илмларга бағишланди. 1936 йилда моддалар массасининг сақлаш қонунини, 1744—1748 йилларда иссиқликнинг механик назариясини яратди.

1747—1752 йилларда физик химия фанига асос солди. Аноорганик пигмент, шинча, чинчи, рангли шишалар олиш технологиясини, темир мис, олтингурут, сульфат ва хлорид кислоталар олиш усулларини яратди. Нефть, кўмир, торф ва қаҳрабларнинг органик дунёдан ҳосил бўлишини исботлади.

М. В. Ломоносов илм-фаннинг деярли барча соҳалари билан шуғулланган улуғ олим. 1956 йили химия ва табиий фанлар соҳасидаги катта ишлар учун М. В. Ломоносов номидаги Олтин медаль таъсис этилган.

**Бэкон Роджер** (1214—1292), инглиз философи ва табиатшуноси. У Оксфорд университетида таълим олган. 1247 йилгача Париж ва сўнгра Оксфорд университетларида ишлаган. У табиатшунослик билан бирга алхимия билан ҳам шуғулланган, металларнинг келиб чиқиши, таркиби, олиниши ва тозалаш усулларини топган. У ёнаётган модда ёпиқ идишда ҳавонинг йўқлигидан ўчади, деган фикрни биринчи бўлиб айтган олимдир.

Турли хил термодинамик жараёнларда жисм ичидаги энерги ўзгаришлари унинг ички энергиясининг ўзгариши билан боғла тушунтирилади. Ички энергия модданинг тўлиқ запас энергияси ни ифодалайди. Ички энергия ҳаракатланаётган молекулаларнинг кинетик энергияси, уларнинг потенциал энергияси, электронлар энергияси, атом ядролари энергияси ва нур энергиясини йиғиндисидан иборат, лекин бунга умуман жисмнинг кинетик энергияси ва жисм ҳолатининг потенциал энергияси кирмайди. Ички энергия модданинг табиати ва миқдорига, шунингдек, унинг мавжуд бўлиш шароитларига боғлиқ. Ички энергия одатда  $U$  ҳарфи билан ифодаланади. Химиявий жараёнларда ички энергиянинг ҳаммаси тўлиқ намоён бўлмайди, шунинг учун биз реал жараёнларда ички энергия запасининг ўзгаришининггина ўрганаемиз. Ички энергия жисмнинг ҳолати билан аниқланади, яъни у ҳолат функциясидир, шу жиҳатдан у иш билан иссиқликдан фарқланади. Иш билан иссиқлик жараённинг қандай ўтганлигига боғлиқ ички энергиянинг ўзгариши эса модданинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга қандай йўл билан ўтганлигидан қатъи назар ана шу ҳолатларнинг ўзига боғлиқ. Масалан, модданинг бошланғич ҳолатида ички энергияси  $U_1$ , охири ҳолатида  $U_2$  бўлса, ички энергиянинг ўзгариши

$$\Delta U = U_2 - U_1 \text{ бўлади.}$$

Шундай қилиб, модданинг ҳар қайси ҳолатига муайян ички энергия мувофиқ келади.

Система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганда унинг ички энергияси ортиши ёки камайиши мумкин, шунга кўра ички энергиянинг ўзгариши  $\Delta U$  мусбат ёки манфий ишорали бўлади.  $\Delta U$  мусбат бўлса системага иссиқлик ютилган, манфий бўлса системадан иссиқлик олинган (чиқарилган) деймиз.

Фараз қилайлик ёпиқ идишда қуйидагича экзотермик реакция бораётган бўлсин:



Дастлабки моддаларнинг ( $\text{H}_2$  ва  $\text{O}_2$ ) ички энергия запаси  $U_1$ , реакция маҳсулотиники ( $\text{H}_2\text{O}$ )  $U_2$  дейлик. Реакция вақтида иссиқлик ажралиб чиқяпти ва демак,  $U_1 > U_2$ . Бу энергияларнинг фарқи иссиқлик энергияси  $Q$  га айланмоқда. Бу иссиқлик миқдорини тажриба йўли билан аниқласак бўлади ва  $\Delta U$  орқали топа оламиз. Лекин ички энергиялар  $U_1$  ва  $U_2$  нинг абсолют қийматларини аниқлаб бўлмайди. Агар бирор системага маълум миқдорда  $Q$  иссиқлик берсак ва агар система ҳажми ўзгармаса ( $V = \text{const}$ ) бу берилган иссиқлик система ички энергиясини оширишга сарфланади:

$$Q_V = \Delta U \text{ ёки } Q_V = U_2 - U_1$$

Натижада система температураси ортади. Умумий ҳолда эса системага берилган иссиқлик унинг ички энергиясининг ўзгаришига ва иш бажаришга сарф бўлади, буни биз термодинамиканинг биринчи қонунида кўрамиз.

Яна бир термодинамик функция энтальпиядир ( $H$ ). Энтальпия изобарик жараёнларда термодинамик системанинг ҳолатини кўрсатувчи муҳим катталиклардан биридир. Ички энергия каби энтальпия ҳам жараённинг бориш йўлига боғлиқ бўлмай, системанинг бошланғич ва охириги ҳолатига боғлиқ. У ички энергия билан қуйидагича боғланган:

$$H = U + PV,$$

бу ерда  $P$  — босим,  $V$  — системанинг ҳажми.

Термодинамик тенгламалар ёрдамида энтальпиянинг абсолют қийматини аниқлаб бўлмайди. Шунинг учун амалда система энтальпиясининг ўзгариши  $\Delta H$  аниқланади:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

бу ерда  $H_1$  ва  $H_2$  — системанинг тегишлича дастлабки ва охириги ҳолатдаги энтальпиялари.

Суюқ ва қаттиқ ҳолатлар учун  $U$  ва  $H$  бир хил маънога эга бўлиб, газ ҳолатдаги системаларда  $U$  билан  $H$  ўзаро фарқланади.

Демак, ички энергия ва энтальпиянинг қиймати қандай ўзгаришига қараб системанинг (модданинг) химиявий энергияси ортади ёки камаяди.

## ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ БИРИНЧИ ҚОНУНИ

Термодинамиканинг биринчи қонуни энергиянинг сақланиш қонунининг хусусий ҳоли бўлиб, энергия иш ва иссиқлик тарзида бир-бирига айланадиган жараёнларда энергиянинг ўзгаришини ифодалайди.

Энергиянинг сақланиш қонуни термодинамик системаларга татбиқ қилинса шундай ифодаланади: изоляцияланган (ташқи муҳит билан энергия алмашинмайдиган) системанинг энергияси ўзгармайди, фақат эквивалент нисбатларда бир турдан иккинчи турга айланиши мумкин. Масалан, 1 кгм механик иш 9,81 Жоуль иссиқлик энергиясига эквивалент (шу сабабли кейинги вақтларда иш билан иссиқлик бир хил бирликда — Жоулларда ўлчанадиган бўлди).

Термодинамиканинг биринчи қонуни математик тарзда қуйидагича ифодаланади:

$$Q = \Delta U + A$$

ёки

$$\Delta U = Q - A$$

яъни ҳар қандай жараёнда системага берилган иссиқлик ( $Q$ ) ички энергиянинг ўзгаришига ( $\Delta U$ ) ва ташқи кучларга қарши иш ( $A$ ) бажаришга сарфланади ёки ҳар қандай система ички энергиясининг ўзгариши системага берилган иссиқлик билан системанинг бажарган иши орасидаги айирмага тенг.

Термодинамиканинг биринчи қонунидан муҳим хулоса келиб чиқади: *иссиқлик сарфламай туриб иш бажариб бўлмайди*. Бу қонуннинг бошқача таърифи ҳам бор: *изоляцияланган системада барча турдаги энергиялар йиғиндиси ўзгармас миқдордир*.

Биринчи қонуннинг математик ифодасига учта катталикдан фақат биттаси — ички энергиянинг ўзгариши  $\Delta U$  системанинг бошланғич ва охири ҳолатлари билан аниқланади ва бу ҳолатга қайси йўл билан ўтилганига боғлиқ эмас. Қолган иккита катталикнинг ( $Q$  ва  $A$ ) қиймати эса жараён қайси усулда бажарилганига боғлиқ.

Ички энергия тушунчаси системага, иш ва иссиқлик тушунчалари жараёнларга оид бўлгани учун, агар системада бўладиган ўзгариш жуда кичик бўлса,

$$\delta Q = dU + \delta A$$

Бу ерда,  $\delta Q$  — системада ютиладиган чексиз кичик иссиқлик миқдори;  $dU$  — система ички энергиясининг чексиз кичик ўзгариши;  $\delta A$  — система бажарадиган чексиз кичик иш.

Агар система иш бажармаса, берилган иссиқлик фақат система ички энергиясини ортишига кетади ва системанинг температураси ортади, бунда

$$\delta A = 0 \text{ ва } \delta Q = dU$$

Агар жараён вақтида системанинг ички энергияси ўзгармай қолса, берилган иссиқлик фақат иш бажаришга сарф бўлади. Бунда системанинг ички энергияси, демак, температураси ўзгармайди:

$$dU = 0; \delta Q = \delta A$$

Агар система ташқаридан иссиқлик олмаса ва ташқарига иссиқлик бермаса, яъни иссиқлик алмашилиш бўлмаса, у ҳолда система ўзининг ички энергияси ҳисобига иш бажаради:

$$\delta Q = 0; -dU = \delta A$$

Термодинамиканинг 1 қонунига кўра изоляцияланган (алоҳида олинган) системанинг умумий энергияси доимо ўзгармас қийматга эга бўлади.

Термодинамиканинг 1 қонуни жуда катта фалсафий аҳамиятга эгадир. У энергиянинг йўқолиб кетмаслигини тасдиқлаш билан бирга, материянинг ҳам йўқолмаслигини тасдиқлайди, чунки энергия материясиз бўлиши мумкин эмас. Материянинг ҳар қандай ўзгариши энергиянинг ўзгаришига олиб келади.

Мисол тариқасида идеал газнинг кенгайган вақтида бажарган ишини кўриб чиқамиз. Бирор цилиндрда  $V$  ҳажмли идеал газ бор ва цилиндрдаги поршень билан цилиндр ўртасида ишқала-

ниш йўқ, деб фараз қилайлик. Поршень юзаси  $S$ , газнинг босими  $p$ . Унда газнинг поршенга босими  $pS$ . Бу босим тош ва поршеннинг умумий оғирлиги  $P$  билан мувозанатда туради, дейлик:

$$P = pS$$

бу ерда  $P$  — газнинг кенгайиш кучи.

Агар газ бир оз иситилса, газ кенгайиб, поршенни  $h$  баландликка кўтаради.

Газ кенгайганда бажарган иш:

$$\Delta A = P \cdot h = PSh \quad (4)$$

$$Sh = \Delta V \text{ бўлгани учун}$$

$$\Delta A = P \cdot \Delta V \quad (5)$$

бу ерда  $\Delta V$  ҳажм ўзгариши.

Ҳажмнинг чексиз кичик ўзгаришида бажарилган чексиз кичик иш миқдори:

$$dA = P \cdot dV \quad (6)$$

Изохорик жараён учун, яъни  $V = \text{const}$  бўлганда  $\Delta V = 0$ . Унда  $\Delta A = 0$ , яъни изохорик жараёнда газ кенгайганда бажарилган иш нолга тенг. Бу ҳолда  $\Delta Q = \Delta U$  ва газга берилган иссиқлик газнинг ички энергиясини оширишга сарфланади.

Изобарик жараёнда, яъни  $p = \text{const}$  бўлганда  $dA = pdV$  ни интегралласак ( $V_1$  ва  $V_2$  чегарасида)

$$A = p(V_2 - V_1) \quad (7)$$

яъни бажарилган иш босимнинг ҳажм ўзгаришларига кўпайтмасига тенг:

$$A = pV_2 - pV_1 \quad (8)$$

$p = \text{const}$  бўлганда 1 моль газнинг ҳолат тенгламаси

$$pV_2 = RT_2, \quad pV_1 = RT_1 \quad (9)$$

Бу қийматлар (8) тенгламага қўйилса,

$$A = RT_2 - RT_1 = R(T_2 - T_1) \quad (10)$$

Демак, ўзгармас босимда 1 моль газнинг кенгайишдаги бажарган иши универсал газ доимийсининг температуралар фарқига кўпайтмасига тенг.

Агар  $T_2 - T_1 = 1^\circ$  бўлса,  $A = R$  бўлади, яъни 1 моль идеал газ  $1^\circ$  га иситилгандаги кенгайишда бажарилган иш универсал газ доимийси  $R$  га тенг.

Изотермик жараён ( $T = \text{const}$ )  $V$  ва  $p$  ўзгарувчан бўлади. Идеал газнинг ҳолат тенгламаси  $pV = RT$  дан фойдаланиб, (6) тенгламада  $p$  ни  $V$  билан алмаштирамиз:

$$p = \frac{RT}{V}; \quad dA = RT \frac{dV}{V} \quad (11)$$

(10) тенгламани  $V_1$  ва  $V_2$  оралиғида интеграллаймиз:

$$A = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \int_{V_1}^{V_2} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (12)$$

Шундай қилиб, изотермик жараёнда 1 моль идеал газнинг кенгайишида бажарилган иш:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (13)$$

Газнинг босими унинг ҳажмига тескари пропорционал бўлгани учун

$$A = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (14)$$

деб ёзсак бўлади.

Адиабатик жараёнда, яъни  $Q = \text{const}$  ва  $dQ = 0$  бўлганда, газнинг босими, температураси ва ҳажми ўзгаради:

$$dQ = dU + dA; \quad 0 = dU + dA \quad (15)$$

бундан

$$dA = -dU \text{ ёки } A = -\Delta U = U_1 - U_2 \quad (16)$$

Шундай қилиб, адиабатик жараёнда газнинг кенгайиш иши ички энергиянинг камайиши ҳисобига рўй беради.

Газ адиабатик кенгайганда совийди, адиабатик сиқилганда исийди. Бу ҳодисалардан техникада, масалан, совитиш аппаратларида фойдаланилади.

Термодинамиканинг биринчи қонуни кўпчилик тадқиқотчиларнинг ҳеч нима сарфламай туриб иш бажарадиган двигатель қуриш ҳақидаги ўй-фикрлари пуч эканлигини кўрсатади. Шу сабабли бу қонун қуйидагича ҳам таърифланади:

*биринчи турдаги абадий двигательнинг бўлиши мумкин эмас.*

## ТЕРМОХИМИЯ

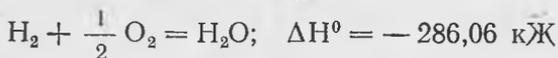
Деярли барча химиявий реакцияларда иссиқлик ҳолидаги энергия ютилади ёки чиқарилади. Ютилган ёки чиқарилган энергия миқдори реакциянинг иссиқлик эффекти дейилади. Физик химиянинг ва химиявий термодинамиканинг реакцияларнинг (жараёнларнинг) иссиқлик эффектини, моддаларнинг иссиқлик сифимини ўрганадиган бўлими термохимия дейилади. Иссиқлик чиқиши билан борадиган реакциялар экзотермик, иссиқлик ютилиши билан борадиганлари эндотермик реакциялар дейилади. Иссиқлик эффекти одатда реакцияга киришадиган 1 моль модда учун олинади ва килокалория ёки киложоулларда ифодаланади. Иссиқлик эффекти тажрибада калориметрлар ёрдамида ўлчанади.

Термодинамикада системага берилган ва унга ютилган иссиқлик мусбат, системадан олинган, яъни ундан ажралиб чиққан

иссиқлик эса манфий ишора билан белгиланади, термохимияда бунинг аксича, ютилган иссиқлик манфий, ажралиб чиқадиган иссиқлик эса мусбат ишора билан белгиланади. Масалан:



реакцияларнинг биринчисида иссиқлик ажралиб чиқади, иккинчисида эса иссиқлик ютилади. Бу термохимиявий ифодалаш бўлса, термодинамикавий ифодалаш куйидагича бўлади:



Оддий моддалардан 1 моль мураккаб модда ҳосил бўлишида ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик шу мураккаб модданинг *ҳосил бўлиш иссиқлиги* дейилади. Иссиқлик чиқиши билан ҳосил бўлган моддалар одатдаги шароитда иссиқлик ютилиши билан ҳосил бўлган моддаларга қараганда барқарорроқ бўлади.

Мураккаб модданинг 1 моли оддий моддаларга ажралганда чиққан ёки ютилган иссиқлик *ажралиш иссиқлиги* дейилади. 1 моль модда 300—400 моль эритувчида эриганда ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик *эриш иссиқлиги* дейилади. Эриш иссиқлиги эриган модда билан эритувчининг нисбий миқдорига боғлиқ бўлади. Қаттиқ модда сувда эритилганда модданинг кристалл панжараси бузилади ва бунда энергия сарфланади. Шу билан бир вақтда эриган модда молекулалари эритувчи молекулалари билан реакцияга киришади (гидратланиш ёки сольватланиш реакциялари), бунда, одатда иссиқлик ажралиб чиқади. Демак, эриш иссиқлиги кристалл панжаранинг бузилиш иссиқлиги билан гидратланиш ёки сольватланиш иссиқлигининг алгебраик йиғиндисидан иборат.

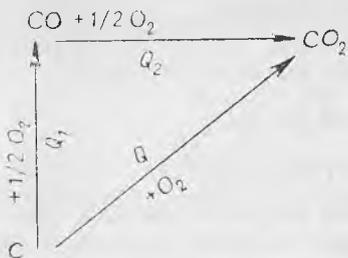
Термодинамиканинг биринчи қонуни иссиқлик эффекти билан система ички энергиясининг ёки энтальпиянинг ўзгариши орасидаги муносабатни аниқлашга имкон беради. Ўзгармас ҳажмда борадиган, яъни изохорик жараёнлар учун

$$Q_V = -\Delta U$$

яъни бундай жараёнларнинг иссиқлик эффекти система ички энергиясининг камайишига тенг. Изобарик жараёнлар учун эса

$$Q_P = -\Delta H$$

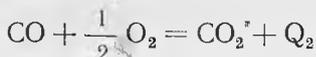
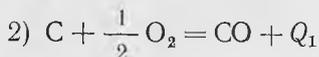
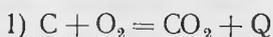
яъни ўзгармас босимда борадиган жараёнларнинг иссиқлик эффекти система энтальпиясининг камайишига тенг.  $U$  ва  $H$  нинг ўзгариши система босиб ўтган йўлга боғлиқ бўлмаганлиги учун ўзгармас босим ва ҳажмда борадиган жараёнларнинг иссиқлик эффекти ҳам система босиб ўтган йўлга боғлиқ эмас ва унинг қиймати системанинг бошланғич ҳамда охириги ҳолатлари билан белгиланади.



6-расм. Гесс қонунини тасвирловчи схема.

Реакция иссиқлик эффектнинг жараён босиб ўтган йўлига боғлиқ эмаслигини 1836 йилда рус академиги Гесс тажрибада аниқлади. Гесс қонунига кўра, *химиявий реакцияларнинг иссиқлик эффекти реакцияда иштирок этадиган моддаларнинг бошланғич ва охири ҳолатларигагина боғлиқ, лекин бошланғич ҳолатдан охири ҳолатга қандай йўл билан ўтилганига боғлиқ эмас.* Масалан, углерод кислородда ёндирилганда карбонат

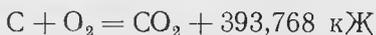
ангидрид икки хил йўл билан ҳосил бўлиши мумкин (6-расм):



Гесс қонунига кўра

$$Q = Q_1 + Q_2$$

Моддалар ўзаро реакцияга киришиб бошқа моддаларга айланишида қанча иссиқлик чиқиши ёки ютилишини аниқлаш учун Гесс қонунига кўра, бошланғич ва охири моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини билиш керак. Масалан:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q}$  реакцияда моддаларнинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқликлари қуйидагича:

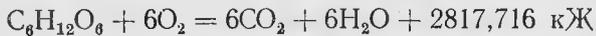


Реакциянинг иссиқлик эффекти:

$$Q = Q_{\text{CO}_2} + Q_{\text{H}_2\text{O}} - Q_{\text{CH}_4} = 890,951 \text{ Ж}$$

Демак, *Гесс қонунига кўра, реакциянинг иссиқлик эффекти реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндиси билан дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндиси орасидаги айирмага тенг.*

Гесс қонуни физиологияда катта аҳамиятга эга: организмда овқат маҳсулотлар оксидланганда қанча энергия чиқиши шу қонун асосида ҳисоблаб топилади ва овқатларнинг калориялилиги ҳамда тўйимлилиги аниқланади. Масалан, глюкозанинг бевосита оксидланишида



2817,7 кЖ иссиқлик чиқади. Лекин организмда глюкозанинг оксидланиши бевосита юқоридаги реакция асосида эмас, балки бир қанча ораліқ босқичлар орқали боради. Аммо шундай мураккаб жараёнлар натижасида ҳам охирида карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлади. Демак, Гесс қонунига кўра, 1 моль глюкозанинг ана шундай мураккаб жараёнлар орқали оксидланишидан чиққан энергияларнинг умумий миқдори 2817,7 кЖ га тенг. Бу энергиянинг кўп қисми ишга айланади ва оз қисмигина тана температурасини бир меъёрда сақлаб туришга сарфланади.

Термохимия ёрдамида олинган маълумотлар химиявий ишлаб чиқаришнинг оптимал технологик режимларини танлашга, шунингдек, моддаларнинг энергетик характеристикалари билан уларнинг тузилиши, таркиби, барқарорлиги ва реакцияга киришиш хусусияти орасидаги боғланишни аниқлашга имкон беради.

*Гесс Герман Иванович* (7.VIII. 1802—12.XII. 1850), рус химиги, Петербург Фанлар академиясининг академиги.

Депт ва Стокгольм университетларида ўқиган. 1830 йилдан Петербург технологик институтида профессор бўлиб ишлаган. У термохимия фанининг асосчиларидан бири. У бир грамм эквивалент ҳар қандай кучли кислотани кучли ишқор билан нейтраллаганда бир хил миқдорда иссиқлик энергия (13,5 ккал) си чиқишини аниқлади. 1840 йилда термохимиянинг асосий қонунини — реакциянинг иссиқлик эффекти реакцияга киришадиган моддаларнинг бошланғич ва охириги ҳолатларига боғлиқ эканлиги ҳақидаги қонунни кашф этди.

Кавказ нефтининг таркибини, майдаланган платина сиртига модда ютилишини ва ундан катализатор сифатида фойдаланиш мумкинлигини аниқлаган олим. Кумуш теллуридан кумуш ажратиб олгани учун кумуш теллурид Гесс шарафига *гессит* деб аталди.

## ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ ҚОНУНИ. ЭНТРОПИЯ ВА УНИНГ УЗГАРИШИ

Термодинамиканинг биринчи қонун термодинамик жараённинг энергетик балансини тузишга имкон беради, яъни изоляцияланган системада энергиянинг умумий запаси ўзгармас эканлигини кўрсатади. Лекин бу қонун энергиянинг узатилиш йўналиши, термодинамик жараённинг содир бўлиш эҳтимоллиги ва йўналиши ҳақида ҳеч қандай маълумот бермайди. Табиатда содир бўладиган ва ишлаб чиқаришда амалга ошириладиган жараёнлар фақат маълум йўналишдагина ўз-ўзича кетиши мумкин. Биринчи қонун бу жараёнларнинг тескари йўналишда ҳам боришини таъқиқламасада, улар тескари йўналишда ўз-ўзича бормайди. Масалан, эритма ўз-ўзича ҳосил бўлади, лекин ташкил этувчи компонентларга ўз-ўзича ажралмайди. Иссиқлик энергияси фақат иссиқ жисмдан совуқ жисмга ўз-ўзича ўтади, электр энергияси юқори потенциалли жойдан паст потенциалли жойга ўз-ўзича боради, сув юқоридан пастга ўз-ўзича оқиб тушади. Бошқача айтганда, энергия интенсивлик фактори катта жойдан интенсивлик фактори кичикроқ жойга ўз-ўзича узатилади. Энергиянинг қийматини аниқлайдиган иккинчи фактор сизим фактори бўлиб, унга электр миқдори, модданинг ҳажми, иссиқлик сизими киради.

**Қайтар ва қайтмас жараёнлар.** Агар система бир мувозанат ҳолатидан иккинчи ҳолатга узлуксиз оралиқ мувозанат ҳолатлари орқали жуда секин ўтса, бундай ўзгариш *қайтар жараён* дейилади. Бунда икки мувозанат ҳолат орасида ҳолат параметрлари жуда кам ўзгаради ва ҳолат параметрларини жуда кам ўзгартириш йўли билан системани аввалги мувозанат ҳолатига қайтариш мумкин.

Қайтар жараёнларга қаттиқ кристалл жисмнинг суюқланишини, суюқликларнинг буғланишини, химиявий бирикмаларнинг диссоциаланишини ва бошқаларни мисол келтириш мумкин. Тўйинган эритмадан кристаллга туширишни амалда қайтар жараён деб ҳисоблаш мумкин, бунда босим ва температуранинг салгина ўзгариши ҳам буғ ҳосил бўлиши ёки конденсатланишга ва, демак, модданинг чўкиши ёки эришига сабаб бўлади. Мувозанатдаги жараённи қайтар жараён дейиш мумкин, шунингдек, ҳар қачдай қайтар жараён мувозанатга келади. Қайтар жараёнлар ўз-ўзича содир бўлмайди, уларни амалга ошириш учун ташқаридан энергия сарфлаш керак.

Қайтмас жараёнлар, одатда, ўз-ўзича ва фақат бир йўналишда — мувозанат ҳолатига яқинлашадиган йўналишда боради ва бу мувозанат қарор топгач, жараён тўхтабди. Масалан, иссиқликнинг қайноқ жисмдан совуқроқ жисмга ўтиши, ўта совитилган суюқликнинг кристалланиши ёки ўта қиздирилган суюқликнинг буғланиши, газлар ёки суюқликларнинг ўзаро диффузияланиши ва бошқалар.

Қайтар ва қайтмас жараёнларни характерлаш учун термодинамикада кўп қўлланиладиган интенсивлик фактори ва сизим фактори тушунчаларига тўхталиб ўтамиз. Интенсивлик фактори айти турдаги энергиянинг кучланишини, бошқача айтганда, потенциални билдиради. Масалан, электр энергиянинг интенсивлик фактори электр заряд потенциалдир, ҳажмий энергиянинг интенсивлик фактори—босим, температура эса иссиқликнинг интенсивлик факторидир. Энергиянинг миқдорини билдирадиган сизим факторига электр энергияда электр миқдори, ҳажмий энергияда модданинг ҳажми, иссиқлик учун иссиқлик сизими киради.

Термодинамиканинг иккинчи қонунига кўра изоляцияланган системаларда ўз-ўзича борадиган жараёнлар энергиянинг юқори даражадан паст даражага ўтиш йўналишидагина бориши мумкин ва жараён системанинг барча қисмларида энергия тенглашгунга қадар давом этади. Иккинчи қонунга шундай таъриф бериш мумкин: *ҳар қандай система энергиянинг интенсивлик фактори тенглашадиган мувозанат ҳолатига келишга ҳаракат қилади. Бу қондан иссиқликка татбиқ этсак шундай ифодаланади: иссиқлик совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўз-ўзича ўтиши мумкин эмас.*

Ҳар қандай энергиянинг миқдори интенсивлик факторининг сизим факторига кўпайтмасига тенг: электр энергияси — потенциалнинг электр миқдорига кўпайтмасига, ҳажмий энергия — босимнинг ҳажмга кўпайтмасига, иссиқлик миқдори эса жисм иссиқлик сизимининг температурага кўпайтмасига тенг. Система-

нинг айрим қисмларида энергиянинг интенсивлик фактори турлича бўлгандагина бу системада жараён ўз-ўзича боради. Жараён қайси йўналишда ўз-ўзича боришини кўрсатиш учун энтропия деган тушунча киритилган.

Иссиқликнинг ҳаммаси бошқа тур энергияга тўлиқ айлана олмайди, унинг шу шароитда энергиянинг бошқа турларига айлана олмайдиган, гўё «аҳамиятсиз» қисми ҳам бор. Ана шу қисмининг ўлчови, энтропия дейилади. Энтропия — изоляцияланган системаларда жараённинг қайтмаслик ўлчови, энергиянинг ўз-ўзича бошқа формаларга айлана олмайдиган турга ўтиш ўлчовидир. Термодинамик ҳолат функцияси бўлган энтропия тушунчасини фанга XIX асрнинг ўрталарида Р. Клаузиус киритган.

Маълумки, система эҳтимоллиги камроқ бўлган ҳолатдан эҳтимоллиги кўпроқ бўлган ҳолатга ўз-ўзича ўтишга ҳаракат қилади. Л. Больцман энтропия  $S$  система ҳолати термодинамик эҳтимоллиги ( $W$ ) нинг логарифмига пропорционал бўлишини кўрсатди:

$$S = k \cdot \ln W$$

бунда:  $k$  — Больцман доимийси ( $k = R/N = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град; бунда  $R$  — универсал газ доимийси,  $N$  — Авогадро сони).

Энтропия  $S$  жараёнда ютилган ёки чиққан иссиқлик  $Q$  ва температура  $T$  орасида қуйидаги боғланиш бор:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Бу тенглама термодинамика иккинчи қонунининг аналитик ифодасидир. Агар жараён ўзгармас температурада борса, у ҳолда

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

Демак, исталган жараёнда энтропиянинг ўзгариши ютилган ёки ажралиб чиққан иссиқликнинг температурага нисбати билан ўлчанади. Бундан кўринадики, энтропия ҳолат функцияси бўлиб, унинг ўзгариши системанинг бошланғич ва охириги ҳолатларигагина боғлиқ. Энтропия Ж/град-кг, Ж/град-моль ёки Ж/град-кмоль ҳисобида ифодаланади.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни жараёнларнинг қайтарлиги билан боғлиқ. Агар жараён тўғри ва тесқари йўналишда олиб борилганда система ва уни ўраб турган муҳит ўзининг аввалги ҳолатига қайтса, бундай жараён *термодинамик қайтар жараён* дейилади. Агар жараён натижасида системада ёки уни ўраб турган муҳитда йўқолмайдиган ўзгаришлар қолса, у ҳолда жараён *қайтмас* дейилади.

Энтропия жараёнларнинг қайтарлик ўлчови бўлиб, қайтар жараёнда унинг ўзгариши нолга тенг, яъни  $S = \text{const}$ .

Қайтмас жараёнлар борадиган система учун эса

$$dS > \frac{\sigma Q}{T}$$

яъни қайтмас жараёнларда системанинг энтропияси максимумга қадар ортиб боради. Бу шарт ( $ds > 0$ ) фақат изоляцияланган системалар учун умуман тўғри келади. Системанинг айрим қисмларида эса унга тескари жараёнлар ҳам содир бўлиши мумкин.

Статистик термодинамикага кўра энтропия системадаги молекулаларнинг тартибсизлик ўлчовидир. Молекулаларнинг иссиқлик ҳаракати қанча кучли, тартибсизлиги юқори даражада бўлса, системанинг энтропия қиймати ҳам шунча катта бўлади.

Шундай қилиб, термодинамиканинг иккинчи қонунига қуйидагича таъриф бериш мумкин: *изоляцияланган системанинг энтропияси қайтмас жараёнларда ортиб боради, қайтар жараёнларда ўзгармасдан қолади, лекин у ҳеч қачон камаймайди.*

Энтропия ҳақидаги тушунчадан фойдаланиб, термодинамиканинг иккала қонунини бирлаштириш мумкин:

қайтар жараёнлар учун

$$TdS = dU + \delta A$$

ёки

$$dU = TdS - \delta A$$

ва умуман барча жараёнлар учун

$$dQ \leq TdS \text{ ва } TdS \geq dU + \delta A$$

Демак,

$$TdS - dU \geq \delta A$$

Бу формула жараён қайтар бўлгандагина система максимал иш бажаришини кўрсатади.

### ТЕРМОДИНАМИК ПОТЕНЦИАЛЛАР

Қайтар процесда берилган шароитларда система бажарган ишни ҳисоблаб топишга ёрдам берадиган, системанинг ҳолатини аниқловчи ўзгарувчилар асосида олинган функциялар термодинамик потенциаллар дейилади. Термодинамик потенциаллар ҳолат функцияларидир, яъни уларнинг ўзгариши фақат бошланғич ва охириги ҳолатга боғлиқ, лекин ўтилган йўлга боғлиқ эмас. Қайси функция термодинамик потенциал ролини ўйнаши система қандай шароитда эканлигига қараб белгиланади.

Термодинамик потенциаллар жумласига изохоро-изотермик потенциал  $F$ , изобаро-изотермик потенциал  $Z$ , ички энергия  $U$  ва энтальпия  $H$  киради. Амалда изохоро-изотермик ва изобаро-изотермик потенциаллар кўп қўлланилгани учун биз шуларнинг ўзгаришларини батафсилроқ кўриб чиқамиз.

Ўзгармас температура ва ҳажмда борадиган жараёнлар учун термодинамика иккала қонунининг бирлаштирилган ифодасидан қуйидагича ёзиш мумкин:

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

ёки

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

Бу ерда ҳам тенглик ишораси қайтар жараёнга тааллуқли ва мақсимал иш  $A'$  ни кўрсатади.

Функция  $U - TS$  изохоро-изотермик потенциал дейилади ва  $F$  ҳарфи билан белгиланади:

$$F = U - TS$$

$F$  ички энергия билан боғланган энергия ( $TS$ ) нинг айирмасига тенглиги сабабли эркин энергия ҳам дейилади.

Юқоридаги формулага кўра, изотермик жараёнда бажарилган мақсимал иш

$$A = -\Delta F$$

Ўзгармас температура ва босимдаги системалар учун термодинамик потенциал  $Z$  билан ифодаланади ва изобаро-изотермик потенциал дейилади:

$$Z = U - TS + pV$$

Бу потенциалнинг ўзгариши ҳам системанинг бошланғич ва охириги ҳолатларигагина боғлиқ, яъни

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1$$

Изобаро-изотермик жараёнларда бажарилган мақсимал иш шу потенциалнинг ўзгаришига тенг:

$$A' = -\Delta Z$$

Иккала потенциалнинг ҳам ифодасида энтропия минус ишорали бўлгани учун қайтмас жараёнларда потенциалларнинг қиймати ортмайди, балки камаяди ва минимумга интилади. Бошқача айтганда, изобаро-изотермик жараёнлар изобар потенциал  $Z$  нинг камайиш йўналишидагина ўз-ўзича бориши мумкин. Жараённинг ўз-ўзича бориш чегараси, яъни мувозанат шарти потенциалнинг минимал қийматга етишидан иборат бўлади.

Изохоро-изотермик жараёнлар учун тегишли шарт-шароитлар изохор потенциал  $F$  нинг ўзгариши орқали ифодаланади.

### ЭРКИН ВА БОҒЛАНГАН ЭНЕРГИЯ

Термодинамика қонунларидан бизга маълумки, система умумий энергияси (ички энергияси)  $U$  нинг бир қисми  $F$  иш бажаришга сарфланиши мумкин, қолган қисми  $G$  ишга айланмайди; умумий энергия учун  $U = F + G$ . Ҳар қандай система умумий энергиясининг ўзгармас температурада фойдали ишга айлана оладиган қисми ( $F$ ) эркин энергия дейилади. Ўз-ўзича борадиган жараёнларда энергия юқори потенциалли ҳолатга ўтганлиги сабабли бундай жараёнларда эркин энергия камаяди. Шунинг учун ўз-ўзича борадиган жараёнларда эркин энергиянинг ўзгариши  $F$  манфий қийматга эга бўлади:

$$\Delta F < 0$$

Бундан қуйидагича хулоса чиқариш мумкин: *системанинг эркин энергияси берилган шароитда минимал қийматга эга бўлгандагина система барқарор мувозанат ҳолатида туриши мумкин*. Демак, эркин энергиянинг камайиши билан борадиган жараёнларгина ўз-ўзича содир бўлади. Эритувчининг ўсимлик ҳужайрасига кириши ўз-ўзича борадиган жараён бўлиб, бунда эркин энергия камаяди. Бунда ажралиб чиқадиган эркин энергия ҳужайра деворларини кенгайтириш ва суоқликни маълум баландликка кўтариш ишини бажаради, бу ҳодиса ўсимликлар ҳаётида муҳим роль ўйнайди.

Ўз-ўзича бормайдиган жараёнларни амалга ошириш учун ташқаридан энергия сарфлаш керак. Ана шу энергия система ички энергиясининг ортишига сарфланади, бунда  $\delta F > 0$ .

Демак, эркин энергиянинг ортиши билан борадиган жараёнлар ўз-ўзича содир бўлмайди.

Ички энергиянинг ҳеч қандай шароитда фойдали ишга айлантириб бўлмайдиган ва фақат иссиқликка айланиб, тарқалиб кетиши мумкин бўлган қисми  $G$  *боғланган энергия* дейилади. Боғланган энергия энтропия ўзгаришининг абсолют температурага кўпайтмаси ( $TdS$ ) сифатида топилади.

Ҳар қандай системада эркин энергия потенциал энергия сифатида бўлади. Системанинг эркин энергияси қанча кўп бўлса, у шунча кўп иш бажаради. Масалан, сийраклаштирилган газда шу температурадаги сиқилган газникига қараганда эркин энергия кам, боғланган энергия кўп бўлади. Демак, сийраклаштирилган газ сиқилган газга нисбатан кам иш бажаради.

### ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ УЧИНЧИ ҚОНУНИ

Термодинамиканинг учинчи қонунига кўра идеал кристаллар ҳолида мавжуд бўладиган тоза моддаларнинг энтропияси абсолют ноль температурада нолга тенг, ундан юқори температураларда албатта нолдан катта. Бу деган сўз, абсолют нолда жисмда молекулаларнинг жойлашуви батамом тартибли бўлади. Масалан, молекуляр кристаллда абсолют ноль температурада панжара тугунларидаги молекулалар муайян мувозанат ҳолатини эгаллайди ва конформацияси бир хил бўлади.

Тоза моддаларнинг қаттиқ, суёқ ва газ ҳолатдаги иссиқлик сифмлари, шунингдек, ҳолати ўзгарганда энтальпиянинг қанча ўзгариши маълум бўлса, учинчи қонундан фойдаланиб, турли температуралар ( $T$ ) учун абсолют энтропиянинг қийматини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$S_T = \int_{0}^{T_{\text{суёқл}}} \frac{C_p \text{ (қаттиқ)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{суёқл}}}{T_{\text{суёқл}}} + \int_{T_{\text{суёқл}}}^{T_{\text{қайн}}} \frac{C_p \text{ (суёқл)}}{T} dT$$

Справочник жадвалларда абсолют энтропия  $298^\circ \text{K}$  ва 1 атм босим учун берилади ҳамда *кал/моль·град* бирликларида (кўпинча) *жоуль/моль·град* билан ифолаланади. Шунини айтиш ке-

ракки, қаттиқ жисмлар учун абсолют энтропиянинг қиймати ўртача 10—15 э. б. га тенг. Олмос учун унинг қиймати 0,6 э. б. га тенглиги бу модда структурасининг ниҳоятда тартибли эканлигини кўрсатади. Суюқлик ва газлар учун абсолют энтропиянинг қиймати 15 билан 80 э. б. орасида бўлади.

## ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ БИОЛОГИЯДА ВА АГРОНОМИЯДА ҚўЛЛанилиши

Ўсимлик ва ҳайвонлар, яъни тирик организмлар умуман мураккаб биологик система бўлиб, табиатнинг бир қисмидир. Шу сабабли табиатнинг умумий қонунлари, жумладан термодинамика қонунлари тирик организмларга ҳам тааллуқлидир. Бу қонунларни тирик организмга татбиқ этишда организмни теварак-атрофдаги муҳит, ассимиляция-диссимиляция факторлари ва шарт-шароитлари билан биргаликда бир бутун ҳолда қараш керак. Ҳар қандай организм ҳаёт фаолиятида ташқи муҳитдан моддаларни ва, демак, энергияни ютиб, сўнгра қайта ишланган ҳолда ташқи муҳитга чиқаради. Бу жараёнлар материянинг сақланиш қонунига, бинобарин, термодинамиканинг биринчи қонунига бўйсунди.

Тирик организм ҳаёт фаолияти учун зарур энергияни химиявий энергиянинг асосий манбаи бўлган озиқ-овқат маҳсулотларидан олади. Бу моддалар организмда парчаланганда энергия ажралиб чиқади ва у организмда иссиқлик ҳосил қилишга, механик иш бажаришга, турли хил синтез реакцияларига сарфланади. Шу сабабли тирик организмнинг парчланиш маҳсулотларида химиявий энергия анча кам бўлади, демак, термодинамиканинг иккинчи қонуни тирик организмларда ҳам амал қилади.

Биологияда тирик организмлардаги алмашилиш жараёнларининг бориш йўналишида энтропия қандай ўзгаради, деган масаланинг муҳим аҳамияти бор. Маълумки, баъзи оддий системаларда, масалан, газларнинг диффузияланишида ёки қутбланмаган суюқликлар аралаштирилганда ички энергия жуда кам ўзгаради. Бундай жараёнларни охиригача олиб борувчи асосий ҳаракатлантирувчи куч энтропиянинг ортиши ҳисобланади. Тирик организмларда эса энтропиянинг ўзгариши организмдаги алмашилиш жараёнларининг боришида ҳал қилувчи фактор бўлолмас экан. Лекин организмда содир бўладиган барча физик ва химиявий жараёнларда энтропия ўзгаради ва шу маънода энтропия организмнинг ҳаёт фаолиятининг факторларидан бири ҳисобланади. Организм энтропияси маълум оралиғида ўзгармай қолиши, кўпайиши ёки камайиши мумкин. Бунга сабаб шуки, организмда моддалар алмашилиш жараёнлари ва унда содир бўладиган ўзгаришларнинг йўналиши организмнинг яшаш шароитига мослашишга ва эволюция жараёнида сақланиб қолишга интилиши билан аниқланади. Шундай қилиб, организмдаги моддалар алмашилиш жараёнлари ва ўзгаришларнинг йўналиши умумий энтропиянинг ортишига интилиш билан эмас, балки бутунлай био-

логик қонуниятлар билан аниқланади. Эволюцион ривожланиш жараёнида организм яшашга мослашиш учун алоҳида моддалар алмашилиш типини вужудга келтиради, бунда атроф-муҳитдан зарурий миқдорда эркин энергияни ютиш ҳисобига энтропиянинг ўзгариш даражаси турлича бўлиши мумкин. Шунинг учун энтропиянинг ўзгариши эволюцион жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи бўла олмайди.

Термодинамика иккинчи қонунини ва ундан келиб чиқадиган хулосаларни биологик системаларга татбиқ этишнинг биологик ҳодисаларга тўғри ёндашиш учун катта аҳамияти бор. Бундан ташқари, организм — муҳит системаси бир бугун ҳолда кўрилганда унинг энтропиясининг ортиб бориши термодинамика қонунлари тирик организмлар учун ҳам тўлиқ амал қилади, дейишга имкон беради.

### III боб. ЭРИТМАЛАР ҲАҚИДА ТАЪЛИМОТ

#### ЭРИШ ЖАРАЁНИ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВНИНГ ГИДРАТЛАР НАЗАРИЯСИ

Қадимги алхимиклар «Химия — табиий жисмларни қандай эритишни ўргатадиган санъатдир», — деб ёзган эдилар. Химия фанига берилган бу таъриф жуда тор маънода бўлса ҳам, моддаларнинг химиявий ўзгаришида эриш жараёнининг жуда катта аҳамияти борлигини кўрсатади.

Улуғ рус олими М. В. Ломоносовнинг 1745 йилда нашр қилинган ва физик химияга доир дастлабки илмий иши — диссертацияси «Химиявий эритувчиларнинг таъсирига доир», — деб аталиб, эриш жараёнига бағишланган эди.

Эриш жараёни, содда қилиб айтганда, бир модда заррачаларининг иккинчи модда заррачалари орасида бир текис тақсимланишидан иборат, бунда эритмалар ҳосил бўлади.

Таркибида икки ёки бир неча модда бор бир жинсли системалар *эритмалар* дейилади. Эриш жараёни бир модда молекулалари ва ионларининг бошқа модда молекулалари ёки ионлари орасида оддий тақсимланишидангина иборат бўлиб қолмай, балки айни моддалар орасида турли хил физик ва химиявий ўзаро таъсирлар ҳам бўлиши мумкин.

Эритмада қайси модданинг миқдори кўп бўлса ёки қайси модда ўз агрегат ҳолатини ўзгартирмаган бўлса шу модда эритувчи, қолгани эса эриган модда дейилади. Эритмалар эриган модда заррачаларининг катта-кичиклигига қараб чин эритмалар, коллоид эритмалар ва дағал дисперс системаларга бўлинади. Чин эритмада эриган модда заррачаларининг ўлчами 1 нанометр ( $10^{-6}$  мм) дан кичик, коллоид эритмада 1 дан 100 нанометргача, дағал дисперс системаларда эса 100 нанометрдан катта бўлади.

Эритмалар агрегат ҳолатига кўра, уч группага бўлинади: 1) газлар аралашмаси (масалан, ҳаво); 2) суюқ эритмалар; 3) қаттиқ эритмалар (масалан, мис билан никель қотишмаси, бу

қотишмадан чақа пул ясалади). Халқ хўжалигида, айниқса, қишлоқ хўжалигида асосан, суyoқ эритмалар билан иш кўрилганлиги сабабли биз суyoқ эритмаларни батафсил кўриб чиқиш билан чекланамиз.

Суyoқ эритмаларга газларнинг суyoқликдаги, суyoқликларнинг суyoқликдаги ва қаттиқ моддаларнинг суyoқликдаги эритмалари киради.

Эритманинг энг муҳим характеристикаси унинг концентрация-сидир. Эритманинг муайян миқдоридagi эриган модда миқдори *эритманинг концентрацияси* дейилади. Эриган модданинг миқдори эритманинг массасига ёки ҳажмига нисбатан олинишига қараб оғирлик ёки ҳажмий концентрация бўлади. Эритманинг оғирлик концентрацияси, одатда, процентларда ифодаланади ёки эритманинг зичлиги билан берилади. Масалан, 100 граммида 10 г туз ва 90 г сув бор эритма 10 процентли эритма дейилади.

Эриган модданинг массаси молларда ёки 1 л эритмадаги грамм эквивалентларда берилганлигига қараб ҳажмий концентрация *молярлик* ёки *нормаллик* билан ифодаланади. Агар 1 л эритмада  $n$  моль эриган модда бўлса, ҳажмий концентрация  $C = \frac{n}{V}$  га тенг. Ҳажмий концентрацияга титр ҳам киради.

1 см<sup>3</sup> эритмадаги эриган модданинг граммлар сони билан ифодаланадиган концентрация титр дейилади. Баъзан концентрация 1000 г эритувчидаги эриган модданинг моллар сони билан ҳам ифодаланади (моляль концентрация).

Ҳар хил агрегат ҳолатдаги моддаларнинг эриш жараёнига эритувчи ва эриган модда молекулаларининг қутбланганлиги катта таъсир кўрсатади. Қутбланганлик шундан иборатки, айрим моддалар молекуласида электр зарядлари нотекис тақсимланганлиги сабабли молекуланинг бир қисмида мусбат зарядлар, иккинчи қисмида эса манфий зарядлар кўпайиб қолади. Молекуланинг қутбланганлик даражасини тушунтириш учун диполь деган тушунча киритилади. Катталиқ жиҳатидан тенг, лекин ишораси қарама-қарши бўлган ва бир-биридан маълум  $l$  массфада турган икки электр заряд ( $e^+$  ва  $e^-$  дан иборат система) *диполь* дейилади. Зарядлар ўлчамининг улар орасидаги масофага кўпайтмаси *диполь момент* дейилади ва  $\mu$  билан ишораланади:

$$\mu = el$$

Диполь momenti СИ системада к. м. билан ифодаланади (электрон заряди  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл (кулон) га, молекуланинг чизиқли ўлчами эса  $10^{-10}$  м га тенг). Баъзи моддалар молекулаларининг диполь momenti қийматлари 2- жадвалда келтирилган.

Эритмаларнинг қутбланганлик даражаси уларнинг диэлектрик доимийси (диэлектрик сингдирувчанлиги) деган катталиқ билан ҳам баҳоланади. Бу катталиқ иккита электр заряд орасидаги тортилиш ёки итарилиш кучи айна муҳитда вакуумдагидан ( $\epsilon=1$ ) қанча кичик эканлигини кўрсатади. Одатда, кучли даражада қутбланган молекулали суyoқликларнинг диаэлектрик дои-

**БАЪЗИ МОДДАЛАР МОЛЕКУЛАЛАРИНИНГ ДИПОЛЬ МОМЕНТЛАРИ  
(ДИНА  $\frac{1}{2} \cdot \text{см}^2$ )**

Молекула	$\mu \cdot 10^{18}$	Молекула	$\mu \cdot 10^{18}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	0	$\text{CH}_3\text{OH}$	1,68
$\text{HCl}$	1,03	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,70
$\text{NH}_3$	1,46	$\text{CH}_3\text{COOH}$	1,73
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,55	$\text{H}_2\text{O}$	1,84

мийси катта бўлади. Молекулалари қутбланган моддалар қутбланган эритувчиларда эритилганда турли катталиқдаги ассоциатлар (бирлашган молекулалар) ҳосил қилади. Д. Н. Менделеев этил спирт сувда эритилганда эритманинг умумий ҳажми камайиб иссиқлик чиқишини, баъзи қаттиқ моддалар сувда эритилганда эса эритманинг температураси пасайишини кўрсатди ва шу асосда ўзининг гидратлар назариясини яратди. Бу назарияга кўра эриш мураккаб физик-химиявий жараён бўлиб, бунда эриган модда молекулалари эритувчи молекулалари билан ўзаро таъсирлашиб, беқарор бирикмалар — сольватлар ҳосил қилади. Агар эритувчи сув бўлса, ҳосил бўлган бирикма *гидрат* дейилади. Гидратлар концентрация ва температура ўзгариши билан парчаланаяди ёки бошқа бирикмаларга айланади. Масалан, бир чақмоқ қанд сувга ботирилганда гидратланиш содир бўлади, яъни сув молекулалари қанд молекулаларини ўраб олади ва улар билан гидрат ҳосил қилади. Бунда, табиийки, иссиқлик ажралиб чиқади. Лекин гидрат ҳосил қилиш учун сув молекулалари кристаллдан қанд (шакар) молекулаларини ажратиб олиши керак, бунинг учун эса энергия сарфлаш лозим. Демак, агар гидратланиш жараёнида кристалл панжарадан молекулани ажратиб олишда сарфланганига қараганда кўп иссиқлик чиқса, эриш жараёнида эритма исийди. Аксинча, агар қаттиқ модда кристаллини парчалашга гидратланишда ажралиб чиққанига қараганда кўп иссиқлик талаб қилинса, у ҳолда эриш жараёнида эритма совийди. Спирт сувда эритилганда умумий ҳажмининг камайиши ҳам гидратлар ҳосил бўлиши ва молекулаларнинг бир-бирини зичлаштириши билан тушунтирилади.

**СУЮЛТИРИЛГАН НОЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАР. ОСМОТИК БОСИМ  
ВА ВАНТ-ГОФФ ҚОНУНИ**

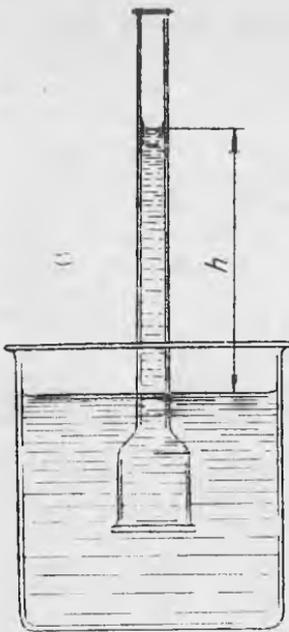
Юқорида айтиб ўтилганидек, эритмада эриган модда молекулалари билан эритувчи молекулалари орасида физик ва химиявий ўзаро таъсирлар бўлгани сабабли эритманинг хоссалари эриган модданинг ва тоза эритувчининг хоссаларидан фарқ қилади. Бундан ташқари, эритмада эриган модда миқдори кўп, яъни

эритманинг концентрацияси юқори бўлса, эриган модда молекулаларининг бир-бири билан ўзаро таъсири ҳам кучли бўлиб, бу ҳам эритманинг хоссаларини анчагина ўзгартириб юборади ва уларни ўрганиш қийинлашади. Шу сабабли эритмаларнинг кўп хоссалари суюлтирилган эритмаларда ўрганилган ва эритмаларга доир кўп қонунлар ҳам суюлтирилган эритмалар учун келтириб чиқарилган. Суюлтирилган эритмаларда эриган модда заррачалари орасида эрувчининг жуда кўп молекулалари бўлганлигидан бу заррачалар орасидаги ўзаро таъсир шу қадар кучсизки, у эритманинг хоссаларига деярли таъсир этмайди. Суюлтирилган эритмаларнинг хоссалари эриган модда заррачаларининг таркибига ва уларнинг ўлчамига боғлиқ бўлмайди, шу жиҳатдан суюлтирилган эритмалар газларга ўхшайди. Бундай эритмаларнинг хоссалари ҳам бирлигидаги заррачалар сонига, яъни концентрацияга боғлиқ бўлади, холос.

Энди эритмалар учун хос бўлган осмос ҳодисаси билан танишиб чиқамиз. Бирор модданинг битта эритувчида икки хил концентрацияли эритмасидан олиб, уларни ўзаро ярим ўтказгич парда (тўсиқ) билан ажратамиз. Бундай парда эритувчи молекулаларни ўтказиб, эриган модда молекулаларини тутиб қолади, деб фараз қиламиз. Кўп ҳайвон ва ўсимлик тўқималари ана шундай парда вазифасини ўтай олади.

Эритмалар бир-биридан ана шундай парда ёрдамида ажратилганда эритувчи молекулалари паст концентрацияли эритмадан юқори концентрацияли эритмага ўта бошлайди. Аслида эритувчи юқори концентрацияли эритмадан паст концентрацияли эритмага ҳам ўтади, лекин бунда жуда оз молекулалар ўтганлиги сабабли уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Эритувчи молекулалари паст концентрацияли эритмадан (ёки тоза эритувчидан) юқори концентрацияли эритмага ўтганида эритманинг ҳажми ортади ва концентрацияси пасаяди. Бу ҳодиса (эритувчининг парда орқали эритмага ўтиши) *осмос ҳодисаси* дейилади. Эритувчи молекулалари юқори концентрацияли эритмага ўтишида унга қандайдир босим билан таъсир қилади. Ана шу босим *осмотик босим* дейилади. Иссиқ ҳаво таъсирида сўлий бошлаган ўсимлик баргига сув пуркалганда унинг қайтадан «тирилиши» ҳам осмос ҳодисасига асосланган. Бунда ўсимликнинг барг ҳужайраси сиртидаги қобиқ парда ҳужайрадаги моддаларни ташқарига чиқармайди, лекин ташқаридан сув молекулаларини ҳужайра ичига ўтказиши, натижада ҳужайра шишиб, яна ўзининг аввалги ҳолига келади. Ўсимликлардаги осмос ҳодисасини дастлаб немис олими В. Пфэффер кашф этган ва ўрганган. У ўзи ясаган осмометр ёрдамида осмотик босимнинг температурага ва эритманинг концентрациясига боғлиқлигини аниқлаган.

Эритманинг осмотик босимини ўлчаш учун деворлари ярим ўтказгич хусусиятига эга, учи най қилиб чўзилган идишга эритма солиниб, сувли идишга ботириб қўйилади (7-расм). Бунда ташқи идишдаги сув ички идишдаги эритмага киради ва эритма най бўйлаб кўтарила бошлайди. Натижада ички идишдаги эритма-



7-расм. Осмотик босимни ўлчаш асбоби

нинг гидростатик босими ҳам орта лайди ва сув молекулаларининг теска яъни ички идишдан ташқи идишга ў ҳам кўпаяди. Ниҳоят, найдаги кўтари ган эритманинг баландлиги маълум жага етгач, сувнинг ташқи идишдан идишга ва ички идишдан ташқи иди ўтиш тезликлари тенглашади ва эритма кўтарилмай қолади. Ана шу мувозанатга тўғри келадиган босим осмотик босимни билдиради. Шундай қарим ўтказгич тўсиқ билан ажрат соф эритувчи билан мувозанатга келт учун эритмага қўйилиши лозим босим осмотик босимга тенг.

Тажрибаларнинг кўрсатишича, жуда тирилган эритмаларда осмотик босим  $\pi$  э модданинг концентрациясига ( $C$ ) ва абсолют температурага ( $T$ ) тўғри пропорционал бў

$$\pi = CRT$$

бунда,  $R$  — универсал газ доимийси. Бу лама идеал газларнинг ҳолат тенгласи ( $PV = nRT$ ) жуда ўхшайди, фақат  $P$  ўрнига

$\frac{n}{V}$  ўрнига эритманинг концентрацияси  $C$  олинган. Бу тенглама Гофф қонунининг тенгласи бўлиб, у қуйидагича таърифланади: юлтирилган эритмада эриган модда шу температурада газ ҳолида либ, эритма эгаллаган ҳажми эгаллаганда қанча босимни кўр эритманинг осмотик босими шу босимга тенг бўлади.

Осмотик босимнинг юқорида келтирилган тенгласи итролитик диссоциланишга учрамайдиган барча суолтирилган эритмалар учун мос келади. Диссоциланадиган эритмаларда рачалар сони кўп бўлганлиги сабабли уларнинг осмотик боси бу тенглама асосида топилганидан анча катта бўлади. Осм босими бир хил бўлган эритмалар *изотоник эритмалар* дейил

Осм осмос ўсимликларнинг ўсиши ва ривожланишида ҳам м роль ўйнайди. Осмотик босим туфайли сув ўсимликларнинг жайраларига киради ва дарахт учларидаги баргларга бори гунча ўнлаб метр юқorigа кўтарилади. Ҳар қандай тирик ҳу ранинг ярим ўтказгич хусусиятли қобиғи ёки сиртқи протоп ма қатлами бўлади. Ҳужайра эритмага ботирилганда эритма концентрацияси ҳужайра ширасининг концентрациясидан бўлса, ҳужайрага сув шимилади. Агар бу фарқ жуда катта са, ҳужайра ширасининг осмотик босими ҳам жуда катта бў ва сув анча юқorigа кўтарилади.

Ўсимлик организмнинг ўсиши ва ривожланишида ту эритмасининг осмотик босими билан ҳужайра ширасининг ос тик босими орасидаги нисбат катта аҳамиятга эга. Ҳужайра

расининг осмотик босими тупроқ эритмасининг осмотик босимидан катта бўлгандагина ўсимлик нормал ривожланиши мумкин.

Осмотик босим ўсимликларда сувнинг ҳаракатланишини ва унинг илдиздан баргларнинг учига қадар кўтарилишини таъминловчи асосий кучдир. Барг ҳужайраларидан сув буғланиб кетганда у сувни ўзак ҳужайраларидан осмотик босим туфайли сўриб олади, ўзаклар эса илдиз ҳужайраларидан, илдиз тупроқдан сувни сўриб олади.

Нўхат ёки бошқа дуккакли ўсимликларнинг қуритилган уруғи сувга солиб қўйилганда сувни ютиб, ҳажми катталашади, бўкади. Уруғларнинг бўкишидан ҳосил бўлган босим бир неча минг атмосферага етиши мумкин. Ҳужайра концентрланган эритмага ботирилганда, ҳужайра ширасидаги сув эритмага ўтиб, ҳужайра сиқилади ва бужмайиб қолади. Бу ҳодиса *плазмолиз* дейилади.

Сабзавот ва меваларни консервалаш ҳам осмотик босимдан фойдаланишга асосланган. Консерва сувида шакар ёки тузнинг концентрацияси юқори бўлиши юқори осмотик босим ҳосил қилади, бунда плазмолиз натижасида микроорганизмлар нобуд бўлади.

Вант-Гофф Якоб Хендрик (30. VIII. 1852—1. III. 1911), голландиялик химик. Делфт политехника мактабида, Париж олий медицина мактабида, Утрехт, Бонн ва Лейден университетларида таълим олган. Амстердам (1878—1896) ва Берлин (1896—1911) университетларида профессор бўлиб ишлаган. Физик химия ва стереохимия фанига асос солувчилардан бири. Органик бирикмалар молекуласидаги атомларнинг фазовий жойлашиш назариясини биринчи бўлиб таърифлаб берди.

Аллен бирикмаларда изомерия бўлишини олдиндан айтиб берди. Химиявий реакцияларнинг классификациясини ва температуранинг  $10^{\circ}\text{C}$  га кўтарилганда реакция тезлиги 2—4 марта ошишини аниқлади (Вант-Гофф қондаси). Суюлтирилган эритмалардаги моддаларнинг миқдорий назариясини яратди. Суюқликдаги осмотик босим қонунини кашф қилди, бу қонун Вант-Гофф қонуни дейилади. 1901 йил Нобель мукофотиغا сазовор бўлди. Вант-Гофф Петербург фанлар академиясининг мухбир аъзоси ва бошқа кўпчилик фанлар академиялари аъзоси эди.

### **ЭРИТУВЧИ ВА ЭРИТМА УСТИДАГИ БОСИМНИНГ ТЕМПЕРАТУРАГА ҚАРАБ УЗГАРИШИ. РАУЛЬ ҚОНУНИ**

Маълумки, ҳар қандай суюқлик устидаги босим дейилганда унинг тўйинган буғ босими тушунилади. Суюқликнинг тўйинган буғ босими берилган температурада ўзгармас катталиқдир. Температура кўтарилиши билан ҳар қандай модданинг тўйинган буғ босими ортади. Бунга сабаб, аввало, температура кўтарилиши билан молекулалар ҳаракатининг ўртача кинетик энергияси ортиши ва натижада суюқлик молекулаларининг ўзаро тортишиш кучини енгиб, суюқликдан ажраладиган ва буғга ўтадиган молекулалар сонининг кўпайишидир. Иккинчидан, буғланиш эндотер-

мик жараён, яъни у иссиқлик ютпилиши билан боради, шу сабабли температура кўтарилганда тўйинган буғ босими ортади. Бу фикрлар, асосан, соф эритувчилар учун тўғри келади. Эритма устидаги буғ босими эса температура билан бир қаторда шу эритмадаги эриган модданинг миқдорига ҳам боғлиқ бўлади. Эритувчининг эритма устидаги тўйинган буғ босими тоза эритувчининг устидаги буғ босимидан доимо кичик бўлади. Эритманинг концентрацияси қанча юқори бўлса, унинг устидаги буғ босими шунча кичик бўлади. Чунки, концентрация ортган сари эритманинг ҳам бирлигида эритувчининг миқдори камай боради.

Француз олими Франсуа Мари Рауль (1830—1901) кам учувчан моддаларнинг суюлтирилган эритмалари учун қуйидаги қонунни кашф этди: *эритувчининг суюлтирилган эритма устидаги тўйинган буғ босимининг нисбий пасайиши эриган модданинг моляр қисмига тенг:*

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2$$

бунда  $P_1^0$  — тоза эритувчининг тўйинган буғ босими,  $P_1$  — унинг эритма устидаги тўйинган буғ босими,  $N_2$  — эриган модданинг моляр қисми,

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

бунда  $n_2$  — эриган модданинг моль сонлари,  $n_1$  — эритувчининг моль сонлари.

Рауль қонуни тенгламасини ўзгартириб ёзсак

$$P_1 = P_1^0 N_1$$

бунда  $N_1$  — эритмадаги эритувчининг моляр қисми. Демак, берилган эритма учун буғ босимининг пасайиши эриган модда билан эритувчининг табиатига ва температурага боғлиқ бўлмай, фақат эритманинг концентрациясига боғлиқ. Бу қонун Раулнинг тонометрик қонуни деб аталади. Рауль қонуни жуда суюлтирилган (ва идеал) эритмалар учунгина тўла мувофиқ келади. Эритманинг концентрацияси ортган сари бу қонундан четга чиқиш даражаси ҳам орта боради.

Рауль Франсуа Мари (10. V. 1830—I. IV. 1901), француз физиги ва химиги, Париж фанлар академиясининг мухбир аъзоси. Париж университетини битириб, Сен-Дье коллежида ўқитувчи бўлди. 1867—1901 йилларда Гренобль университетида ишлади. Унинг асосий илмий ишлари эритмаларга оид бўлиб, эритма устидаги буғ босими эриган модданинг миқдорига боғлиқлигини аниқлади. Тозаланган бензолда тиофен борлигини аниқлади. Рауль Петербург фанлар академиясининг мухбир аъзоси эди.

Суюлтирилган эритмаларнинг музлаш ва қайнаш температураларининг концентрацияга қараб ўзгариши. Маълумки, суюқликнинг тўйинган буғ

босими атмосфера босимига тенг бўладиган температура шу суюқликнинг қайнаш температураси дейилади. Модданинг қаттиқ ҳолатдаги буғ босими унинг суюқ ҳолатдаги буғ босимига тенг бўладиган температура, яъни модданинг кристаллана бошлаш температураси унинг музлаш температураси дейилади. Қаттиқ модда бирор эритувчида эритилганда эритувчининг буғ босими насайишини юқорида кўриб ўтдик. Буғ босими насайганда эритма тоза эритувчига қараганда юқорироқ температурада қайнайди, чунки бунда буғ босимини ташқи атмосфера босимига етказиш учун юқорироқ температурагача қиздириш керак бўлади.

Электролитик диссоциланиш содир бўлмайдиган, суолтирилган эритмалар қайнаш температурасининг кўтарилиши  $\Delta t_{\text{қайн}}$  эриган модданинг моляль концентрациясига ( $C$ ) пропорционал бўлади:

$$\Delta t_{\text{қайн.}} = E_{\text{қайн.}} \cdot C$$

бунда  $E_{\text{қайн}}$  — ҳар қайси эритувчи учун ўзгармас бўлган пропорционаллик коэффициентини; у эритувчининг эбулиоскопик константаси дейилади.  $C$  нинг қиймати, одатда, 1000 г эритувчида эриган модданинг моллар сони билан ифодаланади.

Юқоридаги тенгламага  $C$  нинг қийматини  $\left(C = \frac{g}{M}\right)$  қўйсақ,

$$M = \frac{E_{\text{қайн}} \cdot g}{\Delta t_{\text{қайн.}}} \text{ ёки } M = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{b \cdot \Delta t} \text{ келиб чиқади (} b \text{ — эритувчи миқдори).}$$

Бу формула ёрдамида концентрацияси маълум бўлган эритманинг қайнаш температурасини ўлчаш йўли билан эриган модданинг молекуляр массасини аниқлаш мумкин. Баъзи эритувчиларнинг эбулиоскопик константаси қийматлари 3-жадвалда берилган.

3- ж а д в а л

Баъзи эритувчиларнинг эбулиоскопик константаси

Эритувчи	$E_{\text{қайн.}}, ^\circ\text{C}$	Эритувчи	$E_{\text{қайн.}}, ^\circ\text{C}$
Сув	0,52	Бензол	2,64
Этил спирт	1,14	Хлороформ	3,80
Диэтил эфир	1,83	Углерод тетра-хлорид	4,83

Эритманинг музлаш температураси эса тоза эритувчининг музлаш температурасидан доимо паст бўлади. Рауль турли моддаларнинг сувдаги бир моляль эритмаси (1000 грамм сувда 1 моль модда эриган) —  $1,86^\circ\text{C}$  да музлашини аниқлади. Бу ҳол эритма музлаш температурасининг насайиши эриган модданинг табиатига эмас, балки эриган модда молекулалари сонига боғлиқ эканлигини кўрсатади.

Тажрибадан олинган маълумотларга кўра электролитик диссоциланиш содир бўлмайдиган суюлтирилган эритмаларда эритма музлаш температурасининг пасайиши эриган модданинг моляль концентрациясига пропорционалдир:

$$\Delta t_M = K \cdot C$$

буида  $\Delta t_M$  — эритма музлаш температурасининг пасайиши.  $K$  — криоскопик константа, турли эритувчилар учун унинг қийматлари жадвалларда берилади;  $C$  — эритманинг моляль концентрацияси. Концентрация  $C$  1000 г эритувчида эриган модданинг моль сонлари билан ифодаланади.  $C = 1$  бўлганда  $\Delta t_M = K$ , яъни коэффициент  $K$  1000 г эритувчида 1 моль модда эритилгандаги эритма музлаш температурасининг пасайишини кўрсатади. Шу сабабли бу коэффициент эритувчи музлаш температурасининг молекуляр пасайиши ёки эритувчининг криоскопик (грекча «криос» — совуқ, муз демакдир) константаси дейилади. Константа  $K$  нинг қиймати ҳар қайси эритувчи учун ўзгармас миқдор бўлиб, эриган модданинг табиатига боғлиқ эмас.

Эриган модданинг молекуляр массасини ва эритмаларнинг осмотик босимини криоскопик усулда аниқлаш. Эритма музлаш температурасининг пасайиши асосида эриган модданинг молекуляр массасини топиш мумкин. Бунинг учун қуйидагича иш юритамиз.

Музлаш температурасининг пасайиши формуласида концентрация  $C$  ни эриган модданинг моль миқдори билан ифодалаган эдик. Агар эриган модданинг граммлар миқдорини  $m$ , унинг молекуляр массасини  $M$  десак,  $C = \frac{m}{M}$  бўлади, буни музлаш температурасининг пасайиш формуласига қўямиз:

$$\Delta t_M = k \frac{m}{M}$$

бундан

$$M = \frac{k \cdot m}{\Delta t_M}$$

Масалан, 1000 г сувда 4,37 г спирт эритилганда музлаш температурасининг пасайиши  $0,177^\circ\text{C}$  бўлди. Маълумки, сув учун  $K = 1,86$ . Буларни формулага қўйсак,

$$M = \frac{1,86 \cdot 4,37}{0,177} = 46$$

Тажрибада молекуляр массани криоскопик усулда аниқлаш учун 8-расмда тасвирланган асбобдан фойдаланилади. Идиш 1 га тарозида тортилган эритувчи қуйилади. Идиш 3 га температураси эритувчининг музлаш температурасидан анча паст бўлган совитувчи аралашма солинади. Идиш 1 даги суюқликни аста-секин ва бир меъёрда совитиш мақсадида унинг атрофида ҳаво

бўшлиғи ҳосил қилиш учун унга кенг пробирка 2 кийдирилган. Температура термометр 4 билан ўлчанади. Совитувчи аралашмани аралаштиргич 6 билан ва 1 идишдаги эритувчини аралаштиргич 5 билан аралаштириб туриб, тоза эритувчининг музлаш температурасини аниқлаб олинади. Сўнгра асбобнинг ён томонидаги найи 7 орқали тарозидида тортилган модда солинади. Яхши аралаштириб, совитилади ва эритманинг музлаш температураси аниқланади. Иккала ўлчашдаги фарқдан музлаш температурасининг пасайиши аниқланади ва бу қийматни юқоридаги формулага қўйиб эриган модданинг молекуляр массаси топилади.

Осмотик босимни ҳам криоскопик усулда аниқлаш мумкин. Бунинг учун музлаш температурасининг пасайиши формуласи ( $\Delta t_m = K \cdot C$ ) дан концентрация ( $C$ ) қийматини Вант-Гофф формуласи ( $\pi = R \cdot C \cdot T$ ) га қўямиз:

$$\pi = RT \frac{\Delta t_m}{K}$$

Сувдаги суюлтирилган эритмалар учун  $R$ ,  $T$  ва  $K$  нинг сон қийматларини бу формулага қўйсақ, эритманинг осмотик босимини криоскопик усулда аниқлаш тенгламаси келиб чиқади:

$$\pi = \frac{0,082 \cdot 273}{1,86} \Delta t_m$$

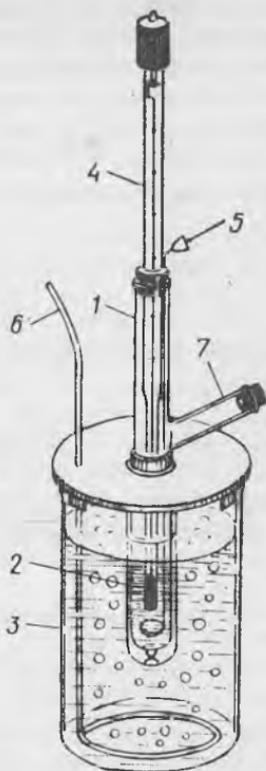
$$\pi = 12,04 \Delta t_m$$

### ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИ

Тегишли эритувчиларда эритилганда қарама-қарши зарядланган заррачаларга — ионларга диссоциланадиган (ажраладиган) моддалар электролитлар дейилади. Молекулаларининг қанча қисми ионларга ажрალიшига (диссоциланиш даражасига) қараб электролитлар кучли, ўртача ва кучсиз электролитларга бўлинади. Эритувчиларда эритилганда молекулалари ионларга ажралмайдиган моддалар ноэлектролитлар дейилади.

### ЭЛЕКТРОЛИТЛАР ЭРИТМАЛАРНИДА ВАНТ-ГОФФ ВА РАУЛЬ ҚОНУНЛАРИДАН ЧЕТЛАНИШ. ИЗОТОНИҚ КОЭФФИЦИЕНТ

Вант-Гофф ва Рауль қонунлари ноэлектролитларнинг суюлтирилган эритмалари учун эмпирик равишда аниқланган. Лекин тажриба эритувчининг эритма устидаги буғ босимининг пасайиши, қайнаш темпе-



8-расм. Молекуляр масса-ни криоскопик усулда аниқлаш асбоби.

ратурасининг кўтарилиши ва музлаш температурасининг пасайиши, шунингдек, осмотик босими электролитларнинг эритмаларида нозлектролитларнинг эритмаларидагига қараганда катта бўлишини кўрсатди. Шу сабабли электролитлар учун Вант-Гофф изотоник коэффициент  $i$  дейиладиган кўпайтма киритди. Бу коэффициент эритманинг кузатилган осмотик босими  $P_k$  ҳисоблаб топилган осмотик босим  $P_x$  дан неча марта катта эканлигини кўрсатади, яъни

$$i = \frac{P_k}{P_x}$$

Шунга кўра, Я. Г. Вант-Гоффнинг тенгламаси электролитларнинг эритмаларига татбиқ этилганда қуйидагича бўлади:

$$\pi = i CRT$$

Нозлектролитлар учун коэффициент  $i$  бирга тенг, электролитлар учун эса бирдан катта бўлади. Электролит суюлтирилган сари унинг қиймати катталаша боради. Электролитлар эритмаларида Вант-Гофф ва Рауль қонунларидан четланиш электролитик диссоциланиш назарияси билан тушутирилади.

### ЭЛЕКТРОЛИТИК ДИССОЦИЛАНИШ НАЗАРИЯСИ

Кислота, туз ва асослар сувда эритилганда электр токини ўтказадиган эритмалар ҳосил бўлади. Бу ҳодисани текшириш натижасида С. Аррениус 1887 йилда электролитик диссоциланиш назариясини яратди. Бу назарияга кўра, электролит моддалар сувда эритилганда уларнинг молекулалари мусбат ва манфий зарядланган заррачаларга ажралади — диссоциланади. Бунда қандай модда эритилганига қараб эритмада мусбат ионлар — водород ҳамда металл ионлари ва манфий ионлар — гидроксил ҳамда кислота қолдиғи ионлари ҳосил бўлади. Электролитлар эритилганда молекулаларининг ҳаммаси эмас, балки бир қисми ионларга диссоциланади.

Молекулаларнинг ионларга ажралиш даражаси диссоциланиш даражаси билан белгиланади. Ионларга ажралган молекулалар сонининг эритмадаги умумий молекулалар сонига нисбати диссоциланиш даражаси  $\alpha$  дейилади.

Молекулаларнинг ионларга диссоциланиши эритмадаги заррачалар сонини кўнайтиради, натижада эритманинг ҳажм бирлигидаги заррачалар билан ўлчанадиган концентрацияси ҳам ортади.

Масалан, диссоциланишга қадар эритмада эриган модданинг  $N$  та молекуласи бўлган бўлса, диссоциланган молекулалар сони  $\alpha N$ , диссоциланмаган молекулалар сони эса  $(1 - \alpha) N$  бўлади. Диссоциланган ҳар қайси молекула  $n$  ион ҳосил қилади, деб фарз қилсак,  $\alpha N$  молекула диссоциланганда  $\alpha N n$  та ион ҳосил бўлиши керак. Диссоциланмаган молекула ва ионларнинг умумий сони

$$(1 - \alpha) N + \alpha N n = [1 + \alpha(n - 1)] N$$

Бунда, изотоник коэффициент  $i$  қуйидагига тенг:

$$i = \frac{1 + \alpha(n-1)N}{N} \quad \text{ёки} \quad i = 1 + \alpha(n-1)$$

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

Бинар электролит учун  $i = 1 + \alpha$ .

Шундай қилиб, эритма осмотик босимининг кўтарилиши, музлаш температурасининг пасайиши, қайнаш температурасининг кўтарилиши ва эритувчининг эритма устидаги буғ босимининг камайиши сабаблари тушунарли бўлиб қолди.

С. Аррениус назариясининг аҳамияти катталиги билан бирга бу назария фақат кучсиз электролитларга, эритмада ионлар орасидаги ўзаро таъсирни ҳисобга олмаса ҳам бўладиган концентрацияли электролитларгагина татбиқ этилишини унутмаслик керак.

Катта концентрацияли эритмаларда С. Аррениус назарияси асосида ҳисоблаб топилган маълумотлар ҳақиқийсидан маълум даражада фарқ қилиши табиийдир.

Аррениус Сванте Август (19.II. 1859—2.X. 1927), швед физик-химиги, Швеция қироллик фанлар академиясининг аъзоси, Упсаль университетида таълим олган. Упсаль, Вюрцбург, Грац, Амстердам, Стокгольм университетларида ишлаган. 1905—1927 йиллари Стокгольмда Нобель номидаги илимий текшириш институтида директор бўлган.

Физик химияга асос солувчилардан бири бўлиб, эритмалар ва химиявий реакция кинетикаси устида ишлади. Эритмаларда молекулаларнинг ионларга парчаланиши ва электролитик диссоциланиш назариясини яратди. Реакциянинг тезлиги температурага боғлиқлигини ва температура ошиши билан молекулаларнинг тўқнашиши кучайишини аниқлади. Кўпчилик фанлар академияларининг аъзоси ва Фанлар академиясининг Фахрий аъзоси, Нобель мукофоти лауреати.

#### IV б о б. ЭРИТМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИГИ. ҚИРИШ

Физик химиянинг химиявий энергияни электр энергиясига ва, аксинча, электр энергиясини химиявий энергияга айланиши билан боғлиқ бўлган қонуниятларни ўрганадиган бўлими электрохимия деб аталади. Электрохимия катта амалий аҳамиятга эга бўлиб, электролиз, электр ўтказувчанлик ва электр юритувчи кучлар ҳақидаги таълимотларни ўрганади.

Барча моддалар электр ўтказувчанлиги жиҳатидан ўтказгич, ярим ўтказгич ва изоляторлар (диэлектриклар)га бўлинади. Ўтказгичларнинг ўзи I тур ва II тур ўтказгичларга бўлинади. I тур ўтказгичларга барча металллар ва уларнинг қотишмалари, шунингдек кўмир ва графит киради.

II тур ўтказгичларга электролитларнинг (тузлар, кислота ва асосларнинг) эритмалари ва суюқланмалари киради. Буларда электр токи электролит ионлари орқали узатилади (ионли ўтказувчанлик), натижада модда химиявий жиҳатдан ўзгаради.

Эритмаларда электр токи таъсирида химиявий реакциялар (асосан, ажралиш реакциялари) содир бўладиган жараён *электролиз* дейилади.

Электролиз электр токи таъсирида парчаланиш демакдир.

Электролиз жараён саноат ва қишлоқ хўжалигида катта аҳамиятга эга. Масалан, хлор ва ўловчи ишқорлар ош тузи эритмасини электролиз қилиб олинади. Аммиак синтези учун зарур бўлган тоза водород сувни электролиз қилиш йўли билан олинади.

Электролизда электродларга ўзгармас ток манбаидан потенциаллар айирмаси берилади. Манфий зарядланган электрод катод, мусбат зарядланган электрод эса анод дейилади.

Электролиз жараёнида электрод-электролит чегарасида электрохимиявий реакциялар содир бўлиб, бунда электрод билан эритмадаги ионлар (молекулалар) ўзаро электрон алмашади. Катодда электронлар электроддан ионга (ёки молекулага), анодда эса иондан (молекуладан) электродга ўтади, бунда ионлар ёки молекулалар ўзининг электр зарядини йўқотади ёки ўзгарилади.

Электродларда содир бўладиган электрохимиявий реакцияларда фақат электронлар электр ташиши, эритмадаги ионлар эса валентлигини ўзгартириши, лекин электродларда зарядсизланмаслиги ҳам мумкин.

Инглиз олими М. Фарадей электролизни тажрибада ўрганиб, иккита муҳим қонунни кашф этди:

1) *электролиз вақтида электродларда ажраладиган моддалар миқдори электролит орқали ўтган электр миқдорига тўғри пропорционалдир;*

2) *турли хил электролитлардан бир хил миқдордаги электр ўтказилганда электродларда ажраладиган (ўзгарадиган) моддалар миқдори шу моддаларнинг химиявий эквивалентларига тўғри пропорционалдир.*

$\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  ва  $\text{H}_2\text{SO}_4$  эритмалари орқали бир кулон электр ўтказилганда катодда 1,118 мг кумуш, 0,3293 мг мис ва 0,010446 мг водород ажралиб чиқади. Бу катталиклар электрохимиявий эквивалентлар дейилади. Химиявий эквивалент электрохимиявий эквивалентга нисбати ўзгармас катталик бўлиб, у  $96487 \pm 1,6$  К/г-эқв (яхлитлангани 96500) га тенг ва у Фарадей сони  $F$  дейилади. Шундай қилиб, электролиз усули билан 1 г-эқв модда ажратиб олиш ёки уни ўзгартириш учун бир Фарадей электр сарфлаш керак.

Занжир орқали ўтган электр миқдорини аниқ ўлчаш методи Фарадей қонунига асосланган. Бундай ўлчашлар учун кумушли, мисли, иодли ва бошқа кулонометрлар ишлатилади. Бу асбобларда электролиз маҳсулотлари тортилади, титрланади ёки унинг ҳажми ўлчанади. Электролиз маҳсулотларининг миқдори маълум бўлгач, сарфланган электр миқдори осон топилади.

Электролиз саноатдаги жуда кўп жараёнларда, айниқса, химия саноатида кенг қўлланилади; суюқлантирилган криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  дан алюминий олиш, суюқлантирилган  $\text{MgCl}_2$  ни электролиз қилиб магний олиш, мисни қўшимчалардан тозалаш, ишқор ва туз эритмаларини электролиз қилиб тоза водород олиш ва бошқалар. Бундан ташқари, буюмлар сиртига бошқа металллар қоплаш, яъни хромлаш, никеллаш, кадмийлаш каби ишлар ҳам электролитик усулда бажарилади.

**Фарадей Майк** (22.IX. 1791—25.VIII. 1867), инглиз физиги ва химиги, Лондон Қироллик жамиятининг аъзоси. У мустақил билим олиб, 1813 йилдан Г. Дэви лабораториясида ишлаган. 1815 йилдан химия соҳасида ишлаб, оҳакни химиявий анализ қилиш, темир қотишмаларини ўрганиш, пўлатнинг сифатини яхшилаш билан шуғулланди. Бензол (1825), изобутилен (1825), сульфонафталинни (1826) кашф қилди. 1828 йили биринчи бўлиб, этиленга сульфат кислота таъсирида этилсульфат олди. 1933 йилда электролизнинг миқдорий қонуनларини аниқлади. Фанга диэлектрик синдирувчанлик тушунчасини киритди.

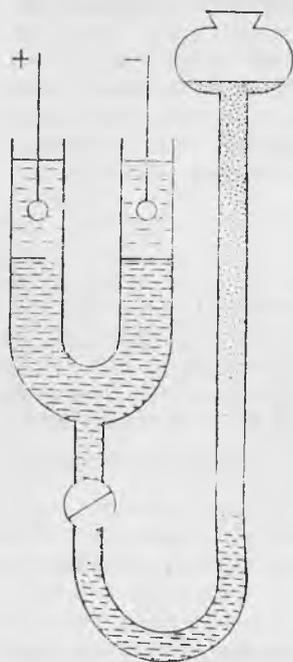
У кўпчилик мамлакатлар Фанлар академияси ва Петербург фанлар академиясининг аъзоси эди.

## ИОНЛАРНИНГ ҲАРАКАТЛАНИШ ТЕЗЛИГИ ВА УНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

Илгари айтиб ўтганимиздек, электролиз вақтида анион ва катионлар электр ташувчилар ҳисобланади. Ҳар бир ион ўзининг зарядига тенг электр ташийди. Агар анион билан катионнинг зарядлар катталиги бир хил бўлиб, улар баравар тезлик билан ҳаракатланаётган бўлса, анионларнинг ташиган электр миқдори катионларнинг ташиган электр миқдорига тенг бўлади.

Ионларнинг ҳаракатланиш тезлиги уларнинг табиатига, майдон кучланганлигига, концентрацияга, температурага, муҳитнинг қовушқоқлигига ва бошқаларга боғлиқ бўлади. Ионларнинг ҳаракатланиш тезлиги одатда жуда кичик, молекулаларнинг газлардаги ҳаракатланиш тезлигидан бир неча марта кичик бўлади. Бунга сабаб шуки, ионларнинг муайян йўналишдаги ҳаракатланиш тезлигига муҳит, эритувчининг молекулалари катта қаршилик кўрсатади. Ток берилгунга қадар ионлар турли йўналишда тартибсиз ҳаракатда бўлади; ток берилгандан кейин эса анионлар анод томонга, катионлар катод томонга ҳаракатланади. Бу тартибли ҳаракатга эритувчининг тартибсиз ҳаракатда бўлган молекулалари қаршилик кўрсатади.

Ионларнинг ҳаракатланиш тезлигини аниқлашнинг турли усуллари бор. Энг оддий усул рангли ионларнинг ҳаракатланиш тезлигини (9-расм) аниқлаш усулидир. *U*-симон найга иккита электрод ва тахминан  $\frac{1}{3}$  қисмига қадар калий хлорид эритмаси қўйилади, ажратгич воронкага эса ионларидан бири рангли бўлган туз, масалан, калий перманганат  $\text{KMnO}_4$  эритмаси қўйилади. Ажратгич воронка жўмрагини секин очиб, *U*-симон найга электродлар калий хлорид эритмасига ботгунга қадар пастдан  $\text{KMnO}_4$



9-расм. Ионларнинг ҳаракатланиш тезлигини ўлчаш асбоби.

эритмаси киритилади. Бунда иккала эритма орасидаги чегара аниқ билиниб туриши керак. Сўнгра электродларга ўзгармас электр токи берилса, маълум вақт ўтгандан кейин ажралиш чегаралари силжиганлиги кўринади. Бизнинг мисолимизда мусбат электродда эритмалар чегараси кўтарилади. Шундан кейин  $U$ —симон найнинг иккала тирсагидаги эритмалар чегараси орасидаги фарқ (см ҳисобида) ўлчаб олинади ва шунга кетган вақт аниқланади. Ионнинг ҳаракатланиш тезлиги қуйидагича топилади:

$$W_{\text{MnO}_4} = \frac{h}{t} \text{ см/сек}$$

бунда  $h$ — чегаралар фарқи,  $t$ — вақт, секунд ҳисобида. Бу методнинг аниқлик даражаси юқори бўлмаганлиги сабабли кам қўлланилади. Ионларнинг ҳаракатланиш тезлиги, одатда электр ўтказувчанлик асосида ҳисоблаб топилади.

Ҳисоблашда, кўпинча, ионларнинг абсолют тезлик қийматидан фойдаланилади. Электродлар орасидаги масофа 1 см, потенциаллар айирмаси 1 в бўлганда, ионнинг 1 секундда см ҳисобида босган йўли ионнинг абсолют тезлиги дейилади. Қуйидаги

4-жадвалда баъзи ионларнинг  $18^\circ\text{C}$  даги абсолют тезликлари қиймати келтирилган.

4-жадвал

Ионларнинг  $18^\circ\text{C}$  даги абсолют тезликлари (см/сек. в ҳисобида)

Катион	Тезлиги	Анион	Тезлиги
$\text{H}^+$	0,000620	$\text{OH}^-$	0,002050
$\text{NH}_4^+$	0,000760	$\text{Br}^-$	0,000812
$\text{K}^+$	0,000762	$\text{I}^-$	0,000796
$\text{Ag}^+$	0,000642	$\text{Cl}^-$	0,000791
$\text{Na}^+$	0,000520	$\text{NO}_3^-$	0,000740

### ЭРИТМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИГИ

Моддаларнинг ташқи электр майдон таъсирида электр токини ўтказиш хусусияти *электр ўтказувчанлик* дейилади. Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги электролитик диссоциланиш натижасида эритмада пайдо бўладиган ионлар туфайлидир. Эрит-

милларда электр зарядини ташувчилар ионлар бўлгани сабабли эритманинг электр ўтказувчанлиги ионларнинг концентрациясига тўғри пропорционал бўлади. Концентрация ўзгармас бўлганда эса электр ўтказувчанлик ионларнинг ҳаракатланиш тезлигига тўғри пропорционал бўлади. Электр ўтказувчанлик вақт бирлиги ичида электролит орқали ўтган электр миқдори (кулонлар) билан ўлчанади. Электр ўтказувчанлик қаршиликка тесқари катталиқ бўлгани учун қуйидагича ёзилади:

$$L = \frac{1}{R} \text{ ом}^{-1} \quad (17)$$

Қаршилик ўтказгичнинг узунлиги  $l$  га тўғри ва кўндаланг кесими  $S$  га тесқари пропорционал бўлади:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (18)$$

бунда  $\rho$  — солиштирма қаршилик, яъни узунлиги 1 см, кўндаланг кесими 1 см<sup>2</sup> бўлган ўтказгичнинг қаршилиги. (17) формулага  $R$  ning қийматини қўйсақ:

$$L = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l}$$

Солиштирма қаршиликка тесқари қиймат  $\frac{1}{\rho}$  солиштирма электр ўтказувчанлик дейилади ва грекча каппа  $\chi$  ҳарфи билан белгиланади. Солиштирма электр ўтказувчанлик 1 куб сантиметр эритманинг электр ўтказувчанлиги бўлиб, ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> бирликда ўлчанади.

Қуйидаги 5-жадвалда баъзи электролитлар эритмаларининг солиштирма электр ўтказувчанлик қийматлари келтирилган.

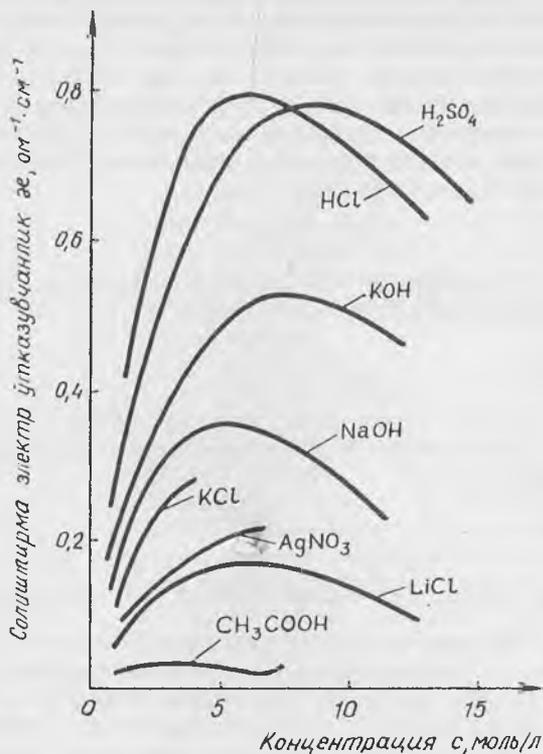
5-жадвал

Баъзи электролитлар эритмаларининг 18°C даги солиштирма электр ўтказувчанлиги (ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>)

Эритма концентрацияси, %	KCl	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl
5	6,9 · 10 <sup>-2</sup>	0,19	0,21	6,7 · 10 <sup>-2</sup>
10	0,14	0,31	0,39	0,12
15	0,20	—	0,54	0,16

Эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлиги эритмадаги ионлар концентрациясига боғлиқ (10-расм). Ионларнинг концентрацияси қанчалик юқори ва уларнинг абсолют тезлиги қанча катта бўлса, солиштирма электр ўтказувчанлик шунча юқори бўлади.

Солиштирма электр ўтказувчанлик концентрация ортиши билан маълум максимум қийматга қадар кўпайиб боради, шундан кейин ионлар орасидаги ўртача масофа камайиши билан ионлар аро таъсир кучлари ортганлигидан ионларнинг ҳаракатчанлиги



10-расм. Солиштирма электр ўтказувчанликнинг  
ионлар концентрациясига боғлиқлиги.

камайиши сабабли, солиштирма электр ўтказувчанлик ҳам камая бошлайди. Бундан ташқари концентрация ортиши билан электродитнинг диссоциланиш даражаси камаяди. Шу сабабли, электр ўтказувчанликни ўрганиш учун эквивалент электр ўтказувчанлик ( $\lambda$ ) тушунчасидан фойдаланилади. У берилган эритмада 1 г-эquiv электродитдан ҳосил бўлган ионларнинг ўтказувчанлигини кўрсатади ва қуйидагича ифодаланади:

$$\lambda = 1000 \cdot \kappa / C$$

бунда,  $\kappa$  — солиштирма электр ўтказувчанлик,  $C$  — эритманинг г-эquiv/л да ифодаланган концентрацияси.

Демак, эквивалент электр ўтказувчанлик электродлар орасидаги масофа 1 см бўлганда таркибида 1 г-эquiv эриган модда бор эритманинг электр ўтказувчанлигидир. Эквивалент электр ўтказувчанлик  $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} / \text{г-эquiv}$  да ёки тўғридан-тўғри  $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1}$  да ифодаланади.

**ЭЛЕКТР ҮТКАЗУВЧАНЛИҚ, ИОНЛАР КОНЦЕНТРАЦИЯСИ ВА  
ИОНЛАРНИНГ ҲАРАКАТЧАНЛИГИ ОРАСИДАГИ БОҒЛАНИШ.  
КОЛЬРАУШ ҚОНУНИ**

Эритмаларда электр зарядини ташувчилар ионлар бўлганлиги сабабли эритманинг электр ўтказувчанлиги ионларнинг концентрациясига тўғри пропорционал бўлади. Берилган концентрацияда эса электр ўтказувчанлик ионларнинг ҳаракатланиш тезлигига тўғри пропорционал бўлади.

Ионнинг ҳаракатланиш тезлиги унинг табиатига, майдон кучланганлигига, концентрацияга, температурага, муҳитнинг қовушқоқлигига ва бошқаларга боғлиқ бўлади. Агар катионнинг абсолют ҳаракатланиш тезлигини  $u$  см/сек, анионникини  $v$  см/сек билан белгиласак,  $iF$  катионнинг ҳаракатчанлиги,  $vF$  — анионнинг ҳаракатчанлиги дейилади. Катионнинг ҳаракатчанлигини  $l_k$ , анионнинг ҳаракатчанлигини  $l_a$  билан белгилаймиз.

Катионлар ташиган ( $n_k$ ) ва анионлар ташиган ( $n_a$ ) электр улуши ташиш сони дейилади:

$$n_k = \frac{i_k}{i} = \frac{u}{u+v} = \frac{l_k}{l_k + l_a} \quad (19)$$

$$n_a = \frac{i_a}{i} = \frac{v}{u+v} = \frac{l_a}{l_k + l_a} \quad (20)$$

бунда  $i_k$  ва  $i_a$  катионлар ҳамда анионлар ташиган электр миқдори

$$i = i_k + i_a$$

Бунда, катионлар ташиш сонининг анионлар ташиш сонига нисбати катионлар ва анионлар абсолют тезликларининг ёки ҳаракатчанликларининг нисбатига тенг:

$$\frac{n_k}{n_a} = \frac{u}{v} = \frac{l_k}{l_a}$$

Эквивалент электр ўтказувчанликни  $\lambda$  билан белгиласак, тўлиқ диссоциланадиган кучли электролитлар учун:

$$\lambda = l_k + l_a \quad (21)$$

кучсиз электролитлар учун эса

$$\lambda = \alpha(l_k + l_a) \quad (22)$$

бунда  $\alpha$  — электролитнинг диссоциланиш даражаси.

Эритма чексиз суюлтирилганда, яъни  $l_k \rightarrow k l_\infty$ ,  $l_a \rightarrow a l_\infty$  ва  $\alpha = 1$ ,  $\chi = \lambda_\infty$  бўлганда (22) тенглама қуйидаги ҳолга келади:

$$\lambda_\infty = k l_\infty + a l_\infty \quad (23)$$

Бу деган сўз, катион ва анионлар ҳаракатчанлигининг йиғиндиси эритманинг чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанли-

гига тенг.  $k'_{\infty}$  ва  $a'_{\infty}$  ионларнинг энг катта ҳаракатчанлиги дейилади. (21) тенглама *Кольраушининг* ионларнинг ҳаракатланиш қонуни дейилади. Ионларнинг ҳаракатчанлиги  $\text{см}^2/\text{ом} \cdot \text{г}$ -экв билан ўлчанади.

Ионларнинг ҳаракатчанлиги ( $l_k$  ва  $l_a$ ) уларнинг абсолют тезликлари ( $u$  ҳамда  $v$ ) га тўғри пропорционал бўлгани сабабли ҳаракатчанлиқнинг электр ўтказувчанлик бирликларида ифодаласак, қуйидагича бўлади:

$$\frac{l_k}{u} = F \cdot U \quad \text{ва} \quad l_a = F \cdot v$$

Бу тенгликларни (23) тенгламага қўйсақ,

$$\lambda_{\infty} = F(u + v) \text{ бўлади.}$$

яъни эритманинг чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлиги Фарадей сонининг ионлар абсолют ҳаракатланиш тезликлари йиғиндисига кўпайтирилганига тенг. Эритманинг электр ўтказувчанлиги эритувчининг табиатига, жумладан унинг қовушқоқлигига боғлиқлиги аниқланган:

$$\lambda_{\infty} \cdot \eta = \text{const}$$

бунда  $\eta$  — тоза эритувчининг қовушқоқлиги;  $\text{const}$  — температура функциясидир, яъни бу қиймат берилган эритувчи учун температурага қараб ўзгаради. Бу ифода *Вальден қондаси* дейилади.

**Кольрауш Фридрих Вильгельм Георг** (14.X. 1840—17.I. 1910), немис физиги ва физик-химиги, Берлин Фанлар академиясининг аъзоси Гёттинген университети тугатиб (1863), Франкфурт университетиде ишлади. Сўнгра Гёттинген, Цюрих, Вюрцбург, Страсбург университетларида ишлади. 1895—1905 йилларда Берлиндаги физика-техника институти директори бўлди. Унинг физик химия соҳасидаги илмий ишлари электролитларни ўрганишга бағишланган. Электролит эритмаларини чексиз суюлтирилганда электр ўтказувчанлиқнинг активлик қонунини (Кольрауш қонунини) топди. Кучли электролитлар электр ўтказувчанлигининг уларнинг концентрациясига боғлиқлик тенгламасини тавсия этди. Кольрауш Петербург фанлар академиясининг чет элдаги мухбир аъзоси эди.

**Вальден Пауль (Павел Иванович)** (26.VII. 1863—22.I. 1957), физик-химик Петербург фанлар Академиясининг академиги. 1889 йил Рига политехника институти тугатиб, 1894—1902 йилларда шу институт профессори, 1902—1905 йилларда директори бўлиб ишлади. 1919 йилдан бошлаб чет элларда, аввал Ростов сўнгра Франкфурт Майн ва Тюбинген университетларида профессор бўлиб ишлади. Илмий ишлари физик-химияга ва стереохимияга тааллуқли.

У тузларнинг сувли эритмалари электр ўтказувчанлигининг, уларнинг молекулар оғирлигига боғлиқлигини аниқлади. Тереоизомерларда бир турдан иккинчи турга айланиш ҳодисасини кашф қилди, нефтда оптик фаол бирикмалар борлигини аниқлади. У фанлар академиясининг чет элдаги фахрий аъзоси эди.

#### КУЧСИЗ ЭЛЕКТРОЛИТЛАР ЭРИТМАЛАРИНИНГ ДИССОЦИЛАНИШ ДАРАЖАСИНИ ВА КУЧЛИ ЭЛЕКТРОЛИТЛАР ЭРИТМАЛАРИНИНГ ЭЛЕКТР УТКАЗУВЧАНЛИҚ КОЭФФИЦИЕНТИНИ ЭЛЕКТР УТКАЗУВЧАНЛИҚ УСУЛИ БИЛАН АНИҚЛАШ

Аррениус назариясига кўра, электролитлар эритмаларда ионларга диссоциланади ва диссоциланиш даражаси ионларга ажралган молекулалар сонининг дастлабки эритилган молекулалар сонига нисбати билан аниқланади. Эритма суюлтирилган сари

Электролитнинг диссоциланиш даражаси ортиб боради. Бунда ионлар кўпаяди ва демак, эритманинг электр ўтказувчанлиги ҳам ортиб бориши керак. Олдинги параграфда айтиб ўтилганидек, концентрланган эритмаларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги эритма суюлтирилганда дастлаб ортади, чунки концентрациянинг камайишига қараганда диссоциланиш натижасида ҳажм бирлигидаги ионлар сони тезроқ кўпайиб боради. Эритма янада суюлтирилганида эса ҳажм бирлигидаги модданинг умумий миқдори ва демак, 1 мл даги ионлар сони камай бошлайди, натижада электр ўтказувчанлик ҳам камайди.

Суюлтирилганда ионлар сонининг кўпайиш чегараси модданинг ионларга тўлиқ диссоциланишидир, шундан кейин эквивалент электр ўтказувчанлик ортмайди. Бошқача айтганда, чексиз суюлтирилган эритмадаги эквивалент электр ўтказувчанлик модданинг ионларга тўлиқ диссоциланган ҳолатига мувофиқ келади. Исталган бошқа суюлтиришдаги электр ўтказувчанлик  $\lambda_v$  эса модданинг ионларга қисман диссоциланган ҳолатига тўғри келади. Бу икки хил электр ўтказувчанликнинг нисбати  $\lambda/\lambda_\infty$  максимум мумкин бўлган ионлардан қанчаси айти суюлтиришда ҳосил бўлганлигини, яъни электролитнинг диссоциланиш даражасини кўрсатади:

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \alpha$$

$\lambda_v$  нинг қиймати тажрибада ўлчаб,  $\lambda_\infty$  учун эса жадваллар ёрдамида топилади ва юқоридаги формуладан электролитнинг диссоциланиш даражаси ҳисоблаб чиқарилади. Кучли электролитлар учун  $\lambda/\lambda_\infty$  нисбат электр ўтказувчанлик коэффициенти дейилади ва  $f$  билан белгиланади. Бу коэффициент эквивалент электр ўтказувчанликнинг қиймати  $\lambda$  электролитнинг берилган концентрацияси учун мувофиқ келадиган назарий қийматидан неча марта кам эканлигини кўрсатади:

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Кучли электролитлар тўлиқ диссоциланган ва эритмадаги ионлар сони ўзгармас бўлса ҳам уларда  $\lambda = \lambda_\infty$  деб бўлмайди.

Тажрибалар кўрсатишича, бу тенглик эритма чексиз суюлтирилганда, яъни ҳаракатланаётган катион ёки анионга ион атмосферасининг таъсири сусайган ҳолдагина тўғри бўлади. Демак, кучли электролитлар электр ўтказувчанлик коэффициентининг қиймати ионлар орасидаги ўзаро таъсир кучларига боғлиқ. Бундан ташқари, электр ўтказувчанлик коэффициентининг қиймати электролитнинг концентрациясига ва унинг валентлигига боғлиқ. Масалан, 0,1 н эритмада 1—1 валентли электролит (масалан, KCl) учун  $f=0,86$ ; 1—2 валентли электролит (масалан,  $K_2SO_4$ ) учун  $f=0,75$ , 1—3 валентли электролит (масалан,  $K_3PO_4$ ) учун

$f=0,4$  ва ҳоказо. Эритма суюлтирилган сари бу фарқлар йўқоли боради ва  $f$  нинг қиймати катталашади ва жуда суюлтирилган эритмаларда 1 га тенг бўлади.

### СУВНИНГ ЭЛЕКТРОЛИТИК ДИССОЦИЛАНИШИ

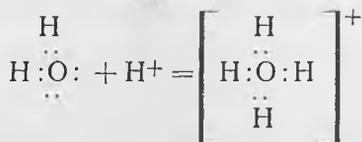
Сув ҳосил қиладиган ионлар, яъни водород ва гидроксил ионлари физиологик жиҳатдан жуда актив ҳисобланади. Шунинг учун сувнинг электролитик диссоциланишини ўрганиш катта аҳамиятга эга. Сув кучсиз электролит бўлганлиги сабабли кам даражада бўлса ҳам ҳар ҳолда диссоциланади:



Бунда ҳосил бўлган ионлар кўп бўлмаса-да, физиологик таъсир кўрсатиш учун етарли миқдорда бўлади. Сувнинг диссоциланиш константаси қуйидагича ифодаланади:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Сувда водород иони сув молекуласи билан бирикиб, гидроксоний ионини ҳосил қилади:



Лекин соддалаштириш мақсадида гидроксоний ионини ҳам  $\text{H}^+$  орқали белгилаймиз.

Термодинамик жиҳатдан диссоциланиш константаси қуйидагича ифодаланади:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

яъни концентрация ўрнига активликлар ( $a$ ) қўйилади.

Тажрибалар абсолют тоза сувда диссоциланмаган 555 млн. сув молекуласига  $\text{H}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионларига диссоциланган битта молекула тўғри келишини кўрсатди. Абсолют тоза сувда диссоциланмаган молекулалар концентрацияси ўзгармас миқдор бўлгани сабабли ион кўпайтмаси ҳам ўзгармас миқдор бўлади. Демак, сувнинг диссоциланиш тенгламасини соддалаштириб, ион кўпайтмаси кўринишида ифодалаш ҳам мумкин:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Сувнинг диссоциланиш константасини аниқлаш учун химиявий тоза сув олиш керак. Одатдаги дистилланган сувни абсолют тоза деб бўлмайди, чунки унинг таркибида ҳар хил қўшимчалар ва айниқса, эриган карбонат ангидрид кўп бўлади. Карбонат ангидрид сув билан реакцияга киришиб, карбонат кислота ҳосил қила-

ли. Шу сабабли одатдаги дистилланган сув нейтрал эмас, балки кислотали муҳитга эга бўлади. Абсолют тоза сувнинг диссоциланиш константасини дастлаб Кольрауш ва Гейдвейлер (1894 й) электр ўтказувчанлик методи билан аниқлаганлар. Улар сувни махсус асбобларда тозалаб, бир неча бор ҳайдаш йўли билан ҳавосиз жойда абсолют тоза сув ҳосил қилганлар ва шу жойда электр ўтказувчанлигини ўлчаганлар.

Кольрауш ва Гейдвейлер маълумотига кўра сувнинг ионлар концентрацияси кўпайтмаси (диссоциланиш константаси)  $22^{\circ}\text{C}$  да  $10^{-14}$  га тенг:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$$

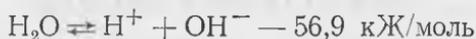
Сувнинг ионлар кўпайтмаси қийматини билган ҳолда сувдаги водород ва гидроксил ионларининг концентрациясини осон ҳисоблаб топиш мумкин. Абсолют тоза сувда  $\text{H}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионлари миқдори ўзаро тенг бўлади:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$$

бундан водород ионларининг концентрацияси:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

Сув молекулаларининг ионларга диссоциланиши эндотермик жараёндр:



18 г сув ионларга ажралганда 56,9 кЖ иссиқлик ютилади, аксунча 1 г  $\text{H}^+$  ионлари 17 г  $\text{OH}^-$  ионлари билан бирикканда 56,9 кЖ иссиқлик чиқади:

Ле-Шателье принципига кўра, температура кўтарилганда мувозанат ўнг томонга силжийди, яъни эндотермик реакция кучайиб, водород ва гидроксил ионларининг концентрацияси ортади. Демак, сувнинг ионлар кўпайтмаси ҳам ортади (6-жадвал).

6-жадвал

Турли температурада сувнинг ион кўпайтмаси

$t, ^{\circ}\text{C}$	$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{14}$	$t, ^{\circ}\text{C}$	$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{14}$	$t, ^{\circ}\text{C}$	$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{14}$
0	0,1139	25	1,008	60	5,474
10	0,2920	35	2,089	60	9,614
20	0,6009	45	4,018	100	59,0

Табиат ҳавзаларидаги сув таркибида эриган кислота (карбонат кислота) ёки ишқорий тузлар бўлади. Шунга кўра, бундай сувларда водород ионларининг ёки гидроксил ионларининг миқдори кўпроқ бўлиши мумкин.

Сувга ўзи билан бир хил иони бор электролит қўшилганда

сувнинг диссоциланиши камаяди. Масалан, сувга  $H^+$  иони ҳосил қиладиган хлорид кислота қўшилганда муҳитда  $H^+$  ионлари концентрацияси кўпайиб кетади. Сувнинг диссоциланиш константаси ўзгармас миқдор бўлгани сабабли бунда  $OH^-$  ионлари миқдори камайиши керак. Ҳақиқатан ҳам  $OH^-$  ионлар  $H^+$  ионлари билан ассоциланиб яна сув молекуласига айланади, бошқача айтганда сувнинг диссоциланиш даражаси камаяди.

Сувга ишқор қўшилганда эса  $OH^-$  ионлари кўпаяди ва шу билан бир қаторда  $H^+$  ионлари концентрацияси ҳам камаяди. Ионлар концентрацияларининг ўзгариши бир-бирига пропорционал равишда боради. Лекин шуни таъкидлаш керакки, қанча миқдор кислота ёки ишқор қўшилганидан қатъи назар, сувли муҳитда доимо водород ва гидроксил ионлари бўлади.

Шундай қилиб, сувли эритмаларда водород ҳамда гидроксил ионларининг концентрацияси ўзаро тенг ёки ионлардан бирининг концентрацияси юқори бўлиши мумкин экан.

Водород ҳамда гидроксил ионларининг концентрациялари ўзаро тенг бўлган муҳит нейтрал, водород ионлар концентрацияси гидроксил ионлари концентрациясидан юқори бўлган муҳит кислотали ва ниҳоят, водород ионлари концентрацияси гидроксил ионлари концентрациясидан кам бўлган муҳит ишқорий муҳит дейилади.

### КОНДУКТОМЕТРИК ТИТРЛАШ

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчашга асосланган электрохимиявий анализ усули *кондуктометрия* дейилади. Кондуктометрик усулда маълум таркибли эритмалардаги туз, кислота ва асосларнинг концентрацияси, табиий сувлардаги қаттиқ қолдиқ аниқланади ва ҳоказо. Кондуктометрик титрлар, яъни электр ўтказувчанликни ўлчаб туриб титрлаш усулининг айниқса, саноатда ва қишлоқ хўжалигида катта аҳамияти бор. Одатдаги индикаторлар ёрдамида титрлаш мумкин бўлмай қолган ҳолларда бу усул, айниқса, қўл келади.

Кондуктометрик титрлаш методининг моҳияти шундан иборатки, қўшилаётган эритмадаги ионлар титрланаётган эритмадаги ионлар билан бирикиб, кам диссоциланадиган бирикма (масалан,  $H_2O$ ) ёки кам эрийдиган модда (масалан,  $AgCl$ ) ҳосил қилади. Олинган эритмада эса йўқолган ионлар ўрнини эквивалент миқдордаги бошқа ионлар эгаллайди. Ионларнинг ҳаракатчанлиги бир-биридан фарқ қилгани сабабли эритманинг электр ўтказувчанлиги ўзгаради. Масалан, натрий гидроксид эритмаси хлорид кислота эритмаси билан титрланганда эритмага  $OH^-$  ионлари ўрнига ҳаракатчанлиги камроқ бўлган  $Cl^-$  ионлари ўтади, натижада эритманинг электр ўтказувчанлиги камаяди. Масалан, натрий гидроксид суьлтирилган эритмасининг  $18^\circ C$  даги эквивалент электр ўтказувчанлиги:

$$\lambda_{NaOH} = 43,3 + 174 = 217,3$$

Ўювчи натрий хлорид кислота билан тўлиқ нейтралланганда эритмада фақат  $\text{Na}^+$  ва  $\text{Cl}^-$  ионлари қолади ва эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги:

$$\lambda_{\text{NaCl}} = 43,3 + 65,3 = 108,6$$

га тенг бўлади. Демак, ўювчи натрий эритмаси аста-секин хлорид кислота қўшилганда эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги 217,3 дан 108,6 га қадар камаяди. Кислота ортинқча миқдорда қўшилганда эритмадаги ионлар миқдори эквивалент миқдордан ортиб кетади, бундан ташқари жуда ҳаракатчан  $\text{H}^+$  ионлар пайдо бўлади.

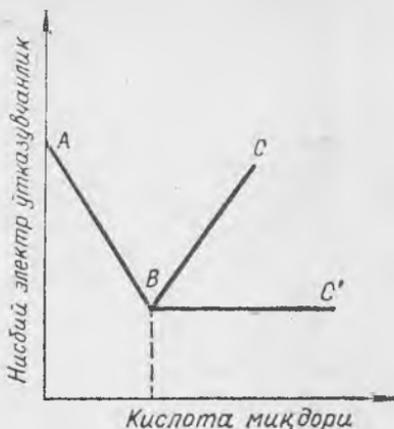
Шунинг учун электр ўтказувчанлик ортиб боради, ва, ниҳоят, хлорид кислота билан натрий хлориднинг эквивалент электр ўтказувчанликлари йиғиндисига тенглашади.

Агар электр ўтказувчанликнинг қўшилган кислота миқдорига қараб ўзгариш диаграммасини чизсак (абсциссалар ўқига қўшилган кислотанинг миллилитрлар сони, ординаталар ўқига эса тажрибада топилган солиштирма электр ўтказувчанлик қўйилди), нейтралланиш нуқтаси В ва АВС бурчак остида кесишадиган иккита тўғри чизиқ олинади (11-расм).

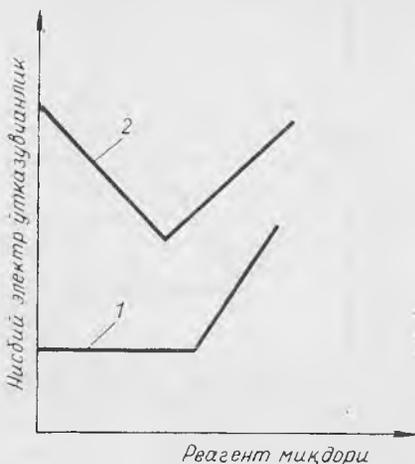
Кучли асосни кучсиз кислота билан титрлаш электр ўтказувчанлик минимумига қадар камайгандан кейин жуда секин ортади, чунки кам диссоциланадиган кислота қўшилганда электр ўтказувчанлик кам ўзгаради. Бунда диаграмманинг ўнг қисми (BC) деярли горизонтал бўлади. Кучли кислота кучсиз асос билан титрланганда ҳам деярли худди шундай ҳол рўй беради.

Кондуктометрик титрлаш баъзи ҳолларда тузларнинг миқдорини аниқлаш учун ҳам қўлланилади. Масалан,  $\text{AgNO}_3$  эритмаси  $\text{KCl}$  эритмаси билан титрланганда  $\text{AgCl}$  чўкмага тушади. Бунда  $\text{Ag}^+$  ионларининг  $\text{K}^+$  ионларига алмашилиши электр ўтказувчанликка кам таъсир этганлиги учун эритмадан  $\text{Ag}^+$  ионлари тўлиқ йўқотилгунча эритманинг электр ўтказувчанлиги деярли ўзгармайди. Шундан кейин ҳам  $\text{KCl}$  қўшилса эритмадаги электролитларнинг умумий миқдори, ва демак, электр ўтказувчанлик ортади. Шундай қилиб,  $\text{AgNO}_3$  билан қўшилган  $\text{KCl}$  нинг эквивалент миқдорларига тўғри келган нуқтада электр ўтказувчанлик эгри чизиғи синади, яъни шу нуқтадан бошлаб электр ўтказувчанлик кескин ортиб кетади (1 эгри чизиқ, 12-расм).

Кондуктометрик титрлаш электр ўтказувчанлик ўлчанадиган одатдаги қурилмаларда ўтказилади. Электр ўтказувчанлик эритмадаги барча ионларга боғлиқлиги сабабли бирорта ион миқдо-



11-расм. Кондуктометрик титрлаш эгри чизиғи.



12-расм. Чўқтириш реакцияларида кондуктометрик титрлаш.

1 —  $\text{AgNO}_3$  ни  $\text{KCl}$  билан титрлаш, 2— $\text{MgSO}_4$  ни  $\text{Ba(OH)}_2$  билан титрлаш.

маларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш йўли билан бажарилади. Бу ишларни бажаришда кондуктометрия усулларидан кенг қўламда фойдаланилади.

Дон маҳсулотларининг намлигини ўлчаш асбоблари (нам ўлчагичлар)нинг ишлаш принципи жуда оддий бўлиб, бунда намлиги ўлчанадиган намуна, (дон) махсус идишдаги икки электрод орасига қўйилади ва Қольрауш кўприги ёрдамида шу намунанинг қаршилиги ўлчанади. Донда намлик қанча кўп бўлса, унинг электр қаршилиги шунча кам бўлади. Асбобнинг шкаласи ҳар қайси турдаги дон учун намликнинг масса процентларида даражаланган бўлади. Бу усул жуда оддийлиги билан бир қаторда иш тез бажарилиб, жуда аниқ натижа олинади, шу сабабли қишлоқ хўжалик практикасида кўп қўлланилади.

Ҳозирги пайтда қишлоқ хўжалигида тупроқ намлигини оралиқ муҳит сифатида гипсдан фойдаланиб, датчиклар ёрдамида кондуктометрик усулида аниқлаш кенг қўлланилмоқда. Бу усулда тупроққа маълум чуқурликда датчиклар киритиб қўйилади. Датчиклар ичига коррозияланмайдиган электродлар қўйилган гипс блоклардан иборат бўлади. (13-расм.) Ҳайдалма қатлам тагига жойлаштирилган симлар ёрдамида барча датчиклар коммутацион шчитларнинг клеммаларига уланади. Гипсли датчикнинг қаршилиги тупроқнинг намлигига боғлиқ: намлик қанча юқори бўлса, қаршилик шунча кам бўлади. Қаршилик кўчма асбоб ёрдамида, асбобни коммутацион шчитнинг клеммаларига навбатма-навбат улаш йўли билан ўлчанади. Бир неча датчиклардан олинган ахборот асосида умумий майдондаги тупроқ-

рини бошқа ионлар иштирокида тспиш етарлича аниқ натижа бермаслиги мумкин. Шу сабабли кейинги пайтларда кондуктометрик титрлаш ўрнига юқори частотали титрлаш усулидан кўпроқ фойдаланилмоқда.

### ЭЛЕКТР УТКАЗУВЧАНЛИК УСУЛЛАРИНИНГ АГРОНОМИЯДА ҚўЛЛАНИЛИШИ

Электр ўтказувчанликни ўлчаш орқали қишлоқ хўжалигида муҳим зарурий маълумотлар олинади. Уруғ, дон, пахта каби қишлоқ хўжалик маҳсулотларининг намлигини аниқлаш, табиий сувларнинг минераллашганлик даражасини аниқлаш, тупроқдаги тузларнинг миқдорини аниқлаш каби ишлар, асосан, эрит-

нинг ўртача намлиги аниқланади ва суғориш зарурияти масаласи ҳал қилинади.

Ҳозирги пайтда тупроқдаги тузлар миқдори тупроқ сўрими (эритмаси)нинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш асосида аниқланмоқда. Шу мақсадда ишлатиладиган асбоблар тез ўлчагичлар дейилади.

Кондуктометрик усулда солиштирма электр ўтказувчанлик ўлчанади. Унинг қиймати тузнинг концентрациясига, диссоциланиш даражасига ва ионларнинг ҳаракатланиш тезлигига боғлиқ:

$$\kappa = C \cdot \alpha \cdot F = (v_k + v_a)$$

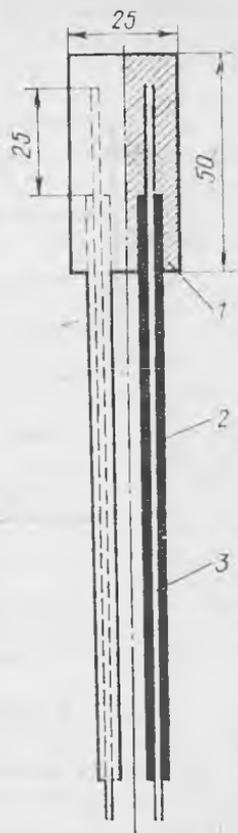
бунда,  $C$  — тузнинг концентрацияси, г-экв/л,  $\alpha$  — унинг диссоциланиш даражаси,  $F$  — Фарадей сони,  $v_k$  ва  $v_a$  электр майдон кучланганлиги 1 в/см бўлганда катион ва анионларнинг ҳаракатланиш тезлиги (ионнинг абсолют тезлиги).

Туз миқдорини аниқлашда бу тенгламадан фойдаланиш мумкин, лекин бунда  $\alpha$ ,  $v_k$  ва  $v_a$  нинг қийматлари маълум бўлиши керак. Аррениус тенгламасидан фойдалансак:

$$\kappa = C \cdot \lambda$$

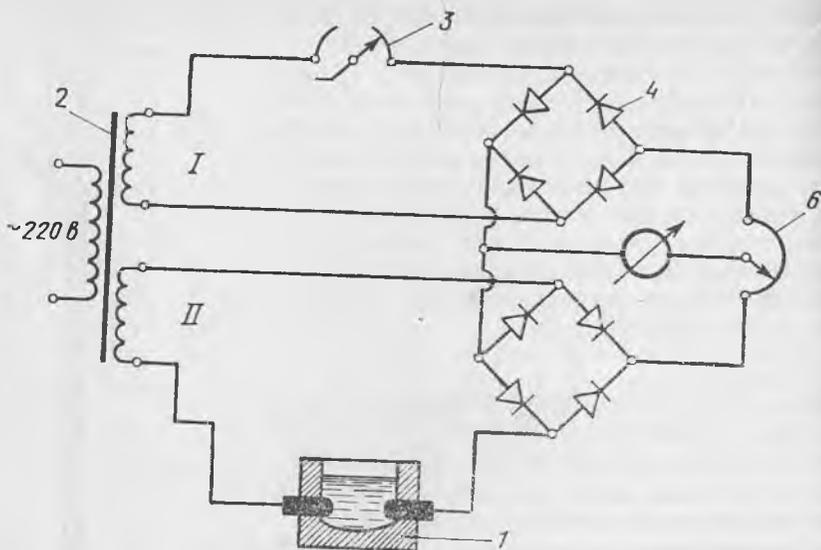
бунда,  $\lambda$  — эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги тупроқнинг сувли сўрими таркибида турли хил тузлар бўлади, шунинг учун эквивалент электр ўтказувчанликдан бевосита фойдаланиб бўлмайди. Энг яхшиси туз ўлчагичларни тузлар таркиби бир хил бўлган битта тупроқ зонасига мослаб даражалаб қўйишдир.

Мамлакатимизда турли туз ўлчагичлар ЛИС-56, ПС-3 ва «ВСЕГ-ИНГЕО» ишлаб чиқарилади. Булар орасида кўп ишлатиладигани ПС-3 туз ўлчагичдир. 14-расмда шу асбобнинг принципиал ишлаш схемаси кўрсатилган. Схеманинг I ва II контурларида ҳар хил э. ю. к. вужудга келади. Контурлардан бирига текшириладиган эритмали электрод идиш 1, иккинчисига эса ўзгарувчан қаршилик 3 уланган. Тўғрилангандан кейин иккала контурда тоқлар гальванометр 5 га келади ва у шу тоқларнинг фарқини кўрсатади. Ўзгарувчан қаршилик 3 ни ўзгартириш йўли билан гальванометрни нолга келтириш мумкин. Бунда тўғриланган тоқлар ўзаро тенг, электрод идишнинг қаршилиги эса ўзгарувчан қаршиликка тенг бўлади. Асбоб ўзгарувчан ток манбаидан ёки асбобга ўрнатилган батареядан ток олиб ишлайди.



13-расм. Тупроқ намлигини ўлчайдиган датчик:

1 — гипс, 2 — изоляция, 3 — мис сим.



14-расм. Туз ўллагич ПС—3 нинг принципал схемаси:

1 — электрод идиш, 2 — манба трансформатори, 3 — ўзгарувчан қаршилик, 4 — тўғрилагичлар, 5 — гальванометр, 6 — потенциометр.

## V б о б. ХИМИЯВИЙ КИНЕТИКА ВА КАТАЛИЗ

Химиявий кинетика химиявий реакцияларнинг тезлиги ҳақидаги таълимот бўлиб, у химиявий реакцияларнинг вақт бўйича ўзгариши қонуниятларини ўрганади.

Турли химиявий реакциялар ҳар хил тезликда боради. Баъзи реакциялар жуда тез боради, бошқалари шу даражада секин борадики, юзаки қараганда ҳатто реакция бормаётганга ўхшайди. Портлаш бир онда содир бўладиган реакцияга мисолдир. Бунда секунднинг улушлари қадар вақт ичида портловчи қаттиқ модда газсимон маҳсулотларга айланади. Темирнинг занглаши, яъни коррозияланиш жараёни аста-секин борадиган реакциядир. Коррозияланиш туфайли йилга ишлаб чиқариладиган металлнинг тахминан 12 проценти бефойда йўқолади. Коррозияланиш жараёни теварак-атроф муҳитига боғлиқ. Масалан, намлик юқори ва ҳавоси ўрточа иссиқ мамлакатларда пўлат ва темир буюмлар ўрточа минтақалардагига қараганда тезроқ занглайди.

Бир идишга хона температурасида водород билан кислородни аралаштириб солинса, ҳар қанча узоқ вақт қўйиб қўйилганда ҳам идишда сув томчиси пайдо бўлмайди. Бунда водород кислород билан умуман бирикмайдиганга ўхшайди, аслида эса реакция жуда секин боради — идишда сув томчиси ҳосил бўлиши учун неча минг йил ўтиши керак. Лекин шу идиш қиздирилганда тез орада «терлайди», сув ҳосил бўлади. 500°C да эса бу газлар бир онда портлаш билан бирикиб, сув ҳосил қилади.

Бирор реакциядан амалда фойдаланишда унинг қандай тезлик билан боришини билишнинг аҳамияти катта. Масалан, химиявий реакциялардан фойдаланиладиган ишлаб чиқариш жараёнларида аппаратнинг унумдорлиги реакциянинг тезлигига боғлиқ. Агар кўмирнинг ёниш реакцияси бир онда содир бўладиган бўлса, биз кўмрдан ёқилги сифатида фойдалана олмаган бўлардик. Химиявий кинетика қонунларини ўрганиш содир бўладиган жараённинг муҳим томонларини, реакциянинг механизмини чуқурроқ тушуниб олишга, реакцияларни онгли равишда бошқаришга имкон беради.

Химиявий кинетикани ўрганишга рус олимларидан Н. А. Меншуткин (биринчи бўлиб эритмалардаги реакцияларнинг кинетикасини текширган), Н. А. Шилов (мураккаб реакцияларнинг кинетикасини ўрганган) ва бошқа олимлар катта ҳисса қўшган.

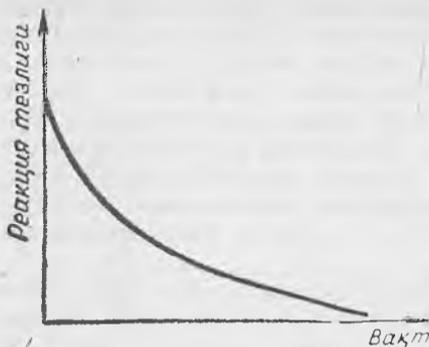
**Меншуткин Николай Александрович** (24.X. 1842—5.II. 1907) рус химиги. Петербургда туғилган. Илмий тадқиқотлари асосан органик химияга тааллуқли. Лнорганик бирикмалар тузилишини ўрганиш учун биринчи марта органик бирикмалардан фойдаланди. Органик моддаларнинг тузилиш формулалари, спиртларни этерификациялаш, эфирларни гидролиз қилиш реакцияларини ўрганди. Аминлар ва кислоталар амидларнинг ҳосил бўлиш ҳамда парчаланиш жараёнлари температурага ва эритувчининг табиатига боғлиқлигини аниқлади. Этерификациялаш ва туз ҳосил бўлиш реакцияларида эритувчилар каталитик таъсир этишини аниқладди. Аналитик химияни мустақил фан даражасига кўтарди ва аналитик химиядан дарслик ёзди. Рус физик-химиклар жамиятини тузувчилардан бири ва шу жамият журнаlining биринчи редактори эди.

**Шилов Николай Александрович** (10.VII. 1872—17.VII. 1930). Рус физик-химиги. У Москва университетини 1895 йилда тугатиб, Лейпциг университетиде билимини такомиллаштирди. 1898 йилда Москва университетиде, сўнгра халқ хўжалиги институтиде ишлади. Унинг илмий ишлари реакциялар кинетикасини ўрганишга бағишланган. Фанга химиявий индукция ва ўзиндукция, индуктор ва акцепторлар ҳақидаги тушунчаларни киритди. Оксидланиш реакция тезлигига муҳитнинг таъсирини, заҳарловчи моддаларни активланган кўмир сатҳиде ютилиш жараёнини ўрганди. У гипертония ва атеросклероз касалликларини даволовчи гиперсол препаратини яратди.

## ГОМОГЕН ВА ГЕТЕРОГЕН РЕАКЦИЯЛАР. РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИ

Реакциялар қандай моддалар орасиде ва қандай шароитда содир бўлаётганига қараб гомоген ва гетероген реакцияларга бўлинади. Реакцияга киришаётган моддаларнинг иккаласи ҳам бир хил фазада бўлса ва улар орасиде чегара сиртлар бўлмаса (масалан, газ билан газ, суюқлик билан суюқлик) бундай реакциялар *гомоген реакциялар* дейилади. Агар реакцияга киришаётган моддалар турли фазаларда ҳамда уларни бир-биридан ажратиб турадиган чегара сиртлари бўлса, бундай системаларда содир бўладиган реакциялар *гетероген реакциялар* дейилади.

Умуман, химиявий реакцияларда реакцияга киришаётган модда массасининг ўзгариши муҳим аҳамиятга эга. Шунинг учун реакциянинг тезлиги вақт бирлиги ичиде реакцияга қанча модда киришганлигини (ёки реакция натижасиде қанча модда ҳосил бўлганлигини) кўрсатиши керак. Химиявий реакциянинг тезлиги ҳар қайси вақт ораллиғиде ўзгариб туради. Вақт ўтган сари ре-



15-расм. Реакция тезлигининг вақтга боғлиқлиги.

акция учун олинган моддаларнинг концентрацияси камайганлиги сабабли реакция тезлиги ҳам камаяди (15-расм).

Реакциянинг ўртача тезлиги, одатда  $t_1-t_2$  вақт оралиғида концентрациянинг ўзгариши ( $C_2-C_1$ ) билан аниқланади:

$$v_{\text{ур}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

Ўртача тезлик реакциянинг айна пайтдаги тезлигини кўрсатмайди, шу сабабли реакциянинг ҳақиқий тезлигидан фойдаланиш қулай. Реакциянинг ҳақиқий тезлиги  $v$  чексиз кичик вақт оралиғида

концентрациянинг ўзгариши билан аниқланади:

$$v = \pm \frac{dC}{dt}$$

Бунда дастлабки моддалар концентрациясининг ўзгариши ҳисобга олинса манфий (—) ишора, реакция маҳсулотларидан бирининг концентрацияси назарда тутилса мусбат (+) ишора олинади, лекин иккала ҳолда ҳам тезлик мусбат ҳисобланади.

Энди химиявий реакция тезлигининг реакцияга киришаётган моддалар концентрациясига боғлиқлигини газ моддалар орасидаги реакция мисолида кўриб чиқамиз. Маълумки, газ ҳолидаги молекулалар ўзаро таъсирлашиши учун улар тўқнашуви керак. Лекин ҳар қандай тўқнашувда ҳам реакция содир бўлавермайди. Тўқнашганда реакцияга киришиш молекуланинг қандай ҳолатда эканлигига боғлиқ. Активланиш энергиясига эга бўлган молекулалар тўқнашгандагина реакция содир бўлади. Аммо молекулалар сони қанча кўп, яъни реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияси қанча юқори бўлса, тўқнашувлар сони ва бинобарин, реакцияга киришаётган молекулалар сони ҳам кўпаяди, бошқача айтганда, реакция тезлиги ортади.

Реакция тезлигининг реакциясига киришувчи моддалар концентрациясига боғлиқлигини биринчи марта норвегиялик олимлар К. М. Гульдберг ва П. Вааге аниқладилар. Бу қонуният массалар таъсири қонуни дейилади ва қуйидагича таърифланади: *химиявий реакциянинг тезлиги реакцияга киришаётган моддалар концентрацияларининг кўпайтмасига пропорционалдир*. Агар А ва В моддалар ўзаро реакцияга киришаётган бўлса, массалар таъсири қонуни қуйидагича ёзилади:

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B$$

бунда  $k$  ҳар қайси реакция учун берилган температурада ўзгармас катталик бўлиб, реакциянинг тезлик константаси дейилади.

У сон жиҳатдан бошланғич моддалардан ҳар бирининг концентрацияси 1 га тенг бўлгандаги реакция тезлигига тенг. Юқоридаги тенглама реакцияда А ва В моддалардан бир молекуладан иштирок этган ҳол учун ёзилган. Агар реакцияда А моддадан  $m$  молекула, В моддадан  $n$  молекула иштирок этган бўлса, массалар таъсири қонуни қуйидагича ёзилади:

$$V = K C_A^m \cdot C_B^n$$

яъни модда формуласи олдидаги коэффициент тезлик тенгламасида концентрация даражасига қўйилади.

**Гульдберг Като Максимилиан** (11.VIII 1836—14.I. 1902) Норвегия физик-химиги ва математиги. Кристиания университетини 1859 йили тугатиб, мактабда математикадан дарс берди. Сўнгра Қиролик ҳарбий академиясида ва Кристиания университетидан профессор бўлиб ишлади. Асосий ишлари термодинамикага ва химиявий кинетикага бағишланган. Қотишмалар, карбон кислоталар ва тузлар пралашмаларининг суюқланиш температураси аралашма таркибига боғлиқлигини аниқлади. У П. Вааге билан бирга массалар таъсири қонунини кашф этди ва мувозанат шароитларини ўрганди. Физикага ва химияга идеал қаттиқ модда тушунчасини киритди. Жисмларнинг кенгайиш коэффициентини суюқланиш иссиқлиги ва иссиқлик сизимларини ҳисоблаш тенгламаларини топди. Метрология билан шуғулланган.

**Вааге Петер** (29.VI. 1833—13.I. 1900). Норвегия физик-химиги ва минерологи. Кристиания (Осло) университетидан тиббиёт ва минералогиядан мутахассислик олди, сўнгра Франция ва Германияда химияни ўрганди, 1862 йилдан бошлаб Кристиания университетидан профессор бўлиб ишлади.

Унинг асосий илмий ишлари химиявий кинетика ва термодинамикага бағишланган. У кўпчилик тадқиқотларини К. М. Гульдберг билан бирга бажарган.

## ГЕТЕРОГЕН РЕАКЦИЯЛАР КИНЕТИКАСИ

Юқорида биз бир жинсли — гомоген муҳитда содир бўладиган реакцияларни кўриб ўтдик. Агар реакция турли фазалардаги моддалар орасида, гетероген муҳитда содир бўладиган бўлса, унда гомоген реакциялар кинетикаси қонуниятларини татбиқ этиб бўлмайди.

Икки фаза, масалан, қаттиқ ва суюқ фаза чегарасида содир бўладиган реакция химиявий ўзгариш билангина эмас, балки модданинг фаза ичидан унинг сиртига чиқиши, шунингдек, реакция маҳсулотларининг реакция зонасидан йўқотилиши билан ҳам боғлиқ. Шунинг учун гетероген реакцияларнинг химиявий кинетикасида масса узатиш қонунлари, диффузия қонунлари амал қилади. Гетероген реакция бир неча босқичдан (реакция зонасига ўтиш босқичи, химиявий ўзгариш босқичи ва реакция маҳсулотларининг реакция зонасидан олиб кетилиши босқичидан) иборат бўлганлиги учун жараённинг умумий тезлиги энг секин борадиган босқичнинг тезлиги билан аниқланади.

Гетероген реакцияда маҳсулотларининг концентрацияси ортиши билан улар диффузияланиши туфайли реакция зонасидан чиқиб ҳам туради, шунинг учун бундай реакцияларда стационар ҳолат вужудга келиши мумкин. Бунда модданинг диффузияланиш оқими  $D$  модданинг

ташқи муҳитдаги ва реакция зонасидаги концентрацияларининг айирмасига пропорционал бўлади:

$$D = \beta (C_0 - C_x)$$

бунда  $\beta$  — масса узатиш коэффициенти,  $C_0$  — бошланғич модданин ташқи муҳитдаги ва  $C_x$  реакция зонасидаги концентрацияларининг қиймати диффузия коэффициентиининг диффузияланиш қатлами қалинлигига нисбати билан ўлчанади.

Реакция тезлиги модданинг муайян ҳолатидаги концентрацияси билан мувозанат концентрацияси орасидаги фарққа пропорционалдир. Агар А модда В моддага айланаётган бўлса, реакциянинг бошланишида реакция тезлиги А нинг концентрациясига ( $C_x$ ) пропорционал дейиш мумкин:

$$v = k \cdot C_x$$

Стационар ҳолат учун А модданинг реакция зонасига диффузия оқими  $D$  келтирадиган миқдори шу вақт оралиғида реакция натижасида йўқоладиган миқдорга тенг. Шунинг учун қуйидагича ёзиш мумкин:

$$k \cdot C_x = \beta (C_0 - C_x)$$

Бунда  $C_x$  ни аниқлаб, уни реакция тезлиги тенгламасига қўйсақ:

$$v = \frac{k\beta}{k + \beta} C_0 \text{ бўлади.}$$

$\beta$  — диффузион қаршилик,  $k$  эса реакциянинг химиявий қаршилиги дейилади. Умумий қаршилик химиявий ва диффузион қаршиликлар йиғиндисига тенг.

Реакциянинг умумий тезлиги диффузия тезлиги билан ҳам, химиявий реакция тезлиги (кинетик босқич) билан ҳам аниқланиши мумкин. Шунинг учун реакция тезлигини ўрганишда шу реакция диффузия босқичида содир бўладими ёки кинетик босқичда содир бўладими, шуни аниқ билиш керак. Лекин баъзан фаза чегарасининг бир қисмида реакция кинетик босқичда, бошқа қисмида эса диффузион соҳада содир бўлиши мумкин. Масалан, ғовак катализатор ёрдамида реакция ўтказилганда унинг ташқи юзасида кинетик соҳада боради, тор ғовакларнинг ичида эса диффузион соҳада боради. Бундай ҳолларда кинетик соҳада борадиган реакция тезлигини ҳисоблаш учун кўпинча Лангмюр тенгламасидан фойдаланилади.

### ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИК КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Химиявий реакциялар кинетик жиҳатдан реакциянинг молекулярлиги ва реакция тартибига кўра классификацияланади. Химиявий реакциянинг элементар актида иштирок этувчи молекулалар сонига қараб, реакциялар мономолекуляр (реакцияда битта молекула иштирок этади), бимолекуляр (реакция борини учун камида иккита молекула бўлиши керак), тримолекуляр

(реакцияга учта молекула киришади) ва полимолекуляр (реакцияда учтадан ортиқ молекула иштирок этади) реакцияларга бўлинади.

Амалда полимолекуляр реакциялар деярли учрамайди. Би-ва три-молекуляр реакцияларнинг амалга ошиши учун иккита ёки учта заррача ўзаро тўқнашиши керак. Заррачалар сони кўпайган сари бундай тўқнашув эҳтимоллиги камайиб боради: учта заррачанинг тўқнашиш эҳтимоллиги иккита заррачанинг тўқнашиши эҳтимоллигидан кам, тўртта заррачанинг эҳтимоллиги эса учта заррачаникidan кам ва деярли содир бўлмайди. Агар реакцияда кўп молекулалар иштирок этадиган бўлса, процесс анча мураккаб йўл билан — икки ёки уч босқичда боради.

Мономолекуляр реакцияда битта молекула қатнашади. Бунга радиий атомининг парчаланиб радонга айланиши, баъзи молекулаларнинг ички молекуляр ўзгариш реакциялари киради, масалан:

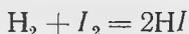
$$I_2 = 2I$$

Оддий мономолекуляр реакциялар учун реакция тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$v = k \cdot C$$

бунда  $C$  — бошланғич модданинг концентрацияси.

Би молекуляр реакцияларда иккита молекула реакцияга киришади, масалан:



Оддий бимолекуляр реакциялар учун реакция тезлиги:

$$v = A \cdot C_1 \cdot C_2$$

бунда  $C_1$  ва  $C_2$  — бошланғич моддаларнинг концентрацияси.

Три молекуляр реакцияларда бир вақтнинг ўзида учта молекула ўзаро тўқнашиши керак. Бунга қуйидаги реакция мисол бўла олади:



Умумий ҳолда тримолекуляр реакциянинг тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$v = k \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3$$

Бундай реакциялар жуда кам учрайди.

**Реакция тартиби.** Реакция тезлигининг концентрацияга боғлиқлиги тенгламасидаги концентрациялар даража кўрсаткичларининг йиғиндиси реакция тартибини кўрсатади. Шунга кўра барча реакциялар биринчи тартибли, иккинчи тартибли ва учинчи тартибли реакцияларга бўлинади.

Юзаки қараганда реакциянинг тартиби унинг молекулярлиги билан бир хилдек кўринади, лекин аслида бундай эмас. Оддий гомоген реакциянинг тартиби реакциянинг элементар актида иштирок этадиган молекулалар сонига мос келади. Лекин нолинчи тартибли реакциялар ва

тартиби каср сон билан ифодаланадиган реакциялар ҳам бор. Вақт ўтиши билан тезлиги ўзгармайдиган реакциялар нолинчи тартибли реакциялар дейилади. Юқори температурада содир бўладиган  $N_2 + O_2 = 2NO$

реакциянинг тезлиги шундай ифодаланади:  $v = K C_{N_2} \cdot C_{O_2}^{\frac{1}{2}}$  ( $NO$  нинг концентрацияси кичик бўлганда). Демак, бу реакциянинг тартиби каср сонга — 1,5 га тенг.

Энди биринчи ва иккинчи тартибли реакцияларга батафсилроқ тўхталиб ўтамиз.

Реакциянинг ҳақиқий тезлиги тенгламасидан  $U$  нинг қийматини биринчи тартибли реакция тенгламасига қўйсақ, қуйидаги ифода ҳосил бўлади:

$$\frac{dC}{dt} = -kC.$$

Тенгламанинг иккала томонини  $C$  га бўламиз: буни интегралласак:

$$\ln C = -kt + B \text{ олинади.}$$

бунда  $B$  — интеграллаш доимийси.

$t = 0$  бошланғич концентрация  $C$  бўлса, у ҳолда  $B = \ln C_0$  бўлади, бунда

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \text{ ёки } \ln \frac{C_0}{C} = kt$$

Натурал логарифмни ўнли логарифмга айлантирамиз:

$$2,303 \lg \frac{C_0}{C} = kt \text{ ёки } \lg \frac{C_0}{C} = 0,4343 kt$$

Бу тенгламалар биринчи тартибли реакциялар учун концентрациянинг вақтга боғлиқлигини ифодалайди.

Биринчи тартибли реакциялар тезлик константаси билан бирга ярим емирилиш даври  $\tau$  билан ҳам характерланади. Реакция учун олинган модданинг аниқ ярми реакцияга киришиб бўлган вақт ярим емирилиш даври дейилади. Демак, шу даврдаги концентрация  $C$  бошланғич концентрация  $C_0$  нинг ярмига тенг бўлади, яъни  $C = \frac{C_0}{2}$ . Буни юқоридаги тенгламага қўйсақ,

$$\ln \frac{C_0}{\frac{C_0}{2}} = k\tau, \text{ бундан } K\tau = \ln 2 = 0,6932$$

$$K = 0,6932 : \tau$$

Демак, биринчи тартибли реакциянинг тезлик константаси ярим емирилиш даврига тескари пропорционал бўлади.

Иккинчи тартибли реакцияларнинг кинетик тенгламасини реакцияга киришаётган иккала модданинг концентрациялари бир хил бўлган бошланғич ҳол учун келтириб чиқарамиз.

Бимолекуляр реакция тезлиги тенгламасида  $C_1 = C_2 = C$  деб фараз қилиб ва  $V = \frac{dC}{dt}$  тенгламадан фойдаланиб, қуйидагини келтириб чиқа-

рими

$$\frac{dc}{c^2} = -k dt$$

бу тенгламани интегралласак,

$$\frac{1}{c} = Kt + B \text{ бўлади.}$$

Бу ерда интеграллаш доимийси В маълум бўлган бошланғич концентрация  $C_0$  дан ( $t=0$ ) топилади.  $B = \frac{1}{C_0}$

Демак,

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{C_0} = kt \text{ ёки } \frac{C_0 - c}{c \cdot C_0} = kt$$

Бу тенглама, кўпинча, бошқача кўринишда қўлланилади. Агар тенглама реакцияга киришаётган модданинг айна пайтдаги концентрацияси  $C$  ўрнига концентрациянинг шу пайтга келиб камайганлигини  $x = C_0 - c$  қўйсак, қуйидагича бўлади:

$$\frac{x}{(C_0 - x)C_0} = kt$$

Энди бу тенгламани бошланғич модданинг ярми реакцияга киришган пайт ( $x = \frac{1}{2} C_0$ ) учун ечиб, қисқартириш қилсак,  $\frac{1}{c} = k\tau$  бўлади.

Бу тенглама иккинчи тартибли реакциялар учун ярим емирилиш даври бошланғич концентрацияга боғлиқлигини кўрсатади.

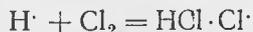
### ЗАНЖИР РЕАКЦИЯЛАР

Занжир реакциялар химиявий реакцияларнинг бир тури бўлиб, бунда ҳосил бўладиган актив заррача (эркин радикал) ноактив молекулаларни ўзгаришга учратиб, реакциянинг ҳар бир элементар актида янги актив заррача ҳосил қилади ва у бошқа ноактив молекулани реакцияга киритади. Эркин радикаллар ёки атомлар молекулалардан фарқ қилиб, тўйинмаган эркин валентликларга эга бўлади, шу сабабли бошланғич модда молекулалари билан реакцияга осон киришади. Эркин радикалнинг молекула билан ўзаро таъсирида молекуланинг валент боғланишларидан бири узилади ва натижада, доимо янги эркин радикал пайдо бўлиб туради. Бу радикал, ўз навбатида, бошқа бошланғич молекула билан реакцияга киришиб, яна янги радикал ҳосил қилади ва шу тариқа реакция занжирсимон бўлиб кетаверади.

Занжир реакциялар кенг тарқалганлиги ва катта амалий аҳамияти борлиги сабабли улар ҳақидаги таълимот химиявий кинетиканинг энг муҳим бўлимларидан бири ҳисобланади. Бундай реакциялар назариясига академик Н. Н. Семёнов ва унинг мактаби, шунингдек, Гиншельвуд, Христиансен, Бодонштейн ва бошқа олимларнинг ишларида асос солинган.

Занжир реакцияга энг оддий мисоллардан бири хлор билан водороднинг ёруғлик нури таъсирида бошланадиган реакция-

сидир. Ёруғлик квантини ютиши натижасида хлор молекуласи атомларга ажралади. Хлор атоми водород молекуласи билан таъсирлашиб, водород атоми билан HCl молекуласини ҳосил қилади. Ҳосил бўлган водород атоми хлор молекуласи билан реакцияга киришиб, хлор атоми билан HCl молекуласини ҳосил қилади ва жараён шу тариқа давом этади:

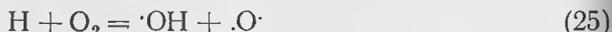


Иккита бир хил радикал, масалан, иккита водород атоми учинчи жисмга, масалан, идиш деворига урилиб, ўзининг ортиқча энергиясини бергандагина ўзаро бирикиши ва ноактив H<sub>2</sub> молекуласини ҳосил қилиши мумкин. Бунда реакция тўхтайди, яъни занжир «узилади». Радикал бошқа радикал билан реакцияга киришиб, электрон жуфт ҳосил қилиши ҳамда валентлиги тўйиниши натижасида ҳам йўқолиши мумкин. Бунда занжирнинг узилиш тезлиги радикаллар концентрацияси кўпайтмасига пропорционал бўлади. Агар радикалнинг молекула билан ўзаро реакцияси натижасида икки ёки ундан ортиқ радикал ҳосил бўлса, занжир тармоқланади. Масалан, водород атоми кислород молекуласи билан реакцияга киришганда OH радикал ва O радикал (кислород атоми) ҳосил қилади.

Дастлаб, H<sub>2</sub> ва O<sub>2</sub> молекулалари бевосита ўзаро таъсирлашиб, радикаллар ҳосил қилади:



Шундан кейинги жараён радикаллар иштирокида боради:



(25) энг секин борадиган реакциядир, шунинг учун бутун жараённинг тезлиги ана шу реакцияга қараб белгиланади. Агар ·Н, ·ОН, ·О·радикаллари реакцион идиш деворларига адсорбланиб қолса, улар худди шундай бошқа радикаллар билан осон бирикади ва занжир жараёни тўхтайди (занжир узилади).

Синтетик материаллар ишлаб чиқаришда қўлланиладиган полимерланиш реакциялари занжир жараёнларига асосланган. Масалан, полиэтилен ҳосил қилишда углеводород массасига водород пероксид парчаланишидан ҳосил бўладиган радикал (ОН) киритилади. Бу эркин радикал этилен билан реакцияга киришиб, HO—CH<sub>2</sub>—CH· заррачасини ҳосил қилади, сўнгра бу янги радикал этиленнинг бошқа молекуласи билан бирикиб, анча мураккаб радикалга айланади. Шундай қилиб, занжир узая боради ва пировардида полиэтилен ҳосил бўлади. Эркин радикаллар «нур» касаллиги» дейиладиган касалликнинг пайдо бўлиши

на ривожланишида ҳам катта роль ўйнайди. Организмга рентген нурлари, гамма нурлари ёки альфа заррачалар таъсир этганида ҳужайраларнинг ҳолати кескин ўзгариб, организмнинг функцияси бузилади. Бунга сабаб шуки, радиация, айниқса, ҳужайралардаги сувга осон таъсир этиб эркин радикаллар ( $\cdot\text{OH}$  ва  $\cdot\text{H}$ ) ҳосил қилади. Бу радикаллар ҳужайрадаги ферментлар, гармонлар ва оқсиллар билан ўзаро таъсир этиб, занжир реакцияни бошлаб юборади.

**Семенов Николай Николаевич** (15.IV. 1896—26.IX. 1986), Рус физиги ва физик-химиги, академик. Петроград университетини тугатган (1917 й.). Томск университетига, Петроград физика-техника ва Ленинград политехника институтларида ишлаган. 1931 йилдан ФА химиявий физика институтининг директори, 1957—1971 йилларда Фанлар академиясида химия бўлимининг академик секретари, 1963—1971 йилларда Фанлар академияси президентининг ўринбосари бўлиб ишлаган.

Асосий илмий иши химиявий жараёнлар ҳақидаги таълимотга доир. Газ аралашмаларининг иссиқлик таъсиридан ва ёниш назариясини яратди (1940).

1927 йилда химиявий жараёнларнинг янги турини — тармоқланган занжир реакцияларни кашф қилди ва уларнинг назариясини таърифлаб берди. Гомоген ва гетероген катализлар устида ишлаб, катализнинг янги тури — ионли гетероген катализни кашф қилди.

Икки марта Социалистик Меҳнат Қаҳрамони, Ленин мукофоти, 1956 йилда Эса Нобель мукофоти билан тақдирланган.

### ТЕЗЛИК КОНСТАНТАСИНING ТЕМПЕРАТУРАГА БОҒЛИҚЛИГИ

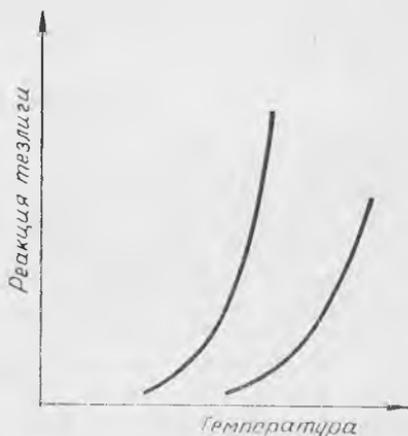
Химиявий реакциялар реакцияга киришувчи молекулаларнинг ўзаро тўқнашуви натижасида содир бўлганлиги сабабли температура кўтарилганда реакцияларнинг тезлиги ортади, чунки бунда молекулаларнинг ҳаракатланиш тезлиги кучайиб, уларнинг ўзаро тўқнашиш эҳтимоллиги кўпаяди. Реакция тезлигининг температурага боғлиқлиги умумий тарзда 16- расмда кўрсатилган. Умуман, температура ҳар  $10^\circ$  кўтарилганда реакция тезлиги тахминан икки — тўрт марта ортади, деган қоида бор.

Бу **Вант-Гофф** қондаси дейилади. Бу қоида барча реакцияларда жуда аниқ бажарилмаса ҳам, ҳар ҳолда реакция тезлигига температура қандай таъсир этишини кўрсатади.

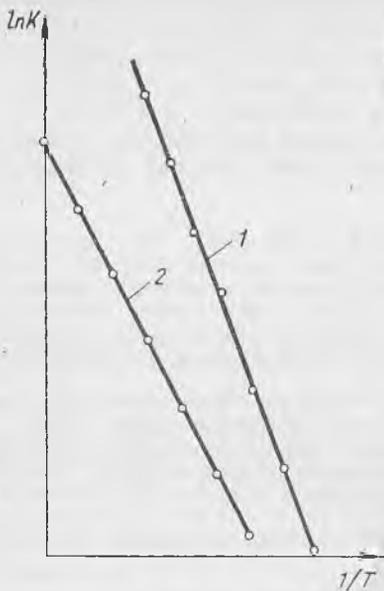
Реакция тезлигига температуранинг таъсирини аниқ билиш учун қуйидаги усулдан фойдаланилади.

Реакциянинг  $t$  температурадаги тезлик константасини  $K_t$ ,  $t + 10$  даги тезлик константасини эса  $K_{t+10}$  орқали белгилаймиз. Бунда

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = \gamma$$



16- расм. Реакция тезлигининг температурага боғлиқлиги



17-расм.  $\ln R$  нинг  $1/T$  га боғлиқлик диаграммаси.

бунда  $A$  ва  $B$  — ушбу реакция учун хос бўлган ўзгармас катталиклардир.

Бу тенгламани  $\ln K$  нинг  $1/T$  га боғлиқлик диаграммасида ифодаласак, тўғри чизиқлар ҳосил бўлади. Бу чизиқларнинг оғиш бурчаги  $A$  ни беради ( $A = \text{tg} \alpha$ ), ординаталар ўқи билан кесишган кесма эса  $B$  нинг қийматига тўғри келади (17-расм). Иккита  $T_1$  ва  $T_2$  температурадаги тезлик константаларининг қийматлари  $K_1$  ва  $K_2$  маълум бўлса,  $A$  ва  $B$  ларнинг қийматини осон топиш мумкин.

### АКТИВЛАНИШ ЭНЕРГИЯСИ

Маълумки, иккита молекула ўзаро реакцияга киришишганида бир-бири билан тўқнашиши керак. Лекин, тажрибалар кўрсатишича, ҳар қандай тўқнашувда ҳам реакция содир бўлавермас экан. Аррениус барча молекулалар эмас, балки актив молекулалар тўқнашгандагина реакция содир бўлади, деган фикрни ўртага ташлади. Бу деган сўз, тўқнашувда химиявий реакция содир бўлиши учун тўқнашаётган молекулаларнинг энергияси барча молекулаларнинг ўртача энергиясидан ортиқча (катта) бўлиши керак, демакдир. Ана шу ортиқча энергия *активланиш энергияси* дейилади. Шунинг учун ҳам кўп реакциялар оддий шароитда секин боради ёки содир бўлмайди. Масалан, ёғоч, керосин ҳавода оксидланиш ва ёниш хусусиятига эга. Лекин бу реакциялар

реакция тезлигининг температура коэффициенти дейилади. Тажриба температуралар оралиғи кичик бўлганда  $\gamma$  нинг қиймати температурага қараб кам ўзгаришини кўрсатади, яъни бунда  $\gamma$  нинг қийматини ўзгармас деб ҳисоблаш мумкин.

Умумий ҳолда  $\frac{K_{t+n10}}{K_t} = \gamma^n$  дейиш

мумкин. Масалан, агар температура коэффициенти 2 га тенг десак, температура  $100^\circ$  кўтарилганда реакция тезлиги

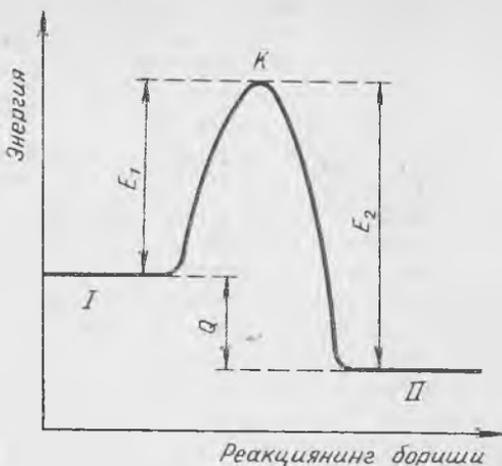
$$\frac{K_{(t+100)}}{K_t} = 2^{10} = 1024 \text{ марта ортади.}$$

Кенг температуралар оралиғи учун реакция тезлигининг температурага боғлиқлигини Аррениус тенгламаси анча аниқ ифодалайди:

$$\ln k = \frac{\Delta \lambda}{T} + B$$

одатдаги шароитда ўз-ўзича содир бўлмайди. Чунки тегишли оксидланиш реакцияларининг активланиш энергияси анча юқоридир. Агар температура кўтарилса, кислород билан ёнувчи материал молекулалари тўқнашув пайтида «қайноқ» бўлади, яъни ортиқча энергияга эга бўлади ва ниҳоят реакция тезлиги ортади — ёниш бошланади.

Активланиш энергияси қанча катта бўлса, берилган температурада реакция шунча секин кетади; активланиш энергияси пасайганда реакциянинг тезлиги ортади.



18-расм. Реакцияда энергиянинг ўзгариши.

Активланиш энергиясини тушуниб олиш учун бирор қайтар реакцияда энергиянинг ўзгаришини кўриб чиқамиз. 19-расмда ординаталар ўқига кўтарилаётган молекулалар системасининг энергияси, абсциссалар ўқига реакциянинг бориши қўйилган. Агар тўғри реакция (бир ҳолатдан II ҳолатга ўтиш) экзотермик бўлса, реакция маҳсулотларининг умумий энергия запаси бошланғич моддаларникидан кам бўлади, яъни бу реакция натижа-сида система анча энергетик поғонага (I поғонадан II поғонага) ўтади. I ва II поғоналар орасидаги фарқ реакциянинг иссиқлик эффектига тенг бўлади. K даража химиявий реакцияга киришни учун молекулада бўлиши лозим бўлган минимум энергия запасини кўрсатади. K билан I поғона орасидаги фарқ тўғри реакция-нинг активланиш энергиясини ( $E_1$ ), K билан II поғона ораси-даги фарқ эса тескари реакциянинг активланиш энергиясини ( $E_2$ ) кўрсатади. Шундай қилиб, бошланғич ҳолатдан охириги ҳо-латга ўтишда система ўзига хос *энергетик ғовдан* ошиб ўтиши керак.

Демак, активланиш энергияси қанча паст бўлса, реакция одат-даги шароитда шунча тез боради. Молекулаларнинг активланиш энергиясини юқори температура, нур энергияси, катализатор ва бошқалар таъсирида пасайтириш мумкин. Активланиш энергияси актив молекулаларда турлича намоён бўлади: актив молекулалар-нинг илгарилама ҳаракати катта, молекуладаги атомлар ёки атом группаларининг тебранма ҳаракати кучли бўлиши мумкин ва ҳоказо.

### КАТАЛИЗ

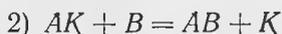
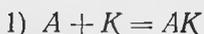
Химиявий реакциялар тезлигининг катализаторлар иштиро-кида ўзгаришига *катализ* дейлади. Катализаторлар химиявий реакцияга киришаётган моддалар билан ўзаро таъсирлашиб ора-

лиқ маҳсулот ҳосил қиладиган, лекин реакция охирида химиявий жиҳатдан ўзгармай қоладиган моддалардир. Агар катализатор реакция тезлигини оширсан, бундай жараён мусбат катализ, катализатор қўшилганда реакция тезлиги камайдиган бўлса, манфий катализ дейилади.

Катализатор реакцияда мувозанат ҳолати қарор топишини тезлаштиради, ҳолос, лекин уни бирор томонга силжитмайди. Катализатор тўғри ва тесқари реакцияларнинг тезликларини бир хил даражада оширади. Амалда, кўпинча, паст температураларда мувозанат ҳолатига тез эришиш керак, чунки худди шундай шароитда реакция маҳсулотлари кўп ҳосил бўлади, яъни мувозанат константасининг қиймати катта бўлади. Масалан, азот билан водороддан аммиак синтез қилишда реакция жуда юқори температураларда боради, чунки бу газларнинг бириктириш реакциясининг активланиш энергияси ниҳоятда катта. Лекин температура кўтарилган сари мувозанат аралашмада камроқ аммиак олинади, температура кўтарилиши билан реакциянинг мувозанат константаси камайдиган ва, демак, бу реакцияни юқори температурада олиб бориш номақбулдир. Шу реакцияда катализатор ишлатилганда эса паст температураларда, яъни анча қулай шароитларда мувозанат ҳолатига тез эришиш мумкин.

Катализаторларнинг иккинчи муҳим хоссаси *танлаб таъсир этишидир*. Катализатор, одатда, бирор реакцияни ёки маълум типдаги реакциялар группасини тезлаштиради. Табиий мураккаб катализаторлар – ферментлар жуда танлаб таъсир этувчи бўлади. Катализатор, кўпинча, активланиш энергиясини пасайтиради. Лекин баъзи ҳолларда катализатор реакцияга киришувчи молекулаларнинг бир-бирига нисбатан жойлашиш ҳолатини ўзгартириб уларнинг тезроқ реакцияга киришишига сабабчи бўлади.

Катализда учрайдиган деярли барча ҳолларда катализатор реакция учун олинган моддалар билан ўзаро таъсирлашиб, оралиқ маҳсулотлар ҳосил қиладиган. Бу маҳсулотлар беқарор бўлиб, реакциянинг охириги маҳсулоти билан катализаторга ажралади. Умумий ҳолда  $A + B \rightarrow AB$  реакция учун катализатор  $K$  иштирокидаги жараённи қуйдагича ифодалаш мумкин:



Баъзан химиявий реакциялардан ҳосил бўладиган моддаларнинг ўзи шу реакцияларда катализатор сифатида таъсир этади. Бундай реакциялар *автокаталитик* реакциялар дейилади. Бунда реакциянинг тезлиги аввал кичик бўлиб, сўнгра тез ортиб кетади, аммо реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрацияси камайиши билан реакциянинг тезлиги ҳам пасаяди.

Катализаторларга таъсир этганида уларнинг активлигини камайтирадиган моддалар ҳам бор. Бундай моддалар *каталитик заҳарлар*, ҳодисанинг ўзи эса *катализаторнинг заҳарланиши* дейилади. Заҳарланиш қайтар ва қайтмас бўлади. Қайтар заҳарланишда заҳарли таъсир этувчи модда тугаши билан катализаторнинг активлиги тикланади. Қайтмас заҳарланишда эса ката-

лизаторнинг активлигини тиклаш учун уни регенерациялаш, яъни маҳсус ишлов бериб, заҳарли моддадан тозалаш лозим бўлади. Масалан, озгина углерод (IV)- оксид аралашмаси мис катализаторларни заҳарлайди, селен ва мышьяк иштирокида платинанинг каталитик таъсири деярли йўқолади. Катализаторларнинг ишлаш муддатини узайтириш учун саноатда реакцияга киришувчи моддалар каталитик заҳар ҳисобланган қўшимчалардан тозаланади.

Реакцияга киришувчи моддалар билан катализатор бир жинсли система ёки турли фазалардан иборат система ҳосил қилишга қараб гомоген ва гетероген катализ бўлади.

**Гомоген катализ.** Гомоген катализда реакцияга киришувчи моддалар билан катализатор бир жинсли система ҳосил қилади. Гомоген катализга СО нинг сув буғи иштирокида СО<sub>2</sub> гача каталитик оксидланиши ёки эрувчан углеводородлар сувдаги эритмада гидролизланишининг кислота иштирокида тезлашуви мисол бўла олади. Биринчи ҳолда реакцияга киришувчи модда билан катализатор бир жинсли газ фаза, иккинчи ҳолда эса бир жинсли чин эритма ҳосил қилади. Буларда реакцияга киришувчи моддалар билан катализатор орасида чегара сирт бўлмайди.

Сульфат кислота ишлаб чиқаришда олтингугурт (IV)- оксиднинг оксидланиб, сульфат ангидридга айланишида азот оксидлари катализатор бўлиб хизмат қилади. Бу жараёнда оксидловчи бўлган азот (IV)- оксид NO<sub>2</sub> қайтарилиб, NO га айланади, сўнгра бу оксид ҳаво кислороди таъсирида оксидланиб, яна NO<sub>2</sub> га айланади. Бу жараёнда катализатор оралиқ бирикма ҳосил қилиб, сўнгра ундан тўлиқ қайтарилади, натижада унинг миқдори ва таркиби ўзгармасдан қолади.

Эритмаларда борадиган гомоген катализга, кўпинча, водород ва гидроксил ионлар сабабчи бўлади. Қислоталарнинг каталитик таъсирини Россияда биринчи бўлиб 1811 йилда К. Қирхгоф кашф этган. Шакарнинг инверсияси, мураккаб эфирларнинг совунланиши ва кўпгина бошқа реакциялар эритмада водород ионлари бўлганда тезлашади, бу ионларнинг концентрацияси кўпайган сари реакциянинг тезлиги ҳам ортиб боради. Эритмадаги гомоген каталитик реакцияларда ҳам катализатор иштирокида оралиқ бирикмалар ҳосил бўлиши аниқланган.

Гомоген катализда анча барқарор оралиқ бирикма ҳосил бўлиши билан бир қаторда ион ва молекулаларнинг жуда қисқа вақт мавжуд бўладиган бирикмалари ҳам катта роль ўйнайди. Бундай бирикмалар ион-диполли ўзаро таъсир ёки водород боғланиш ҳосил бўлиши туфайли вужудга келади. Бундай бирлашишлар натижасида заррачалар қутбланиши, уларнинг реакцияга киришиш хусусияти ва тўқнашгандаги бир-бирига тегиб туриш муддати ўзгариши мумкин. Буларнинг ҳаммаси реакция тезлигининг ўзгаришига олиб келади. Саноатда гомоген катализ билан бир қаторда гетероген катализдан ҳам кенг қўламда фойдаланилади.

**Гетероген катализ.** Реакцияга киришувчи моддалар билан катализатор турли агрегат ҳолатларда бўладиган реакциялар

*гетероген каталик реакциялар* дейилади. Амалда учрайдиган гетероген катализнинг кўпида катализатор қаттиқ модда, реакцияга киришувчилар эса суюқлик ёки газлар бўлади. Шунинг учун гетероген катализнинг барча жараёнларида реакция катализаторнинг сиртида боради. Демак, катализатор сиртининг катталиги ва хоссалари, сирт қатламнинг химиявий таркиби, тузилиши ва ҳолати катализаторнинг активлигида муҳим роль ўйнайди. Гетероген катализда катализатор сиртининг аҳамияти катталиги сабабли сиртдаги атомлар сонини кўпайтириш учун майдаланган актив моддалар ишлатилади. Лекин кукунсимон катализаторни газ оқими осонгина илаштириб олиб кетади, кўп миқдорда олинганда эса оқимга катта қаршилиқ кўрсатади. Шу сабабли, одатда, инерт материалга (силикагелга, алюмогелга) чўктирилган актив моддалар ишлатилади ёки актив модданинг ўзини пресслаб, ғовак таблетка, шарча ёки цилиндрлар шаклидаги катализатор ҳосил қилинади.

Гетероген катализ, асосан модданинг катализатор сиртига адсорбиланиши билан боғлиқ. Реакцияга киришувчи моддалар катализатор сиртига адсорбиланиб шу реакцияга киришади, сўнгра ҳосил бўлган маҳсулотлар катализатор сиртидан дисорбиланади — чиқиб кетади. Демак, бунда катализатор сиртининг ҳаммаси эмас, балки унинг актив қисмлари, актив марказларигина иштирок этади.

Реакцияга киришувчи молекулалар катализатор сиртига адсорбиланганда бу моддаларнинг структур-энергетик ҳолатида ўзгариш юз беради, уларнинг реакцияга киришиш хусусияти ортади, молекулалардаги химиявий боғланишлар сусаяди. Бошқача айтганда, бу молекулалар катализатор сиртига оддий физик адсорбиланмай, хемосорбция содир бўлади. Катализатор сиртига хемосорбиланган реакцияга киришувчи молекулалар қатламини катализатор сиртидаги молекулалар билан ҳосил бўлган оралиқ бирикмалар дейиш мумкин. Адсорбцион гетероген катализга доир барча назариялар актив марказларнинг роли ва тузилишини, шунингдек, улардаги молекулаларнинг энергетик ҳолатини ўрганишга бағишланган.

Гетероген катализ назарияларидан бири — 1929 йилда А. А. Баландин ишлаб чиққан *мультиплетлар назарияси* катализатор сиртидаги атомлар билан реакцияга киришувчи молекуладаги атомларнинг жойлашувида структура жиҳатдан мувофиқлик бўлишига, шунингдек, боғланишларнинг энергетик жиҳатдан мос келишига асосланган. Бу назарияга кўра, молекула умуман катализаторнинг сирти билан таъсирлашмайди, балки реакцияга киришувчи молекулалардаги атомлар ёки атом группалари катализаторнинг сирт қатламидаги атомлар ёки ионлар билан ўзаро таъсир этади.

Катализаторнинг кристалл панжарасининг тузилишига мос равишда катализатор сиртида жойлашган бир неча атом ёки ионлардан иборат кичикроқ сирт қисмлари *мультиплетлар* деб аталади. Бу атом ёки ионларнинг катализаторнинг сиртқи қат-

ламида жойлашуви реакцияга киришадиган моддалар молекулаларидаги атомларнинг жойлашувига геометрик жиҳатдан мос келгандагина каталитик активлик намоён бўлади. Бундай молекулалар адсорбиланганда катализатор сиртидаги тегишли атом ёки ионлар билан таъсирлашуви ва қисман улар билан боғланиши натижасида молекулалараро боғлар бўшашади. Сирт қатламдаги атом ёки ионларнинг турига, улар орасидаги масофага ва геометрик жойлашувига қараб, реакцияга киришадиган молекулаларда боғланишларнинг бирор тури бўшашади. Катализаторларнинг ўзига хос таъсири ҳам ана шу билан тушунтирилади. Мисол тариқасида этил спиртнинг дегидрогенланиш реакциясини кўриб чиқамиз. Мультиплетлар назариясига мувофиқ, бу реакция катализаторнинг икки нуқтасида (дублетда) содир бўлади. Дублетнинг битта атомига  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ва  $\text{OH}$  группаларнинг водород атомлари тортилади. Дублетнинг иккинчи атомига эса кислород атоми ва  $\text{C}_2\text{H}_5$  группанинг углерод атоми тортилади. Бундай тортилиш натижасида  $\text{C}—\text{H}$  ва  $\text{O}—\text{H}$  боғланишлар узилади ҳамда янги  $\text{H}—\text{H}$  ва  $\text{C}=\text{O}$  боғланишлар сирка альдегид ҳамда водород молекулаларида ҳосил бўлади:



Гетероген катализнинг *актив ансамбллар назарияси* ҳам бор. Бу назарияга кўра, каталитик хоссаси бўлмаган модда (ёувчи) сиртига юқтирилган модда атомлари каталитик активлик кўрсатади. Бу атомларнинг кичикроқ тўпламлари — ансамбллари (2—3 атомдан таркиб топган) актив марказлар ҳосил қилади. Бундай катализаторнинг активлиги ансамбллар сонига ва уларнинг ўзаро жойлашув тартибига боғлиқ.

Катализнинг энг янги назарияси *электрон-химиявий назариядир*. Реакцияга киришадиган модда билан катализаторнинг ўзаро таъсир характерига қараб электрон назарияда барча каталитик реакциялар оксидланиш-қайтарилиш ва кислота-ишқорий реакцияларга бўлинади. Биринчи типдаги реакцияларда электронлар катализаторга ёки катализаторлардан моддага ўтади. Шунинг учун барча оксидланиш-қайтарилиш реакцияларда металллар ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$  ва бошқалар) катализатор бўлади. Кислота-ишқорий реакцияларда катализ протонлар ўтиши билан боради. Бунда катализаторлар сифатида турли оксидлар ( $\text{TiO}_2$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ва бошқалар, кучли кислота ёки асослар ишлатилади.

**Кирхгоф Константин Сигизмундович** (Готлиб Сигизмунд Константин) (19.II. 1764—26.II. 1833). Рус химиги, Петербург Фанлар академиясининг академиги. Катализ ҳақидаги таълимотнинг асосчиларидан бири. Крахмални суолтирилган сульфат кислота билан қиздириб глюкоза олишнинг каталитик реакциясини кашф қилди (1811). Крахмалнинг гидролизланиш тезлигига кислота концентрацияси ва температуранинг таъсирини ўрганди. Минералларни анализ қилиш, портловчи моддалар олиш билан ҳам шуғулланган.

**Баладин Алексей Александрович** (20.XII. 1898—22.V. 1967) совет химиги, академик. 1923 йили Москва университетини тугатиб, ўша ерда (1934 йилдан бошлаб — профессор) ишлаган. Асосий илмий ишлари органик катализга бағишланган. Катализнинг мультиплет назарияси асосларини яратган. Гетероген каталитик реакцияларнинг активланиш энергиясини биринчи бўлиб ўрганди. Органик

каталитик реакцияларни классификациялаш принципларини ишлаб чиқди. Русда химик-каталитиклар мактабини яратди. 1946 йили СССР Давлат мукофотига сазовор бўлди.

### ФЕРМЕНТЛАР КАТАЛИЗАТОРЛАР СИФАТИДА

Ҳайвон ва ўсимлик организмларининг тўқима ва ҳужайраларида доимо химиявий реакциялар содир бўлиб туради. Инсон овқати таркибига кирувчи моддалар: оқсиллар, ёғлар, углеводлар овқат ҳазм қилиш йўлларида парчаланadi. Бу моддалар молекулаларининг қисмларидан организм моддалар алмашинув ва ривожланиш жараёнлари учун зарурий янги молекулаларни ҳосил қилади.

Лабораторияларда жуда секинлик билан борадиган реакциялар организмда катта тезлик билан боради, бу организм тўқималарида ниҳоятда кучли катализаторлар борлигидан далолат беради. Тажриба ва текширишлар организмдаги ферментлар (энзимлар) ана шундай катализаторлар эканлигини кўрсатди. Ферментларни ажратиб олиш ва ўрганиш соҳасида ватанимиз олимларидан А. Я. Данилевский, А. Н. Лебедев, А. Н. Бах, А. И. Опарин, В. А. Энгельгард ва бошқалар муваффақиятли иш олиб борганлар.

Ҳозирги пайтда организмда рўй берадиган реакцияларда катализатор вазифасини бажарувчи 1000 га яқин фермент аниқланган. Халқаро биохимия иттифоқининг ферментлар бўйича комиссияси ферментларнинг классификациясини ва рационал номенклатураси қоидаларини ишлаб чиққан.

Ферментларнинг энг муҳим хоссаси уларнинг ўзига хос таъсир этиш хусусиятидир. Ҳар қайси фермент бирор хил реакцияни тезлаштиради. Масалан, каталаза ферменти водород пероксидни парчалайди, лекин оқсилларга таъсир этмайди; пепсин ферменти оқсилларни парчалайди, лекин оксидланиш жараёнларининг тезлигига таъсир этмайди.

Ферментлар актив катализаторлар сифатида иштирок этадиган химиявий реакцияларнинг типига қараб, одатда, бир неча синфга бўлинади. Масалан, сув таъсирида оқсилларни парчалайдиган ферментлар протолитик ферментлар дейлади. Ошқозон ширасидаги пепсин, ичакда бўладиган трипсин, баъзи ўсимликлардан олинадиган папаин ва бошқалар протолитик ферментлар жумласига киради. Углеводларга шакар, крахмалга сув бирикишида, сўнгра уларнинг анча оддий углеводларга парчаланishiда иштирок этадиган ферментлар карбогидразалар группасига киради. Бунга оддий лавлаги шакарини оддий углеводларга (глюкоза билан фруктозага) парчаловчи сахарозани мисол келтириш мумкин.

Академик А. И. Опарин тирик ҳужайраларда баъзи ферментлар адсорбиланган ҳолатда бўлишини ва шу сабабли уларнинг активлиги сезилмаслигини исботлади. Масалан, буғдой туйилиб унга айлантирилганда, қанд лавлаги майдаланганда олинган массада ўсимликда кўрилмаган химиявий реакциялар бошланади. Ҳужайра структурасига адсорбиланган ферментлар — гидрола-

залар ҳужайра емирилганда активлашиб кетади. Натижада сув ва ундан ҳосил қилинган хамирда крахмал қисман шакарга айланади.

Ферментлар моддаларни парчалашигина эмас, балки уларни синтез қилиши ҳам мумкин. Жумладан, ферментлар оддий бирикмалардан оқсиллар ҳосил бўлишида иштирок этади. Текширишлар ферментлар оқсил табиатли моддалар эканлигини кўрсатди. Шунинг учун ҳам улар қиздирилганда активлигини йўқотади — барча оқсил моддалар юқори температура таъсирида жуда ўзгариб кетади. Ферментлар таркибида оқсилдан ташқари, анча оддий бирикмалар — оқсилмас қисмлар ҳам бўлиши аниқланган. Кўп оксидловчи ферментлар таркибида темирли органик бирикмалар топилган. Ферментнинг оқсилмас қисми актив протетик группа дейилади. Оқсил қисми билан оқсилмас қисм бирлашиб туриб, ферментнинг юқори каталитик активлигини таъминлайди.

Ферментларнинг активлигига ташқи шароит катта таъсир кўрсатади. Масалан, ўсимликлардаги кўп ферментлар учун энг қулай температура 40—60°C, ҳайвонлардаги ферментлар учун эса 40—50°C. Температура бошқача бўлганда ферментнинг активлиги пасайиб кетади ва у тамоман бузилади. Ферментларнинг каталитик активлигига муҳитнинг рН и ҳам катта таъсир кўрсатади (7- жадвал).

7- жадвал

Баъзи ферментлар учун рН нинг оптимал қийматлари

Фермент	Субстрат*	рН
Фруктофуранозидаза	Сахароза	4,5—6,6
Уреаза	Мочевина	6,7
Попаин	Оқсил	5,0
Пепсин	Оқсил	1,5—2,0
Аргиназа	Аргинин	9,5—9,9

Ферментларнинг биологиясини билиш агроном учун катта аҳамиятга эга. Масалан, ўсимликларни минерал озиқлантириш шароити улардаги ферментатив жараёнларнинг йўналиши ва тезлигига катта таъсир кўрсатади. Жумладан, тупроқда калий етишмаганда сахарозанинг парчаланиши кучаяди ва ўсимликларда кўп миқдорда моносахаридлар тўпланиб қолади. Тупроққа калийли ўғитлар солинганда бундай хол рўй бермайди ва оқсиллар синтез бўлиш жараёнлари кучаяди. Фосфорли ўғитлар солинганда, аввало, крахмал билан сахарозанинг синтез бўлиши кучаяди. Азотли ўғитлар кўп солинганда, аксинча, ўсимликда сахароза билан крахмалнинг миқдори камаяди. Ана шуларни

\* Субстрат — фермент таъсирида ўзгарадиган модда.

билган ҳолда агроном ўсимликни озиқлантириш шароитини мос ҳолда ўзгартириш билан яхши ҳосил олиш мумкин.

Ферментатив катализдан саноатда (нонвойчиликда, пиво, вино пиширишда, қандолатчиликда) кенг қўламда фойдаланилади.

**Данилевский Александр Яковлевич** (22.XII. 1838—18.VII. 1923) рус биохимиги. Харьков университетининг медицина факультетини тугатган. Қозон, Харьков, Петербург университетларида профессор бўлиб ишлаган. Ватанмиз биохимиясининг асосчиларидан бири. Асосий илмий ишлари оқсиллар ва ферментлар химиясига бағишланган. Мускул, жигар, буйрак ва мия оқсилларини ўрганди. Оқсил молекуласининг тузилиш назариясини яратди (1888). Оқсил фракцияларини глобулин фракцияси, стромин фракцияси ва нуклеин фракциясига ажратишни тақлиф этди ва тирик ҳужайра цитоплазмасида бу фракцияларнинг ўзаро боғлиқлигини ўрганди. Антипепсин ва антитрипепсинларни топди.

**Бах Алексей Николаевич** (17.II. 1857—13.V. 1946). Рус биохимиги, академик (1929 йилдан).

Киев университетидида ўқиган (1875—1878), талабаларнинг сиёсий чиқишларида қатнашгани учун ўқишдан ҳайдалган ва 3 йилга Белозерска сурғун қилинган, 1885 йилда эса чет элга жўнаб кетган. Парижда Коллеж де Франсда илмий иш олиб борди (1890); 1891—1892 йилларда АҚШда ишлади, 1917 йилда Россияга келиб, Марказий химия лабораториясини ташкил қилди, у 1921 йили Л. Я. Карпов номидаги химия институтига айланди. Умрининг охиригача шу институт директори бўлиб ишлади. Асосий илмий ишлари ўсимлик баргида углерод ассимиляциясининг химизмини ўрганишга, ферментлар ҳақидаги таълимотга бағишланган. 1893 йили ўсимликни хлорофиллар эрдамида карбонат ангидриддини ассимиляциялаш жараёнида шакар ҳосил бўлиш химизмини тушунтирди. Нафас олишда баъзи ферментлар оксидланиш ва қайтарилш жараёнида қатнашишини кўрсатди. Рус биохимиклари мактабини яратди. Д. И. Менделеев номидаги Бутунитифоқ химия жамиятининг президенти бўлади. 1945 йили унга Социалистик Меҳнат Қаҳрамони унвони берилди. В. И. Ленин ва Рус Давлат мукофотлари берилган. Рус Фанлар Академиясининг биохимия институти унинг номига қўйилган.

**Опарин Александр Иванович** (2.II. 1894—21.IV. 1980), Рус биохимиги, академик. Москва университетини тугатиб, ўша ерда ишлаган. 1935 йилдан Фанлар академиясининг биохимия институтида ишлаб, 1946 йили шу институт директори бўлди. Асосий илмий ишлари ҳаётнинг келиб чиқиши, ферментларнинг тирик ҳужайрадаги ҳаракати ва озиқ-овқат ишлаб чиқаришнинг биохимиявий тегиологиясини яратишга бағишланган. Ленин мукофоти билан тақдирланган (1974).

Ерда ҳаётнинг пайдо бўлиши ҳақидаги назарияни (1922) илгари сурди. Тирик ҳужайрадаги ферментатив реакцияларнинг қайтарлик назариясини яратди (1935). Унга 1969 йилда Социалистик Меҳнат Қаҳрамони унвони берилди, 1974 йилда Ленин мукофоти, 1980 йилда ФА нинг М. В. Ломоносов номидаги олтин медали билан тақдирланган.

**Энгельгардт Владимир Александрович** (3.XII. 1894—10.VII. 1984), Рус биохимиги, академик. Москва университетини тугатиб, 1921—1929 йилларда биохимия институтида, Қозон, Ленинград ва Москва университетларида профессор бўлиб ишлаган. Молекуляр биологиянинг асосчиларидан бири. Миозиннинг аденозинтрифосфатаза активлигини кашф этди (1939). Оқсиллар биосинтезидаги нуклеин кислоталар ҳамда ферментларнинг тузилиши ва функцияларини ўрганди. Меҳнат Қаҳрамони, икки марта Давлат мукофоти лауреати.

## VI б о б. ФОТОХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАР

Ёруғлик таъсирида борадиган реакциялар фотохимиявий реакциялар дейилади. Бундай реакцияларни ўрганадиган физ-химия бўлими фотохимия дейилади. Фотохимиявий реакциялар газлар-

да, суюқликларда ва қаттиқ моддаларда бориши мумкин. Бу реакцияларга қуёш нури таъсирида ўсимликларда фотосинтез натижасида органик моддаларнинг ҳосил бўлиши, фотография жараёнидаги химиявий реакциялар, люминесценция, бўёқларнинг ёруғлик таъсиридан рангсизланиши ва бошқалар мисол бўлади.

Химиявий характерига кўра фотохимиявий реакциялар турличадир: ёруғлик таъсиридан синтезланиш реакциялари (фосген,  $\text{HCl}$ , ўсимликларда фотосинтез), парчаланиш ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), оксидланиш реакциялари ва ҳоказо.

Фотохимиянинг асосий қонунларидан бирини литвалик физикимик Ф. Х. Гротгус кашф этган (1817 й.) Бу қонунга кўра жисмдан ўтиб кетган ва жисм сиртидан қайтган нурлар ҳеч қандай химиявий реакцияни юзага чиқармайди, фақат модда томонидан ютилган нур химиявий ўзгаришга олиб келади. Жисмнинг рангини оқ нургача тўлдирадиган нур жисмга таъсир қилишини Гротгус аниқлаган. Масалан, агар жисм яшил рангли бўлса, унга қизил рангли нур, кўк рангли бўлса, фақат сариқ рангли нур таъсир этади.

Ёруғлик нури маълум тўлқин узунликтаги электромагнит тебранишларидан иборат. Немис физиги М. Планк назариясига кўра ёруғлик яхлит эмас, балки фотонлар ёки ёруғлик квантларидан иборат бўлиб, ҳар қайси квантнинг энергияси  $\epsilon = h \cdot \nu$  тенглама бўйича ҳисобланади.

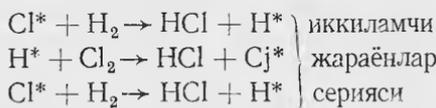
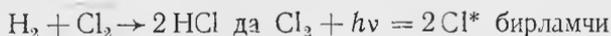
Бу ерда  $h$  — Планк доимийлиги  $6,62 \cdot 10^{-27}$  эрг. сек.

$\nu$  — тўлқин частотаси ( $\text{сек}^{-1}$ ), у бир секундда бўладиган

тебранишлар сонини билдиради.  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  бўлиб, бу ерда  $c$  — ёруғлик тезлиги,  $3 \cdot 10^{10}$  см/сек,  $\lambda$  — ёруғликнинг тўлқин узунлиги (см).

К. А. Тимирязев (1875 й.) аини фотохимиявий реакция маҳсулотининг миқдори ютилган ёруғлик энергияси миқдорига пропорционал эканлигини аниқлади.

Фотохимиявий жараён вақтида ёруғлик нури ютилиб, молекулаларнинг ички энергияси ортади. Модданинг нур ютиши натижасида вужудга келадиган фотохимиявий реакциялар бирламчи жараёнлардир. Бирламчи фотохимиявий реакция натижасида модда ҳаяжонланган (актив) ҳолатга ўтади. Бу модданинг заррачалари ўзаро реакцияга киришгандаги ҳол иккиламчи (ёки «қоронғида борадиган») фотохимиявий жараён дейилади.



Модда томонидан ютилган энергия миқдори билан реакцияга киришган модда миқдори ўртасидаги муносабатни А. Эйнштейннинг ёруғликнинг фотохимиявий эквиваленти қонуни билан тушунтирилади (1912 й.). Бу қонунга кўра неча квант ёруғлик

ютилса, шунча молекула (ёки атом) бирламчи фотохимиявий реакцияга киришади.

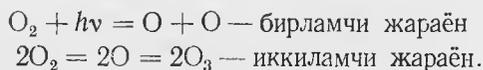
Демак, реакцияга киришаётган модда томонидан ютилган ҳар бир квант фақат биргина молекула ёки атомни ўзгартиши мумкин. Шундай қилиб, ёруғлик ютилиши натижасида ҳосил бўладиган модда миқдори ютиляётган ёруғлик энергияси миқдорига пропорционалдир.

Эйнштейн қонуни фақат бирламчи жараёнлар учун тўғри келади. Бирламчи жараёндан кейин одатда иккиламчи, яъни қоронғида борадиган жараёнлар содир бўлади. Натижада, ютилган квантлар сонига нисбатан ўзгаришга учраган молекулалар сони анча ортиқ бўлади. Бирламчи фотохимиявий реакцияга киришган молекулалар сони кўпинча бизга аниқ бўлмайди. Биз одатда бирламчи ва иккиламчи жараёнларда қатнашган умумий молекулалар ёки атомлар сонини ( $N$ ) ўлчаймиз.  $N$  ни ютилган квантлар сони  $n$  га бўлиб, реакциянинг квант унуми деган катталиқ ҳосил қиламиз:

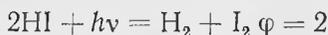
$$\varphi = \frac{\text{реакцияга киришган молекулалар сони}}{\text{ютилган квантлар сони}} = \frac{N}{n}$$

Фотохимиявий эквивалент қонунига кўра  $\varphi = 1$  бўлиши керак. Кўп реакциялар бунга мос келади.  $\varphi$  нинг ҳиймати бирдан катта ёки кичик бўлган реакциялар ҳам кам эмас.

Фотохимиявий реакцияларга қатор мисоллар келтириш мумкин. Бу аммиакнинг  $\text{H}_2$  ва  $\text{N}_2$  га парчаланиши,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  ларнинг  $\text{Ag}$  ва  $\text{Cl}_2$  ( $\text{Br}_2$ ) га парчаланиши,  $\text{H}_2$  ва  $\text{Cl}_2$  нинг бирикиши; метан  $\text{CH}_4$  молекуласидаги  $\text{H}_2$  ни  $\text{Cl}_2$  га алмашиниши, баъзи органик моддаларнинг полимерланиши, матоларни кислород сақловчи хлорли бирикмалар ёрдамида оқлаш, ўсимликларда бўладиган фотосинтез жараёни ва бошқалар. Масалан,



Ҳар бир ютилган квант ёруғлик ҳисобига 2 молекула озон ҳосил бўлишига олиб келади ва  $\varphi = 2$  бўлади.



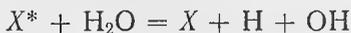
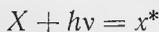
Баъзида реакцияга киришувчи моддалар томонидан ютилмайдиган нурлар таъсиридан ҳам фотохимиявий реакциялар содир бўлади. Бунда реакцияга киришувчи моддаларга сенсбилизаторлар — бегона моддалар аралашган бўлади. Моддаларнинг бегона моддалар иштирокида ёруғликка нисбатан сезгирлигининг ортиш ҳодисаси *сенсбилизация* дейилади (лотинча *sensibilis* — сезгир дегани). Сенсбилизаторлар аралашмага тушаётган ёруғликни ютади ва унинг энергиясини реакцияга киришувчи моддаларга беради. Масалан, хлорофил ўсимликларда борадиган фотохимиявий реакцияларда сенсбилизатор ролини ўйнайди.

Гротгус (Гроттус) Кристиан Иоганн Дитрих (1805 йилдан Теодор номи билан маълум), (20.I. 1785—26.III. 1822). Болтиқ бўйи физиги ва химиги. Лейпциг университетида ўқиган. 1808 йилдан бошлаб илмий ишларни Литвада ўтказган. Асосий илмий ишлари электрохимия, фотохимия ва моддаларнинг тузилишини ўрганишга бағишланган. Газ аралашмаларнинг ёниш ва портлаш қонуниятларини аниқлади. Нурнинг ютилиши химиявий ўзгаришга олиб келишини, нурнинг ютилишига ва модданинг нурланишига температуранинг таъсири борлигини аниқлади. У биринчи бўлиб химиявий фотометр асбобини яратди.

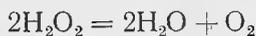
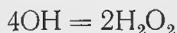
### ФОТОСИНТЕЗ

Фотохимиявий реакцияларнинг энг асосийси ўсимликларда қуёш нури таъсирида карбонат ангидрид ва сувдан органик моддаларнинг фотосинтезидир. Бу таълимотнинг асосчиси К. А. Тимирязевдир (1868 й.). Тимирязев фотосинтезда хлорофилл сенсибилизатор эканлигини кўрсатди.

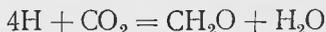
Фотосинтез жуда мураккаб жараён. Бу жараённинг бир қисми ёруғлик нурлари таъсирида содир бўлади, иккинчи қисми қоронғида ҳам бораверади. Ёруғлик таъсирида хлорофилл квант нурни ютиб, ҳаяжонланган ҳолатга ўтади ва қатор оралиқ жараёнлардан сўнг сув молекуласини Н атоми ва ОН радикалига парчалайди:



бу ерда,  $X$  — шартли равишда хлорофилл молекуласи,  $X^*$  — хлорофиллнинг активланган ҳолати. Хлорофилл молекуласи Н атомини бириктириб, қайтарилади. ОН радикаллари жуфтлашиб, водород пероксид  $H_2O_2$  ҳосил қилади ва у ўз навбатида сув билан кислородга парчаланаяди:



Бу реакциялар тугагандан сўнг иккиламчи, яъни қоронғида борадиган жараён бошланади. Бунда қайтарилган хлорофилл молекуласи водородни  $CO_2$  молекуласига беради ва углеводлар типидagi органик моддалар ҳосил бўлади. Бу жараён тегишли ферментлар таъсирида қуйидаги схема бўйича боради.



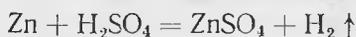
Оқибат-натижада полимерланиш ҳисобига фотосинтез маҳсулоти — гексоза  $C_6H_{12}O_6$  ҳосил бўлади.

Ўсимликлардаги фотосинтез ҳодисаси планетамиз ҳаётида жуда муҳим аҳамиятга эга. Атмосферадаги қарийб барча кислород ўсимликларда бўладиган фотосинтез натижасида ҳосил бўлган.

## VII б о б. ХИМИЯВИЙ МУВОЗАНАТ

### ХИМИЯВИЙ МУВОЗАНАТ ВА МАССАЛАР ТАЪСИРИ ҚОНУНИ

Қўп химиявий реакциялар қайтмас ҳолда содир бўлади, яъни реакция учун олинган моддаларнинг ҳаммаси реакция маҳсулотига айланади. Бундай реакциялар охиригача боради. Масалан, эквимольяр миқдорда олинган кислота билан ишқор ва рух метали билан сульфат кислота ўртасидаги реакциялар:



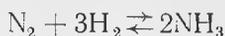
Реакцияга киришайтган моддаларнинг ҳаммаси реакция маҳсулотига айланмайдиган реакциялар ҳам бор, яъни буларда реакция маҳсулотлари ўзаро реакцияга киришиб, дастлабки моддаларни ҳосил қилади. Бундай реакцияларга қайтар реакциялар дейилади. Қайтар реакциялар тўғри ва тескари реакция тезликлари тенглашгунича давом этиб, бу тезликлар тенглашганида химиявий мувозанат қарор топади. Масалан, берк идишда 500°C ва 300 атм босимда эквивалент миқдорда азот билан водород ўзаро реакцияга киришади:



Аммиак ҳосил бўла бориши билан у азот ва водородга ажрала боради:



Шундай қилиб, азот билан водороднинг ўзаро реакцияси қайтар реакциядир:



Агар реакция давомида иштирок этувчи моддаларнинг концентрациялари ўлчаб борилса, дастлаб азот ва водороднинг концентрацияси камаяди, аммиакнинг концентрацияси эса орта боришини кўриш мумкин. Бир оздан кейин аммиакнинг концентрацияси орта бориши билан тескари реакция, яъни аммиакнинг азотга ва водородга ажралиш реакцияси тезлашади. Ниҳоят тўғри ва тескари реакциялар тезлиги бараварлашади. Бу вақтда идишда учала компонентнинг миқдорий нисбатлари маълум қийматга эришади ва айни шароитда бу нисбат ўзгармасдан сақланади. Бу ҳолат айни системанинг мувозанат ҳолатига тўғри келади. Мувозанат ҳолатда тўғри ва тескари реакциялар тўхтамайди. Шунинг учун бундай ҳолат химиявий динамик мувозанат ҳолати, тўғри ва тескари йўналишда борадиган бундай реакциялар эса қайтар реакциялар дейилади.

Қайтар реакцияларни биринчи бўлиб А. Э. Сен-Клер-Девиль (1857) ва Н. Н. Бекетов (1865) лар ўрганган. Н. Н. Бекетов реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрацияси реакциянинг йўналишига ва тезлигига таъсирини аниқлади. Химиявий муво-

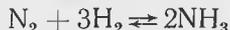
занат таълимоти массалар таъсири қонунига асосланган. Бу қонунни А. К. Гульдберг ва П. Вааге (1867) қуйидагича таърифлаган: химиявий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрацияси кўпайтмасига тўғри пропорционалдир.

Реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияси қанча катта бўлса, уларнинг ўзаро тўқнашиш эҳтимоли шунча юқори бўлади. Шундай қилиб, реакцияга киришувчи моддалар сони ҳажм бирлигида қанча кўп бўлса, реакция шунча тез боради.  $A + B \rightleftharpoons AB$  реакция учун массалар таъсири қонунининг математик ифодаси:

$$v = K[A][B] \quad (27)$$

бу ерда,  $v$ — $AB$  модда ҳосил бўлиш реакциясининг тезлиги;  $[A]$ ,  $[B]$  — моддаларнинг концентрациялари,  $K$  — химиявий реакциянинг тезлик концентрацияси бўлиб, вақт бирлиги ичида дастлабки моддаларнинг қанча қисми реакцияга киришганини кўрсатади. Химиявий реакциянинг тезлик константаси ( $K$ ) реакцияга киришаётган моддалар табиатига, температурага, катализаторнинг бор-йўқлигига боғлиқ бўлиб, реакцияга киришаётган моддалар концентрациясига боғлиқ эмас. Агар реакцияга киришаётган моддалар концентрацияси 1 моль/л, яъни  $[A] = [B] = 1$  бўлса,  $v = K$  бўлади.

Кўпинча бир модданинг бирданига бир неча молекуласи иштирок этадиган реакциялар ҳам бўлади. Масалан, аммиак синтез қилиш реакцияси:



Бу реакцияни қуйидагича ёзса ҳам бўлади:

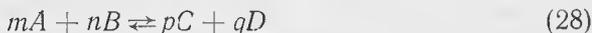


Массалар таъсири қонуни татбиқ этилса, тўғри реакциянинг тезлиги:

$$v = [N_2][H_2][H_2][H_2] = K[N_2][H_2]^3$$

Шундай қилиб, реакцияда иштирок этаётган модданинг стехиометрик коэффициенти реакция тезлиги тенгламасида айни модда концентрациясининг даража кўрсаткичига ёзилади.

Ҳар қандай қайтар реакцияни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



бу ерда  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  — реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг стехиометрик коэффициенти. Бунда тўғри реакция, яъни чапдан ўнгга борадиган реакция тезлиги:

$$v_1 = K_1[A]^m[B]^n \quad (29)$$

Шунга ўхшаш тескари, яъни ўнгдан чапга томон борадиган реакция тезлиги:

$$v_2 = K_2[C]^p[D]^q \quad (30)$$

Бу тенгламаларда,  $K_1$  ва  $K_2$  тўғри ва тескари реакцияларнинг тезлик константалари.

Химиявий мувозанат қарор топганда тўғри ва тескари реакциялар тезлиги тенглашади:

$$v_1 = v_2 \quad K_1[A]^m [B]^n = K_2[C]^p [D]^q \quad (31)$$

Бундан

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} \quad (32)$$

келиб чиқади.

Маълум температурада  $K_1$  ва  $K_2$  ўзгармас қиймат бўлгани учун уларнинг нисбати ҳам ўзгармасдир.

$$\frac{K_1}{K_2} = K_c \text{ ёки } K_c = \frac{[c]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} \quad (33)$$

Бу ерда,  $K_c$  мувозанат константаси бўлиб, у реакция маҳсулотлари концентрациялари кўпайтмасининг реакцияга киришувчи моддалар концентрациялари кўпайтмаси нисбатига тенг.  $K_c$  ҳар қайси реакция учун маълум қийматга эга. У температурага, реакцияга киришаётган моддалар табиатига боғлиқ, моддалар концентрациялари ва катализаторнинг бор-йўқлигига боғлиқ эмас.  $K_c$  айна шароитда тўғри реакция тескари реакцияга нисбатан қанча тез ёки секин боришини кўрсатади. Агар  $K_c > 1$  бўлса, тўғри реакция тезроқ, агар  $K_c < 1$  бўлса, тескари реакция тезроқ боради.  $K_c = 1$  бўлса, иккала реакциянинг тезлиги ўзаро тенг бўлади.

Агар реакцияда газсимон моддалар иштирок этса, яъни гомоген реакциялар



учун концентрацияни газнинг парциал босими билан алмаштириш мумкин.

$$K_p = \frac{P_C^p \cdot P_D^q}{P_A^m \cdot P_B^n} \quad (35)$$

бу ерда:  $K_p$  — парциал босим орқали ифодаланган мувозанат константаси,  $P_A, P_B, P_C, P_D$  — реакцияга киришаётган моддаларнинг парциал босимлари.

$K_c$  ва  $K_p$  орасидаги боғланишни идеал газ ҳолати тенгламаси Менделеев — Клапейрон тенгламаси  $pV = nRT$  орқали ифодалаш мумкин. Бу тенгламада  $p = \frac{n}{V}RT, \frac{n}{V} = c$  бўлгани учун ( $C$  — концентрация, моль/л)  $P_A = [A]RT$  бўлади. У вақтда (35) тенгламада парциал босим ўрнига концентрацияни қўйсак:

$$K_p = \frac{[c]^p [RT]^p [D]^q [RT]^q}{[A]^m [RT]^m [B]^n [RT]^n} = \frac{[c]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} [RT]^{p+q-(m+n)} = K_c (RT)^{p+q-(m+n)} \quad (36)$$

ҳосил бўлади.

Агар  $P + q = m + n$  бўлса,  $K_p = K_c$  бўлади. Шундай қилиб, реакцияда иштирок этаётган бирор модданинг концентрацияси ёки парциал босими ўзгарганда бошқа моддаларнинг концентрацияси ёки парциал босими ҳам ўзгаради. Бу ўзгаришлар натижасида мувозанат константасининг қиймати айни шароитда ўзгармас ҳолатда сақланади.

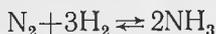
Химиявий мувозанат константаси реакциянинг мумкин бўлган йўналиши ва чегарасини аниқлашга имкон беради. Бу хулоса термодинамиканинг II қонунидан келиб чиқади. Мувозанат вақтида Гиббс энергияси  $G$  ( $G = F + PV$ ) минимал қийматга эга бўлади:

$$\Delta G = 0$$

Газ фазасида борувчи гомоген реакциялар учун

$$G = G^\circ + RT \ln P \quad (37)$$

бунда  $G^\circ$  — температурага боғлиқ бўлган ўзгармас қиймат. Бу тенглама ёрдамида, масалан



реакцияда газнинг дастлабки аралашмаси учун Гиббс энергиясининг ўзгаришини ифодаласак бўлади:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} \quad (38)$$

Реакция давомида янги мувозанат ҳолати қарор топади ва бунда газларнинг парциал босимлари янги  $P'_{NH_3}$ ,  $P'_{H_2}$ ,  $P'_{N_2}$  қийматларга эга бўлади.

Мувозанат вақтида  $\Delta G = 0$  бўлгани учун (38) тенгламадан

$$\Delta G_0 = -RT \ln \frac{(P'_{NH_3})^2}{(P'_{H_2})^3 P'_{N_2}} \quad (39)$$

$$\frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = K_p \text{ ва } \frac{(P'_{NH_3})^2}{P'_{N_2} (P'_{H_2})^3} = K'_p$$

$$\text{бўлганидан } \Delta G^\circ = -RT \ln K_p^1 \quad (40)$$

ва

$$\Delta G = -RT \ln K_p^1 + RT \ln K_p \quad (41)$$

(41) тенглама химиявий реакциянинг изотермик тенгламаси (Вант-Гофф изотермаси) дейилади.

$K_p$  катталиқ температурага боғлиқ бўлиб, газларнинг парциал босимларининг абсолют қийматига боғлиқ эмас. Мувозанат ҳолатида бўл-

маган газ аралашмасида реакция ўнгга ёки чапга йўналиши мумкин. Агар  $K_p' < K_p$  бўлса, реакция чапга — аммиакнинг ажралиш томонига  $K_p' > K_p$  бўлса, ўнгга — аммиак ҳосил бўлиш томонига йўналади.

### ХИМИЯВИЙ МУВОЗАНАТНИНГ СИЛЖИШИ

Реакцияларининг химиявий мувозанатига концентрация, температура ва босим таъсир қилади. Бу факторларнинг ўзгариши химиявий мувозанатни у ёки бу томонга силжитади.

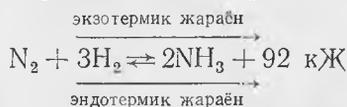
Ташқи муҳит ўзгаришининг химиявий мувозанатга таъсири эмпирик характерга эга бўлган Ле-Шателье принципига бўйсунди (1884), Ле-Шателье принципи қуйидагича таърифланади: агар химиявий мувозанатда турган системага ташқаридан бирор таъсир (концентрация, температура ёки босимнинг ўзгариши) эттирилса, система ичида шу таъсирни камайтиришга интиладиган жараёнлар содир бўлади.

Химиявий мувозанат шаронтида тўғри ва тескари томонга йўналган процесслар тезлиги ўзаро тенг бўлгани сабабли ташқаридан кўрсатиладиган таъсир бу тезликларни турлича ўзгартиради. Тезликнинг турлича ўзгариши химиявий мувозанатни силжитади. Система бунда янги мувозанат ҳолатига келади. Бу янги мувозанат ҳолатида тўғри ва тескари жараёнлар тезлиги ўзаро тенглашади.

Мисол учун аммиак синтез қилиш реакциясида реакциянинг химиявий мувозанат шаронтига турли факторларнинг таъсирини кўриб чиқамиз:



Химиявий мувозанатга температура ўзгаришининг таъсири. Химиявий мувозанатда системанинг температураси оширилганда мувозанат иссиқлик ютилиши томонига, аксинча, температура пасайтилганда иссиқлик ажралиб чиқиши билан борадиган томонга силжийди. Демак, температуранинг кўтарилиши эндотермик реакциянинг, температуранинг пасайиши экзотермик реакциянинг боришига ёрдам беради



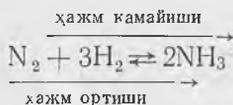
Аммиакни синтез қилиш реакцияси экзотермик реакция бўлгани учун температура оширилганда химиявий мувозанат ўнгдан чапга сурилади ва аммиак ҳосил бўлиши камаяди. Шунинг учун заводларда аммиакни синтез қилиш реакцияси, иложи борича, пастроқ температурада олиб борилади. Иссиқлик эффекти бўлмаган реакциялар мувозанатининг силжишига температура таъсир этмайди. Буларда температура оширилса, системанинг мувозанат ҳолатига келиши тезлашади, холос.

Химиявий мувозанатга концентрациянинг таъсири. Силжиш принципига кўра системадаги бирор компонент концентрацияси-

нинг ортиши химиявий мувозанатни айни компонентнинг камайиши томонига силжитади. Аксинча, бирор компонент концентрациясининг камайиши химиявий мувозанатни шу компонент ҳосил бўлиш томонига силжитади.

Системада аммиакнинг концентрацияси камайтирилса, мувозанат аммиак ҳосил бўлиш томонига силжийди. Шунинг учун аммиак синтез қилиш саноатида аммиак узлуксиз равишда системадан чиқарилиб туради.

**Босим ўзгаришининг таъсири.** Фақат газ ҳолатидаги моддалар иштирок этадиган мувозанатдаги системаларгагина босим таъсир қилади. Босимнинг оширилиши химиявий мувозанатни ҳажм камайиш томонига силжитади. Аксинча, босимнинг камайиши мувозанатни ҳажм ортиши томонига силжитади. Қўрилаган аммиакни синтезлаш реакцияси система ҳажмининг ўзгариши билан боради:



Қўрииб турибдики, аммиак ҳосил бўлиши ҳажмнинг камайиши билан содир бўлади, яъни 4 моль дастлабки моддадан 2 моль аммиак ҳосил бўлади. Ўзгармас температура ва реакцияга киришувчи моддалар концентрациясида босимнинг ортиши аммиакнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Босимнинг камайиши эса, аксинча, аммиакнинг парчаланishiга сабаб бўлади.

Умуман, босимнинг ортиши айни шароитда ҳажм ўзгариши билан борадиган реакциялар мувозанатига таъсир этади. Агар газсимон муҳитда борадиган қайтар реакциялар ҳажм ўзгариши билан бормайдиган бўлса, бундай реакциялар мувозанатига босим таъсир этмайди. Масалан,  $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$  реакциясининг химиявий мувозанат шароитига босимнинг ўзгариши таъсир қилмайди. Чунки 2 моль дастлабки моддалардан 2 моль HJ ҳосил бўлади.

Ле-Шаталье принципини аммиак синтезининг технологик жараёнига татбиқ этиш билан бу жараёни олиб боришнинг оптимал шароитлари аниқланади: саноатда аммиак синтез қилиш реакцияси маълум оптимал температурада, юқори босимда олиб борилади.

Аммиакнинг энг кўп ҳосил бўлиш шароити 1000 атм босим ва 300°C эканлиги аниқланган. Бу вақтда аралашманинг 92% ини аммиак ташкил қилади.

Завод шароитида аммиак ҳаво азотини катализатор ёрдамида бириктириш йўли билан олинади. Катализаторлар сифатида Fe ва  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (озгина  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ва KOH аралашмалари билан) ишлатилади. Аммиакдан нитрат кислота, азотли ўғитлар ва портловчи моддалар тайёрланади.

Аммиак сувда яхши эрийди. Унинг эритмаси (аммиакли сув) қишлоқ хўжалигида азотли ўғит сифатида ишлатилади. Саноат-

да икки хил: 25% ли (таркибида 20,5% азот бор) ва 20% ли (16% азот бор) аммиакли сув ишлаб чиқарилади.

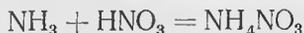
Саноатда аммиакдан нитрат кислота, унинг тузлари ва минерал ўғит сифатида ишлатиладиган бошқа турдаги моддалар олинади. Завод шароитида аммиак махсус қурилмаларда катализатор — таркибида 5—10% родий бўлган платина катализаторлигида оксидланади. Бунда қуйидагича химиявий реакция содир бўлади:



NO гази NO<sub>2</sub> гача оксидланади ва бу оксиднинг сув билан бирикишидан нитрат кислота олинади. Жараённинг схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Нитрат кислотадан аммиакли селитра NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ишлаб чиқарилади. Унинг таркибида 34—35% азот бор. Бунинг учун 45—58% ли нитрат кислота газ ҳолдаги аммиак билан нейтралланади:



Ҳосил бўлган эритмадаги сувни буғлатиб, 94,5—98,5% ли NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> олинади.

Аммиак билан нитрат кислотадан бошқа минерал ўғитлар: мочевина CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, аммоний сульфат (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, аммоний хлорид NH<sub>4</sub>Cl, кальцийли селитра Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ҳам олинади.

Азотли ўғитларнинг ишлатилиши ҳосилдорликни ошириш билан бирга уларнинг сифатини ҳам яхшилайти — донларда ва емхашакларда оқсил миқдорини оширади. Азотли ўғитлар фосфорли ва калийли ўғитлар билан биргаликда ишлатилса яхши натижалар беради.

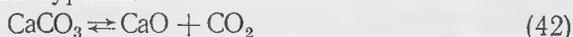
**Ле-Шателье Анри Луи** (8.X. 1850—17.IX. 1936), француз физик-химиги ва металлшуноси. Париж фанлар академиясининг аъзоси. Парижда политехника ва олий тоғ мактабларини тугатган. Сўнгра Алжирда тоғ инженери бўлиб ишлаган. 1878 йилдан Олий тоғ мактабида ва 1907 йилдан Париж университетига профессор бўлиб ишлаган. У кон гази алангаланиш, ёниш, портлаш ва детонация ҳосил қилиш жараёнини ўрганди. Химиявий мувозанат силжишининг умумий қонунини таърифлаб берди. Металлургияда химиявий жараённинг боришини ўрганди. Металлографик микроскоп яратди, металл ва унинг қотишмаларининг тузилишини аниқлаш усулларини такомиллаштирди. 1901 йили Ф. Габердан беҳабар равишда аммиак синтез қилиш шароитини топди. 1931 йили Франция химия жамиятининг президенти бўлди. 1913 йилда Петербург фанлар академиясининг мухбир аъзоси, 1926 йили Фанлар академиясининг фахрий аъзоси бўлган.

## ГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАР УЧУН МАССАЛАР ТАЪСИРИ ҚОНУНИНИНГ ТАТБИҚИ. ФАЗАЛАР ҚОИДАСИ

Ле-Шателье принципини гомоген системалардан ташқари гетероген системалар учун ҳам татбиқ этиш мумкин. Агар моддалар ҳар хил фазаларда реакцияга киришса, бундай реакцияларга гетероген реакциялар дейилади. Қайтар гетероген реакцияларда содир бўладиган мувозанат гетероген мувозанат дейилади.

Массалар таъсири қонунини гетероген системалар учун маълум чекланишлар билангина татбиқ қилиш мумкин. Ҳар хил жинсли системалар ўртасидаги мувозанат массалар таъсири қонунига бўйсунмайди.

Мисол учун берк идишда юқори температурада оҳактошнинг парчаланиш реакциясини кўрамиз:



Бу системада  $\text{CaCO}_3$  ва  $\text{CaO}$  қаттиқ ҳолатда,  $\text{CO}_2$  газ ҳолатида бўлади. Газ фазасида оз миқдорда  $\text{CaCO}_3$  ва  $\text{CaO}$  бўлади деб қаралса, реакциянинг мувозанат константасини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}} \quad (43)$$

бу ерда,  $P_{\text{CaCO}_3}$ ,  $P_{\text{CaO}}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$  —  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  ва  $\text{CO}_2$  ларнинг буг босимлари.

Айни температурада  $\text{CaCO}_3$  ва  $\text{CaO}$  ларнинг буг босими ўзгармас бўлгани учун уларнинг нисбати ҳам ўзгармас қийматга эга:

$$\frac{P_{\text{CaO}}}{P_{\text{CaCO}_3}} = K'$$

Бу қиймат (43) га қўйилса:

$$K_p = K' P_{\text{CO}_2}$$

олинади. Бунда:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{K_p}{K'} = \text{const} \quad (44)$$

(44) тенгламадан кўриш мумкинки, айни температурада  $\text{CO}_2$  нинг босими ўзгармас қийматга тенг бўлади. Бу босим  $\text{CaCO}_3$  нинг диссоциланиш босими дейилади. Бу босим системадаги  $\text{CaCO}_3$  ва  $\text{CaO}$  ларнинг концентрациясига боғлиқ бўлмай, фақат температурага боғлиқ.

Тажриба кўрсатадики, (42) тенгламада диссоциланиш босими  $880^\circ\text{C}$  да 760 мм симоб устунига тенг бўлади. Паст температураларда бу босим жуда кичик, масалан,  $500^\circ\text{C}$  да 0,11 мм симоб устунини ташкил қилади. Демак,  $\text{CaCO}_3$   $880^\circ\text{C}$  дан бошлаб тез парчалана бошлайди.

Химиявий ўзгаришлар юз бермайдиган, фақат системанинг таркибий қисмлари бир агрегат ҳолатдан бошқа агрегат ҳолатга ўтадиган гетероген мувозанатлар Гиббс қондаси билан ифодаланади. Бу қонда термодинамиканинг иккинчи қонунига асосланган ва чин мувозанат ҳолатидаги системаларга тааллуқлидир.

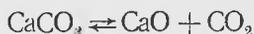
Фазалар, компонент ва эркинлик даражаси тушунчаларини киритамиз.

Гетероген системанинг бир хил таркибли ва хоссали, чегара сиртлар билан ажралган қисмлари фаза дейилади. Фаза оддий ва аралашган фазаларга бўлинади. Оддий фаза биргина химиявий моддadan тузилган бўлади (масалан, бензолнинг сувдаги эмульсиясида бензол оддий фазани ташкил қилади). Икки ёки ундан ортиқ химиявий моддалардан иборат фаза аралашган (қўш) фаза дейилади (масалан, газлар аралашмаси, суюқ ва қаттиқ эритмалар).

Система таркибига кирувчи системадан ажратиб олиниши мумкин бўлган ва системадан ташқари мавжуд бўла оладиган моддалар системани ташкил қилувчи моддалар дейилади. Масалан, шакарнинг сувдаги эритмаси икки ташкил қилувчидан иборат: сув ва шакар.

Химиявий системаларда баъзи ташкил қилувчилар химиявий жараён вақтида ҳосил бўлади. Бундай моддалар мустақил моддалар дейилади. Системанинг дастлабки ташкил қилувчи моддалари мустақил бўлмаган моддалар дейилади.

Мувозанат ҳолатдаги системанинг ҳар қандай фазасини ҳосил қилиши мумкин бўлган мустақил бўлмаган ташкил қилувчиларнинг энг кичик сони *компонентлар* дейилади. Физик системаларда компонентлар сони системани ташкил қилувчи моддалар сонига тенг, чунки моддалар ўзаро химиявий таъсирланмайди. Химиявий системаларда компонентлар сони ташкил қилувчи моддалар сонидан қайтар химиявий тенгламалар миқдорица кам бўлади. Масалан, мувозанатдаги гетероген система



химиявий системадир, унинг учта ташкил қилувчиси бор. Системада химиявий реакциялар сони бирга тенг, компонентлар сони 3—1-2. Демак, бу система икки компонентлидир.

Ушбу парчаланиш реакциясида:



Ташкил қилувчилар сони 3 та. Реакция маҳсулотлари  $\text{NH}_3$  ва  $\text{HCl}$  газ ҳолатидаги моддалар. Реакция тенгламасидан кўринадикки, бу моддаларнинг концентрациялари ўзаро тенг:

$$[\text{HCl}] = [\text{NH}_3].$$

Бу мисолда ташкил қилувчи моддалар икки тенглама билан ифодаланган:



Шундай қилиб, бу системада ташкил қилувчилар сони 3, химиявий тенгламалар сони 2 бўлиб, системадаги компонентлар сони  $3 - 2 = 1$ . Демак, система бир компонентли экан.

Мувозанатдаги системада фазалар сонини ўзгартирмай туриб ихтиёрий равишда ўзгартириш мумкин бўлган параметрлар сони системанинг эркинлик даражаси дейилади. Масалан, идеал газ учта параметр —  $P$ ,  $V$ ,  $T$  билан характерланади. Бу газнинг эркинлик даражаси иккига тенг, яъни  $P$  ва  $T$ ,  $P$  ва  $V$  ёки  $V$  ва  $T$  ни ихтиёрий ўзгартириш мумкин, бунда фазалар сони ўзгармайди. Учинчи параметр эса ҳолат тенгламаси  $PV = RT$  дан аниқланади.

Гиббс мувозанатдаги гетероген система учун фазалар, компонентлар ва эркинлик даражалари орасидаги муносабатни ифодаловчи тенгламани келтириб чиқарди:

$$C = K + 2 - \Phi \quad (45)$$

бу ерда  $C$  — эркинлик даражалари сони;  $K$  — компонентлар сони,  $\Phi$  — системадаги фазалар сони.

Гиббснинг бу ифодаси фазалар мувозанати қонунидир ва фазалар қоида си дейилади. Бу қоида қуйидагича таърифланади: мувозанатдаги кўп фазали системада эркинлик даражасининг сони компонентлар сони плюс икки минус фазалар сонига тенг.

(45) тенгламадан кўринадики, системада қанча кўп компонент бўлса (айни фазалар сонидан), системанинг эркинлик даражаси шунча кўп бўлади; системада фазалар сони қанчалик кўп бўлса, (компонентлар сони ўзгармаганда) система эркинлик даражасининг сони шунча кам бўлади.

Эркинлик даражаси бўлмаган ( $C = 0$ ) система инвариант система дейилади (масалан, муз — сув — буғ). Агар  $C = 1$  бўлса, бундай система моновариант, агар  $C = 2$  бўлса бивариант ва ҳ. система дейилади.

Фазалар қоида си система мувозанат ҳолатининг мезони бўлиб, sanoатда химиявий кўп фазали системаларда борадиган жараёнлар билан боғлиқ масалаларни ҳал этишда ёрдам беради. Бу қоида химиянинг ва химиявий технологиянинг турли соҳаларида, айниқса металлургияда, галлургияда, қурилиш материаллари, пластмассалар ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади.

### МАССАЛАР ТАЪСИРИ ҚОНУНИНИНГ КУЧСИЗ ЭЛЕКТРОЛИТЛАР ЭРИТМАЛАРИГА ТАТБИҚИ

Кучсиз электролитларнинг диссоциланиши қайтар жараён бўлгани учун ҳар қандай қайтар жараёнлар каби булар ҳам массалар таъсири қонунига бўйсунди. Бунга сирка кислотанинг диссоциланишини мисол келтирамиз:



Массалар таъсири қонунига асосан бу реакциянинг мувозанат константаси:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (47)$$

бу ерда,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  — ацетат ионларининг концентрацияси, г-ион/л,  $[\text{H}^+]$  — водород ионларининг концентрацияси, г-ион/л;  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  — диссоциланмаган сирка кислотанинг концентрацияси, моль/л. (47) тенгламадаги  $K$  — электролитик диссоциланиш константаси дейилади. Бу константа эритманинг концентрациясига боғлиқ бўлмай, температурага боғлиқдир. Масалан  $25^\circ\text{C}$  да сирка кислотанинг диссоциланиш константаси  $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$ .

Электролитик диссоциланиш константаси электролит кучини характерловчи катталиқдир: электролитнинг бу константаси қанча катта бўлса, электролит шунча кучли бўлади. Масалан, сирка кислота диссоциланиш константаси  $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$  бўлган чумоли кислотада ўн мартача кучсиз.

8- жадвалда баъзи кучсиз кислота ва асосларнинг  $25^\circ\text{C}$  даги диссоциланиш константалари келтирилган.

8- жадвал

Электролитнинг номи	$K$	Электролитнинг номи	$K$
Чумоли кислота	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Аммоний гидроксид	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Сирка кислота	$1,85 \cdot 10^{-5}$	Анилин	$4,6 \cdot 10^{-10}$
Карбонат кислота	$K_1 = 3,5 \cdot 10^{-7}$	Метиламин	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Карбонат кислота	$K_2 = 5,0 \cdot 10^{-11}$	Фенол	$1,3 \cdot 10^{-10}$

Диссоциланиш константаси кучсиз электролитлар учун ўзгармас бўлгани ҳолда, кучли электролитларда бу қиймат ўзгарувчандир.

Массалар таъсири қонуни асосида электролитнинг диссоциланиш константаси  $K$  билан унинг диссоциланиш даражаси ва концентрацияси орасидаги боғлиқлишни ифодаловчи тенгламани чиқариш мумкин. Мисол учун  $C$  концентрацияли бирор бинар электролит, айтилик,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  эритмасини оламиз. Унинг диссоциланиш даражаси  $\alpha$  бўлсин, (46) ва (47) тенгламаларни қайтадан ёзамиз:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (47)$$

у вақтда эритмадаги ҳар бир ионнинг концентрацияси  $\alpha \cdot C$  диссоциланмаган молекулалар концентрацияси  $C - \alpha C = (1 - \alpha) C$  бўлади, яъни  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha \cdot C$ ;  $[\text{H}^+] = \alpha \cdot C$ ;  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(1 - \alpha)$ . Концентрацияларнинг бу қийматларини (47) тенгламага қўйсақ,  $K$  нинг қиймати келиб чиқади:

$$K = \frac{(\alpha \cdot C)^2}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C \quad (48)$$

(48) тенглама В. Оствальд суюлтириш қонунининг аналитик ифодасидир. Уни фақат кучсиз 1—1 валентли ионларга ажраладиган бинар электролитлар учун ишлатиш мумкин.

Концентрация суюлтиришга тескари пропорционал миқдор, яъни  $C = \frac{1}{V}$  ( $V$  — суюлтириш, эритма ҳажми) бўлгани учун (48) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} \quad (49)$$

Кучсиз электролитларда  $\alpha$  жуда кичик бўлгани учун  $1 - \alpha \approx 1$  деб қабул қилинади:

$$K = \alpha^2 C \text{ ва } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (50)$$

(50) формула ёрдамида кучсиз кислота ёки асоснинг диссоциланиш константаси маълум бўлганда диссоциланиш даражасини ҳисоблаш мумкин.

Диссоциланиш константасининг қийматига кўра, кучсиз электролитлар ўртача кучдаги ( $K = 10^{-2} - 10^{-4}$ ), кучсиз ( $K = 10^{-5} - 10^{-9}$ ) ва жуда кучсиз ( $K = 10^{-10}$  ва ундан кичик) электролитларга бўлинади.

Оствальднинг суюлтириш қонунини кучли электролит эритмалари учун татбиқ этиб бўлмайди, чунки диссоциланиш константасининг қиймати концентрациянинг ортиши билан узлуксиз орта боради.

### КУЧЛИ ЭЛЕКТРОЛИТЛАР НАЗАРИЯСИ. ИОН КУЧИ

С. Аррениус барча электролитлар ҳар қандай концентрацияда қисман диссоциланган ҳолда бўлади ва улар диссоциланиш даражаси билан фарқ қилади, деб ҳисоблаган эди. Д. И. Менделеевнинг тажриба натижалари баъзи электролитлар учун Аррениус назарияси тўғри келмаслигини кўрсатди (1902 йил).

Д. П. Коновалов, И. А. Каблуков ва бошқаларнинг ишлари массалар таъсири қонунини кучли электролитларнинг диссоциланишига татбиқ этиб бўлмаслигини кўрсатди. Бунинг асосий сабаби, биринчидан, ионлар концентрациясининг нотўғри ҳисобланиши ва иккинчидан, массалар таъсири қонунини идеал системалар учун қўллаш мумкинлигидир.

Кучли электролитлар суюлтириш қонунига бўйсунмайди. Бундай электролитларнинг диссоциланиш константаси  $K$  электролитнинг концентрацияси ўзгариши билан ўзгаради.

1923 йилда П. Дебай ва Э. Гюккель кучли электролитлар назариясини яратадилар. Бу назарияга кўра фақат суюлтирилган эритмаларда эмас, юқори концентрацияли эритмаларда ҳам кучли электролит молекулалари бутунлай ионларга ажралган бўлади. Ҳар бир ион маълум миқдордаги қарама-қарши зарядли ионлар билан қўршаб олинган бўлади, бу ионлар атмосферасидаги ҳар

бир ион ҳам ўз навбатида бошқа ионлар атмосфераси билан қуршаб олинган ҳолда бўлади. Эритма суюлтирилганда ионлар ўртасидаги масофа ортиб, уларнинг ўзаро электростатик таъсирланиши камаяди. Суюлтирилган бундай эритмада ҳар бир ион бошқа ионга боғлиқ эмас. Ўзгармас электр токи майдонида кучли электролит эритмаларидаги ионлар орасидаги таъсир сабабли ионларнинг ҳаракатчанлиги кам бўлади. Бунга сабаб шуки, ташқи электр майдони таъсирида «ион атмосфераси» бир қутбга, шу атмосферанинг марказидаги ион эса бошқа қутбга томон йўналади. Бундан ташқари, ионларни қуршаб олган сольват (гидрат) қавати ҳам ион ҳаракатига тўсқинлик қилади. Эритма концентрацияси қанчалик юқори бўлса, «ион атмосфераси» шунчалик зич ва ионларнинг ҳаракати суст бўлади. Концентрланган эритмада ионларнинг ҳаракатланишига шу ионни қуршаб олган ионлар қаршилиқ кўрсатиб, натижада ионнинг ҳаракатчанлиги, электр ўтказувчанлиги ва осмотик босими камаяди. Эритмада ионлар сони аслида бўлганидан камдек кўринади. Шунинг учун диссоциланиш даражаси  $\alpha$  ҳақиқий бўлмасдан, зоҳирий бўлиб қолади.

Кучсиз электролит эритмаларида ионлар сони кам бўлганидан улар орасидаги таъсирланиш кам ва шу сабабли уларнинг диссоциланиш даражаси  $\alpha$  ҳақиқий қийматга эга бўлади.

Маълумки, Генри, Вант-Гофф ва Рауль тенгламалари ўта суюлтирилган (идеал) эритмалар хоссаларини ифодалайди. Кучли электролитлар эритмаларининг бу тенгламалар билан ҳисобланган хоссалари кузатилган ҳақиқий қийматларидан фарқ қилади.

Кучли электролитлар назариясининг тўғрилигини тасдиқловчи қатор фактлар мавжуд. Эритмада диссоциаланмаган молекулалар борлигини оптик усуллар билан аниқлаш мумкин эди. Ҳатто, юқори концентрацияларда ҳам бундай молекулаларга хос чизиқлар кўринмайди (ютилиш спектрларида ва комбинацион тарқалиш спектрларида).

Кучли кислоталарни кучли ишқорлар билан нейтралланиш иссиқлиги миқдори доимо бир хиллиги ҳам электролитнинг тўлиқ диссоциланишини тасдиқлайди. Бу назарияни тасдиқловчи яна бир факт қаттиқ кристалларда ионларнинг мавжудлигидир.

Льюис (1916) кучли электролит эритмаларида энергетик таъсирланишларни ҳисобга олиш учун активлик ва активлик коэффициенти тушунчаларини киритади. Активлик билан эритма концентрацияси орасидаги боғланиш қуйидагича ифодаланади:

$$a = f \cdot C$$

бу ерда,  $a$  — активлик,  $f$  — активлик коэффициенти;  $C$  — концентратсия. Активлик коэффициенти тажриба йўли билан осмотик босимни, эритмалар қайнаш температурасининг кўтарилишини, тегишли гальваник занжирнинг электр юритувчи кучини ўлчаш орқали аниқланади. Одатда активлик коэффициенти  $f < 1$ .

Суюлтирилган эритмаларда, яъни ионлар ўртасида ўзаро таъсирланиш бўлмаганда  $f=1$  ва  $a=C$  бўлади. Жуда суюлтирилган эритмалардагина ( $C < 0,0001$  моль/л)  $f=1$  ва  $a \approx C$  бўлади. Бундай эритмаларда ионлар орасидаги масофа катта бўлиб, ионларнинг ўзаро таъсири уларнинг ҳаракатига тўсқинлик қилмайди.

Ионлар активлигининг эритмадаги барча ионлар концентрациясига боғлиқлигини ифодалаш учун Льюис эритманинг ион кучи деган тушунчани киритади. Электролит эритмасининг ион кучини топиш учун эритмадаги ҳар бир ион концентрациясини унинг заряди квадратига кўпайтмаси йиғиндисини иккига бўлиш керак:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + C_3 \cdot Z_3^2 + \dots + C_n \cdot Z_n^2)$$

ёки

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

Бу ерда  $\mu$  — ион кучи,  $C_i$  — ҳар бир ионнинг концентрацияси,  $\Gamma$  — ион/л,  $Z$  — шу ионнинг заряди (валентлиги).

Масалан, 0,2 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эритмасининг ион кучи қуйидагича ҳисобланади:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{\text{Na}^+} \cdot Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (0,2 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2) = 0,6$$

Кучли электролит эритмасининг концентрацияси ортиши билан эритмада ионлар миқдори ортади ва бу ўз навбатида, эритманинг ион кучини оширишга, активлик коэффициентини ва ионлар активлигини камайтиришга олиб келади.

Ион кучи 0,01 дан кичик бўлган суюлтирилган эритмалар учун активлик коэффициенти билан ион кучи орасида қуйидагича боғланиш мавжуд:

$$\lg f = 0,5 Z^2 \sqrt{\mu}$$

Бу ерда  $Z$  — ионнинг заряди,  $\mu$  — эритманинг ион кучи. Тенгламадан кўринадики, эритманинг ион кучи қанча катта бўлса, ионларнинг активлик коэффициенти шунча кичик бўлади.

Амалиётда ва назарий ҳисоблашларда активлик коэффициенти кенг қўлланилади. Ионлар активлиги (концентрация каби унинг ҳам бирлиги кмоль/м<sup>3</sup>) химиявий реакцияларда ионларнинг эффектив концентрациясини ифодалайди. Одатдаги концентрация эритмада бўлган моддаларнинг миқдорини кўрсатади. Шунинг учун назарий ҳисоблашларда эритмада бўлган модданинг концентрациясини эмас, модданинг химиявий жараёнда бевосита қатнашган миқдорини олиш керак.

Дебай ва Гюккелнинг кучли электролитлар назариясини концентрацияси 0,01—0,05 Н дан юқори бўлмаган эритмалар учун қўллаш мумкин. Бу назариянинг хулосалари сувдаги ўта суюл-

тирилган эритмалар билан қилинган тажриба натижаларига мос келади.

**Коновалов Дмитрий Петрович** (22.III.1856—6.I.1929), Совет химиги, 1878 йили Петербург тоғ институтини тугатиб, сўнгра 1878—1880 йилларда Петербург университетига А. М. Бутлеров ва Д. И. Менделеевлардан таълим олган.

Асосий илмий ишлари химиявий термодинамика ва кинетикага бағишланган. Қўш суюқ системаларда эритмаларнинг буғ ва суюқ фазаларидаги моддаларнинг таркибий қисми буғ босимига ва қайнаш температурасига боғлиқлик қонунларини кашф этди. Биринчи бўлиб гетероген катализга актив сирт тушунчасини киритди. Автокатализ ҳақидаги тушунчани таърифлаб берди ва автокаталитик реакцияларнинг тезлигини аниқлаш формуласини келтириб чиқарди.

**Каблуков Иван Алексеевич** (2.IX.1857—5.V.1942) Рус физик-химиги. Фанлар академиясининг фахрий аъзоси. 1880 йили Москва университетини тугатиб, Лейпциг университети ва Москва қишлоқ хўжалиги институтига ва университетда профессор бўлиб ишлаган.

Асосий илмий ишлари сувсиз эритмаларнинг электрохимиясига асосланган. Органик эритувчиларда электролитларнинг электр ўтказувчанлигини ўрганди. Фанга ионларнинг сольватланиши ҳақидаги тушунчани киритди. Эритмаларнинг физикавий ва химиявий назарияларини биринчи бўлиб яқинлаштирди. Суюқлан-тирилган тузларнинг фаза ўзгаришларини ўрганди. Анорганик ва физик-химиядан, физик ва коллоид химиядан дарсликлар ёзди.

**Дебай Петер Йозеф Вильгельм** (24.III.1884—2.XI.1966). Голландиялик физик ва физик-химик. 1905 йили Ахенда олий техника мактабини, 1910 йил Мюнхен университетини тугатди. Цюрих, Утрехт, Геттинген, Лейпциг, Берлин университетларида профессор бўлиб ишлади. Асосий илмий ишлари физика ва химия фанларига тааллуқли бўлиб, химиявий тузилишга бағишланди. Паст температураларда кристалл панжаранинг иссиқлик сиғими абсолют температуранинг кубига пропорционал бўлишини кўрсатди. Қутбли ва қутбсиз эритувчилар эритмасидаги молекулаларнинг диполь моментини ўрганди ва диполь момент назариясини яратди. Диполь моментнинг ўлчов бирлиги Дебай номи билан юритилади. Магнит майдони таъсирида электроннинг атомдаги ҳаракатини таърифлаш учун учинчи квант сони талаб қилинишликни аниқлади. Й. Хюккел билан биргаликда кучли электролитлар назариясини яратди. У Берлин, АҚШ фанлар академияларининг аъзоси эди. 1936 йилда Нобель мукофотига сазовор бўлди.

#### КИСЛОТА ВА АСОСЛАРНИНГ ПРОТОЛИТИК НАЗАРИЯСИ

С. Аррениуснинг электролитик диссоциация назариясига кўра, кислоталарнинг хоссалари водород ионлар борлиги билан, асосларнинг хоссалари гидроксил ионлари борлиги билан характер-

ланади. Химияда кислоталар деб водород ионларини, асослар деб гидроксил ионларини берадиган моддаларга айтилади.

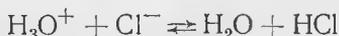
XX аср бошида (1923 й) Бренстед ва Т. М. Лоури томонидан кислота ва асослар тўғрисида янги назария яратилди. Бу назарияга кўра кислота деб ўзидан водород ионини (протон) берадиган (донор), асос деб ўзига водород ионини қабул қиладиган (акцептор) моддаларга айтилади. Кислота ва асослар қуйидаги тенглама билан боғланган:



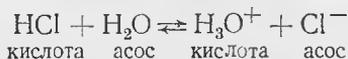
Масалан, водород хлориднинг сув билан бирикиши:



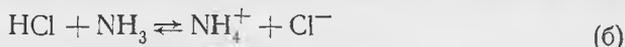
Бу реакцияда HCl сувга водород ионини бериб, HCl кислота, сув эса асос ролини ўйнайди. Реакцияни аксинча йўналишда боради деб қаралса, гидроксоний иони (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) протон бериб кислота вазифасини, Cl<sup>-</sup> иони эса протон қабул қилиб асос вазифасини бажаради, яъни:



У вақтда гидроксоний ионини (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) кислота деб, хлор ионини (Cl<sup>-</sup>) асос деб қараш мумкин. Умумий ҳолда HCl нинг сув билан бирикшини қуйидагича ёзиш мумкин:



Кислоталар ва асослар иштирок этадиган барча реакцияларда кислота — асос жуфтлари ҳосил бўладиган ўнга ёки чапга силжувчи мувозанатлар ҳосил бўлади. Бунга қуйида бир нечта мисол келтирамиз:

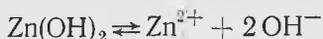


(а) тенгламада сув асос ўрнида, (в) тенгламада кислота ўрнида реакцияда иштирок этади. Шундай қилиб, бир модданинг ўзи ҳам кислота, ҳам асос вазифасини бажариши мумкин.

Протоннинг ўтиши билан борадиган реакцияларга протолирик реакциялар дейилади. Бундай реакциялар натижасида янгидан кислота ва асос ҳосил бўлади. Ҳам кислота, ҳам асос хоссаларини намоён қиладиган электролитлар *амфотер моддалар* ёки *амфолитлар* дейилади. Баъзи металларнинг гидроксидлари, масалан, рух ва алюминий гидроксидлар шундай моддалар жумласидандир. Рух гидроксиднинг кислота каби диссоциланиши:



ва асос каби диссоциланиши:



Бренстед Йоханнес Николаус (22. II. 1879—17. XII. 1947).

Дания физик-химиги, Дания қироллик илмий жамиятининг аъзоси. 1902 йили Копенгаген университетини тугатиб, шу ерда ишлади. Асосий илмий ишлари химиявий кинетика, катализ ва эритмаларнинг термодинамикасига бағишланган. Эритмалардаги каталитик реакцияларни, ионларнинг кинетик хоссаларини ўрганган. У кислота ва асослар назариясини яратди. Кислота ва асосларнинг кучи билан уларнинг каталитик активлиги асосли катализ назариясини бойитди. Симобнинг орасидаги миқдорий нисбатларни аниқлади.

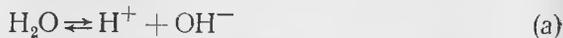
Лоури Томас Мартин (2.X. 1874—2.IX. 1936), инглиз химиги, Лондон қироллик жамиятининг аъзоси. 1889 йилда Лондон Марказий техник коллежини тугатди. 1913 йилгача ўша ерда ассистент бўлиб, сўнгра Лондондаги тиббиёт мактабиде ва 1920 йилдан Кембридж университетиде профессор бўлиб ишлади.

Асосий илмий ишлари органик бирикмаларнинг оптик активлигини ўрганишга бағишланган. У И. Н. Бренстед билан ҳар бир кислота протоннинг манбаи эканлигини исботлади. Поляриметрия усулларини ишлаб чиқди.

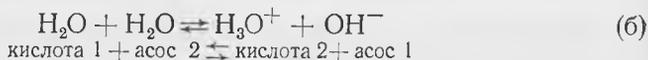
У Фарадей номидаги жамият президенти эди.

### СУВНИНГ ИОН КЎПАЙТМАСИ. ВОДОРОД КЎРСАТКИЧ

Сув кўп моддалар учун эритувчи вазифасини ўтайди ва унда турли химиявий процесслар содир бўлади. Бундан ташқари, химиявий тоза сувнинг ўзи кучсиз электролит бўлиб, бошқа электролитлар каби ионларга қуйидагича диссоциланади:



ёки



Соддалаштириш мақсадида диссоциланишни (а) тенглама тарзида боради ва  $\text{H}^+$  иони ҳосил бўлади деб қараш мумкин. Бу ҳолда массалар таъсири қонуни (а) тенгламага татбиқ этилса, сувнинг электролитик диссоциланиш константаси:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (51)$$

Сувнинг 22°C даги диссоциланиш константаси  $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$  ва диссоциланиш даражаси  $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-9}$  бўлгани учун, яъни жуда кичик миқдор бўлгани учун сувнинг диссоциланмаган молекулалар концентрациясини ўзгармас деб қараш мумкин, яъни  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ . У вақтда 51) тенглама қуйидаги:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}] = K_c \quad (52)$$

қўринишга эга бўлади. Бу ерда  $K_c$  қийматни сувнинг ион кўпайтмаси дейилади. 1 литр сувда 55,6 моль  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\frac{1000}{18} = 55,6$  моль) бўлгани учун сувнинг концентрацияси (52) тенгламага қўйилса, қуйидаги нағижга келиб чиқади (22°C учун):

$$K_c = K [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14} \quad (53)$$

ва

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Ҳар қандай сувли эритмада ўзгармас температурада водород ва гидроксил ионлари концентрацияларининг кўпайтмаси ўзгармас қийматга эга.

(53) тенгламадан

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}; \quad \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$$

Водород ва гидроксил ионларининг концентрацияси бир-бирига боғлиқ ҳолда ўзгаради. Агар сувга кислота қўшилиб борилса,  $[\text{H}^+]$  ортда боради,  $[\text{OH}^-]$  шу даражада камая боради. Натижада уларнинг кўпайтмаси ўзгармас сақланади. Нейтрал муҳитда  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  г-ион/л; агар муҳит кислотали бўлса  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ ; асосли бўлса  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ .

Муҳитнинг кислотали ёки асосли эканлигини манфий кўрсаткич билан ифодалаш амалда анча ноқулайлик туғдиради. Шунинг учун муҳитнинг қандайлигини ифодалаш учун водород кўрсаткич ифодаси қўлланилади. Водород кўрсаткич рН ни Серенсен киритган (1909) бўлиб, у қуйидагига тенг:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Водород кўрсаткич деб, водород ионларининг г-ион/л бирликда ифодаланган концентрациясининг манфий ишора билан олинган ўнли логарифмига айтилади. Химиявий тоза сувда 22°C учун  $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$ , кислотали муҳитда  $\text{pH} < 7$ , асосли муҳитда  $\text{pH} > 7$ . (53) тенгламани логарифмласак,

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = \lg 10^{-14}$$

$\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$  ва  $-\lg[\text{OH}^-] = \text{pOH}$  эканлигини ҳисобга олиб ёзсак:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \lg 10^{-14} = 14 \quad (22^\circ\text{C})$$

келиб чиқади.

Водород кўрсаткичининг қийматиغا кўра муҳит 9-жадвалда кўрсатилгани каби бўлади:

9-жадвал

рН	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Муҳит		Кучли кисло-тали				Кучсиз кислотали		Нейтрал		Кучсиз асосли				Кучли асосли (ишқорий)	

Фан ва техниканинг турли соҳаларида, технологик жараёнларда водород кўрсаткичининг аҳамияти катта. Биологик жараёнларда ҳам водород кўрсаткичининг аҳамияти катта. Физиологик жараёнлар маълум рН да нормал боради. Масалан, инсон қони-

нинг рН и 7,36 га тенг бўлиб, бу қийматнинг у ёки бу томонга ўзгариши инсоннинг ҳаёт фаолияти бузилишига олиб келади.

Турли ферментларнинг активлиги рН га боғлиқ ҳолда ўзгаради. Турлича рН қийматида бир ферментнинг ўзи ҳар хил реакцияларда катализаторлик вазифасини бажаради.

Ўсимликларнинг озикланиши ва ўғитларнинг самарадорлиги қўлланиладиган тупроқнинг рН ига боғлиқ. Д. Н. Прянишников нитрат ( $\text{NO}_3^-$ ) таркибидаги азот кучсиз кислотали муҳитда ( $\text{pH} = 5$ ), аммоний ( $\text{NH}_4^+$ ) таркибидаги азот нейтрал ( $\text{pH} = 7$ ) муҳитда ўсимликлар томонидан яхши ўзлаштирилишини аниқлаган.

Ўсимликларнинг тупроқ муҳитига муносабати ҳар хил. Масалан, картошка, сули  $\text{pH} \approx 5$  бўлган тупроқда яхши ҳосил берса, буғдой, арпа, лавлаги, бедалар нейтрал муҳитда яхши ривожланади.

Тупроққа оҳак ёки суперфосфат солиниб, тупроқнинг рН и ўзгартирилади, яъни тупроқнинг кислоталилиги камайтирилади. Бу билан ўсимликлар ва тупроқ микрофлораси учун керакли муҳит яратилади. Тупроқнинг ортиқча ишқорийлигини камайтириш учун гипс ( $\text{CaSO}_4$ ) ва темир купороси ( $\text{FeSO}_4$ ) қўшилади.

Булардан кўринадики, водород ионларининг концентрациясини аниқлаш химиявий технологияда, биохимияда, агрохимияда, тупроқшуносликда, физиологияда ва медицинада жуда муҳим аҳамиятга эга экан.

### ЭРИТМАЛАРНИНГ АКТИВ ВА УМУМИЙ КИСЛОТАЛИЛИГИ. БИР НЕГИЗЛИ КУЧСИЗ ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ВОДОРОД КЎРСАТКИЧЛАРИНИ ҲИСОБЛАШ

Ҳар қандай кислота ёки ишқор эритмасида маълум миқдорда эркин ҳолдаги  $\text{H}^+$  (тўғрироғи  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ёки  $\text{OH}^-$  ионлари бўлади. Кислотани ишқор билан нейтралланиш вақтида ионлар бирикиб, сув молекуласини ҳосил қилади. Бунда барча водород ионлари нейтралланиш жараёнида иштирок этади.

Эритманинг ҳажм бирлигидаги  $\text{H}^+$  ионларининг барча миқдори умуий ёки титрланувчи кислоталилик дейилади. Гидратланган эркин водород ионлари эритманинг актив кислоталилигини ташкил қилади. Бу икки кислоталилик моль/л ёки  $\text{кг/м}^3$  бирликларда ўлчанади. 9-жадвалда 1 н. турли кислоталарнинг умуий ва актив кислоталилиги берилган.

9-жадвал

Баъзи кислоталарнинг актив ва умуий кислоталилиги

Кислоталар	1 н эритмаларда диссоциланганлик даражаси	Умуий кислоталилик, $\text{кг/м}^3$	Актив кислоталилик, $\text{кг/м}^3$
HCl	0,79	1	0,79
HNO <sub>3</sub>	0,82	1	0,82
HCN	0,000036	1	0,000036
CH <sub>3</sub> COOH	0,0034	1	0,0034

Жадвалдан турли кислоталарнинг умумий кислоталилиги бир хил бўлгани ҳолда актив кислоталилиги бир-биридан катта фарқ қилиши кўринади.

Бир асосли кучсиз кислота ва асослар учун  $H^+$  ионларининг концентрациясини (моль/л да) назарий йўл билан ҳисоблаб толиш мумкин. Буни сирка кислота мисолида кўриб чиқамиз. У қуйидагича диссоциланади:



Бу реакцияга массалар таъсири қонунини татбиқ этсак:

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (54)$$

бу ерда  $K$  — сирка кислотанинг электролитик диссоциланиш константаси.

$CH_3COOH$  нинг диссоциланиш тенгламасидан  $[H^+] = [CH_3COO^-]$ . Бундан (54) тенгламани бошқача ёзсак бўлади:

$$K = \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]} \quad (55)$$

Агар сирка кислотанинг диссоциланиш даражасини  $\alpha$  билан, концентрацияни  $C$  билан ифодаласак, қуйидагини оламиз:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = C \cdot \alpha$$

$$[CH_3COOH] = C - C\alpha = (1 - \alpha)C$$

(55) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K = \frac{[H^+]^2}{C(1 - \alpha)} \quad (56)$$

бундан

$$[H^+] = \sqrt{KC(1 - \alpha)} \quad (57)$$

Кучсиз кислоталарда  $\alpha \ll 1$  лигини эътиборга олиб,  $1 - \alpha \approx 1$  деб олсак бўлади. Унда

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C} \quad (58)$$

Бу ифодани логарифмласак ва ишораларини тескарсига ўзгартирсак, бир асосли кучсиз кислоталарнинг водород кўрсаткичини ҳисоблаш формуласини оламиз:

$$\lg[H^+] = \frac{1}{2} \lg K + \frac{1}{2} \lg C \quad (59)$$

бундан

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K - \frac{1}{2} \lg C \quad (60)$$

— $\lg K$  ни  $pK$  билан алмаштирсак

$$pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg C \quad (61)$$

Бир негизли кучсиз асослар учун ҳам худди шунга ўхшаш формула олинади. Масалан,



Бу вақтда (61) тенгламага ўхшаш формулани оламиз:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{pK} - \frac{1}{2} \lg C \quad (61)$$

бу ерда  $K$  — кучсиз асоснинг диссоциланиш константаси,  $C$  — шу асос концентрацияси.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ тенгламада } \text{pOH} \text{ ўрнига}$$

(62) ифодадаги  $\text{pOH}$  қийматини қўйилса,

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK} + \frac{1}{2} \lg C \quad (63)$$

олинади. Бу тенглама бир негизли кучсиз асосларнинг водород кўрсаткичини ҳисоблаш имконини беради.

**Мисол.** 0,1 н сирка кислотанинг  $\text{pH}$  ва  $\text{pOH}$  қийматларини ҳисобланг. Сирка кислотанинг диссоциланиш константаси  $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$ . Масалани (60) тенгламадан фойдаланиб ечамиз:

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg(1,85 \cdot 10^{-5}) - \frac{1}{2} \lg 0,1 = \frac{1}{2} 4,73 + 0,5 = 2,86$$

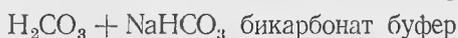
$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 2,86 = 11,14$$

### БУФЕР ЭРИТМАЛАР

Кучли кислота ва кучли асос эритмаларининг  $\text{pH}$  қиймати вақт ўтиши билан ўзгариб қолади. Ҳаводан тушадиган ва шиша идиш таркибидаги моддаларнинг қисман эриши сабабли тайёрланган кучли кислота ёки асосларнинг  $\text{pH}$ и ўзгаради.

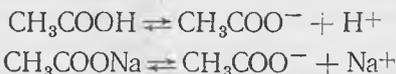
Агар, масалан, сирка кислота ва унинг тузи ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) аралашмаси олинса, бу эритма ўзининг  $\text{pH}$  ини вақт ўтиши билан ўзгартирмай сақлай олади. Агар бундай аралашмага оз миқдорда кислота ёки ишқор қўшилса ёки суюлтирилса ҳам унинг  $\text{pH}$ и ўзгармайди. Эритмаларнинг  $\text{pH}$  қийматини ўзгартирмай сақлаш хоссаси унинг буферлиги дейилади. Буфер хоссага эга бўлган эритмалар буфер эритмалар дейилади.

Ўз таркибига кўра буфер эритмалар икки турга бўлинади: а) кучсиз кислота ва шу кислотанинг кучли асос билан ҳосил қилинган тузи; б) кучсиз асос ва шу асоснинг кучли кислота билан ҳосил қилинган тузи. Амалда қуйидаги буфер эритмалар кўпроқ қўлланилади:



$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  фосфат буфер

Фосфат буфер аралашмада  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  кислота вазифасини,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  туз вазифасини ўтайди. Эритмаларнинг буфер хоссаси қандай намоён бўлишини ацетат буфер эритма мисолида кўра-миз. Бу аралашмада қуйидагича электролитик диссоциланиш со-дир бўлади:



Буфер аралашмадаги водород ионларининг концентрацияси кис-лота молекуласининг диссоциланиш даражасига боғлиқ. Масса-лар таъсири қонунига кўра кислотанинг диссоциланиш констан-таси:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (64)$$

(64) тенгламадан водород ионларининг концентрацияси аниқла-нади:

$$[\text{H}^+] = \frac{K[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (65)$$

Сирка кислота кучсиз кислота бўлгани учун унинг диссоциланиш даражаси жуда кичик, яъни эритмада диссоциланмаган молекулалар миқдори кўп. Бу эритмага натрий ацетат қўшилса,  $\text{Na}^+$  ва  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ионларига яхши диссоциланиб, сирка кислотанинг диссоциланишини тўхтатади. Шунинг учун сирка кислотанинг диссоциланмаган молеку-лалари концентрацияси кислотанинг дастлабки концентрациясига тенг деб қабул қилинади, яъни  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кислота}}$ . Эритмаларда  $\text{CH}_3\text{COONa}$  яхши диссоцилангани учун барча  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ионлари туз-нинг диссоциланишидан ҳосил бўлади ва бу ионларнинг концентрация-сини тузнинг умумий концентрациясига тенг деб қараш мумкин, яъни  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{туз}}$ ; у вақтда;

$$[\text{H}^+] = K \frac{C_{\text{кислота}}}{C_{\text{туз}}} \quad (66)$$

(66) ни логарифмласак:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K + \lg C_{\text{туз}} - \lg C_{\text{кислота}} \quad (67)$$

ёки

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{туз}}}{C_{\text{кислота}}}$$

Шундай қилиб, буфер эритманинг pH и олинган кислота ва туз концентрациялари нисбати билан характерланади. Худди шундай йўл билан кучсиз асос ва унинг тузидан иборат буфер эритма учун қуйидаги тенгламаларни ёзиш мумкин.

$$[\text{OH}]^- = K \frac{C_{\text{асос}}}{C_{\text{туз}}} \quad (68)$$

$$p\text{OH} = pK + \lg \frac{C_{\text{туз}}}{C_{\text{асос}}} \quad (69)$$

Буфер эритмаларнинг водород ионлари концентрациясини бир хилда сақлаб туриш хоссаси қўшилаётган кислота ёки ишқорнинг миқдорига боғлиқ. Эритманинг буфер хоссаси буфер сифими билан характерланади. Буфер сифими 1 л буфер эритманинг рН қийматини бирга ўзгартириш учун керак бўладиган кучли кислота ёки асоснинг грамм-эквивалент миқдори билан ўлчанади:

$$B = \frac{C}{p\text{H}_1 - p\text{H}_0} \quad (70)$$

Бу ерда,  $B$  — буфер сифими,  $C$  — кучли кислота ёки асоснинг миқдори, г-эquiv,  $p\text{H}_0$  — кислота ёки асос қўшилгунга қадар бўлган эритманинг водород кўрсаткичи;  $p\text{H}_1$  — кислота ёки асос қўшилгандан кейинги водород кўрсаткичи.

Буфер сифими буфер аралашмадаги компонентлар концентрациясига ва бу концентрациялар нисбатига боғлиқ. Ҳар қандай буфер эритманинг буфер сифими  $C_{\text{кислота}} = C_{\text{туз}}$  ёки  $C_{\text{кислота}} = C_{\text{асос}}$  бўлганда максимал қийматга эга бўлади.

Буфер эритмалар тирик организм учун муҳим аҳамиятга эга. Организмдаги модда алмашилиш жараёнида кўп миқдорда кислотали маҳсулотлар ҳосил бўлади. Организмдаги моддаларнинг кучли буфер хоссага эга эканлигидан организмда рН қиймат бир хилда сақланади. Инсон организмда оқсил, бикарбонат ва фосфат буферлар муҳим роль ўйнайди.

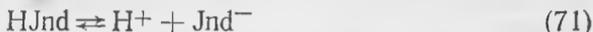
Қоннинг буферлиги  $\text{NaHCO}_3$  ва  $\text{CO}_2$  дан иборат карбонат ва қисман  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ва  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  дан иборат фосфат буферларининг борлигидандир.

Тупроқ эритмалари ҳам маълум буфер хоссага эга. Бу буферликни тупроқ эритмасидаги гидрокарбонат ва фосфатлар ҳосил қилади. Тупроққа қўшилаётган баъзи моддалар, масалан, суперфосфат таркибидаги дигидрофосфат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  тупроқ эритмасининг кислоталилигини оширади, аксинча, поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  асослигини оширади. Тупроқ рН ининг ўзгаришига ундаги кучсиз кислота (масалан,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), кучли кислота тузлари ва тупроқ коллоидлари тўқинлик қилади. Тупроқнинг буферлиги ўсимликларнинг ва тупроқ микроорганизмларининг нормал ривожланиши учун катта аҳамиятга эга.

Буфер аралашмалари химия лабораторияларида кўп ишлатилади. Бундай эритмалардан, асосан, турли эритмаларнинг рН инини колориметрик (индикатор) усулда аниқлашда фойдаланилади.

## ИНДИКАТОРЛАР ВА УЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ

Водород ионларининг концентрациясини колориметрик усул билан аниқлашда индикаторлардан фойдаланилади. Эритманинг рН ига қараб ўз рангини ўзгартирадиган органик моддалар индикаторлар дейилади. Сувдаги эритмаларда индикатор кучсиз кислота ёки кучсиз асос хоссаларини намоён қилиб, уларнинг диссоциланмаган молекулалари бир хил рангда, диссоциланганда ҳосил бўладиган ионлар бошқа рангда бўлиш хусусиятига эга. Масалан, фенолфталеин, метилоранж ва лакмус кучсиз кислоталар деб қаралса, уларнинг диссоциланиши қуйидагича бўлади:



Бу ерда, HJnd, Jnd — диссоциланмаган ва диссоциланган индикатор формалари бўлиб, уларнинг ранги турлича (Jnd — индикаторнинг мураккаб аниони) бўлади.

Масалан, фенолфталеин кислотали муҳитда диссоциланмайди ва HJnd формадаги рангни кўрсатади. Бу форма рангсиз. Шу индикаторнинг ўзи ишқорий муҳитда яхши диссоциланади ва эритма Jnd<sup>-</sup> анионининг рангини кўрсатади, яъни бу муҳитда эритма пушти рангга киради.

Индикаторларнинг эритмаларда бирор рангга кириш хоссаси улар таркибида хромофор деб аталувчи қўшбоғга эга бўлган группаларнинг мавжудлигидандир: —N=O; —N=N—; C=O ва ҳ. к.

Айниқса, хиноид группаси  $= \langle \text{---} \rangle =$  бўлган туташ қўш

боғли индикаторлар кучли хромофор хоссага эга. Хромофор группалар сони ортиши билан индикатор рангининг ўзгариши кучаяди.

(71) мувозанатга массалар таъсири қонуни татбиқ этилса:



диссоциланиш константаси:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Jnd}^-]}{[\text{HJnd}]} \quad (72)$$

бундан

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{HJnd}]}{[\text{Jnd}^-]} \quad (73)$$

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{[\text{Jnd}^-]}{[\text{HJnd}]}$$

(73) тенгламада [Jnd<sup>-</sup>] = [HJnd], яъни индикаторнинг ярми диссоциланганда:

$$[\text{H}^+] = K \text{ ва } \text{pH} = \text{pK}$$

Водород кўрсаткич индикаторнинг pK ига тенг бўлган ҳолат индикатор рангининг ўзгариш нуқтаси деб қабул қилинган. Индикатор рангининг HJnd дан Jnd — гача тўлиқ ўзгариши рН қийма-

тининг тахминан 2 га ўзгаришига тўғри келади. Индикатор рангининг ўзгаришини кўз билан кузатиш мумкин бўлган рН оралигини индикатор рангининг ўзгариш интервали дейилади. Бу интервал фенолфталеинда рН  $8,0 \div 9,8$ , лакмусда рН  $5 \div 8$ , метилоранжда рН  $3,1 \div 4,4$  га тўғри келади.

### ЭРИТМАЛАРНИНГ рН ИНИ КОЛОРИМЕТРИК УСУЛДА АНИҚЛАШ

Водород ионларининг концентрациясини аниқлашнинг бир неча усули мавжуд бўлиб, булардан энг кўп қўлланиладиган колориметрик усулдир. Колориметрик усул индикаторлардан фойдаланишга асосланган бўлиб, буферли ва буферсиз турларга бўлинади.

Буферли усулда бир хил ҳажмда турли рН қийматига эга бўлган буфер эритмалар тайёрланиб, уларга бир хил миқдорда индикатор қўшилади. Натижада турли рангдаги шкала ҳосил бўлади. Текширилаётган эритманинг (индикатор қўшилган) ранги шкаладаги қайси буфер эритма ранги билан бир хил бўлса, бу эритмаларнинг рН қийматлари ҳам ўзаро тенг бўлади.

рН ни аниқлашнинг буферсиз усулида (Михаэлис усули) нитрофенол группасига кирувчи бир хил рангли индикаторлардан турли рН га эга бўлган қатор стандарт эритмалар тайёрланади. Михаэлис усули ёрдамида эритмаларнинг рН қийматини  $2,8 \div 8,4$  оралигида ўлчаш мумкин.

Текширилаётган эритма рангини стандарт эритмалар рангига солиштириш учун колориметр, компаратор ва махсус штативлардан фойдаланилади.

Колориметрик усул ёрдамида рН ни 0,2 аниқликда ўлчаш мумкин.

**Михаэлис Леонор** (16.I. 1875—8.X. 1949) Немис биохимиги ва химик-органиги. 1896 йилда Берлин университетини тугатган.

Асосий илмий ишлари ферментатив реакцияларни ўрганишга бағишланган. Ферментатив реакция тезлигининг субстрат концентрациясига боғлиқлик тенгласига константа киритди (Михаэлис константаси). Қонда глюкозанинг эркин ҳолда бўлишини кўрсатиб берди. Хужайра мембраналарининг сингдирувчанлигини ўрганди.

### ТУЗЛАРНИНГ ГИДРОЛИЗИ

Эритмаларнинг муҳит реакцияси унда эриган кислота ёки асосга боғлиқ бўлиб қолмасдан, тузларнинг бор-йўқлигига ҳам боғлиқ. Кўп тузлар эритма рН ини у ёки бу томонга силжитади. Бу таъсир тузларнинг гидролизланиши оқибатидир. Туз ионларининг сув ионлари билан ўзаро таъсирланишига гидролиз деб аталади. Бунда туз ионлари сувнинг  $H^+$  ёки  $OH^-$  ионлари билан химиявий бирикиб, кучсиз кислота ёки кучсиз асос ҳосил қилади. Кучли кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузлардан (масалан,  $NaCl$ ) бошқа тузларнинг ҳаммаси гидролизланади.

Қуйида турли тузларнинг гидролизланиши ва уларга тўғри келадиган муҳит реакциялари кўриб чиқилади.

1. Кучсиз кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган туз гидролизланганда кучсиз кислота ва кучли асос ҳосил бўлиб, муҳит реакцияси асосига айланади:



Реакция тенграмаси ион кўринишида ёзилади.

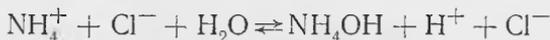


Тузнинг гидролизланишидан ҳосил бўлаётган  $\text{OH}^-$  ионлари муҳитга ишқорий реакция беради. Масалан, 0,1 н  $\text{CH}_3\text{COONa}$  эритмасининг  $\text{pH}=9,9$ .

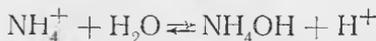
2. Кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузнинг гидролизи натижасида эритмада кучли кислота ва кучсиз асос ҳосил бўлади:



Бу тенграмани ион кўринишида ёзсак:

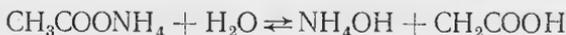


ёки



Ҳосил бўлаётган хлорид кислотанинг  $\text{H}^+$  ионлари эритмага кислотали реакция беради. Масалан, 0,1 н  $\text{NH}_4\text{Cl}$  эритмасининг  $\text{pH}=5,2$ .

3. Кучсиз кислота ва кучсиз асос тузи гидролизланганда эритмада кучсиз кислота ва кучсиз асос ҳосил бўлади:



Бу кислота ва асосларнинг диссоциланиш константалари ўзаро тенг бўлганлигидан:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ ва } K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

эритма нейтрал муҳитга эга бўлади.

Шундай қилиб, кучсиз кислота ва кучли асосларнинг тузи гидролизланганда муҳит,  $\text{pH} > 7$  кучли кислота ва кучсиз асос тузи гидролизланганда муҳит  $\text{pH} < 7$ , кучсиз кислота ва кучсиз асосдан ҳосил бўлган тузлар гидролизланганда муҳит  $\text{pH}=7$  бўлади.

Тузларнинг гидролизи гидролиз константаси билан характерланади. Кучсиз кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузнинг гидролизи мисолида гидролиз константаси ҳамда шу константанинг нималарга боғлиқлигини кўрамиз.



Реакция тенграмасини ионли ҳолда ёзсак:



Ушбу мувозанат ҳолатига массалар таъсири қонуни татбиқ этилса, мувозанат константаси:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

Эритмада сувнинг концентрациясини ўзгармас деб қаралса, [74] тенгламадаги  $[\text{H}_2\text{O}]$  ни диссоциланиш константаси билан умумлаштириш мумкин:

$$K_r = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (75)$$

бу ерда,  $K_r$  — гидролиз константаси,

Сирка кислотанинг диссоциланиш тенгламасига:



массалар таъсири қонуни татбиқ этилса, кислотанинг диссоциланиш константаси:

$$K_k = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (76)$$

(76) тенгламадан:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{K_k} \quad (77)$$

(77) тенгламадаги  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  қиймат (75) га қўйилса,

$$K_r = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_k[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (78)$$

Охириги тенгламадаги  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_c$  сувнинг ион кўпайтмаси бўлиб, сурат ва махраждаги ацетат ионлари қисқартирилгандан кейин қуйидагича ёзилади:

$$K_r = \frac{K_c}{K_k} \quad (79)$$

Шундай қилиб, кучсиз кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузнинг гидролиз константаси сувнинг ион кўпайтмасининг гидролиз натижасида ҳосил бўладиган кислотанинг диссоциланиш константаси нисбатига тенг.

Шу йўл билан кучли кислота ва кучсиз асосдан, кучсиз кислота ва кучсиз асосдан ҳосил бўлган тузларнинг гидролиз константаларини аниқлаш тенгламаларини чиқариш мумкин:

$$K_r = \frac{K_c}{K_{ac}} \quad K_r = \frac{K_c}{K_k K_{ac}} \quad (80)$$

Бу тенгламалардаги  $K_{ac}$  тузларнинг гидролизланишидан ҳосил бўлган асосларнинг диссоциланиш константаси.

Гидролиз константаси, эритма концентрацияси ва рН бир-бирига ўз-

аро боғлиқ. Буни  $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}$  тузунинг гидролизланиши мисолида кўриш мумкин. Бу тузунинг гидролиз константаси:

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_c}{K_k} \quad (81)$$

$\text{CH}_3\text{COONa}$  гидролизланганда бир хил миқдорда  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ва  $\text{OH}^-$  ионлари ҳосил бўлади, яъни  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ . У вақтда (81) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_c}{K_k} \quad (82)$$

Эритмада  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C$  деб қабул қилса бўлади. Бу ерда  $C$  натрий ацетат ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) нинг концентрацияси. У вақтда (82) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$\frac{K_c}{K_k} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C} \quad (83)$$

Сувнинг ион кўпайтмаси  $K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  дан:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

бу ифода (83) тенгламага қўйилса:  $\frac{K_c}{K_k} = \frac{K_v^2}{C[\text{H}^+]^2}$  ҳосил бўлади:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_c \cdot K_k}{C}} \quad (84)$$

(84) тенгламани логарифмласак, тузунинг гидролизланишидаги рН ни ҳисоблаш тенгламасини оламиз:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\frac{1}{2} \lg K_c - \frac{1}{2} \lg K_k + \frac{1}{2} \lg C \quad (85)$$

22°C да  $K_c = 10^{-14}$  ва  $-\lg K_k = pK_k$  эканлиги эътиборга

олинса:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_k + \frac{1}{2} \lg C \quad (86)$$

Худди шундай йўл билан кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган  $C$  концентрацияли тузунинг гидролизланишидаги рН қийматини ҳам ҳисоблаш тенгламасини чиқариш мумкин. Бу тенглама қуйидагича ифодаланadi:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{ac} + \frac{1}{2} \lg C \quad (87)$$

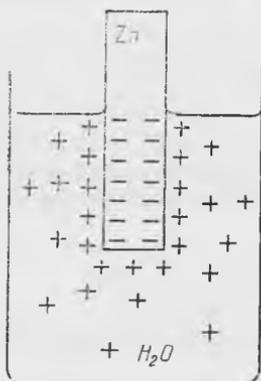
Бу ерда  $pK_{ac}$  кучсиз асоснинг диссоциланиш константасининг манфий логарифми.

## ЭЛЕКТРОД ПОТЕНЦИАЛ. НЕРНСТ ФОРМУЛАСИ

Гальваник элементларнинг электр юритувчи кучи (ЭЮК) ҳақидаги таълимот электрохимиянинг асосий бўлимларидан биридир. ЭЮК ни ўрганишни дастлаб Ломоносов (1750) бошлаган. У химиявий ҳодисалар билан электр ҳодисалари ўзаро боғлиқлигини аниқлади. Кейинчалик итальян физиологи Гальвани (1780) ва итальян физиги Вольтанинг (1780) ишлари гальваник элементларни яратиш имконини берди. Биринчи марта 1800 йилда Вольта электр токининг химиявий манбаини яратди.

Агар тоза сувга бирор металл пластинка туширилса, Менделеевнинг гидратлар назариясига кўра металл ионлари сувнинг қутбلى молекулалари билан таъсирлашади, яъни металл ионлари сув молекулалари билан гидратланади (19-расм). Натижада металл ионлари эритмага ўта бошлайди: мусбат ионларнинг бир қисмини йўқотган металл ортиқча электронларга эга бўлиб қолади ва манфий зарядланади. Ниҳоят шундай мувозанат ҳолати қарор топадики, бунда вақт бирлиги ичида металлдан нечта ион эритмага ўтса, ўшанча ион эритмадан металлга ўтади. Металлдан эритмага ўтган ионлар металл яқинида жойлашган бўлиб, унга тортилади ва қўш электр қавати ҳосил қилади. Қаттиқ жисм — суюқлик сиртида ҳосил бўладиган қўш электр қавати ҳақида турли назариялар мавжуд бўлиб, улардан ҳозирги замон таълимотини А. Н. Фрумкин ва унинг шогирдлари яратганлар. Уларнинг фикрича ионлар қавати диффузион тузилишга эга бўлиб, суюқлик ичига маълум масофагача киради. Металл билан эритма орасида потенциаллар айирмаси ҳосил бўлади ва у электрод потенциал дейилади. Агар металл сувга ботирилган бўлса, у ҳамма вақт манфий зарядланади, металлга яқин суюқлик қавати эса мусбат зарядланади. Металл ўзининг тузи эритмасига ботирилган бўлса, унда қуйидаги уч ҳол бўлиши мумкин:

1. Ионларнинг эритмага ўтиш тезлиги уларнинг эритмадан металлга ўтиш тезлигидан катта бўлса, металл манфий зарядланади.



19-расм. Металл-эритма чегарасидаги қўш электр қавати.

2. Аксинча, яъни ионларнинг эритмадан металлга ўтиш тезлиги катта бўлса, металл мусбат зарядланади.

3. Иккала тезлик бир хил бўлган заряд нолга тенг бўлади.

Металл билан эритма ўртасида ҳосил бўладиган электрод потенциал миқдори Нернст формуласи ёрдамида аниқланади:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{2,303 RT}{nF} \lg C_{Me}^{n+} \quad (88)$$

бу ерда:  $\varepsilon$  — электрод потенциал, вольт,

$\varepsilon_0$  — нормал (стандарт) электрод потенциал,

$R$  — универсал газ доимийлиги,

$T$  — абсолют температура,

$n$  — ион заряди (валентлиги),

$F$  — Фарадей сони, 96500 кулон,

$C_{Me}^{n+}$  — металл ионларининг эритмадаги концентрацияси.

Агар  $C_{Me} = 1$  моль/л бўлса,  $\frac{2,303RT}{nF} \lg C_{Me}^{n+} = 0$  ва  $\varepsilon = \varepsilon_0$  бўлади.

Ҳисоблашларда бирор температура учун  $\frac{RT}{F} \cdot 2,303$  қиймат ҳисобланади. Масалан,  $18^\circ\text{C}$  учун бу қиймат 0,0577 га тенг. Унда бу температура учун Нернст формуласи:  $\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0,0577}{n} \lg C_{Me}^{n+}$  (89)

Шундай қилиб, металл пластинка шу металлнинг концентрацияси

$C = 1 \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$  бўлган эритмасига туширилганда ҳосил бўладиган потенциалга нормал (стандарт) потенциал деб айтқлади.

Ҳозирча электрод потенциалларининг абсолют қийматини ўлчаш мумкин бўлмаганидан, уларнинг қийматини бирор бошқа электрод потенциали билан солиштириб аниқланади. Шу мақсадда водород электрод потенциали ноль деб қабул қилинган. Водород электрод тайёрлашда платинанинг газ ҳолидаги водородни ютиш (эритиш) хоссасидан фойдаланилган. Бунда водородни ютган платина пластинка ёки платина сим «водород пластинка» вазифасини, «туз эритмаси» вазифасини водород иони бўлган ҳар қандай сувли эритма бажаради.

Нормал потенциали водород потенциалидан катта бўлган металллар мусбат, кичиклари эса манфий деб қабул қилинган. Агар металллар потенциалларининг ортиб бориши тартибида кетма-кет жойлаштирилса, металлларнинг кучланиш қатори ҳосил бўлади. (Бекетов қатори). Масалан, бир неча металллар учун нормал потенциалларининг қиймати 10-жадвалда берилган.

10-жадвал

Электрод	K/K <sup>+</sup>	Va/Va <sup>2+</sup>	Zn/Zn <sup>2+</sup>	Fe/Fe <sup>2+</sup>	Pb/Pb <sup>2+</sup>	(Pt)H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Ag/Ag <sup>+</sup>	Au/Au <sup>+</sup>
Стандарт электрод потенциал, вольт	-2,92	-2,92	-0,76	-0,44	-0,13	0,00	+0,34	+0,8	+1,70

Кучланишлар қаторида чапда турган металл ўзидан кейинги металлларни бирикмаларидан сиқиб чиқара олади. Амалда кучланишлар қаторидан фойдаланиб гальваник элемент тузилади. Масалан, рух ва қўрғошдан гальваник элемент тузиш учун масбат электрод сифатида Pb (қўрғошин) ( $\epsilon_0 = -0,13\text{В}$ ), манфий электрод сифатида рух ( $\epsilon_0 = -0,76\text{В}$ ) олиш керак.

Электродлар қайтар ва қайтмас бўлади. Қайтар электродларда (1 тур электрод) металл электрод шу металл иони бўлган эритмага ботирилган бўлади. Масалан,  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  ва  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ . Бу электродлар катионларга нисбатан қайтардир:  $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} + n\text{e}$ . Бундай электрод потенциалнинг эритмадаги катионлар концентрациясига боғлиқлиги Нернст формуласи билан ифодаланadi:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{RT}{nF} \lg C_{\text{Me}^{n+}} \quad (90)$$

Биринчи тур электродларга водород электрод мисол бўла олади. Анионларга нисбатан қайтар бўлган электродлар иккинчи тур электродлар дейилади. Металл ўзининг қийин эрувчан тузи билан қопланган бўлиб, айни тузнинг тўйинган эритмасига ботирилган электродлар ҳам иккинчи тур электродларга киради. Бундай эритмада металл тузи аниони билан бир хил анионли осон эрийдиган туз ҳам эриган бўлиши керак. Бундай электродларга хлоркумуш ва каломель электродлари мисол бўлади. Бу ерда металл — симоб, ёмон эрувчан туз — каломель  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , яхши эрувчан туз —  $\text{KCl}$  эритмаси. Иккинчи тур электродлар учун Нернст формуласи:

$$\epsilon = \epsilon_0 - \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{A}_-} \quad (91)$$

$C_{\text{A}_-}$  — эритмадаги анион концентрацияси.

**Вольта Александрo** (18.II. 1745—5.III. 1827) Италиян физиги. У ёшлигидан табиий фанларни мустақил ўрганган. Асосий илмий ишлари физикага бағишланган. Химия соҳасида ботқоқлик газини текширган. Биринчи бўлиб химиявий усул билан ўзгармас электр ток олиш усулини топди ва бу усул туз, кислота ҳамда ишқорларни электролиз қилишда ишлатилди. Температура таъсирида ҳаво кенгайишини аниқлади. Эвдиометрни такомиллаштирди.

**Нернст Вальтер Фридрих Герман** (25. VI. 1864—18. XI. 1941).

Немис физиги ва физик-химиги. Берлин фанлар академиясининг аъзоси.

Асосий илмий ишлари эритмалар назариясига ва химиявий кинетикага бағишланган. Нернст термодинамиканинг учинчи қонунини кашф этди ва паст температура соҳасида ишлади. Паст температураларда текшириш усулларини ишлаб чиқди, вакуум калориметрини яратди, иссиқлик сизимлари назариясини ривожлантирди ва иссиқлик сизимларини аниқлади. Фазалар чегарасида борадиган гетероген химиявий жараёнларнинг диффузион кинетика назариясини ривожлантирди.

Фанлар академиясининг чет эллик аъзоси. Нобель мукофотини олган (1920).

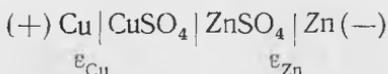
**Якоби Борис Семёнович Мориц Герман** (21.IX. 1801—11.III. 1874). Рус физиги ва физик-химиги, Петербург Ф. А. академиги Берлин ва Геттинген университетларида ўқиган.

Асосий ишлари электромагнетизм ва электрохимияга бағишланган. Гальванопластикани кашф қилган (1838). Ток кучини электр занжир параметри билан боғлайдиган формулани келтириб чиқарди. Гальваник элементларнинг ЭЮК ва ички қаршилигини ўлчаш усуллари ҳамда асбобларини ишлаб чиқди.

## ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАР ВА УЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ЮРИТУВЧИ КУЧИ

Химиявий реакция натижасида электр энергияси ишлаб чиқарадиган, яъни химиявий энергияни электр энергиясига айлантириб берадиган асбоблар гальваник элементлар дейилади. Бундай элементни тузиш учун ўзаро тегиб турган (ёки ўзаро сифон орқали туташтирилган) икки электролит эритмасига икки хил металл туширилиб, бу металлларнинг учлари бир-бирига уланади. Электр токи берувчи гальваник элемент мувозанат ҳолатида бўлмайди. Ток кучи камайиши билан электродлар ўртасидаги потенциаллар айирмаси орта боради. Ток кучи чексиз камайганда ва система амалда мувозанат ҳолатига келганда элемент қайтар ҳолда ишлайди. Гальваник элемент қайтар ҳолатда ишлаганда ҳосил бўладиган потенциалларнинг максимал фарқи унинг электр юритувчи кучи (ЭЮК) дейилади. Агар системада бирорта жараён термодинамик қайтмас бўлса, бундай элемент қайтмас элемент дейилади.

Якоби — Даниэл элементи қайтар гальваник элементга мисол бўла олади. Бунда рух пластинка  $ZnSO_4$  эритмасига, мис пластинка  $CuSO_4$  эритмасига ботирилган (20- расм). Бу элемент схематик равишда қуйидагича ёзилади:

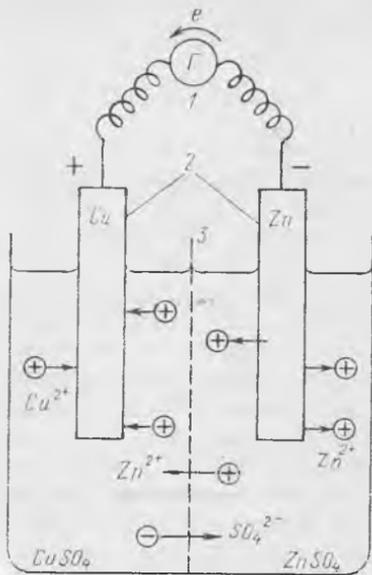


Эритмалар бир-бири билан калий хлорид эритмаси солинган сифон орқали туташтирилади ёки бу икки эритма орасига ярим ўтказгич парда қўйилади.

Олинган Zn ва Cu электродларнинг стандарт потенциаллари:

$$e_{\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ в}, \quad e_{\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ в}$$

яъни уларда катта фарқ бўлганлиги сабабли рух пластинка эрийди ва эритмага ўтади; мис ионлари эса мис пластинкага чўкади;



20-расм. Якоби-Даниэл элементи-нинг схемаси:

1 — гальванометр, 2 — электродлар, 3 — ярим ўтказгич парда .

ёки



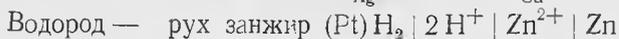
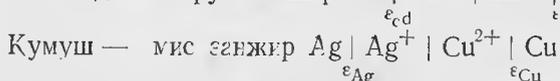
акциялари боради: рух электронлар бериб оксидланади, мис эса электронларни қабул қилиб қайтарилади. Агар  $\text{Cu}$  ва  $\text{Zn}$  электродлари ўзаро сим орқали уланса, ортиқча электронлар  $\text{Zn}$  электроддан  $\text{Cu}$  электродга ўта бошлайди ва ташқи занжирда ток ҳосил бўлади. Буни гальванометр ёрдамида билиш мумкин. Рухдан мис пластинкага ўтадиган электронлар мис сульфат эритмасидаги  $\text{Cu}^+$  ионларини нейтраллаб, уларни электронейтрал мис атомларига айлантиради. Эркин қолган  $\text{SO}_4^{2+}$  ионлар ярим ўтказгич парда орқали ўтиб, эриётган рух билан бирикиб,  $\text{ZnSO}_4$  ҳосил қилади. Шу билан бирга  $\text{Zn}^{2+}$  ионлари гальваник элемент ишлаши жараёнида II идишдан парда орқали I идишга ўта бошлайди. Натижада I идишдаги  $\text{CuSO}_4$  вақт ўтиши билан  $\text{ZnSO}_4$  га айланади. Гальваник элемент рух пластинка бутунлай эриб кетгунга қадар ишлайди. Сўнгра электр токи ўтиши тўхтайтиди.

Шундай қилиб, гальваник элементнинг ташқи занжирида электронлар оқими, ички занжирда катион ва анионлар оқими ҳосил бўлади.

Рух ташқи занжир учун катод вазифасини (ташқи занжирга электронлар беради), ички занжир учун анод вазифасини (ички занжирга зарядланган катионлар беради) бажаради. Мис ташқи занжир учун анод вазифасини (электронлар акцептори), ички занжир учун катод вазифасини (катионлар акцептори) бажаради.

Гальваник элементларда манфий электрод сифатида доимо актив металл ишлатилади.

Гальваник занжир ўз тузи эритмасига ботирилган турли металллар жуфтидан тузилиши мумкин. Масалан:



Диффузион потенциални эътиборга олмасдан ҳисобланган ЭЮК нинг қиймати:

$$E = \epsilon_1 - \epsilon_2 \quad (92)$$

орқали топилади.

Бу ерда,  $E$  — гальваник элементнинг ЭЮК,  $\epsilon_1$  ва  $\epsilon_2$  — электрод потенциаллар.

Шундай қилиб, ҳар қандай гальваник элементнинг ЭЮК тенгламаси унинг электрод потенциаллари фарқига тенг. (92) тенглама электрохимияда кенг қўлланилади ва гальваник элемент билан ишлаганда бўладиган барча ҳисоблашлар шу формула асосида бажарилади.

Мисол учун юқорида кўрилган Якоби-Даниэл элементининг ЭЮК нинг ҳисоблашни кўрамыз. Агар  $Zn^{2+}$  ва  $Cu^{2+}$  ионларининг концентрацияси тенг, яъни  $C_{Cu^{2+}} = C_{Zn^{2+}}$  бўлса (92) тенглама асосида бу элементнинг ЭЮК:

$$E = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn} \quad (93)$$

Нернст формуласи (88) дан фойдаланиб қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\varepsilon_{Cu} = \varepsilon_{Cu}^0 + \frac{0,0577}{2} \lg C_{Cu^{2+}}; \quad \varepsilon_{Zn} = \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{0,0577}{2} \lg C_{Zn^{2+}} \quad (94)$$

(94) тенгламаларни эътиборга олиб, (93) ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$E = \varepsilon_{Cu}^0 + \frac{0,0577}{2} \lg C_{Cu^{2+}} - \varepsilon_{Zn}^0 - \frac{0,0577}{2} \lg C_{Zn^{2+}}$$

ёки

$$E = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{0,0577}{2} (\lg C_{Cu^{2+}} - \lg C_{Zn^{2+}}) \quad (95)$$

Масала шартига кўра  $C_{Cu^{2+}} = C_{Zn^{2+}}$  бўлгани сабабли, (95) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$E = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 \quad (96)$$

Шундай қилиб, бир хил концентрацияли тузларга туширилган икки хил электроддан тузилган гальваник элементнинг ЭЮК шу элементлар стандарт потенциалларининг фарқига тенг.

Кучланишлар қатори жадвалидан  $\varepsilon_{Cu}^0$  ва  $\varepsilon_{Zn}^0$  ларнинг қиймати (96) тенгламага қўйилса,  $E = +0,34 - (-0,76) = 1,1$  вольт бўлади. Бу сон, яъни 1,1 В тажриба орқали аниқланган  $E$  нинг қийматига яқиндир.

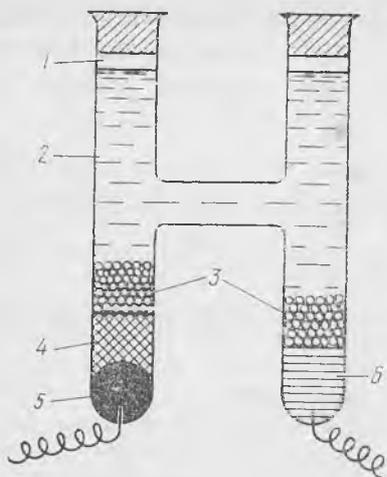
### ЭЛЕКТР ЮРИТУВЧИ КУЧНИ УЛЧАШ

Ҳар қандай гальваник элементнинг электр юритувчи кучи эритманинг рН ига боғлиқ. Эритмаларнинг рН ини потенциометрик аниқлаш учун гальваник элементнинг ЭЮК аниқлаб, рН ва  $E$  ўртасидаги боғланиш формуласига қўйилади, сўнгра рН ҳисобланади.

Гальваник элементнинг ЭЮК компенсация усули билан аниқланади.

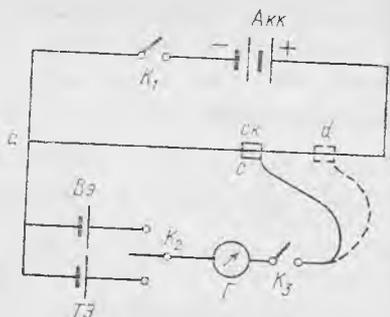
Гальваник элемент ишлаш жараёнида унда бўладиган ўзгаришлар натижасида ЭЮК камай боради.

Компенсация усулининг моҳияти шундаки, бунда ўлчанаётган ЭЮК га тенг миқдорда қарама-қарши йўналишда маълум қийматли ЭЮК уланади. Бу шароитда қарама-қарши йўналишдаги ЭЮК лар бир-бирини компенсациялайди ва текшириляётган элемент ток бермайди. ЭЮК ни ўлчаш учун эталон сифатида ишлати-



21-расм.

1 — ҳаво, 2 —  $\text{CdSO}_4$  нинг тўйинмаган эритмаси, 3 —  $\text{CdSO}_4$  кристаллари, 4 —  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  пастаси, 5 — симоб, 6 — кадмий амальгамаси.

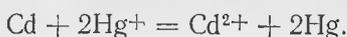


22-расм. Компенсация усули билан электр юритувчи кучни ўлчаш схемаси, Акк—аккумулятор, Вэ—Вестон элементи, Тэ—текширилайтган гальваник элемент, Ск—реохорднинг сурилувчи контакти,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  — калитлар.

ладиган гальваник элементга нормал элемент деб аталади. Бундай элемент сифатида Вестон элементи ишлатилади (21- расм). Бу элементда кадмийнинг оксидланиши ва симобнинг қайтарилиши ҳисобига электр токи ҳосил бўлади.



ёки ион ҳолида ёзилса



Элементда мусбат қутб вазифасини симоб, манфий қутб вазифасини эса кадмий амальгамаси ўтайди. Вестон элементининг электр юритувчи кучи ўзгармас бўлиб,  $20^\circ\text{C}$  да, 1,0183 вольтга тенг.

Вестон элементи ёрдамида компенсация усули билан гальваник элементнинг ЭЮК ини ўлчаш схемаси 22- расмда берилган. Доимий ток манбаи (аккумулятор) маълум қаршиликка эга бўлган реохорд симининг *a* ва *b* учларига уланади. Аккумулятор қутблари бир хил зарядли Вестон элементи ва текширилайтган элемент қутбларига уланади. Аввалига  $K_2$  калит Вестон элементига улаиб, гальванометр нолини кўрсатгунча сурилувчи контакт ўнгга ёки чапга сурилади. Айтайлик, бу нуқта *C* бўлсин. *C* нуқтада аккумулятордан келаётган ток Вестон элементидан келаётган ток билан компенсацияланади. Сўнгра  $K_2$  калит синаладиган элемент қутбига уланади ва юқоридаги каби унинг ҳам компенсацияланиш нуқтаси *d* аниқланади. У вақтда:

$$\frac{E_x}{E_B} = \frac{ad}{ac} \quad \text{бундан } E_x = E_B \frac{ad}{ac} \quad (97)$$

бу ерда  $E_x$ ,  $E_B$  — тегишлича текширилатган ва Вестон элементининг электр юритувчи кучи;  $ac$ ,  $ad$  — Вестон ва текширилатган элементларнинг компенсацияланиш вақтида реохорд симининг қисмлари.

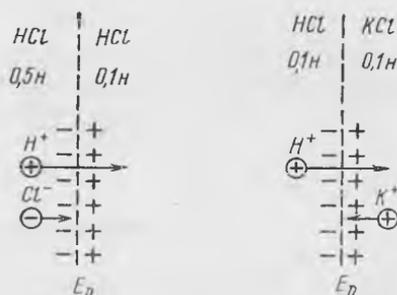
Шундай қилиб, (97) формула ёрдамида ҳар қандай гальваник элементнинг электр юритувчи кучини ўлчаш мумкин.

### ДИФФУЗИОН ПОТЕНЦИАЛ

Электрод потенциал фақатгина металл билан эритма чегарасидагина ҳосил бўлмасдан, балки икки хил электролит чегарасида ва бир электролитнинг ҳар хил концентрацияли эритмалари чегарасида ҳам ҳосил бўлади. Бундай потенциал диффузион потенциал дейилади. Диффузион потенциалнинг ҳосил бўлишига сабаб эритмада ионлар ҳаракатчанлигининг турлича бўлишидир. Диффузион потенциалнинг қиймати 0,04 вольтдан ошмасида, гальваник занжирларнинг ЭЮКни ҳисоблашда диффузион потенциал қийматини эътиборга олиш керак бўлади.

Айтайлик, хлорид кислотанинг икки хил концентрацияли эритмаси ярим ўтказгич парда орқали ўзаро тегиб турсин (23-расм). Пардадан чапдаги эритманинг концентрацияси  $C_1$  ўнгдаги эритманинг концентрацияси  $C_2$  дан катта бўлсин. Бунда кислота стрелка билан кўрсатилган томонга диффузияланади.  $H^+$  ионларининг ҳаракатчанлиги  $Cl^-$  ионларининг ҳаракатчанлигига қараганда тахминан 5 марта катта бўлганлиги учун,  $H^+$  ионлари  $Cl^-$  ионларидан ўзиб кетади. Масалан, ўнг томонга 50 та  $H^+$  иони ўтган ҳолда айни вақтда фақат 10 дона  $Cl^-$  иони ўтади. Натижада эритманинг кичик концентрацияли томонида мусбат зарядлар, юқори концентрацияли томонида эса манфий зарядлар сони ортиб кетади. Шундай қўш электрод қават ҳисобига потенциаллар фарқи ҳосил бўлади.

Ярим ўтказгич парданинг иккала томонига бир хил концентрацияли икки хил модда —  $HCl$  ва  $KCl$  эритмалари солинган бўлсин. Бу моддалар ўтказгич парданинг мембранаси орқали ўтиши мумкин.  $Cl^-$  ионларининг концентрацияси мембрананинг иккала томонида бир хил бўлгани учун ярим ўтказгич парда орқали  $H^+$  ва  $K^+$  ионлари диффузияланади. Бунда  $H^+$  ионларининг ҳаракатчанлиги  $K^+$  ионларининг ҳаракатчанлигидан катта



23-рас м. Диффузион потенциалнинг ҳосил бўлиш схемаси.

бўлгани учун бир вақтнинг ўзида  $H^+$  ионлари  $K^+$  ионларига қараганда ўнгдан чапга кўпроқ ўтади. Натижада мембрананинг ўнг томонида мусбат ионлар ва чап томонида манфий ионлар тўпланиб, диффузион потенциал ҳосил бўлади.

Диффузион потенциални тажрибада аниқлаш ва ҳисоблаб топish мумкин.

Бир модданинг турли концентрацияли эритмалари чегарасида ҳосил бўладиган диффузион потенциал қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:

$$\varepsilon_D = \frac{l_K - l'_a}{l_K + l_a} 0,0577 \lg \frac{c_1}{c_2} \quad (98)$$

Бу ерда  $l_K, l_a$  — катион ва анионнинг ҳаракатчанлиги;

$C_1, C_2$  — ўзаро тегиб турган электролитлар концентрацияси.

Бир хил концентрацияли ва бир зарядли ионлар берувчи бинар электролитлар ўзаро тегиб турганда ҳосил бўладиган диффузион потенциал:

$$\varepsilon_D = 0,0577 \lg \frac{l_K + l'_a}{l'_k + l_a} \quad (99)$$

Бу ерда  $l_k, l_a$  — биринчи электролит ионларининг ҳаракатчанлиги;  $l'_k, l'_a$  иккинчи электролит ионларининг ҳаракатчанлиги.

Амалда диффузион потенциални йўқотишга ҳаракат қилинади. Бунинг учун электролит эритмалари орасига  $KCl$  нинг тўйинган эритмаси тўлдирилган сифон ишлатилади.  $K^+$  ва  $Cl^-$  ионларининг ҳаракатчанлиги тенг бўлганидан ( $l_{K^+} = 64,4$  ва  $l_{Cl^-} = 65,5 \frac{m^2}{B \cdot сек}$ ) диффузион потенциал йўққа чиқарилади.

$KCl$  нинг тўйинган эритмаси  $U$  — сифон сифонга тўлдирилади.  $KCl$  эритмаси сифондан оқиб кетмаслиги учун дастлаб 1% ли агар-агарда эритилиб, кейин қайноқлигича сифонга солинади. Агар-агар совигандан кейин ивиқ ҳолига келгач, аралашма сифондан оқиб кетмайди.

Туз кўприги улангандан кейин Якоби — Даниэл элементи схемаси:



Худди шу тартибда бошқа гальваник элементларни ҳам ёзиш мумкин. Масалан, водород-рух занжири



### МЕМБРАНА ПОТЕНЦИАЛИ

Турли концентрацияли электролитлар фақат маълум зарядли ионларгина ўта оладиган мембрана (ярим ўтказгич парда) билан ажратилганда мембрана потенциали ҳосил бўлади.

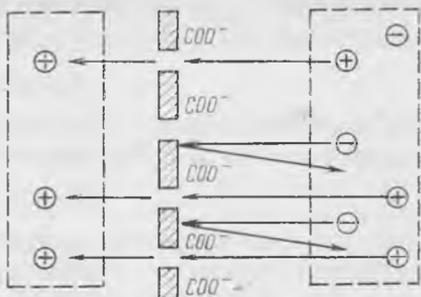
Мембрана катионларни ёки анионларни ўтказиб, қарама-қарши зарядли ионларни ўтказмайди. Қуйидаги 24-расмда фақат катионларни ўтказадиган мембрана схемаси берилган.

Мембрана сиртидаги манфий зарядли карбоксил группалар мусбат зарядли ионларни ўзига тортади ва бу ионларни мембрана орқали ўтказиши, анионларни эса итариши, ўтказмайди. Натжида мембрана потенциали ҳосил бўлади.

Фақат анионларни ўтказадиган мембраналар ҳам мавжуд.

Мембрана потенциали мембрана ғовакларининг ўлчамига боғлиқ ҳолда турли ионларнинг катта-кичиклигига қараб ўтиш-ўтмаслиги ҳисобига ҳам вужудга келиши мумкин. Мембрана потенциаллари анча барқарор бўлиб, бир неча ойгача сақланиш хосасига эга.

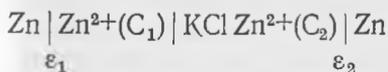
Ўсимлик ва ҳайвон организми тўқималарида, ҳатто биргина ҳужайра ичида ҳам мембрана ва диффузион потенциаллар ҳосил бўлади. Булар организмда турли биопотенциаллар ва биотоклар ҳосил қилади.



24-расм. Манфий зарядланган мембранада потенциалнинг ҳосил бўлиши.

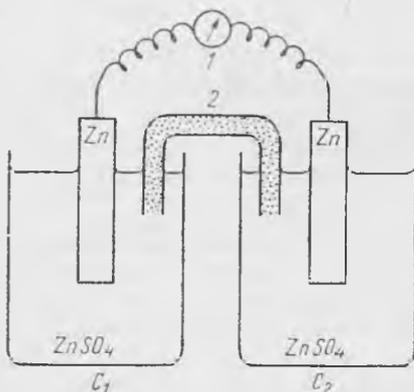
## КОНЦЕНТРАЦИОН ЭЛЕМЕНТЛАР

Шундай гальваник элементлар си химиявий реакция натижасида рилган эритмаларнинг концентрациялари фарқи ҳисобига ҳосил бўлади. Бундай элементларга концентрацион элементлар дейилади. Мисол тариқасида икки хил концентрацияли  $ZnSO_4$  эритмасига туширилган рух электродларидан тузилган занжирни кўрамиз (25-расм).



Бу схемада  $C_1$ ,  $C_2$  — электролит концентрациялари,  $C_1 > C_2$ . Иккала электрод бир металлдан иборат бўлгани учун уларнинг стандарт

борки, буларда электр энергия-эмас, балки электродлар туши-



25-расм. Концентрацион элемент схемаси: 1 — гальванометр, 2 — KCl тўлдирилган сифон (туз кўприги).





ёки ион ҳолида:



Агар I ва II томондаги Pt электродлар уланса, I томондаги  $\text{Fe}^{3+}$  иони  $\text{Fe}^{2+}$  гача қайтарилади, яъни  $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  бўлади. У вақтда II томонда  $\text{Sn}^{2+} - 2e = \text{Sn}^{4+}$  жараён боради, яъни қалай оксидланади. Электр токи қалайнинг оксидланиши ва темирнинг қайтарилиши натижасида ҳосил бўлади. Қалай — темир элементини схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:



Оксидланган модда оксидланган форма деб Ох билан, қайтарилган модда қайтарилган форма деб Red билан ифодаланади. Юқоридаги мисолда  $\text{Fe}^{3+}$  оксидланган форма,  $\text{Sn}^{2+}$  қайтарилган формадир. Оксидланиш-қайтарилиш электродининг потенциали эритмадаги оксидланган ва қайтарилган формалар концентрациялари нисбатига боғлиқ. Оксидланган модда қанча юқори концентрацияда бўлса, электроднинг электрон қабул қилиш хусусияти шунча кучли бўлади. Қайтарилган модда қанча кўп бўлса, электроднинг электрон бериш хусусияти шунча кучли бўлади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияси:



бу ерда  $n$  — электронлар сони.

Агар системада бирор элементнинг оксидланган ва қайтарилган бирикмалари бўлса, бундай система оксидланиш ва қайтарилиш (редокс) системаси дейилади. Редокс системага туширилган инерт электрод потенциали оксидланиш-қайтарилиш потенциали дейилади. Бундай потенциал учун Нернст формуласи:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{2,3 RT}{nF} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \quad (104)$$

Бу ерда  $C_{\text{Ox}}$   $C_{\text{Red}}$  — оксидланган ва қайтарилган формалар концентрацияси,  $\varepsilon_0$  нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциали бўлиб, у нормал водород электродга нисбатан аниқланади.  $\varepsilon_0$  нинг қиймати жадвалда берилди.  $\varepsilon_0$  — оксидланган ва қайтарилган формаларининг активликлари ўзаро тенг бўлган ( $C_{\text{Red}} = C_{\text{Ox}}$ ) эритмага туширилган Pt электродининг потенциалидир.

В. Р. Вильямс биринчи бўлиб оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг тупроқ ҳосил бўлиш жараёнида муҳим аҳамиятга эгаллигини кўрсатади. Тупроқда турли оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари содир бўлиб туради ва тупроқни редокс система деб қараш мумкин. Тупроқнинг оксидланиш-қайтарилиш ҳолати унда бўладиган турли химиявий жараёнларнинг йўналиши ва тезлигига ўсимликларнинг нормал ўсиши ва ривожланишига, қолаверса ҳосилдорликка таъсир қилади. Тупроқнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали 200 ÷ 700 милливольт оралиғида бўлганида ўсим-

25°C да нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари (сувдаги эритмаларда)

Электрод	Электрод жараёни	Вольт
$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}/\text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,153
$\text{Cu}, \text{Cu}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$	+0,167
Гидрохинон, хинон $\text{H}^{+}/\text{Pt}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0,6994
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,783
$\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Mn}^{3+} + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}^{4+}/\text{Pt}$	$\text{Pb}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	+1,7
$\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Co}^{3+} + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,82

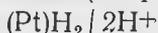
ликларнинг нормал ривожланиши аниқланган. Тупроқда асосий ҳамда энг кучли оксидловчи тупроқ эритмаси ва ҳаводаги молекуляр кислороддир. Тупроқ намлигининг ортиши билан зичлигининг кўпайиши ва тупроқ сиртида қатқалоқ ҳосил бўлиши аэрацияни ёмонлаштиради. Натижада тупроқнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали камаяди. Бундан ташқари, тупроқнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали тупроқ эритмаси рН ига ҳам боғлиқ. рН қиймати кичик бўлган (кислотали) тупроқларда рН қиймати юқори бўлган тупроқларга қараганда оксидланиш-қайтарилиш потенциали каттароқ бўлади.

### СОЛИШТИРИШ УЧУН ИШЛАТИЛАДИГАН ЭЛЕКТРОДЛАР

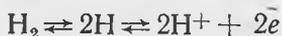
Металлнинг нормал электрод потенциалини ўлчаш учун металл бирорта тузининг 1 г-ион/л концентрацияли эритмасига туширилади ва потенциали маълум бўлган иккинчи электрод билан бирлаштирилиб, гальваник элемент тузилади. Шу гальваник элементнинг ЭЮК ўлчанади. Кейин  $E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$  формуладан фойдаланиб,  $\varepsilon_2$  топилади. Бу ерда  $E$  — гальваник элементнинг ЭЮК,  $\varepsilon_1$  — потенциали маълум электрод,  $\varepsilon_2$  — изланган нормал потенциал. Металларнинг нормал потенциали нисбийдир, уларнинг абсолют қийматини ўлчаб бўлмайди. Нормал потенциалларни ўлчашда нормал водород электроднинг потенциали шартли равишда нолга тенг деб олинади.

**Водород электрод.** Бундай электрод тайёрлашда платинанинг водородни ютиш хоссасидан фойдаланилган. Водородни ютган платина пластинка ёки Pt сим водород ионлари бор эритмага туширилганда Pt водород электрод ролини ўтайди. Нормал водород электрод тайёрлаш учун 1 моль/л  $\text{H}^{+}$  ионлари бўлган  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (бу ерда  $\text{H}_2\text{SO}_4$  диссоциланишининг биринчи босқичи  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^{+} + \text{HSO}_4^{-}$  асос қилиб олинади) эритмасига сирти ғовак Pt билан қопланган Pt электрод туширилиб, унга бир атмосфера босимда  $\text{H}_2$  юборилади. Pt водородни ютади ва ўтказгич вазифасида

электронларни бир электроддан иккинчисига ўтказиб туради. Водород электрод схемаси (27- расм):



Водород электрод юзида мувоzanат рўй беради:



Бу жараёнлар натижасида Pt билан водород ионли эритма орасида қўш электр қавати вужудга келиб, потенциаллар фарқи ҳосил бўлади. Бу потенциалнинг қиймати айни температурада  $H^+$  ионларининг эритмадаги концентрациясига ва Pt ютган газ ҳолидаги водород миқдорига боғлиқ. Бу электрод потенциали:

$$e_H = e_H^0 + 0,0577 \lg C_{H^+} \quad (105)$$

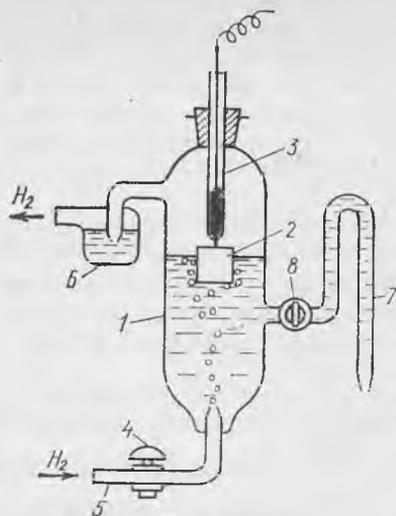
Водород электроднинг концентрацияси  $C_{H^+} = 1$  моль ва  $P = 1$  атм. босимидаги  $e_H^0$  потенциали унинг нормал потенциали дейилади ва шартли равишда нолга тенг деб қабул қилинади. Унда:

$$e = 0,0577 \lg C_{H^+} \quad (106)$$

Водород электроднинг камчилиги юборилаётган водород босимини ҳамма вақт 1 атм да ушлаш ва тезлигини бир хилда сақлашнинг жуда қийинлиги:  $H_2$  да ҳеч қандай аралашмалар, айниқса  $H_2S$  ва  $H_3As$  бўлмаслиги керак.

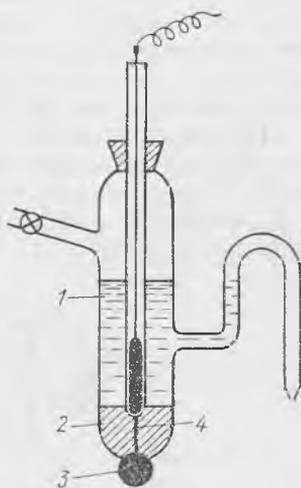
Шунга қўра амалда бирмунча қулай каломель электрод ишлатилади.

**Каломель электрод.** Бундай электрод тайёрлаш учун идиш тагига тозаланган Hg солиниб, устидан каломель пастаси ( $Hg_2Cl_2$  — каломель + озроқ Hg + озроқ KCl эритмасидан иборат аралашма) қўйилади. Уларнинг устига каломель билан тўйинган KCl эритмаси қўйилади. Симоб каломелнинг  $HgCl_2$  гача оксидлашига йўл қўймайди, шунинг учун пастага симоб қўшилади. Симобга Pt электрод туширилиб, у мис сим ёрдамида клеммага уланади. Бу электродда потенциал металлик Hg билан симобнинг катиони



27-расм. Водород электрод схемаси:

1 — шиша идиш, 2 — платина, 3 — электродни ташқи занжир билан улаш учун симоб солинган шиша трубка, 4, 8 — кранлар, 5 — водород юбориладиган трубка, 6 — сув затвори, 7 — электродни ташқи занжирга улаш учун эритма тўлдирилган трубка.



28-расм. Каломель электрод схемаси:

1 — KCl эритмаси, 2 — каломель пастаси, 3 — симоб, 4 — платина.

бўлган эритма чегара  $\text{Hg}/\text{Hg}^+$  юзида ҳосил бўлади. Каломель электроднинг схемаси.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}, \text{HgCl}$  ва  $\text{KCl}$  ўртасидаги вергул бу моддалар орасида чегара сирт йўқлигини кўрсатади, чунки улар бир эритма ичидадир. Каломель эритмада  $\text{Hg}^+$  ва  $\text{Cl}^-$  ионларига диссоциланади (28-расм):



Каломель билан бир хил  $\text{Cl}^-$  ионлари бўлган  $\text{KCl}$  таъсирида каломельнинг диссоциланиши камаяди. Шундай қилиб,  $\text{KCl}$  нинг айни концентрациясида ҳамда айни температурада  $\text{Hg}^+$  ионларининг концентрацияси ўзгармас бўлади ва бунинг натижасида каломель электродининг потенциали ўзгармасдан қолади. Каломель электроднинг потенциали:

$$\epsilon_k = \epsilon_k^0 - 0,0577 \lg C_{\text{Cl}^-} \quad (107)$$

бунда,  $\epsilon_k^0$  — каломель электродининг нормал потенциали, яъни  $C_{\text{Cl}^-} = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$  бўлган эритмадаги потенциали.  $\text{KCl}$  нинг тўйинган эритмасида  $18^\circ\text{C}$  учун  $\epsilon_k = 0,2503 \text{ В}$ ,  $1 \text{ н}$   $\text{KCl}$  учун  $\epsilon_k = 0,2864 \text{ В}$ ,  $0,1 \text{ н}$   $\text{KCl}$  учун  $\epsilon_k = 0,3380 \text{ В}$ .

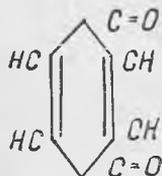
Каломель электроди ёрдамида тажриба йўли билан ҳар қандай электроднинг потенциалини аниқлаш мумкин.

### ИНДИКАТОР ЭЛЕКТРОДЛАР

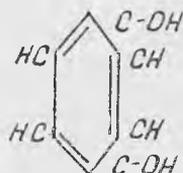
Эритмадаги ҳар хил ионларнинг концентрацияси электрометрик (потенциометрик) усулда гальваник элемент ёрдамида аниқланади. Бунинг учун гальваник элемент тузилади; гальваник элементнинг электродларидан бирининг потенциали аниқ маълум бўлиб (бу электрод — эталон электрод), иккинчисининг — индикатор электроднинг потенциали эритмада аниқланадиган ионларнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Эталон электрод сифатида каломель, хлор-кумуш электродлар, индикатор электрод сифатида хингидрон ва шиша электродлар ишлатилади.

**Хингидрон электрод.** Бу электрод потенциали эритмадаги  $\text{H}^+$  ионларининг концентрациясига боғлиқ. Бу электрод бирмунча оддий бўлиб, оксидланиш-қайтарилиш электродидир.

Хингидрон — сувда кам эрийдиган модда, хинон  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  билан гидрохинон  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  бирикмасидир:

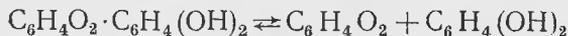


ХИНОН



ГИДРОХИНОН

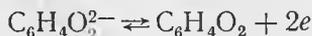
Сувда



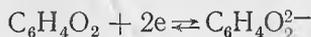
Гидрохинон кучсиз кислота бўлгани учун қисман диссоциланади:



Эритмада ҳосил бўлган  $C_6H_4O_2^{2-}$  иони оксидланиб, хинонга айланади:



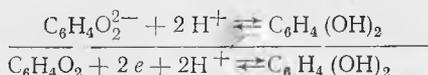
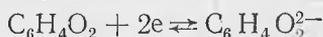
Хинон 2 та электрон бириктириб олиб, яъни қайтарилиб  $C_6H_4O_2^{2-}$  ионга айланади:



Эритмадаги  $H^+$  ионлари  $C_6H_4O_2^{2-}$  ионлари билан бирикиб, гидрохинон молекуласини ҳосил қилади:



Барча реакцияларни умумлаштириб ёзамиз:



Реакцияда ҳосил бўладиган электронлар Рн га ўтади. Шунинг учун Рт билан эритма ўртасида потенциаллар айирмаси ҳосил бўлади. Бу потенциал  $H^+$  концентрациясига боғлиқ:

$$\epsilon_{хг} = \epsilon_{хг}^0 + \frac{2,3 RT}{n F} \lg C_{H^+} \quad (108)$$

бу ерда  $\epsilon_{хг}^0$  — хингидрон электроднинг стандарт потенциали,  $18^\circ C$  да  $\epsilon_{хг}^0 = 0,7044$  В.

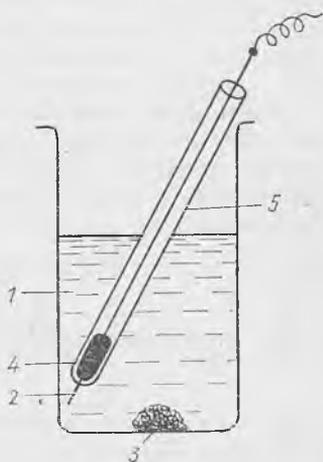
У вақтда:

$$\epsilon_{хг} = 0,7044 + 0,0577 \lg C_{H^+} \quad (109)$$

Шундай қилиб, хингидрон электроднинг потенциали айти температурда эритмадаги  $H^+$  ионлари концентрациясига боғлиқ.

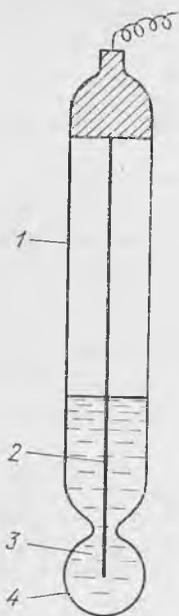
**Шиша электрод.** Ҳозирги вақтда бундай электрод кўп ишлатилади. У рН ни 1—12 орасида ўлчаш имконини беради. У махсус шишадан тайёрланган шарик бўлиб, 0,1 н НСІ билан тўлдирилади ва унга қўшимча электрод, масалан, каломель ёки хлоркумуш электрод туширилган бўлади (30-расм).

Шиша ва эритма ўртасида потен-



29-расм. Хингидрон электрод:

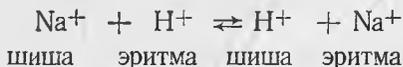
1 — хингидрон эритилган текширилётган эритма, 2 — платина сим, 3 — эритмай қолган хингидрон, 4 — симоб, 5 — шиша труб а.



30-расм. Шиша электрод:

1 — корпус, 2 — калоркумуш электрод, 3 — 0,1 н HCl, 4 — шиша мембрана.

диаллар фарқи ҳосил бўлади. Шиша таркибига кирувчи  $\text{Na}^+$  ионлари эритмадаги  $\text{H}^+$  ионлари билан алмашинади:



Маълум вақтдан сўнг шиша юзасидаги  $\text{H}^+$  ионлари билан эритмадаги  $\text{H}^+$  ионлари ўртасида мувозанат рўй беради. Потенциал фарқи шишадаги ва эритмадаги  $\text{H}^+$  ионларининг активлиги нисбатига боғлиқ. Бу электродда электронлар қатнашмайди.

Кислотали, нейтрал ва кучсиз асосли эритмалар учун шиша электрод потенциали:

$$\varepsilon_{\text{ш}} = \varepsilon_{\text{ш}}^{\circ} + 0,0577 \lg C_{\text{H}^+} \quad (110)$$

Ишқорий эритма учун:

$$\varepsilon_{\text{ш}} = \varepsilon_{\text{ш}}^{\circ} - 0,0577 \lg C_{\text{H}^+} \quad (111)$$

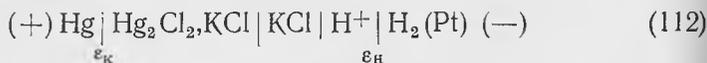
Бу занжирнинг схемаси:



#### рН НИ ЭЛЕКТРОМЕТРИК (ПОТЕНЦИОМЕТРИК) УСУЛДА АНИҚЛАШ

рН ни электрометрик усулда аниқлаш учун бир электродининг потенциали эритмада  $\text{H}^+$  ионларининг концентрациясига боғлиқ бўлган гальваник занжир тузилади. Бундай электрод сифатида, водород, хингидрон, сурьма ва шиша электродлар қўлланилади.

Каломель электрод — водород электродлардан тузилган занжир. Бу занжирда каломель электрод потенциали аниқ маълум бўлган электрод сифатида олинади. Водород электрод синаладиган эритмага туширилган ва ўлчаниши керак бўлган электроддир. Бу занжирнинг схемаси (31-расм):



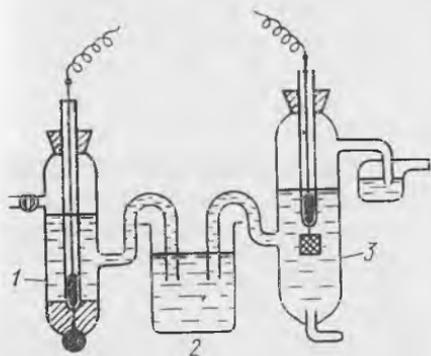
Бу занжирнинг ЭЮК:

$$E = \varepsilon_{\text{к}} - \varepsilon_{\text{н}}$$

бунда  $\varepsilon_{\text{к}}$  — каломель электрод потенциали;  $\varepsilon_{\text{н}}$  — синаладиган эритмага туширилган  $\text{H}_2$  электрод потенциали.

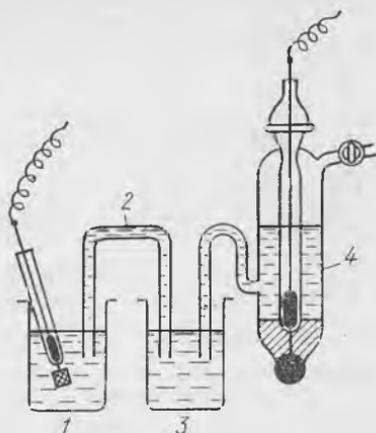
$\varepsilon_{\text{н}} = 0,0577 \lg C_{\text{H}^+}$  бўлганидан каломель-водород занжирининг ЭЮК:

$$E = \varepsilon_{\text{к}} - 0,0577 \lg C_{\text{H}^+} \quad \text{ёки} \quad - \lg C_{\text{H}^+} = \frac{E - \varepsilon_{\text{к}}}{0,0577}$$



31-расм. Каломель электрод — водород электродлардан тузилган занжир:

1 — каломель электрод, 2 — KCl ли туз кўприги, 3 — водород электрод.



32-расм. Хингидрон-каломель электродлардан тузилган занжир:

1 — хингидрон электрод, 2 — KCl тулдирилган сифон, 3 — KCl ли идиш, 4 — каломель электрод.

Бундан:

$$pH = \frac{E - e_K}{0,0577} \quad \text{ёки} \quad pH = \frac{E - 0,2503}{0,0577} \quad (113)$$

бу ерда 0,2503 — каломель электроднинг 18°C даги потенциали.

**Хингидрон-каломель электродлардан тузилган занжир.** Бундай занжирни тузиш учун синаладиган эритмага оз миқдорда хингидрон қўшиб аралаштирилади ва унга платина электрод туширилади. Сўнгра бу эритма KCl ли туз кўприги орқали каломель электрод билан бирлаштирилади. Бу занжирнинг схемаси (32-расм):



ва унинг ЭЮК:

$$E = e_{xг} - e_K \quad (114)$$

XГ электроднинг электрод потенциали:

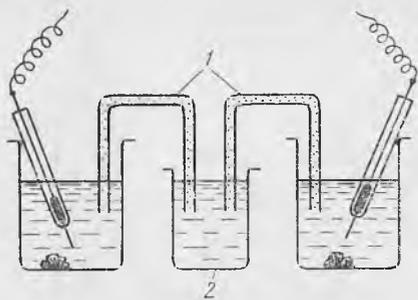
$$e_{xг} = e_{xг}^{\circ} + 0,0577 \lg C_{H^+} \quad (115)$$

(115) ва (114) га қўйилса:

$$E = e_{xг}^{\circ} + 0,0577 \lg C_{H^+} - e_K \quad (116)$$

ёки

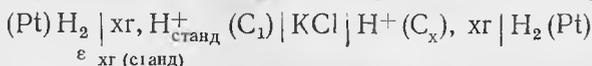
$$-\lg C_{H^+} = \frac{e_{xг}^{\circ} - e_K - E}{0,0577} \quad \text{ёки} \quad pH = \frac{e_{xг}^{\circ} - e_K - E}{0,0577} \quad (117)$$



33- расм. Икки хингидрон электроддан тузилган занжир:

1 — KCl тўлдирилган сифонлар, 2 — KCl ли идиш.

аралашманинг  $pH=2,04$  (Вейбель эритмаси). Бошқа стаканга рНни аниқланиши керак бўлган эритма солинади. Иккала стаканга хингидрон солиниб, Pt электродлар туширилади. Стаканлар KCl ли сифон билан туташтирилади. Бу занжирнинг схемаси (33- расм):



Унинг ЭЮК

$$E = \varepsilon_{xg \text{ (станд)}} - \varepsilon_{xg} \quad (120)$$

Бу (120) тенгламага хингидрон электрод потенциалларининг қиймати қўйилса:

$$E = \varepsilon_{xg}^\circ + 0,0577 \lg C_{H^+ \text{станд}} - \varepsilon_{xg}^\circ - 0,0577 \lg C_H \quad (121)$$

ёки

$$pH = \frac{E}{0,0577} + pH_{\text{станд}} \quad pH_{\text{станд}} = 2,04$$

$$pH = \frac{E}{0,0577} + 2,04 \quad (122)$$

### ПОТЕНЦИОМЕТРИК ТИТРЛАШ

Бу усул ҳам кондуктометрик титрлаш каби индикаторлардан фойдаланиш мумкин бўлмаганда оддий титрланиш ўрнини босувчи аниқ усуллардан биридир. Потенциометрик титрлаш нейтраланиш нуқтасида потенциалнинг кескин ўзгаришига асосланган. Гальваник занжирнинг электр юритувчи кучини ўлчаш асосида титрлашнинг эквивалент нуқтасини аниқлаш потенциометрик титрлаш дейилади.

Бунинг учун водород электрод маълум ҳажмдаги синалаётган эритмага туширилади. Эритма каломель электрод билан сифон

(117) тенгламадаги  $\varepsilon_{xg}, \varepsilon_k$  ларнинг қийматларини қўйсақ:

$$pH = \frac{0,7044 - 0,2503 - E}{0,0577} \quad (118)$$

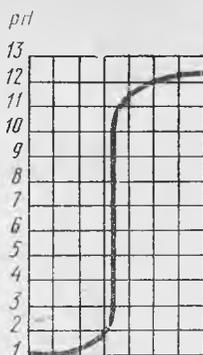
ёки

$$pH = \frac{0,4541 - E}{0,0577} \quad (119)$$

**Икки хингидрон электроддан тузилган занжир.** Бунинг учун бир стаканга рН и маълум эритма солинади. Одатда бундай эритма сифатида 0,1 н HCl дан бир ҳажм ва 0,1 н KCl дан 9 ҳажмдан олиб тайёрланган буфер аралашма ишлатилади. Бу

орқали туташтирилади ёки титрланадиган эритмага водород электрод туширилади. Сўнгра титрланиб, занжирнинг ЭЮК ўлчаб борилади. Озгина реактив қўшилганда занжирнинг ЭЮК тез ўзгариб кетса, реактив қўшиш тўхтатилади. Эквивалент нуқтани топиш учун титрлаш диаграммаси чизилади (34-расм).

### IX б о б. АГРОХИМИЯ ВА ТУПРОҚШУНОСЛИҚДАН АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАРДА ҲОЗИРГИ ЗАМОН ФИЗИКА-ХИМИЯВИЙ УСУЛЛАРИНИНГ ҚўЛЛанилиши



Ишқар миқдори, мл

34-расм. Хлорид кислотани ўтовчи на трий билан титрлаш эгриси.

Кейинги йилларда халқ хўжалигининг ҳамма тармоқларида янги замонавий физик-химиявий усуллар кенг қўлланилмоқда. Ҳозирги вақтда физик-химиявий усуллардан — ультрабинафша, инфрақизил (УФ, ИК) спектроскопия, протон магнит резонанси (ПМР), масс-спектрометрия, термография, электронмикроскопия, фотометрия, рентгеноструктур анализ ва бошқа усуллар агрохимия, биохимия, ўсимликлар химияси, ўсимликлар физиологияси ва бошқа химия лабораторияларида кенг қўлланилмоқда.

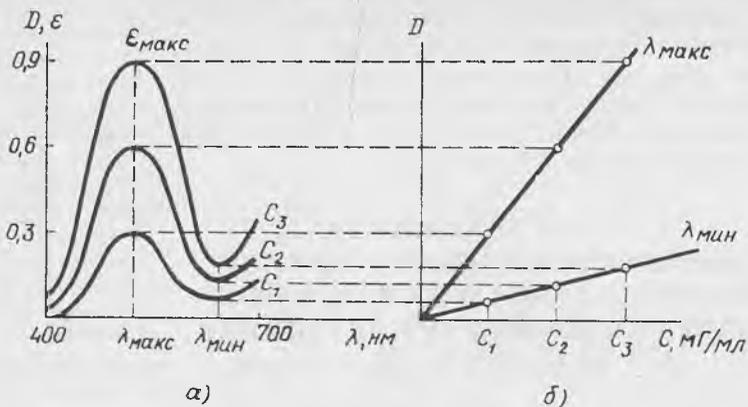
Бу усуллар оддийлиги, аниқлиги, тезлиги ва ишлаш жараёнида кам модда сарф қилиши билан классик химиявий методлардан афзалдир. Бундай усуллар билан тадқиқот олиб бориб олинган маълумотлар тупроқ таркибида, ўсимлик ва ҳайвонлар организмда содир бўладиган физик-химиявий жараёнларни ўрганишга ёрдам беради.

Мутахассис олим — агроном, агрохимик ва тупроқшунос тупроқнинг серунум ва ўсимликларнинг серҳосил бўлиш масалаларини тўғри ҳал қилиши учун бу усулларни мукамал ўрганиб олиши лозим.

#### УЛЬТРАБИНАФША СПЕКТРОСКОПИЯ УСУЛИ

Спектроскопиянинг оптик спектрнинг қисқа тўлқинли кўринадиган қисмига ёндош соҳасини текшириш билан шуғулланадиган бўлими бўлиб, у электронларнинг бир энергия поғонасидан бошқа энергия поғонасига ўтишига асосланган. Шунинг учун бу спектр *электрон спектр* деб ҳам аталади.

Молекуланинг ҳар қандай электрон ҳолати шу молекуланинг тебранма ҳаракати натижасида ҳосил бўлган энергиянинг маълум даражада ўзгариши билан характерланади ва бу спектрда кенг ютилиш чизиқлари ҳосил қилиш билан ифодаланади. Кўп моддалар ультрабинафша нур қисмида 100 дан 400 нм нурланишга, баъзи бирикмалар эса кўринадиган нур қисмида 400 дан то 800 нм нурланишга эга бўлади.



35-расм. Оптик зичликнинг моддалар концентрациясига боғлиқлиги.

Ультрабинафша спектроскопия янги синтез қилинган бирикмаларни, ўсимлик ва ҳайвонлар организмидан ажратиб олинган янги табиий бирикмаларнинг тузилишини ўрганишда бошқа спектроскопик усуллар каби катта аҳамиятга эга.

Модданинг ҳар қандай агрегат ҳолатида шу модданинг ультрабинафша спектрини олиш мумкин. Бунинг учун амалда моддаларни эритувчи сифатида 95% ли этил спирт, метил спирт, диэтилэфир, гексан ва гептанлар ишлатилади.

Моддаларнинг ультрабинафша спектрини олишда ҳозирги вақтда ишлаб чиқарилаётган спектрофотометрлар — СФ—4, СФ—4А, СФД—2 ва ўзиёзар спектрофотометрлар — СФ—10, СФ—8, СФ—9 қўлланилади.

Бундай спектрофотометрларда ёруғликнинг камайиши фотоэлемент ёрдамида ўлчанади. Спектрофотометрларнинг фотоэлектродометрлардан фарқи фотометрик ўзгаришларни ўлчашда фақат монохроматик нурдан фойдаланилишидир. Бунинг учун оқ ёруғликни махсус призма орқали ўтказиб, спектр ҳосил қилинади. Спектрнинг айрим қисмлари маълум тўлқин узунлигига эга. Шунинг учун ёруғликнинг ютилиш миқдори айрим спектр қисмларида текшириладиган модданинг миқдорига тўғри пропорционал бўлади. Мисол учун текшириладиган модда спектри ютилиш максимуми  $\lambda=550$  нм тўлқин узунлигига эга бўлса, унинг ютилиш минимуми  $\lambda=640$  нм тўғри келади. Уч хил концентрацияга эга бўлган моддалар қуйидаги ютилиш спектрларига эга.

35-расмда моддалар концентрациясининг  $C_1 < C_2 < C_3$  уларнинг оптик зичлигига боғлиқлиги кўрсатилган. Расмдан кўринадики, концентрациянинг  $C_1$  дан  $C_2$  гача ўзгариши ( $\Delta C$ ) оптик зичликнинг ўзгаришига олиб келади ( $\Delta D$ ). Моддаларнинг спектрига қараб намунада шу модданинг миқдори ҳақида фикр юри-тилади.

Бугер — Ламберт — Берт қонунига асосланиб натижалар ҳисобланади:

$$D = \epsilon_{\lambda} \cdot \rho \cdot l$$

бу ерда  $D$  — текширилаётган модданинг оптик зичлиги,  $l$  — нур ютиш қалинлиги, см. Агар шу формула «С» га нисбатан ечилса, қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$\frac{dD}{dC} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \quad \frac{\Delta D}{\Delta C} = \epsilon_{\lambda} \cdot l$$

$\Delta D$  — эритма оптик зичлигининг ўзгариши;

$\Delta C$  — эритма концентрациясининг ўзгариши;

$\epsilon_{\lambda}$  — ёруғликнинг моляр ютилиш коэффициенти.

Ҳамма фотометрик асбоблар (колориметр, фотоэлектроколориметр ва спектрофотометр) агрохимиявий анализда, масалан, тупроқ ва ўсимлик таркибидаги азот, фосфор, темир, марганец, мис, кобальт ва бошқа элементларни аниқлашда, шу билан бирга органик моддаларни, бўёқ ва ошловчи моддаларининг сифати ва миқдорини топишда кенг ишлатилади.

### ИНФРАҚИЗИЛ СПЕКТРОСКОПИЯ УСУЛИ

Бу усул моддаларнинг химиявий тузилишини ва таркибий қисмининг қандай функционал группалардан ташкил топганлигини аниқлашга ёрдам беради, у анализ учун жуда оз модда сарфланиши ва анализнинг тез бажарилиши, яққоллиги билан бошқа усуллардан афзал туради.

Ҳар қандай бирикманинг ўзига хос инфрақизил спектри бўлгани учун бу спектр шу бирикманинг паспорти ҳам дейилади.

Ҳар бир молекулада атомлар ўзаро химиявий боғланган ва доимий тебранма ҳаракатда бўлади. Масалан, модда  $x$  ва  $y$  атомлардан тузилган бўлса, уларнинг тебраниши пружинасимон қисқариш ёки чўзилиш йўналишида бўлади. Бу атомларнинг тебраниши математик жиҳатдан Гук қонунига асосан қуйидаги формула бўйича топилади:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

$\nu$  — тўлқин сон (яъни 1 см узунликка тўғри келадиган тўлқинлар сони);  $c$  — ёруғлик тезлиги;  $f$  — боғланишларнинг константаси (доимийси);  $\mu$  — келтирилган масса.

Келтирилган масса қуйидаги формула билан аниқланади:

$$\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y}$$

$m_x$  ва  $m_y$  —  $x$  ва  $y$  атомларнинг массаси.

Бунда  $f = 4\pi^2 c^2 \mu \nu^{-2}$ ; агар барча константаларнинг сон қийматларини қўйсақ,  $f = 0,06 \mu \nu^{-2}$  тенгламага эга бўламиз. Мисол тариқасида

JCl бирикмаси учун  $f$  ни ҳисоблаб чиқарайлик. Текшириш кўрсатишчи JCl учун  $v = 381 \text{ см}^{-1}$ .

$\mu$  ни  $\mu = \frac{m_x \cdot m_y}{m_x + m_y}$  асосида топамиз:

$$\mu = \frac{127 \cdot 36}{126 + 36} \approx 30$$

Сўнгра  $f = 0,06 \mu v^2$  асосида  $f$  ни ҳисоблаймиз:

$$f = 0,06 \cdot 30 \cdot 381^2 = 2,4 \cdot 10^5 \frac{\text{дин}}{\text{см}}$$

Энди CO учун  $f$  ни топайлик. CO учун  $v = 2170,2 \text{ см}^{-1}$

$$\mu = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} = \frac{192}{28} = 6,86$$

$$f = 0,06 \cdot 6,86 \cdot 2170,2^2 = 61,6 \cdot 10^5 \frac{\text{дин}}{\text{см}}$$

Бинобарин, JCl боғланиши CO боғланишига қараганда тахминан ўттиз марта бўшдир.

Мураккаб молекулаларда атомларнинг тебраниши икки хил: валент ва деформацион тебраниш бўлади. Валент тебранишда боғланишлар узунлиги ўзгариб, улар орасидаги бурчак деярли ўзгармайди. Деформацион тебранишда, асосан, боғланишлар орасидаги бурчак ўзгаради.

Молекулалардаги бу тебранишларни аниқлаш учун уларга электромагнит майдонида инфрақизил нурлар таъсир эттириб, атомлари қўзғолган ҳолатга ўтказилади. Бунда молекула қабул қилиб олган энергия  $\Delta \epsilon$  ютилган нурланиш частотасига ( $\nu$ ) тўғри пропорционал бўлади:

$$\Delta \epsilon = h \nu$$

$h$  — Планк доимийси ( $h = 1,623 \cdot 10^{-27}$  эрг. сек).

Молекула олдинги ҳолатга қайтганида ютилган барча энергияни чиқаради. Моддаларнинг шу хусусиятидан фойдаланиб, ўрганилаётган номаълум моддани инфрақизил нур билан нурлантирсак, у модда маълум миқдорда нур қисмларини ютади. Ютилган нурнинг тўлқин узунлиги ёки тўлқинлар сони интенсивлигига қараб унинг эгри чизигини чизиш мумкин. Шу эгри чизиқ моддаларнинг инфрақизил ютиш спектри деб аталади.

Ҳар қайси атом группаси қайси молекулада бўлмасин инфрақизил спектрда ютиш спектри бир хил бўлади. Масалан, алифатик кетонлар  $1710 \text{ см}^{-1}$ , гидроксил группа —  $3650\text{—}3670 \text{ см}^{-1}$ , NH группа  $3300\text{—}3500 \text{ см}^{-1}$  ютилиш қийматига эга бўлади. Инфрақизил спектр ёрдамида водород боғ мавжудлигини, молекулаларо ва ички молекуляр таъсир натижасида юз берадиган ўзгаришларни аниқлаш мумкин. Бу усул билан молекула таркибидаги функционал группалар ва уларнинг миқдори анализ қилинади. Ютилиш чизигининг интенсивлиги ёки майдони функционал группаларнинг сонига тўғри пропорционалдир. Инфрақизил спектр

усули қишлоқ хўжалигининг кўпчилик соҳаларида, айниқса, тупроқ таркибидаги гумин бирикмаларни, ўсимлик таркибидаги органик бирикмаларни (аминокислоталар, шакарлар, органик кислоталар ва ҳоказо) аниқлашда кенг ишлатилади.

### ЯДРО — МАГНИТ РЕЗОНАНС (ЯМР) УСУЛИ

Ядро-магнит резонанс усули фақат 50-йиллардан бошлаб химия фанида қўллана бошлади. Маълумки, ҳар қайси ядро спин-квант сони 1 билан характерланади ва бу спинлар  $0, 1/2, 1, 3/2, 2$  ... қийматга эга бўлади. Агар ядрода нуклонлар сони жуфт бўлса — ( $C^{12}, O^{16}$ ), умумий спин квант сони нолга тенг бўлади. Агар уларнинг сони тоқ бўлса ( $F^{19}, C^{13}$ ), умумий спин квант сони  $+1/2$  ёки  $-1/2$  қийматга эга бўлади. Умумий спин квант сони 0 нолга тенг бўлган ядро магнит майдонида бир энергетик ҳолатда бўлади ( $2 \cdot 0 + 1$ ). Бундай ядролар ЯМР-спектроскопия учун объект бўла олмайди. Ядронинг спини  $1/2$  ( $H^1, C^{13}, F^{19}, P^{31}$ ) бўлса, ядро ташқи магнит майдонида 2 та энергетик ҳолатда туради. Шунга қараб ядрода мусбат заряд ҳам турлича тақсимланади. Зарядли ядро ўз ўқида айланганда магнит моментига эга бўлади. Бундай ядроларнинг хоссаларини ЯМР усулида текшириш мумкин. Ядрога радионурланиш берилганда энергия ютилиб, бир магнит-энергия даражадан иккинчи магнит-энергия даражага ўтади. Бор қондасига асосан биринчи ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш учун:

$$\Delta E = h \cdot \nu = M \cdot g \cdot H$$

энергия талаб қилинади. Бу ерда  $H$  — майдон кучланиши,  $M$  — Бор магнетони,  $g$  — ажралишнинг спектроскопик фактори.

Шундай қилиб, моддаларни ядро-магнит резонанс усулида текширишда текшириляётган моддага кучли магнит майдонига тик равишда клистрон (генератор) ёрдамида маълум такрорликда радиотўлқин берилади.

Юқоридаги тенгламага мувофиқ

$$\nu = \frac{M \cdot g \cdot H}{h}$$

$H$  нинг маълум қийматида тенгламанинг ўн томони  $\nu$  га тенг бўлади, яъни тенглама шарти бажарилади. Бунда магнитланган модда томонидан радиотўлқин (энергия) ютилади. Бу ҳол шкалада максимумлар шаклида намоён бўлади. Шкала  $\tau$  бирлигида белгиланиб, 1 дан то 10 гача бўлинган бўлади. Шкаланинг узунлиги майдон деб ҳисобланса, 1 дан то 5 гача бўлган масофа кучсиз ва 5 дан 10 гача бўлган масофа кучли майдон деб юритилади.

Кучсиз майдонда гидроксил — OH, карбоксил — COOH, аль-

дегид  $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-H$ , бензол —  $C_6H_6$ , сув  $H_2O$  даги протонлар акс

этади. Кучли майдонда эса метин — CH, метилен —  $CH_2$  ва метил —  $CH_3$  протонлари акс этади. Шу билан бирга протонларга

молекуладаги қўшни протонлар ва бошқа функционал группалар таъсир этади, натижада шкалада протонларнинг кўриниши ҳар хил бўлади. Масалан, ажратилган метил группа бўлса, унинг учта протони шкалада битта чўққили уч протонга тенг бўлган синглетга эга бўлади. Агар метил группанинг ёнидаги углеродда битта протон бўлса унинг таъсирида иккита чўққили уч протонга тенг бўлган дублет ҳосил бўлади. Шундай қилиб, ЯМР усули молекуладаги водород атомларининг сонини ва қандай ҳолатда жойлашганлигини яққол кўрсатиб, бирикманинг тузилишини аниқлашда катта ёрдам беради.

### МАСС-СПЕКТРОМЕТРИК АНАЛИЗ

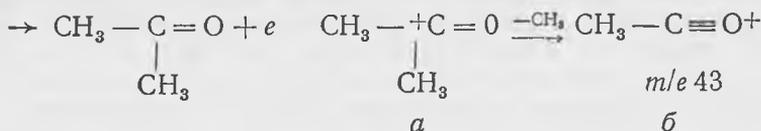
Бу анализ усули тупроқдан, ўсимликдан ва ҳайвонот оламиндан олинган моддаларнинг сифатини ва молекуляр оғирлигини аниқлашга имкон бериши билан бошқа — ультрабинафша, инфрақизил, ЯМР усулларида олинган маълумотларни тўлдиради.

Масс-спектрометрия моддани текширишнинг шу модда массасини (кўпинча, массанинг зарядга нисбати  $m/e$  ни) текшириляётган моддадан олиндиған ёки ўрганиляётган аралашмада бор бўлган ионларнинг нисбий миқдорини аниқлашга асосланган усулидир. Бу усулда модда масс-спектрал асбоблар ёрдамида текширилади.

Масс-спектрометрия усули билан молекуладаги функционал группалар молекуланинг қайси жойида жойлашганлигини, аниқласа, молекуланинг ташқарисига жойлашган ён занжирларни аниқлаш мумкин. Бу усул янги табиий бирикмаларнинг тузилишини аниқлашда айниқса аҳамиятли бўлиб, анализ учун оз миқдорда (1—2 миллиграмм) модда сарфланади ва қисқа вақт ичида маълумот олинади.

Текшириляётган модда газ, суюқ, қаттиқ бўлишидан қатъи назар, улар паст температурада буг ҳолатига ўтказилади. Сўнгра электрон оқими билан молекулага кучли зарба берилади. Натижада молекула электрон чиқариб, мусбат зарядли заррачага айланади. Бу заррачалар магнит майдонига таъсир этиб, коллектор орқали ҳисобга олинади.

Масалан, ацетон молекуласига электронлар оқими таъсир этирилганда дастлаб у мусбат зарядли заррача (а) га айланади, сўнгра метил радикал чиқиб кетиб, 43  $m/e$  оғирлигига эга бўлган заррача (б) ҳосил бўлади:



Этил спиртнинг парчаланиши қуйидаги схема бўйича икки йўналишда кетади:



$J_{ю}$  — суюқликда ютилган нурнинг миқдори (интенсивлиги);

$J_{с}$  — суюқликда синиб қайтган нурнинг миқдори (интенсивлиги);

$J_{о}$  — тушаётган нурнинг миқдори (интенсивлиги).

Рангли эритманинг нурни ютиш, синдириш, қайтариш даражаси эритмадаги рангли бирикманинг миқдорига, яъни концентрациясига боғлиқ.

Эритмадаги рангли бирикманинг концентрациясини аниқлашда уч хил фотометрик анализ усулларидан фойдаланилади.

1. **Визуал солиштириш усули.** Бу усулда номаълум концентрацияга эга бўлган рангли эритмадаги модданинг миқдори эритмани шу рангли бирикмадан тайёрланган, концентрацияси маълум бўлган стандарт эритмага солиштириш йўли билан аниқланади.

Бугер-Ламберт-Бер қонунига кўра маълум шароитда эритма рангининг интенсивлиги рангли бирикманинг концентрациясига тўғри пропорционал бўлади. Бу усулда ишлатиладиган асбобнинг номи колориметр дейилади. Асбоб ёрдамида текшириладиган эритма билан эталон эритма ранглари эритма қатлами қалинлигини ўзгартириш йўли билан бир хил рангга олиб келинади ва қуйидаги формула билан концентрация топилади:

$$\frac{C_x}{C_э} = \frac{l_э}{l_x}$$

Бундан:

$$C_x = \frac{C_э l_э}{l_x}$$

$C_э$  ва  $C_x$  — эталон ва текшириладиган эритмаларнинг концентрацияси;  $l_э$  ва  $l_x$  — эритмаларнинг идишдаги баландлиги (қатлам қалинлиги).

Бу усулнинг камчилиги анализ натижасини текширувчининг кўриш қобилиятига боғлиқлигидир: у қанчалик яхши кўрса, шунчалик аниқ натижа олинади, кўз чарчаганда анализ натижаси нотўғри чиқади.

2. **Фотоколориметрик анализ.** Бу усулда рангли эритмаларнинг нурни ютиши визуал усул билан эмас, балки фотоэлементли махсус асбоб билан аниқланади, бундай асбоблар фотоэлектроколориметр (ФЭК) дейилади.

Фотоэлемент рангли эритмадан ўтаётган ёруғлик энергиясини электр энергиясига айлантиради. Бунда ҳосил бўлаётган фототок тушаётган ёруғликка тўғри пропорционал бўлганлиги сабабли тушаётган ёруғлик нурининг камайишини ФЭК ёрдамида аниқлаш мумкин. Бу усулнинг афзаллиги шундаки, ҳар доим янги эталон эритма тайёрланмайди ва кўз хатосига йўл қўйилмайди, шу сабабли анча аниқ натижа олинади.

Фотоэлектроколориметр олти қисмдан иборат: 1) ёруғлик манбаи, 2) ёруғлик фильтри, 3) кюветалар, 4) фотоэлементлар, 5) қаршилиқни бошқарувчи система, 6) гальванометр.

Ҳозирги пайтда қуйидаги фотоэлектроколориметрлар кенг ишлатилади: ФЭК — М, ФЭК — Н — 52, 54, 57, ФЭК — М 56.

Фотометрик анализнинг яна кўп қўлланиладиган усулларидан бири спектрометрик анализ бўлиб, бунда *спектрофотометр* дейиладиган асбоб ишлатилади. Спектрофотометрда ҳам нур интенсивлигининг камайиши фотоэлементлар ёрдамида ўлчанади.

3. **Алангали фотометрия усули.** Бу усул сўнгги вақтда агрохимиявий анализда кенг ишлатилиб, элементларнинг миқдорини 0,5—1% гача аниқликда ҳисоблашга имкон беради. Текширилаётган модда аланга таъсирида қиздирилса, ундаги атомлар маълум энергияни ютади. Шунинг ҳисобига атомдаги электронлар ҳаракатга келиб, ядродан узоқлашади. Сўнгра электронларнинг марказга яқинлашиши содир бўлади, бунда маълум тўлқин узунлигига эга бўлган нур чиқади.

Чиқаётган нур махсус нур фильтри орқали фотоэлементга келиб тушиб, фототок ҳосил қилади ва у сезгир гальванометр билан ўлчанади. Бу усул билан ишқорий ва ишқорий-ер металлларнинг миқдори аниқланади.

### АМПЕРОМЕТРИК ТИТРЛАШ

Амперометрик титрлаш ҳажмий анализ усулларидан бири бўлиб, бунда индикатор вазифасини полярографик мослама бажаради. Титрланаётган эритмага икки электрод туширилади. Булардан бири симобли электрод ёки бошқа микроэлектрод, масалан, платинали электрод бўлади. Солиштириш учун ишлатиладиган иккинчи электрод сифатида каломель электрод ишлатилади. Ток кучи гальванометр ёрдамида ўлчанади. Титрлаш жараёнида полярографик ячейканинг ток кучи ўлчанади. Титрлашнинг тугаш белгиси токнинг нолгача камайиши ёки унинг нолдан бошлаб ошишидан аниқланади.

Эквивалент нуқта координата ўқларига ток кучи ва эритма ҳажми қўйилган график ёрдамида аниқланади. Бу эквивалент нуқта икки тўғри чизиқнинг кесишган нуқтасига тўғри келади. Амперометрик метод ёрдамида катионлар қатори кўпгина анионларни, масалан, сульфат, карбонат, оксалат, фосфат ва бошқаларни аниқлаш мумкин.

### КУЛОНОМЕТРИК АНАЛИЗ

Кулонометрик анализ текширилаётган эритмани электролизлашга асосланган. Бунда аниқланаётган модданинг ионларга ажралиши ёки уларнинг оксидланиши ва қайтарилиши учун сарфланадиган электр миқдори ўлчанади.

Анализ натижаси Фарадей қонуни бўйича қуйидагича ҳисобланади:

$$M = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} It = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} Q$$

Бу ерда  $M$  — аниқланаётган ион ёки элемент миқдори,  $F$  — Фарадей сони (96500 кл),  $A$  — элементнинг атом массаси,  $n$  —

ион ёки элементнинг электрохимиявий оксидланиш-қайтарилишда қатнашаётган электронлар сони,

$J$  — ток кучи,

$t$  — электролизлаш вақти (сек),

$Q$  — электр миқдори.

Бу усул оддий бўлгани учун эритмадаги ионларини ва эритмада борадиган химиявий жараёнларни аниқлашда кенг қўлланилади.

## ОПТИК АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ

Агрохимиявий анализларда оптик усуллардан — рефрактометрик ва поляриметрик анализ усуллари кенг қўлланилмоқда.

**Рефрактометрия.** Рефрактометрик анализ усули текширилаётган моддаларнинг нур синдириш коэффициентини аниқлашга асосланган.

Ёруғлик нури бир зичликка эга бўлган муҳитдан иккинчи зичликка эга бўлган муҳитга ўтишда ўз йўналишини ўзгартиради. Бу ҳодиса нур синиши ёки *рефракция* дейилади. Демак, нур тезлиги муҳитнинг оптик зичлигига боғлиқ бўлиб, у қанча зич бўлса, нур тезлиги шунча камаяди.

Тушаётган нурнинг бурчак синусининг синаётган нурнинг бурчак синусига нисбати синиш коэффициенти ёки кўрсаткичи ( $n$ ) дейилади.

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

$\alpha$  — тушиш бурчаги;

$\beta$  — синиш бурчаги.

Моддаларнинг нур синдириш коэффициенти тушаётган нурнинг тўлқин узунлигига ва ташқи муҳитга боғлиқ.

Номаълум модданинг нур синдириш коэффициентини концентрацияси маълум бўлган эритманинг (эталон эритма) нур синдириш коэффициентига таққослаб, эритмадаги модда миқдори аниқланади. Бу усул агрохимия лабораторияларида шакарларнинг эритмадаги миқдорини аниқлашда кенг ишлатилади.

**Поляриметрия.** XVIII асрда айрим суюқ моддалардан ёки бирикмаларнинг эритмаларидан қутбланган нур ўтказилганда қутбланиш текислигининг ўнгга ёки чапга бурилиши аниқланган. Ана шундай хусусиятга эга бўлган моддалар *оптик актив моддалар* дейилади.

Турли текисликда ҳаракат қилаётган оддий ёруғлик нури махсус Николь призмадан ўтказилганда қутбланиб, муайян текисликда йўналса, бундай нур *қутбланган нур* дейилади. Қутбланган нурнинг ҳаракат текислигига перпендикуляр бўлган текислик *қутбланиш текислиги* дейилади.

Моддаларнинг оптик активлигини аниқлаш учун поляриметр асбоблардан фойдаланилади. Поляриметр ёрдамида бирор мод-

данинг оптик активлигини ифодаловчи солиштирма бурувчанлиги ( $\alpha$ ) аниқланади.

Умуман концентрацияси 1 г/мл бўлган 1 см қалинликда олинган оптик актив модданинг кузатилган буриш бурчаги солиштирма бурувчанлик дейилади ва у қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l}$$

$\alpha$  — буриш бурчаги,  $c$  — концентрация,  $l$  — эритма қаватининг қалинлиги.

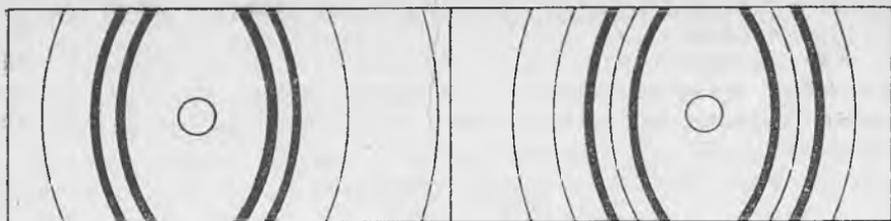
Бу усул бўйича моддаларнинг тозалик даражаси, яъни сифати ва намунадаги миқдори аниқланади.

**Рентгенструктура анализи.** Рентгенструктура анализи кристалларнинг структурасини аниқлашнинг асосий усули бўлиб, бунда рентген нурларининг дифракцияси ҳодисасидан фойдаланилади. Рентгенструктура анализи ёрдамида суюқликларнинг, аморф жисмларнинг ва полимерларнинг структурасини ҳам текшириш мумкин, лекин бунда камроқ маълумот олинади.

Рентгенструктура анализда текшириладиган намуна рентген нурларининг йўлига жойлаштирилади ва нурларнинг модда билан таъсирлашувидан вужудга келадиган дифракцион спектр олинади. Сўнгра ҳисоблаш йўли билан шу рентгенограммадан заррачаларнинг (атомлар, молекулаларнинг) фазода бир-бирига нисбатан қандай жойлашганлиги, кристалл элементар ячейкасининг ўлчамлари ва ячейкадаги заррачалар сони топилади.

Кристалларнинг рентгенограммасини олишнинг бир неча усули бор: Лауэ усули, кукун усули, айлантириш усули ва тебрантириш усули. Булардан кукун усули энг кўп қўлланилади. Кукун усулида монохроматик нурланишдан фойдаланилади. Бунда нур тушиш бурчаги  $\theta$  ўзгарувчан параметр ҳисобланади, чунки намунанинг поликристалл кукунда дастлабки нурнинг йўналишига нисбатан турлича ориентацияланган кристаллчалар доимо бўлади. Текисликлари орасидаги масофа  $d$  бўлган кристаллчаларнинг текисликларидан қайтган нурлар дастлабки нур атрофида  $4\theta$  бурчакли конус ҳосил қилади. Ҳар қайси  $d$  га ўзининг дифракцион конуси мувофиқ келади. Дифракцияланган рентген нурлари ҳар қайси конусининг ўқи намуна орқали ўтадиган цилиндр шаклида ўралган фотоплёнка билан кесишиши натижасида фотоплёнкада дастлабки нур тутамига нисбатан симметрик жойлашган «ёйлар» кўринишида из қолади (36-расм). Симметрик «ёйлар» орасидаги масофани билган ҳолда кристаллдаги унга мувофиқ келадиган текисликлар орасидаги масофа  $d$  ни ҳисоблаб топиш мумкин. Кукун усули жуда оддий ва бажарилиши қулай, лекин ундан олинadиган маълумот — текисликлар орасидаги масофалар асосида фақат энг оддий структураларнигина анализ қилиш мумкин.

Рентген нурларининг тўлқин узунлиги кристаллардаги атомлар ёки ионлар орасидаги масофа билан деярли бир хил ( $10^{-8}$  см).



36-расм. Кукун рентгенграммаси (дебаеграммаси).

Шу сабабли рентген нурлари кристалл қирраларидан дифракцияланганда олинган рентгенограммадан кристаллдаги текисликлар орасидаги, шунингдек, заррачалар орасидаги масофани аниқлаш мумкин. Рентгенограммалардан фойдаланишда дастлабки симметрик жойлашган чизиқлар (ёйлар) орасидаги масофа аниқ ўлчанади. Бу катталиқлар маълум бўлгач, кристаллардаги текисликлар орасидаги масофани (унинг катталиги ҳар қайси минералнинг ўзига хос бўлади) анча осон ҳисоблаб топиш мумкин.

Ҳисоблашда Брегг-Вульф формуласидан фойдаланилади:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

бунда  $n$  — нурнинг кристаллдаги параллел жойлашган турли текисликлардан қайтиш тартиби, бутун сон,  $\lambda$  — кристаллга тушаётган рентген нурининг тўлқин узунлиги;  $\alpha$  — панжаранинг қўшни тугунлари орасидаги масофа;  $\theta$  — сирпаниш бурчаги, яъни тушаётган нур билан текислик орасидаги бурчак.  $\theta$  бурчак  $2s$  га тенг, бунда  $K$  — рентгенограмма олинадиган камера учун ўзгармас катталиқ,  $2s$  — рентгенограммадаги ёйлар орасидаги масофа, мм ҳисобида.

Тупроқдаги минераллардан ҳар бирининг рентгенограммаси ўзига хос бўлади. Масалан, каолинит рентгенограммасида  $d=7,15 \text{ \AA}$ , монтмориллонит учун кристалл текисликлари орасидаги масофа  $14\text{--}16 \text{ \AA}$  га тенг. Тупроқдаги юқори дисперс заррачаларнинг рентгенограммаларини гилсимон минераллар рентгенограммаси билан таққослаб, заррачалар қандай минераллардан таркиб топганлигини аниқлаш мумкин.

# ҚОЛЛОЙД ХИМИЯ

## КИРИШ

Қоллойд химия дастлаб физик химиянинг бир бўлаги эди. Кейинги йилларда қоллойд химия саноатнинг беқиёс ривожланишига муҳим ҳисса қўшди. Халқ хўжалигининг деярли ҳамма соҳасида қоллойд дисперс системалар ва уларни ўрганадиган асбоб-ускуналар (ультрамикроскоп, электрон микроскоп, ультрацентрифуга, электрофорез) кенг қўлланилади. Шунинг учун ҳам қоллойд химия мустақил фан бўлиб чиқди.

Қоллойд модда қадим замонлардан бери инсон томонидан ишлатилиб келинган ва олимларнинг эътиборини жалб қилган. Масалан, медицинада ишлатиладиган «ичиладиган олтин сув» олтин гидрозолларидан иборатлигини Р. Глаубер кўрсатади.

Улуғ рус олими М. В. Ломоносов 1751 йили биринчи бўлиб моддаларнинг кристалланиш ва ивиш жараёнлари бир-биридан фарқ қилишини кўрсатди. Ивиш жараёни, дейди у, суюқ модданинг миқдори ўзгармасдан қуюлишига ёки юмшоқ моддага айланишига айтилади.

У ўз асарларида қаттиқ моддаларнинг сувдаги ва шишадаги қоллойд эритмаларининг олинишини ва хусусиятларини ақс эттиради.

Рус олимларидан Т. Е. Ловицнинг 1789 йили активлантирилган кўмирнинг ютиш хусусиятини аниқлаши, адсорбция ҳодисасини кашф этиши, А. Мусиннинг 1797 йилда симоб металининг сувдаги қоллойд эритмасини ҳосил қилиши, Ф. Ф. Рейснинг 1808 йилда эритмаларга ва ундаги заррачаларга электр токининг таъсири натижасида электроосмос ва электрофорез ҳодисалари ҳосил бўлишини очиши, И. Г. Боршчовнинг 1869 йили қоллойд эритмалардаги заррачаларнинг кристалл тузилишга эга эканлигини ва қоллойд мицелла ҳақида тушунча бериши, А. П. Сабанев билан Н. Н. Любавинларни 1889—1893 йилларда қоллойдларни молекуляр массасини криоскопик усул билан аниқлаши қоллойд химиянинг ҳар томонлама ривожланишига йўл очиб берди.

Қоллойд химияни ривожлантиришда чет эллик олимларнинг ҳам хизмати катта.

Италян химиги Ф. Сельми 1845 йилда турли хил эритмаларнинг (сут, зардоб, қон, елим, желатина, крахмал ва бошқа) хоссаларини ўрганиб, уларнинг хусусиятлари чин эритмалардан тубдан фарқ қилишини аниқлади. Масалан, бу эритмалар ёруғликнинг тарқалишини кучайтиради, оз миқдорда туз қўшилса чўкмалар ҳосил бўлади. Шунинг учун бундай эритмаларни чин эритмалардан фарқ қилиш мақсадида псевдозритмалар (сохта эритмалар) деб аталади.

1861 йилдан бошлаб инглиз химиги Т. Грэм Ф. Сельмини қизиқтирган эритмаларнинг (қон, елим, крахмал ва бошқа) хоссаларини батафсил ўрганиб, уларнинг ёмон диффузияланиши, ўсимлик ҳамда ҳайвон мембраналаридан ўтмаслиги, ундаги моддалар кристалланмасдан аморф чўкмага тушишини аниқлади. Бу эритмаларни Т. Грэм биринчи бўлиб *коллоидлар* деб атади. Коллоид сўзи грекча бўлиб,— *Kolla* — елим ва *eidos* — симон маънони билдириб, елимсимон моддалар демакдир.

Чин эритмалар ( $\text{NaCl}$ , шакар, глюкоза ва бошқаларнинг сувли эритмаси) яхши диффузияланади, мембраналар орқали ўтади ва осон кристалланади.

Шундай қилиб, Т. Грэм эритмаларни хусусиятларига кўра, уларни ташкил қилган моддаларни иккига: коллоидлар ва кристаллоидларга бўлди.

Т. Грэмнинг коллоид химия соҳасида қилган ишларини ҳисобга олиб ва биринчи бўлиб коллоид терминини киритганлиги учун уни шу фаннинг «отаси» деб ҳам аташади.

Аммо рус олими И. Г. Боршчов ўзининг кузатувларига асосланиб, моддаларни иккига бўлишга ва коллоид моддаларнинг мавжудлигига эътироз билдириб, моддалар коллоид ҳолатида бўлади дейди. Бу фикр Д. И. Менделеев томонидан ҳам тасдиқланиб, ҳар қандай модда, шароитга қараб, коллоид ҳолатда бўлишини аниқлади.

Рус олими П. П. Веймари қатор кристаллоид моддаларнинг коллоид ҳолатда бўлишини исботлади. Масалан, совуннинг сувдаги эритмаси коллоид, унинг спиртдаги эритмаси эса чин эритмадир.

Ош тузи ( $\text{NaCl}$ ) нинг сувдаги эритмаси — чин, бензолдаги эритмаси — коллоид эритмадир.

Шундай қилиб, коллоид моддалар бўлмасдан, балки моддалар коллоид ҳолатда бўлиши аниқланди.

XIX асрнинг бошларида М. Смолуховский ва А. Эйнштейн томонидан коллоид системаларда броун ҳаракати ва диффузия назариясининг яратилиши, 1889 йили Шведовнинг желатина эритмаси асосида коллоид системаларнинг механик тузилишини ўрганиши, 1907 йили Думанскийнинг коллоид эритмалардаги қовушоқлик ва электр ўтказувчанликни ўрганиши, 1914 йили Гурвичнинг системалардаги сирт активлик ишлари, Лангмюрнинг 1917 йили системалардаги адсорбцион қатламнинг тузилиши ҳақидаги ишлари коллоид химиянинг янада ривожланишига катта йўл очиб берди.

Собиқ Иттифоқ даврида бир қанча илмий текшириш институтлари ва олий ўқув юртларида коллоид химия кафедралари очилиб, рус олимларининг илмий фаолиятига катта имконият яратилди.

Н. П. Песков коллоид системаларнинг турғунлиги, заррачаларнинг чўкиши уларнинг катта-кичиклигига боғлиқлиги ҳақидаги таълимотни яратди. П. А. Ребиндер ўз шогирдлари билан дағал ва коллоид дисперс системаларда адсорбцион қатлам хусу-

сиятларини ва уларнинг механик хоссаларини ўрганди. Олимларнинг бундай ишлари саноатнинг кўп тармоқларида татбиқ қилиниб, уларнинг ривожланишига катта ҳисса қўшди.

Рус олимлари Қаргин, Ребиндер, Дерягин, Жуков, Думанский, Воюцкий, Роговин, Аҳмедов ва Усмоновлар коллоид системаларни ва юқори молекуляр бирикмаларнинг хусусиятларини ўрганиб, фанга катта ҳисса қўшдилар.

Коллоид системалар ёки коллоид химия жараёнлари саноатнинг кўпгина тармоқларида ишлатилади.

Масалан, озиқ-овқат саноати маҳсулотлари — ёғ, маргарин, қаймоқ, қатиқ, сут, майонез ва бошқалар мураккаб коллоид системадир.

Синтетик толалар (капрон, нейлон ва бошқалар), сунъий ипаklar (моно-, ди-, триацетат целлюлоза), табиий толалар (пахта, жун) ишлаб чиқаришда ишлатиладиган бўктириш, коагуляция, адсорбция, чўктириш ва бошқа жараёнлар — коллоид химия жараёнини ташкил қилади.

Каучук, чарм тайёрлаш, чинни ишлаб чиқариш, металлургия, пластмасса, цемент, қоғоз, картон, рангли шиша, бўёқлар, лаклар, ҳар хил қотишмалар, противогазлар ишлаб чиқаришда, медицинада ва деҳқончиликда коллоид химия жараёнларидан кенг фойдаланилади.

**Грэм Томас** (20.II. 1805—11.IX. 1869) инглиз химиги, Лондон Қиролик жамиятининг аъзоси, 1826 йили Глазго университетини тугатди. Глазго, Эдинбург, Лондон университетларида ишлади. Асосий илмий ишлари газларнинг диффузияси ва коллоид химияга бағишланган. Газнинг диффузия тезлиги ундаги модданинг молекуляр массасига боғлиқлигини, газларда ички ишқаланиш борлигини аниқлади. Моддаларни парда орқали диффузияланиш тезлигига қараб иккига: кристаллоидлар ва коллоидларга ажратди.

Биринчи бўлиб диализ ва осмос ҳодисаларини текширди. Лондон химиклар жамиятини тузувчилардан бири ва 1841 йилдан унинг президенти бўлди.

**Рейсс Фердинанд Фридрих (Федор Федорович)** (6.II. 1778—2.VI. 1852) химик, Петербург Фанлар академиясининг мухбир аъзоси. 1801 йили Тюбинген университетини тугатди. Гёттинген ва Москва университетларида ишлади. Асосий илмий иши электрохимияга бағишланган. 1809 йил биринчи бўлиб электрофорез ҳодисасини кашф этди. Хлорнинг дезинфекциялаш таъсири борлигини кўрсатиб берди.

**Сабанев Александр Павлович** (5.XI. 1843—14.X. 1923) рус химиги, 1867 йили Москва университетини тугатди. У асосан галлоидли ҳосилалар ва ацетиленнинг ҳосилаларини ўрганди. Ацетиленнинг бром иштирокида димерланиш реакциясини кашф этди. Коллоид эритмалардаги моддаларнинг молекуляр оғирликларини криоскопик йўл билан аниқлади.

**Любавин Николай Николаевич** (21.IV. 1845—17.XII. 1917), рус химиги, 1867 йилда Петербург университетини тугатди. Петербург ва Москва университетларида ишлади. Асосий илмий иши органик, аноорганик ва техник химия асосларига тегишли. Пиридин, хинолин тузилишини аниқлади, оқсил химиясини, музатилган коллоид эритмалар хоссаларини ўрганди. Биринчи бўлиб физик химиядан қўлланма ёзган.

**Глаубер Иоганн Рудольф** (1604—10.III. 1670). Немис химиги, кўпгина аноорганик моддаларни, дори бўладиган тузларни тайёрлаган. Тошкўмир смоласидан олинган хом бензолни таърифлаб берган. Суюқ шиша ҳосил қилган ва ундан химиявий идиш тайёрлаган. Ўсимлик моддаларни қуруқ ҳайдаш орқали сирка кислота олган.

**Мусин — Пушкин Аполлос Аполлосович** (28.II. 1760—30.IV 1805) рус химиги ва минералоги. Петербург фанлар академиясининг фахрий аъзоси. Муस्ताқил билим олган. Платина ва хром химияси ва технологияси устида ишлаган. 1797 йили биринчи бўлиб кумуш металининг золини олди, хромли аччиқтошларни кашф қилган. Кўпчилиги академияларнинг аъзоси бўлган.

**Гурвич Лев Гаврилович** (27.III. 1871—30.V. 1926). Рус нефтехимиги. Киев ва Базель университетларини тугатган. 1899—1904 йилларда Петербургда «Химик» журнални чиқарди. 1920 йилда Озарбайжон университетиди ва политехника институтида ишлади.

Асосий илмий иши нефть химияси ва каталитик химияга тааллуқли. Адсорбция устида ишлаб, бунда физик-химиявий тортилиш кучи борлигини кўрсатди. Шу билан адсорбция ва десорбция жараёнларини тушунтирди. Нефтни тозалаш саноатида гетероген катализдан фойдаланди. Алмосиликат ёрдамида олефинларнинг полимерланишини исботлади. Сув ва нефтдан эмульсия ҳосил қилиш ва уни ажратиш мумкинлигини амалда кўрсатиб берди.

**Песков Николай Петрович** (18.I. 1880—15.VI. 1940). Рус физик-химиги. Москвада техника билим юртини тугатган. Лейпциг, Мюнхен, Варшава, Москва университетларида, Омск ва Иваново политехника институтларида ишлаган. Асосий илмий ишлари коллоид химияга тегишли. Коагулянтлар таъсирида лиофоб золларнинг барқарорлашиш механизмини тушунтириб берди. Коллоид заррачалар эриш тезлигининг дифференциал тенгламасини келтириб чиқарди. Ивиқларда барофорез, хемотаксис ҳодисаларини кашф қилди.

**Боршов Илья Григорьевич** (31.VII. 1833—12.V. 1878). Рус ботаниги ва химиги. Петербург ва Киев университетларида ишлаган. Асосий илмий ишлари коллоид системаларни ўрганишга бағишланган. Коллоид заррачанинг табиати ва тузилишини ҳамда сувли шароитда унинг ташқи қисми гидрат пардаси билан қопланган бўлишини аниқлади. Коллоид заррачаларнинг диффузиони ҳаракат тезлиги заррачанинг катта-кичиклигига боғлиқлигини аниқлади.

## ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАР ВА УЛАРНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Коллоид химия юқори молекуляр ва юқори дисперс системаларнинг физика-химиявий хоссаларини физика қонун-қоидалари асосида ўрганадиган муस्ताқил фандир.

Дисперс сўзи латинча бўлиб, тарқалмоқ маъносини билдиради. Дисперс система деганда, бир модда заррачаларининг иккинчи модда заррачалари орасида бир текис тарқалишига айтилади.

Дисперс система эритмалар каби икки қисмдан иборат. Эритмаларда кўп қисми эритувчи ва кам қисми эрувчи, дисперс системаларда эса кўп қисми дисперс муҳит, кам тарқалган қисми дисперс фаза деб юритилади. (Масалан, тупроқ заррачаларининг сувда тарқалиб, лойқа сув ҳосил қилиши. Бунда сув дисперс муҳит, тупроқ заррачалари дисперс фаза ҳисобланади.)

Дисперс фаза заррачаларининг катта-кичиклигига қараб дисперс системалар учга бўлинади.

1. Чин дисперс система, бунда фаза заррачаларининг катталиги 1 ммкм — миллимикрон ёки нанометрдан кичик бўлади ( $1 \text{ ммкм} = 10^{-7} \text{ см} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Чин дисперс система дисперс фазани ташкил қилувчи моддаларнинг хусусиятига қараб иккига бўлинади.

Агар фаза электролитмас моддалар (мочевина, қанд, глюкоза, спирт ва бошқалар) дан иборат бўлса, молекуляр дисперс система дейилади.

Агар фаза электролит моддалардан (тузлар, асослар, кисло-

талар ва бошқалар) иборат бўлса, ионли-дисперс система дейилади.

Чин дисперс система тиниқ, филтрланадиган, пергамент қоғоздан ўтадиган, гомоген, оптик жиҳатдан бўш, барқарор ва эскирмайдиган хоссаларга эга.

2. Коллоид дисперс системада дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 1 мкм дан 100 мкм гача бўлади. (Масалан, гумми-арабик, желатина, олтин, кумуш ва бошқа эритмалар.)

Коллоид дисперс системалар — тиниқ (товланадиган ёки опалесценцияланадиган), филтр қоғоздан ўтадиган, ўсимлик ва ҳайвон мембраналаридан ва пергамент қоғоздан ўтмайдиган, гетероген, ёруғлик ўтганда Тиндаль конусини ҳосил қиладиган, нисбатан барқарор ва вақт ўтиши билан ўзгарадиган хусусиятларга эга.

3. Дағал дисперс система — бунда дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 100 мкм дан катта бўлади. Бу система тиниқмас, филтрланганда қоғоз филтрдан ва пергаментдан ўтмайдиган, гетероген, ёруғликни қайтариш ва синдириш, беқарор ва ўзгариш хусусиятларига эга.

Системалардан энг аҳамиятлиси коллоид дисперс системадир. Бу система *коллоид эритмалар* ёки *золлар* ҳам дейилади.

Ўсимликларнинг турли аъзоларидаги тўқима суюқликлари коллоид дисперс системадан иборат. Улар ўсимликда сув алмашилиш ва озикланиш жараёнларида иштирок этади.

Масалан, муҳит сув бўлса — гидрозол, бензолда — бензол, спиртда — алкозоллар ва ҳоказо. Айрим шароитларда коллоид дисперс системалар суюқ ҳолатдан қаттиқ ҳолатга ўтиб, геллар ҳосил қилади. Бу ҳолатда золь ўрнига *гел* деб аталади. Масалан, гидрогел, бензогел, алкогеллар ва ҳоказо.

Шу билан бирга коллоид дисперс системада фаза заррачалари билан муҳит молекулалари орасида маълум боғланиш ва таъсир кучига эга бўлади. Агар фаза заррачалари атрофида муҳит молекулалари кам миқдорда боғланган бўлса, бундай системалар *лиофоб коллоидлар* деб аталади. *Лео* — сўзи грекча бўлиб, эритма маъносини билдиради. *Фоб* грекча *phobia* сўзидан олинган бўлиб, ёқтирмаслик маъносини билдиради. Масалан, олтин, кумуш хлорид, темир ва бошқа металл золларининг сувдаги коллоид эритмалари.

Фаза заррачалари атрофида муҳит молекулалари кўп тўпланса, бундай система *лиофиль* система деб аталади.

Филь — грекча *philia* сўзидан олинган бўлиб, яхши кўриш маъносини билдиради. Масалан, крахмал, оқсил, ўрик елими ва бошқаларнинг сувдаги эритмалари.

Дисперс системалар дисперс муҳитда дисперс фазаларнинг тарқалишига ва уларнинг агрегат ҳолатига қараб 9 хилга бўлинади. Аммо системаларнинг кўп қисмини муҳит ташкил қилгани учун дисперс муҳитнинг агрегат ҳолати — газсимон — Г, суюқ — С ва қаттиқ — Қ бўлишига қараб, дисперс системалар уч гуруппага бўлинади.

1. Дисперс муҳит газсимон бўлганда — қ/г (қаттиқ модда — газсимонда) — масалан, чанг (тупроқ заррачалари ҳавода), тутун (кул заррачалари ҳавода).

С/г (суюқ модда — газсимонда) — масалан, булут, туман (су заррачалари ҳавода). Бундай системалар аэрозоллар деб юри тилади.

Г/г (газсимон модда — газсимонда) — масалан, ҳаво (кислород азотда). Бундай системада агрегатлар ҳосил бўлмайди, чунки муҳит билан фаза орасида сатҳ чегараси бўлмагани туфайли го мюген аралашма ҳосил қилади.

2. Дисперс муҳит суюқлик бўлганда — қ/с (қаттиқ модда су юқда) масалан, кумуш, олтин, платина, металл гидроксидлари ва тупроқнинг коллоид эритмалари.

Бундай система суспензиялар дейилади. С/с (суюқ модда су юқда) — сут (ёғ томчилари сувда), сув томчилари нефтда, бензин томчилари сувда бўлган эмульсиялар, г/с (газсимон модда суюқда) — газларнинг суюқликдаги эмульсияси, яъни кўпиклар.

3. Дисперс муҳит қаттиқ модда бўлганда.

Қ/қ (қаттиқ модда қаттиқликда) — пўлат-чўян, мис-олтин қо тишмалари, рангли шишалар.

С/қ (суюқлик қаттиқ моддада) — сув заррачалари, парафинда ҳар хил ивиқ моддалар. Г/қ (газ қаттиқ модда) — ғовакли жисм лар — пемза, ғишт ва нон.

Бу системалар халқ хўжалигининг ҳамма тармоқларида, ай ниқса, қишлоқ хўжалигида кенг фойдаланилади. Турли минерал ўғитлар, тупроқ, лойқа сувлар, лой, қон, оқсил моддалар, полисахарид эритмалари коллоид системалардир. Шу билан бирга қишлоқ хўжалигида ишлатиладиган кўпгина химиявий препарат лар суспензия, эмульсия, тутун ва туман ҳолида ишлатилади.

## Х б о б. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАР НИНГ ОЛИНИШ УСУЛЛАРИ ВА ТОЗАЛАНИШИ

Қоллоид эритмалар ўзининг гетерогенлиги билан чин эритма дан фарқ қилади. Чунки коллоид заррачалар эритувчи молекула сига нисбатан жуда катта бўлиб, улар орасида ажралиш сирти ҳосил бўлади.

Чин дисперс система дисперс муҳит ва дисперс фазада тар кибиб топган микрогетероген системадан иборат. Чин дисперс сис тема қуйидаги шароитларда ҳосил бўлади:

1) коллоид заррачаларнинг ўлчамига тарқаладиган моддалар заррачаларининг ўлчами яқин бўлиши керак;

2) ажралиш сатҳида коллоид заррачаларни ҳосил қилган ион ли қават ва гидрат парда стабилизаторлар ёрдамида сақланиши керак; стабилизаторлар коллоид заррачалар сатҳида ютилиб, у ерда электр заряди ҳосил қилади. Электр заряди заррачаларнинг ўзаро яқинлашиб, бир-бирига қўшилишига йўл қўймайди, бар қарорлик яратади;

3) Дисперс фаза дисперс муҳитда ёмон эрувчанликка эга бўлиши керак. Демак, коллоид заррачалар электр зарядли, гидрат пардалари ва турғун бўлиши керак.

Ана шундай заррачалардан ташкил топган коллоид эритмалар ўзаро қарама-қарши икки усул билан олинади. Биринчи усул — дисперсион усул (латинча *dispergere* яъни, майдалаш демакдир), бунда коллоид эритмалар йирик заррачаларни майдалаш йўли билан ҳосил қилинади; иккинчи усул — конденсацион усул, бунда ион ёки молекулалар ўзаро бирлашиб, коллоид заррачалар ҳосил қилади.

### ДИСПЕРСИОН УСУЛ

Заррачаларни майдалаш учун маълум иш сарфланади. Бу иш (А) ҳосил бўлаётган заррачалар сатҳи (S) га тўғри пропорционалдир:

$$A = K \cdot S$$

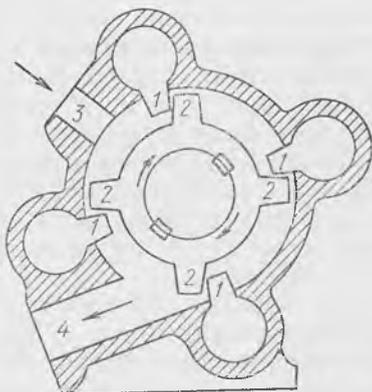
K — модданинг табиатига, муҳитга ва майдалаш усулига тегишли коэффициент. Формуладан кўрииб турибдики, заррачаларни қанча кўп майдалаш керак бўлса, шунча кўп иш сарфланади.

### МЕХАНИК УСУЛЛАР

Бу усул, асосан, маълум куч таъсирида моддаларни майдалашга асосланган. Шунинг учун махсус шарли ёки коллоид тегирмонлардан фойдаланилади. Шарли тегирмон зич ёпиладиган цилиндр идиш бўлиб, унинг ичига ҳар хил ўлчамли пўлат ёки чинни шарчалар солинган бўлади. Заррачалар ўлчами 50—60 мк (микрон) атрофида бўлади. Ичига модда солиниб тез айлантирилганда модда шарчалар зарбидан майдаланади. Аммо моддаларнинг майдаланиш даражаси катта бўлмайди.

1920 йилда Плауссон ишлаб чиқариш корхоналари учун юқори майдалаш даражасини берадиган коллоид тегирмонни тузиб беради. Бу тегирмон (37-расм) цилиндрдан иборат бўлиб, цилиндрининг ички деворларида тишчалари (1) бўлади ва цилиндр ичидан парракчаларга (2) эга бўлган, минутига 20 000 гача айланадиган ўқ ўтказилган.

Коллоид модда суюқлик ва стабилизатор тегирмонга тешик (3) орқали солинади, сўнгра ўқнинг тез айланиши натижасида ўқдаги парракчалар катта куч билан тишларга урилиб, майда-



37-расм. Коллоид тегирмон схемаси.

ланади ва коллоид эритма ҳосил бўлади. Сўнгра тегирмоннинг пастки тешигидан (4) тушириб олинади. Бундай тегирмонларда турли бўёқлар, фармацевтика препаратлари, олгингугурт ва графитнинг коллоид эритмалари тайёрланади.

Олтингугуртнинг коллоид эритмалари кишлоқ хўжалигида ўсимликларнинг зараркунандаларига қарши ишлатилади.

### УЛЬТРАТОВУШ УСУЛИ

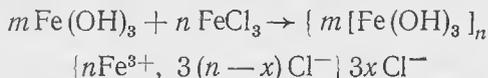
Ультратовуш усули саноатда кейинги йилларда кенг қўлланилмоқда.

Бу усулда товуш тўлқини яъни кучли тебраниши натижа-сида муаллақ заррачалар майдаланиб, текис тарқалади.

Ультратовуш усулида олтингугурт, бўёқ, симоб, қўрғошин, рух, каучук, крахмал ва бошқа моддаларни дисперслаш мумкин.

### ПЕПТИЗАЦИЯ УСУЛИ

Бу усул моддаларни дисперсловчи — пептизаторлар ёрдамида гел ҳолатидан золь ҳолатига ўтишига айтилади. Пептизаторлар эритмадаги заррачаларнинг йириклашишига сабаб бўладиган коагулловчи ионларни нейтраллайди. Масалан,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  золини олишда оз миқдордаги  $\text{FeCl}_3$  пептизатор вазифасини бажаради. Бу ҳолда темир ионлари коллоид заррачалар сиртига ютилиб, уларга мусбат заряд беради. Натижада бир хил зарядли мусбат ионлар бир-биридан ытарилиб тезда гидрозолга айланади, яъни чўкма эритма ҳолига ўтади. Бу пептизация жараёнини қуйида-гича ёзиш мумкин:



### КОНДЕНСАЦИОН УСУЛЛАР

Бу усуллар табиатда кенг тарқалган бўлиб, асосан иккига бўлинади: физикавий ва химиявий конденсацион усуллар.

**Физикавий конденсацион усуллар.** Конденсациялаш жараёни системада эркин энергия билан солиштирма сатҳнинг камайиши туфайли содир бўлади. Масалан, ташқаридаги намликнинг сови-ши натижасида сув заррачалари конденсацияланиб, коллоид систе-ма туманини ҳосил қилади.

Совет олимларидан С. З. Рогинский ва А. И. Шальниковлар суюқ дисперс муҳит ва қаттиқ моддаларни буғлатиб, совуқ сиртда конденсатлаш йўли билан коллоид эритмалар ҳосил қилиш асбо-бини яратдилар.

Бу асбобнинг (39-расм) 1-қисмига дисперс муҳит (бензол), 3-қисмига қаттиқ модда (Na) солинади. Асбобнинг 1 ва 3-қисм-лари қиздирилганда бензол ва натрий буғланиб, улар асбобнинг 4-қисми суюқ ҳаво солинган совиткич идишнинг сиртида конде-сацияланади.

Суюқ ҳавонинг олиниши натижасида идиш сиртида йиғилган бензол билан натрий аралашмаси эритма ҳолида асбобнинг 2-қисмида йиғилади. Бу усул қаттиқ моддалар, айниқса, ишқорий металлларнинг коллоид эритмаларини олишда кенг ишлатилади.

Физикавий усуллардан яна бири, бу системада эритувчини ўзгартириш йўли билан олишдир. Масалан, олтингугурт ва канифоль сувда эримайди, аммо этил спиртда чин эритма ҳосил қилади. Шу чин эритма устига оз миқдорда сув қўшилса, олтингугурт молекулалари конденсацияланиб, коллоид эритма ҳосил қилади.

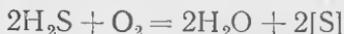
Электр ёрдамида моддаларни майдалаб, коллоид эритмалар олиш кенг хўжалик аҳамиятига эга бўлади. Бу усулни 1898 йилда Г. Брединг таклиф этган. Бу усул билан олтин, кумуш, платина ва бошқа қимматбаҳо металлларнинг коллоид эритмалари олинади. Бунинг учун шу металлларнинг ўзидан электрон таёқчаси тайёрлаб, электр манбаига улангандан сўнг электродлар дисперс муҳит ( $H_2O$ ) га туширилиб, электродлар учи бир-бирига тегишидан электр ёйи ҳосил бўлади (39-расм) ва электроднинг бир қисми майдаланиб, муҳитга тарқалади, натижада коллоид эритма ҳосил қилади.

Бу усулни Т. Сведберг такомиллаштириб, 1905 йили юқори частотали ўзгарувчан электр токидан фойдаланиб, температурада электр ёйи ҳосил қилишга муваффақ бўлди.

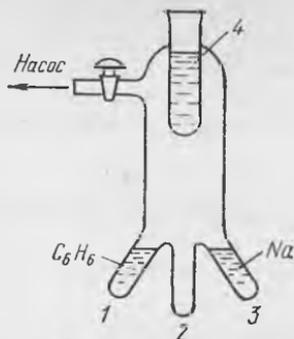
Бу усул билан ишқорий металлларнинг органик эритувчилардаги (эфир) коллоид эритмалари олинди.

**Химиявий конденсацион усуллар.** Бу усуллар химиявий реакциялар (оксидланиш, қайтарилиш, алмашилиш, эримайдиган гидролиз ва бошқа) натижасида ёмон эрийдиган моддалар ҳосил қилишга асосланган.

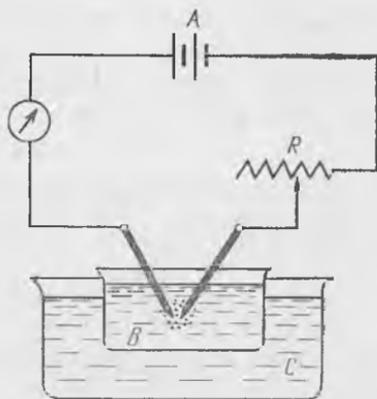
а) Оксидланиш усулида эритмадаги ( $H_2S$ ) модданинг оксидланиши ( $O_2$ ) билан коллоид эритма олинади:



Олтингугурт золининг тузилиш формуласи:



38-расм. Шальников ва Рогинский усулида коллоид эритма тайёрлачидиган асбобнинг схемаси.

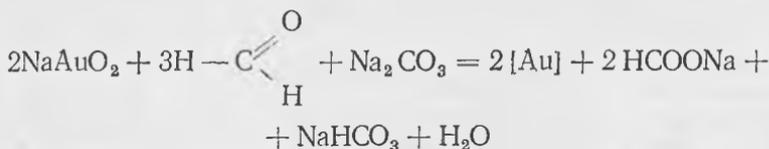


39-расм. Металлларнинг золини электр усули билан олиш схемаси.

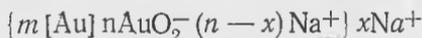
A — ўзгармас ток манбаи, R — реостат, B — Вольта ёйи, C — совитиги аралашма.

б) Қайтариш усули металлларнинг коллоид эритмаларини олишда кенг қўлланади. Бу усулда эритмадаги ионлар электрон бириктириб олиш туфайли атомларга айланади ва улар конденсацияланиб, коллоид заррачалар ҳосил қилади.

Масалан, олтин тузининг қайтарилиш реакцияси:

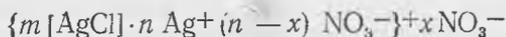


Ҳосил бўлган коллоид заррачанинг тузилиши:

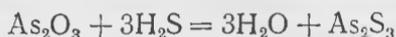


в) Алмашиниш усули икки модда таъсирида улар молекулаларидаги атомларнинг алмашиниши натижасида қийин эрувчан модда ҳосил қилишга асосланган.

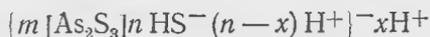
Бунга кумуш хлорид золини олиш мисол бўлади:  $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$ . Бу ерда коллоид заррача қуйидаги тузилишга эга:



Мишьяк сульфид қуйидагича олинади:

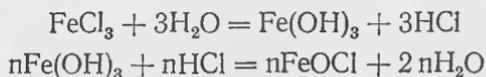


Коллоид заррача қуйидаги тузилишга эга:



Гидролиз усули билан баъзи тузларни гидролизга учратиб, металл гидроксиди золлари ҳосил қилинади.

Масалан, темир (III)-хлориднинг гидролизида темир (III)-гидроксиди ҳосил бўлади:

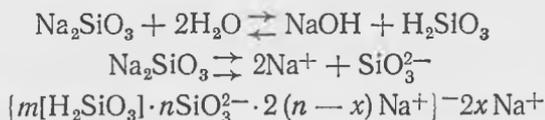


Коллоид заррачанинг тузилиши:

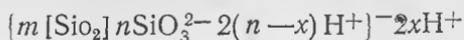


Гидролиз усули силикат, вольфрамат, титанат ва бошқа кислоталарнинг золларини олишда кенг қўлланилади.

Масалан, кремний тузидан унинг сувда ёмон эрийдиган кислотасининг коллоид эритмаси олинади:



кейин бориб, силикат кислота золи қўйидаги тузилишга эга бўлади:



Юқоридаги усуллар коллоид дисперс системалар олишда кенг қўлланилади.

### ПОЛИМЕРЛАНИШ ВА ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ УСУЛЛАРИ

Бу усуллар билан юқори молекуляр бирикмаларнинг коллоид эритмалари олинади.

Целлюлоза, крахмал, оқсиллар, нуклеин кислоталар, лигнин, пентозанлар табиий юқори молекуляр бирикмалардир.

Шунингдек, қишлоқ хўжалигида, қурилишда, медицинада ва бошқа соҳаларда кенг ишлатиладиган синтетик пластмассалар, толалар, каучук, елимлар юқори молекуляр бирикмалардир.

Юқори молекуляр бирикмалар полимер моддалар деб аталади, улар бир неча минг қўйи молекулаларнинг (мономер) ўзаро бирикишидан ҳосил бўлади.

Масалан, этиленнинг полимерланиши натижасида юқори молекуляр модда — полиэтилен ҳосил бўлади:

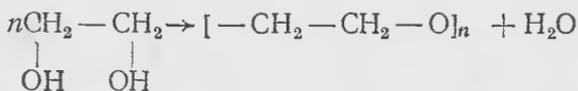


Полиэтиленнинг молекуляр массаси 20 000 га тенг.

Полиэтилендан тайёрланган тиниқ плёнкалар қишлоқ хўжалигида иссиқхоналарни ёпишда, суғориш иншоотларининг гидроизоляциясида кенг ишлатилади.

Поликонденсатланиш усулида қўйи моддаларнинг бирикишида юқори молекуляр модда ҳосил бўлиши молекуладан атом ёки атомлар группаси ажралиб чиқиши билан содир бўлади.

Масалан, этиленгликолнинг поликонденсатланишида полиэтилен оксид ҳосил бўлиб, сув ажралиб чиқади:

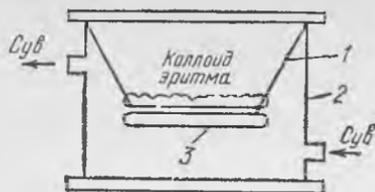


Юқори молекуляр моддалар қишлоқ хўжалигида тупроқ структурасини яхшилашга ва ҳосилдорлигини оширишга ёрдам беради.

### КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИ ТОЗАЛАШ УСУЛЛАРИ

Тоза коллоид эритмалар олиш учун коллоид эритмалар таркибида ҳосил бўлган электролит (асос, кислота, туз) лар ва бошқа аралашмалар йўқотилади. Коллоид эритмаларни тозалаш учун «диализ», «электродиализ» ва «ультрафильтрация» усулларидан фойдаланилади.

**Диализ.** Коллоид эритмаларни молекула ва ион эритмаларидан (ўсимлик, ҳайвон ва сунъий мембраналардан ўтадиган ара-



40-рasm. Диализатор схемаси:

1 — коллоид эритма солинган идиш, 2 — сув оқиб турадиган идиш, 3 — ярим ўтказгич парда-мембрана.

лашмалардан) тозалаш диализ деб, унда ишлатиладиган асбоб-ускуналар эса диализаторлар деб аталади.

Коллодий ва целлофанлардан сунъий мембрана тайёрланади. Коллоид эритмани тозалаш учун, уни сунъий мембрана халтачасига (1) солиб (40-рasm), сўнгра сувли идишга (2) ботирилади. Коллоид эритмадаги молекула ва ионлар (электролитлар) парда орқали ўтиб, сувда диффузияланиб чиқиб кетиши натижасида коллоид эритма тозаланади. Диализ усули коллоид эритмаларни лаборатория шароитларида тозалашда кенг ишлатилади.

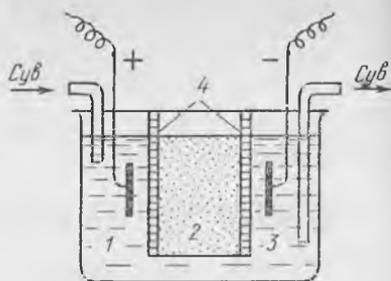
## ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

Электродиализ коллоид эритмаларни тозалашда энг қулай усул ҳисобланади.

Электродиализ — электр токи ёрдамида диализ жараёнини тезлаштиришдир. Ишлатиладиган асбоб электродиализатор (41-рasm) деб аталиб, у уч қисмдан иборат бўлади. 1-қисмига анод электрод ўрнатилади, иккита мембрана парда (4) билан ажратилган 2-қисмга тозаланадиган коллоид эритма қўйилади, 3-қисмига катод электроди ўрнатилади. Асбобнинг 1- ва 2- қисмларига доимо оқар сув қўйилади. Электр токи ўтказилганда коллоид эритмадаги манфий ионлар анодга, мусбат ионлар эса катодга томон ҳаракатланади. Бунинг натижасида ионларнинг мембрана пардаси орқали ўтиши тезлашади ва улар электрод қисмларда тўпланиб, оқаётган сув билан ювилиб чиқиб кетади. Бу усул саноатда желатина ва елим олишда кенг қўлланилади.

**Ультрафилтрация.** Коллоид эритмаларни ярим ўтказгич мембраналар орқали филтрланишига ультрафилтрация дейилади.

Филтрлаш жараёнида оддий филтр қоғоздан фойдаланилмайди, чунки ундан коллоид зарралар осонлик билан ўтади, шунинг учун махсус филтрлар (целлофан ёки коллодий шимдирилган филтр қоғоз) ишлатилади. Филтрлашни тезлатиш учун маълум вакуум установақасидан фойдаланилади.



41-рasm. Электродиализатор схемаси:

1, 3 — анод ва катод электродлар туширилган идиш қисмлари, 2 — коллоид эритма солинган бўлим, 4 — мембраналар.

Ультрафилтрацияда коллоид заррачалар (дисперс фаза) филтратда қолади, дисперс муҳит эса филтратда бўлади. Бу усул ёрдамида ҳар хил ўлчамдаги тешиқларга эга бўлган ярим ўтказгич мембрана филтрларини ишлатиш билан ҳар хил ўлчамдаги коллоид заррачаларни ажратиб олиш мумкин.

**Центрифугалаш усули.** 1913 йил А. В. Думанский коллоид эритмаларда коллоид заррачаларни центрифуга ёрдамида чўктириб ажратиб олиш мумкинлигини кўрсатди.

Бу усулни такомиллаштириб, Сведберг коллоид заррачаларни чўктиришда ҳозирги замон ультрацентрифугасини (минутига 60000 мартаба айланади) қўллади.

**Ультрацентрифугалаш усули.** Ҳозирги вақтда фақатгина коллоид эритмалар учун эмас, балки оқсил моддаларни ва юқори молекуляр моддаларни ҳам ажратиб олишда кенг ишлатилади.

## XI б о б. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ ОПТИК, КИНЕТИК ВА ЭЛЕКТР ХОССАЛАРИ

### КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ ОПТИК ХОССАЛАРИ

Коллоид эритмаларнинг оптик хоссалари чин эритмалар ҳамда дағал дисперс системаларнинг хоссаларидан тубдан фарқ қилади.

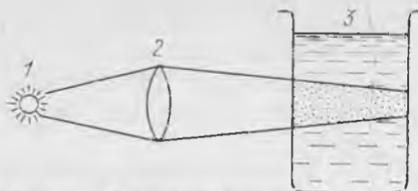
Коллоид эритмаларнинг оптик хоссаларига кўра уларнинг табиати, концентрацияси ва коллоид заррачаларнинг катта-кичиклиги аниқланади.

Дисперс фаза заррачаларининг ўлчамига қараб тушаётган ёруғлик таъсирида коллоид эритма ҳар хил ранга эга бўлади. Масалан, кумуш коллоид эритмасида кумушнинг заррачалари майда бўлса (80—90 мкм), коллоид эритма тўқ сариқ ва қизил рангли бўлади, агар кумуш заррачалари йирикроқ бўлса (110 мкм да) бинафша, 160 мкм да кўк рангли бўлади.

Бу ҳол тушаётган нурнинг тўлқин узунлигига ва заррачаларнинг ўлчамига боғлиқ. Агар нурнинг тўлқин узунлиги дисперс фаза заррачасидан кичик бўлса, у ҳолда нур заррачалар орқали тўсилади ва синиб қайтади: нурнинг тўлқин узунлиги заррачадан катта бўлса, у ҳолда заррачалар орқали ёруғлик нури тарқалади.

Бу ҳодисани биринчи бўлиб рус олими М. В. Ломоносов кўрсатган. Ҳақиқатдан ҳам коллоид эритмадаги заррачаларнинг ўлчами (0,1 мкм) тушаётган кўринадиган ёруғликнинг нур тўлқин узунлигидан (0,4—0,7 мкм) кичик бўлганлиги учун ёруғликнинг дифракцион тарқалиши содир бўлади.

1857 йилда М. Фарадей олтиннинг коллоид эритмасида бу ҳодисани мукамал ўрганди. Сўнгра унинг шогирди Д. Тиндаль коллоид дисперс системадаги заррачалар ёруғликни тарқатиши натижасида дисперс муҳитда конуссимон ёруғлик йўли ҳосил бўлишини туманларнинг хоссаларини ўрганганда аниқлайди.



42-расм. Фарадей-Тиндаль эффекти:  
1 — ёруғлик манбаи, 2 — линза, 3 — коллоид эритма.

Худди шу ҳодисани чанг кўтарилган хонани қоронғи қилиб, бир тешик жойидан ёруғлик ўтказилганда, конуссимон ёруғлик йўли кўринишидан кузатиш мумкин.

Бу ҳодиса икки олим номига Фарадей-Тиндаль конуси деб юритилади (42-расм) ва ҳодисанинг ўзи Фарадей-Тиндаль эффекти дейилади.

Бу эффект золнинг дисперслик даражаси ортиши билан кучаяди.

Инглиз физиги Д. Рэлей заррачаларнинг нур тарқатишини ўрганиб, коллоид дисперс системада тарқалаётган нурнинг ёруғлик даражаси (интенсивлиги) коллоид заррачаларнинг сони ва ҳажмининг квадратига тўғри пропорционал, тушаётган нур тўлқин узунлигининг тўртинчи даражасига эса тескари пропорционал бўлиши ҳақидаги қонуниятини яратди.

$$J = K \frac{nV^2}{\lambda^4},$$

$J$  — тарқалган нурнинг ёруғлик даражаси (интенсивлиги);  $K$  — коллоид дисперс системанинг синдириш кўрсаткичларига боғлиқ константа;  $n$  — заррачалар сони;  $V$  — заррача ҳажми;  $\lambda$  — нурнинг тўлқин узунлиги.

Бу қонун коллоид эритмадаги дисперс фаза заррачаларининг ўлчами  $10^{-5}$  см дан катта бўлмаганда татбиқ этилади. Шунда коллоид эритмадаги заррачаларнинг концентрацияси ва уларнинг ёруғлик тарқатиш хусусияти ҳақида фикр юритилади.

1907 йили Л. И. Мандельштам коллоид системада нурларнинг тарқалиш интенсивлиги дисперс фазанинг ҳар хил оптик хусусиятга эга бўлиши туфайли келиб чиқишини кўрсатди.

1908 йили С. Смолуховский кўрсатишича, коллоид системада бир хил ўлчамдаги дисперс фаза бўлганда иссиқлик таъсири натижасида унинг зичлиги ўзгаради ва нурларнинг тарқалиш интенсивлиги ҳар хил бўлади. Бунинг натижасида коллоид эритмаларнинг ранги ўзгаради. Бу ҳодиса опалесценция дейилади.

Опалесценция ҳодисаси флуоресценция ҳодисасига ўхшайди. Аммо флуоресценцияда тушаётган нур оддий модда орқали ютилиб, сўнгра бир хил узунликда нур чиқариб тарқалишда ҳосил бўлади.

Коллоид эритмаларда тўғри тушаётган ёруғлик ён томондан тушаётган ёруғлик билан алмаштирилганда опалесценция ҳосил бўлиши яққол кўринади.

Коллоид системаларнинг нур тарқатиш хоссалари Фарадей-Тиндаль эффектига асосланиб тузилган нефелометр, ультрамикроскоп ва электронмикроскоплар ёрдамида ўрганилади.

**Нефелометр.** Коллонд эритмаларнинг концентрацияси ва ундаги заррачаларнинг ўлчами аниқланадиган асбоб нефелометр дейилади.

Нефелометр (43-расм) иккита бир хил цилиндрик шиша идишдан иборат бўлиб, бирига концентрацияси маълум стандарт золь, иккинчисига концентрацияси номаълум золь тўлдирилади. Сўнгра икки цилиндр ёнидан ёруғлик нури ўтказилганда Тиндалль конуси ҳосил бўлади. Золлардан сочилаётган нур асбобнинг юқори қисмидаги ойнага тушади ва у окуляр орқали кузатилади. Окуляр кўзгуси доира шаклида бўлиб, тенг иккига бўлинган, унинг бир ярмини стандарт эритманинг нурлари ёритса, иккинчи ярмини аниқланадиган модданинг нурлари ёритади.

Ёритилиш ярим доираларда ҳар хил бўлса, цилиндрларни юқорига ёки пастга тушириш билан уларни бир хил кўринишга келтириш мумкин. Шу пайтда золларнинг ёритилаётган қисмларининг баландлиги золларнинг концентрациясига тескари пропорционал бўлади:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{C_2}{C_1},$$

бунда  $C_1$ — стандарт золнинг концентрацияси,  $h_1$ — стандарт золнинг баландлиги,  $C_2$ — синаладиган золнинг концентрацияси,  $h_2$ — синаладиган золнинг баландлиги.

Текшириладиган коллоид эритмаларнинг концентрацияси қуйидаги формула асосида аниқланади:

$$C_2 = \frac{C_1 h_1}{h_2}.$$

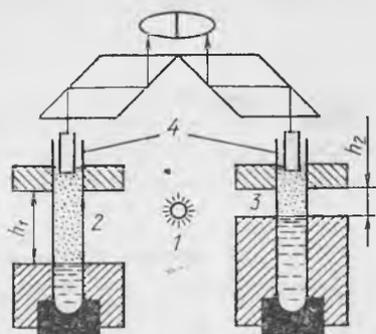
Коллоид заррачаларнинг ўлчами кўзга кўринадиган ёруғлик нурунинг тўлқин узунлигидан кичик бўлганлиги учун энг кучли оптик микроскоп билан ҳам уларни кўриб бўлмайди.

Синаладиган коллоид эритманинг концентрацияси аниқлангандан сўнгра ундаги коллоид заррачаларнинг ҳажми ( $V_2$ ) қуйидаги формула бўйича топилади:

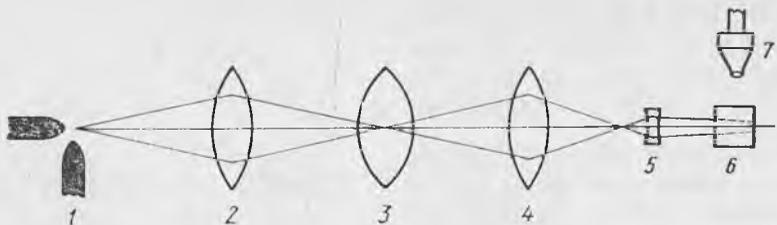
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{h_2}{h_1}; \quad V_2 = \frac{V_1 h_1}{h_2}$$

Бунда  $V_1$  — стандарт эритмадаги заррача ҳажми.

**Ультрамикроскоп.** Коллоид системаларда нурнинг тарқатиш ҳодисасидан коллоид химиянинг ривожланишида жуда катта



43-расм. Нефелометр схемаси:  
1 — ёруғлик манбаи, 2, 3 — ўзгарувчан ёриқлар, 4 — шиша цилиндрлар



44-расм. Ультрамикроскопнинг оптик схемаси:

1 — ёруғлик манбаи, 2, 4 — йиғувчи линзалар, 3 — диафрагма, 5 — ёритувчи объект, 6 — коллоид эритма солинган кювета, 7 — микроскоп.

аҳамиятга эга бўлган ультрамикроскопия усулидан фойдаланилади.

Коллоид заррачаларнинг ўлчами кўзга кўринадиган ёруғлик нурининг тўлқин узунлигидан кичик бўлгани учун оддий оптик микроскоп ёрдамида бу заррачаларни кўриб бўлмайди. Бунга сабаб шуки, коллоид заррачаларга тушадиган нур тўлқинлари заррачаларни айланиб ўтади ва сочилган нурни кўз билан кўриб бўлмайди.

Ультрамикроскопни 1903 йилда Фарадей-Тиндаль эффекти асосида Зидентопф ва Зигмонди яратдилар (44-расм). Оддий микроскоп билан ультрамикроскопнинг фарқи шундан иборатки, оддий микроскопда ёруғлик манбаидан тушаётган нур кузатилаётган жисм (объект) орқали ўтади ва кузатувчига кўринади. Ультрамикроскопда эса ёруғлик манбаидан келаётган ёруғлик нури оптик системаларда кучайтирилиб, тўғри бурчак остида қоронғи фонда ён томондан коллоид эритмага туширилади, яъни ёруғлик тўғридан-тўғри кузатувчи кўзига тушмайди. Шундай қилиб, ультрамикроскопда коллоид заррачаларнинг ўзи эмас, балки шу заррачалардан тарқалаётган нур кўринади. Коллоид эритмадан тарқалаётган нурнинг интенсивлиги коллоид заррачаларнинг эритмадаги концентрациясига, уларнинг шакли ва ўлчамларига боғлиқ.

Коллоид заррачалар ўз шаклига кўра икки гурпуага бўлинади. Биринчи гурпуага ўлчамлари ҳар томонлама бир хил бўлган заррачалар (шар ёки куб шаклидаги), масалан, оқсилларнинг, смолаларнинг коллоид эритмалари, баъзи металлларнинг гидроксидлари киради. Иккинчи гурпуага габарит ўлчамлари турлича бўлган коллоид заррачалар киради. Буларнинг шакли баргсимон ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  золи), таёқчасимон ( $\text{V}_2\text{O}_5$  золи), ипсимон, запжирсимон (совун, антрахинон заррачалари) бўлиши мумкин.

Ультрамикроскопда коллоид эритмаларни кузатганимизда бизга заррачаларнинг шакли ҳам, ўлчамлари ҳам кўринмайди. Шунга қарамай, ультрамикроскоп ёрдамида билвосита йўл билан коллоид заррачаларнинг ўлчами ва шаклини аниқлаш мумкин. Бунинг учун маълум  $V$  ҳажмдаги золда бўлган заррачалар сони  $\nu$  ультрамикроскоп ёрдамида визуал санаб топилади. Айни эрит-

мада эриган дисперс фазанинг массасини билган ҳолда эритмадаги барча заррачалар сони ҳисоблаб топилади. Сўнгра дисперс фазанинг зичлигини эътиборга олиб, коллоид заррачаларнинг ҳажми ва ўлчамларини топиш мумкин. Заррачаларнинг зичлиги  $d$ , коллоид эритманинг оғирлик концентрацияси  $C$  (г/л), ультрамикроскопга олинган золнинг ҳажми  $V$  ва шу ҳажмдаги заррачалар сони  $\gamma$  бўлса, ҳажм бирлигидаги заррачалар сони қуйидагига тенг бўлади:

$$n = \frac{\gamma}{V}$$

Алоҳида заррачаларнинг массаси  $m = \frac{c}{n}$  ва заррачанинг ҳажми  $\omega = \frac{m}{d}$  бўлади. У ҳолда

$$\omega = \frac{c}{nd} = \frac{cV}{\gamma d}$$

Заррача куб ёки шар шаклида деб қараладиган бўлса, уларнинг ўлчамларини қуйидаги формулалар ёрдамида топиш мумкин:

$$l = \sqrt{\frac{4V}{\gamma \cdot d}}, \text{ бунда } l \text{ — куб шаклидаги заррача қирраси,}$$

$$r = 2 \sqrt{\frac{3V}{4\pi\gamma d}}, \text{ бунда } r \text{ — шар шаклидаги заррача диаметри.}$$

### ЭЛЕКТРОН МИКРОСКОП

Кейинги 20—30 йил ичида оптик микроскоплар билан бир қаторда электрон микроскоплар кенг қўлланилмоқда. Бундай асбобда ёруғлик нурлари ўрнига электрон нурлари ишлатилади. Шунинг учун шиша линзалари ўрнига электромагнит майдонидан фойдаланилади ва электрон нурининг манбаи сифатида вольфрам сими ишлатилади.

Вольфрам сими қиздирилганда ундан электронлар оқими сочилиб, электромагнит майдони орқали коллоид эритмадан ўтади ва махсус экранда заррачаларнинг шакли катталашган ҳолда кўринади.

Электрон микроскоп тирик (ўсимлик, ҳайвонот) организмдаги ҳужайраларнинг тузилишини ва улардаги ҳар хил касалликларни қўзғатувчи микроб ва вирусларни аниқлашда кенг қўлланади.

### КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР-КИНЕТИК ХОССАЛАРИ

Чин эритмалардаги молекуляр-кинетик хоссалар тўла-тўқис коллоид эритмаларда мавжудлиги аниқланган. Коллоид эритмаларда заррачаларнинг шакли ва ўлчами ҳар хил бўлиб, уларда содир бўладиган молекуляр-кинетик хоссалар чин эритмаларникига нисбатан сустроқ бўлади.

Диффузия, Броун ҳаракати, осмос ва седиментация ҳодисалари коллоид эритмалар молекуляр-кинетик хоссаларининг асосини ташкил этади.

Эрувчининг эритувчида ва дисперс фазанинг дисперс муҳитда ўз-ўзича тенг тарқалишига диффузия ҳодисаси дейилади.

1869 йили рус олими И. Г. Боршчов диффузияланиш тезлиги заррачаларнинг ўлчамига боғлиқ, шунинг учун диффузияланиш тезлиги чин эритмаларга нисбатан коллоид эритмаларда кичик бўлишини аниқлади.

Диффузия жараёни қайтмас жараён бўлиб, териларни ошларда, газламаларни бўяшда, ҳар хил консервалар тайёрлашда, шунингдек халқ хўжалигининг турли соҳаларида кенг ишлатилади.

### БРОУН ҲАРАКАТИ

1827 йили инглиз ботаниги Р. Броун гул чангининг сувда тарқалганлигини микроскоп ёрдамида кузатиб, гулнинг чанг заррачалари эритмада узлуксиз, тартибсиз ҳаракат қилаётганини аниқлади (45-расм).

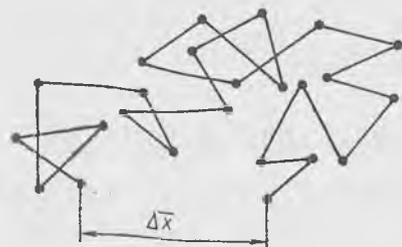
Броун чанг заррачалари тирик организмдан олинганлиги учун шундай ҳаракатдами деб ўйларди, аммо бу ҳаракатни анорганик ва органик моддалардан тайёрланган эмульсия ва суспензия — коллоид эритмаларида кузатгандан сўнг, ўзининг гумони нотўғри эканлигига ишонди. Бу ҳодиса Броун ҳаракати деб ном олди. Броун ҳаракати моддаларнинг табиатигагина эмас, балки температурага ва заррачаларнинг ўлчамига ҳам боғлиқ, заррачалар катталашган сари Броун ҳаракати камайиб боради.

Масалан, заррачаларнинг ўлчами 1—3 мк бўлганида Броун ҳаракати кучли бўлиб, 4—5 мк да кучсиз ва 5 мк дан катта бўлганда тўхтайтиди.

Заррачалар узлуксиз, тартибсиз ҳаракатланиши натижасида бир нуқтадан иккинчи нуқтага силжийди ва шу нуқталар орасидаги масофа силжиш қиймати  $\Delta X$  деб аталади.

1906 йили Эйнштейн газ қонунларига асосланиб, Броун ҳаракатидаги силжиш қийматини қуйидаги формула билан аниқлади:

$$\Delta X^2 = \frac{RT\Delta t}{3N\pi r}$$



$\Delta X^2$  — силжиш қийматининг квадрати,  $R$  — газ константаси,  $T$  — абсолют температура,  $\Delta t$  — вақт,  $N$  — Авогадро сони,  $\eta$  — суюқликнинг қовушоқлиги,  $r$  — заррачанинг радиуси.

Броун ҳаракати табиатдаги заррачаларнинг ҳаракатини материалистик тушунчалар асосида исботлашда катта аҳамиятга эга

45-расм. Бир заррача броун ҳаракатининг схемаси.

бўлди. Коллоид эритмалардаги заррачаларнинг оғирлик кучи таъсирида эритма тагига чўкиши седиментация ҳодисаси дейилади. Бу жараёнда биринчи навбатда оғир (катта) заррачалар чўқади, сўнгра қолган заррачалар массасига қараб чўкаверади.

Масалан, лойқа сув туриши натижасида ундаги тупроқ заррачалари чўкиб, сув тиниқлашади. Айрим коллоид эритмаларда седиментация ҳодисаси суст бўлиб, заррачалар чўкмайди, сув тиниқлашмайди, бундай ҳолда заррачаларга марказдан қочувчи куч таъсир эттирилади. Бунинг учун центрифугалар ишлатилади.

Седиментация усули билан коллоид эритмалардаги заррачаларнинг ўлчами ва уларнинг молекуляр массаси аниқланади.

### КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ ОСМОТИК БОСИМИ

Чин эритмаларга ўхшаш коллоид эритмаларда ҳам осмотик босим мавжуд. Коллоид эритмаларда заррачалар сони маълум ҳажмда чин эритмаларга нисбатан кам бўлгани учун уларда осмотик босим кичик бўлади. Коллоид эритмалардаги осмотик босимни топиш учун Вант-Гофф формуласидан фойдаланилади:

$$P = n \frac{RT}{N}$$

$P$  — осмотик босим,  $n$  — заррачалар сони,  $N$  — Авогадро сони,  $R$  — газ константаси,  $T$  — абсолют температура.

Коллоид эритмаларнинг осмотик босимини аниқлаш билан уларнинг молекуляр массаси аниқланади.

### ДОННАННИНГ МЕМБРАНА МУВОЗАНАТИ

Коллоид эритмаларнинг ярим ўтказувчи парда ёки мембранадан ўтмаслик хусусиятидан фойдаланиб, улар ҳар хил электролитлардан тозаланади.

Аммо мембрананинг бир томонига ва иккинчи томонига электролитлар қўйиб, Доннан биринчи бўлиб коллоид эритманинг осмотик босимини аниқлади. У эритмаларнинг осмотик босим эритманинг концентрациясига эмас, балки электролитнинг икки томонда нотекис тарқалишига боғлиқ бўлишини исботлади.

Масалан:

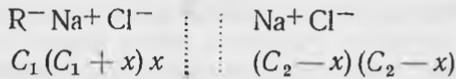
Коллоид эритма	Мембрана	Электролит
$R \text{ Na}^+$	$\vdots \quad \vdots$	$\text{Na}^+ \quad \text{Cl}^-$
$C_1 \quad C_1$	$\vdots \quad \vdots$	$C_2 \quad C_2$

$C_1$  ва  $C_2$  — ионларнинг концентрацияси.

Вақт ўтиши билан электролит ионлари ўнгдан чап эритмага ўта бошлайди ва бу ионлар  $X$  билан белгиланади. Коллоид аниони ўзгармайди.

Натижада эритмалар мувозанат ҳолатга келганда система қуйидаги кўринишга эга бўлади:

мембрана



Бу мувозанат учун Доннан тенглама чиқаради ва у тенглама «Доннан тенгламаси» номи билан аталади:

$$\begin{aligned} x(C_1 + x) &= (C_2 - x)(C_2 - x) \\ C_1 + x &= (C_2 - x)^2 \end{aligned}$$

X — қиймат қуйидагича топилади:

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2}$$

Демак, NaCl электролити мембрананинг иккала томонига тенг тарқалмагани учун эритмада қўшимча осмотик босим ҳосил бўлади ва босим «Доннаннинг осмотик босими» дейилади.

Доннаннинг мембрана мувозанати лиофоб коллоид ва юқори молекуляр эритмаларнинг осмотик босимини аниқлашда кенг қўлланилади.

## XII б о б. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ БАРҚАРОРЛИГИ НАЗАРИЯСИ

Коллоид эритмалар ортиқча эркин энергияга эга бўлгани сабабли термодинамик беқарор системалардир. Дисперс фаза солиштирма сирти жуда катта бўлганидан ортиқча сирт энергияси ҳосил бўлади. Термодинамиканинг II қонунига кўра, бу эркин энергия ўзининг энг кичик қийматига интилади. Эркин энергиянинг минимумга интилиши дисперс фаза заррачалари билан дисперс муҳит орасидаги сиртнинг камайиши билан содир бўлади. Сиртнинг камайиши заррачаларнинг молекуляр кучлар таъсирида йириклашиши билан боради.

Н. П. Песков (1922) коллоидлар ҳақидаги таълимотга кинетик (седиментацион) ва агрегатив барқарорлик тушунчаларини киритди. Кинетик барқарорлик деганда дисперс системаларнинг оғирлик кучига бардош бериш хусусияти тушунилади. Бу барқарорлик броун ҳаракати туфайлидир. Бундан ташқари, кинетик барқарорликка таъсир этувчи бошқа омиллар — заррачаларнинг дисперслик даражаси, дисперс муҳит қовушоқлиги, дисперс фаза ҳамда дисперс муҳит зичликлари орасидаги фарқ ва бошқалар. Шу омиллардан коллоид системаларнинг кинетик барқарорлигига дисперс фаза заррачаларининг дисперслик даражаси катта таъсир қилади. Заррачаларнинг ўлчами қанча кичик бўлса (яъни дисперслик даражаси қанча юқори бўлса), коллоид система шунча барқарор бўлади. Шунинг учун дағал дисперс системаларнинг (масалан, суспензияларнинг) кинетик барқарорлиги кам, коллоид эритмаларники юқоридир. Заррачаларнинг оғирлик кучи таъси-

рида чўкиш тезлиги йўқ даражада кам бўлган системалар *кинетик барқарор системалар* дейилади.

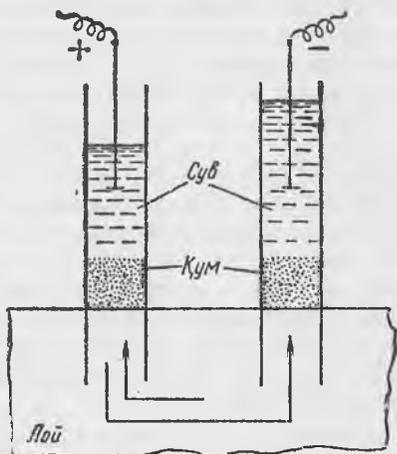
Агрегатив барқарорлик деганда дисперс фаза заррачаларининг дисперслик даражасини сақлаш хусусияти тушунилади. Бундай барқарорликнинг сабаби, биринчидан, коллоид заррачалар зарядининг бир хил эканлиги сабабидан улар йириклаша олмаслиги бўлса, иккинчидан, коллоид заррачалар эритувчи молекулаларидан иборат сольват қават билан қуршаб олинганлигидир.

Б. В. Дерягин таълимотига кўра сольват қават эгилувчанлик ва юқори қовушоқликка эга бўлиб, заррачаларнинг ўзаро ёпишишига тўсқинлик қилади.

Шундай қилиб, агрегатив ва кинетик барқарорлик факторлари ўзаро фарқ қилади. Бу фарқ шундан иборатки, температуранинг кўтарилиши коллоид заррачаларнинг чўкишига тўсқинлик қилиши билан бир вақтда шу заррачаларнинг йириклашишига, яъни агрегатланишига ҳам ёрдам беради. Агар броун ҳаракати интенсивлигининг ошиши заррачаларнинг чўкишига қаршилик қилса, заррачалар шу броун ҳаракати натижасида ўзаро тўқнашиб йириклашади.

### ЛИОФОБ КОЛЛОИДЛАР КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРДА ЭЛЕКТРОКИНЕТИК ҲОДИСАЛАР

1808 йил Москва университетининг профессори Ф. Ф. Рейсс коллоид заррачалар электр майдонида электродлар томонга ҳаракат қилишини аниқлади. У қуйидагича тажриба қилди: бир бўлак лой олиб, унга иккита шиша найни ботирди ва уларга аввал тенг миқдорда тозаланган қум, унинг устидан бир хил баландликда дистилланган сув солди. Найларнинг ичига металл электродлар ботириб, бу электродларни доимий ток манбаига улади. Бир оздан кейин мусбат қутбли най ичидаги сувнинг лойқаланганини, бу қутбли сувнинг сатҳи бир оз пастга тушгани ва манфий қутбли сувнинг сатҳи бир оз кўтарилганини кузатди. Манфий қутбли найча ичидаги сув лойқаланмайди. Бундан лой заррачалари манфий зарядга эга эканлиги кўринади ва бу заррачалар қарама-қарши зарядли электрод томонга тортилиши сабабли мусбат электрод туширилган найчадаги сув лойқаланади. Лойнинг коллоид заррачаларини қуршаб олган сув мусбат зарядлангани учун сув манфий электродга томон тортилади (46-расм).



46-расм. Рейсс тажрибаси.

Бу ҳодиса бошқа коллоид дисперс системалари учун ҳам хосдир. Дисперс фаза заррачаларининг электр майдонида қарама-қарши электрод томонига ҳаракатланишига электрофорез дейилади.

Дисперс муҳитнинг ташқи электр майдони таъсирида ғовак диафрагма орқали электродлар томонга ҳаракатланишига электроосмос дейилади.

Лаборатория шароитида электрофорез ёрдамида коллоид заррачаларнинг зарядини аниқлаш мумкин.

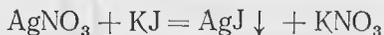
Мусбат зарядли заррачаларга, масалан, Fe, Al, Cr, Th, Ce металлларнинг гидроксидлари, асосли бўёқлар, кислотали муҳитдаги оксиллар кириди. Au, Ag, Pt, Sb, Cu металлларнинг золлари, As, Cd, Sb, Pb металлларнинг сульфидлари, олтингугурт, силикат кислота, кислотали бўёқлар, совун, крахмал, гумус, латекслар, тупроқ коллоидлари манфий зарядли коллоидларга мисол бўла олади.

Коллоидларнинг электр хоссаларини ўрганиш катта назарий аҳамиятга эга бўлиб, у коллоидларнинг структурасини ва хоссаларини билишга ёрдам беради. Коллоидларнинг электр хоссаларини билишнинг амалий аҳамияти ҳам катта. Электрофорез нефтни сувсизлантиришда, чийни, сопол ишлаб чиқариш санатидида, суспензия ва керамик масса тайёрлашда, радиолампалар учун активлантирилган катодлар ясашда, латекслардан резина буюмлар олишда ишлатилади. Электроосмос усули торфни ва ёғочни қуритишда қўлланилади. Электроосмос қишлоқ хўжалигида ҳам қўлланилади.

### ҚУШ ЭЛЕКТР ҚАВАТ

Гетероген дисперс системаларда фазалар чегарасида қўш электр қават ва потенциаллар фарқи ҳосил бўлади. Бунинг иккита сабаби бор. Потенциаллар фарқи ҳосил бўлишининг биринчи сабаби потенциал аниқловчи ионларнинг адсорбцияланишидир.

Буни қуйидаги мисолдан кўриш мумкин.  $\text{AgNO}_3$  билан KJ нинг ўзаро реакцияси учун моддалар эквивалент миқдорда олинса, қуйидагича алмашишиш реакцияси боради:



Ҳосил бўлаётган  $\text{AgJ}$  сувда ёмон эрувчи бўлгани учун чўкма ҳосил қилади.  $\text{AgJ}$  кристаллари эритмадаги  $\text{Ag}^+$  ва  $\text{J}^-$  — ионлари билан мувозанат ҳолатида бўлади. ( $25^\circ\text{C}$  да  $\text{AgJ}$  нинг тўйинган эритмасида  $\text{Ag}^+$  ва  $\text{J}^-$  — ионлари ҳар бирининг концентрацияси  $8,9 \cdot 10^{-9}$  моль/г га тенг). Мувозанат шароитида  $\text{AgJ}$  кристаллари сиртидан қанча  $\text{Ag}^+$  ва  $\text{J}^-$  ионлари эритмага ўтса, шунча  $\text{Ag}^+$  ва  $\text{J}^-$  ионлари эритмадан кристалл ҳолатига ўтади. Натижада  $\text{AgJ}$  кристаллининг сирти ҳеч қандай зарядга эга бўлмайди (48-расм, а).

Тажриба учун олинган  $\text{AgNO}_3$  нинг миқдори KJ нинг эквивалент миқдоридан кўпроқ бўлса, эритмадаги  $\text{Ag}^+$  ионлари  $\text{J}^-$  ионларидан ортиқча бўлади. Бунда  $\text{AgJ}$  сиртида  $\text{Ag}^+$  ионлари

адсорбцияланади ва  $AgJ$  кристалларининг сирти мусбат зарядланади (47-расм, б).

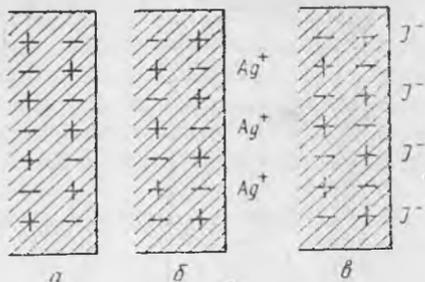
Тажриба учун олинган  $AgNO_3$  нинг миқдори  $KJ$  нинг миқдорига нисбатан камроқ бўлса, эритмадаги  $J^-$  ионларининг миқдори  $Ag^+$  ионлариникига қараганда кўпроқ бўлади. Бунда  $AgJ$  кристаллари сиртида  $J^-$  ионлари кўпроқ йиғилиши натижасида  $AgJ$  кристалл сирти манфий зарядланади (47-расм, в).

Кристаллар сирти бирор зарядга эга бўлгандан кейин кристалл яқинида унинг зарядини компенсацияловчи қарама-қарши зарядли ионлар йиғилади. Шундай қилиб, кристалл сирт билан эритма ўртасида қўш электр қават ҳосил бўлади.  $AgJ$  кристали  $Ag^+$  ионларини адсорбциялаганда қўш электр қаватининг ички қаватини  $Ag^+$  ионлари, ташқи қаватини эса  $NO_3^-$  ионлари ташкил этади.  $J^-$  ионлари адсорбцияланганда қўш электр қаватининг ички қаватини  $J^-$  ионлари, ташқи қаватини эса  $K^+$  ионлари ҳосил қилади.

Қўш электр қаватининг ҳосил бўлиши натижасида қаттиқ фаза билан эритма чегарасида потенциаллар фарқи вужудга келади. Бу потенциал кристалл ва эритма учун умумий бўлган ионларнинг концентрациясига боғлиқ. Масалан,  $AgNO_3$  ва  $KJ$  лар орасидаги реакцияда  $AgNO_3$  ортиқча олинган бўлса,  $Ag^+$  ионлари,  $KJ$  ортиқча олинган бўлса,  $J^-$  ионлари кристалл билан эритма учун умумий ионлардир. Иккала фаза учун умумий бўлган ва эритмада унинг концентрацияси шу фазалар ўртасида потенциал ҳосил қилувчи ионларни потенциал аниқловчи ионлар дейилади. Потенциал аниқловчи ионлар қўш электр қаватининг ички қаватини ташкил қилади.

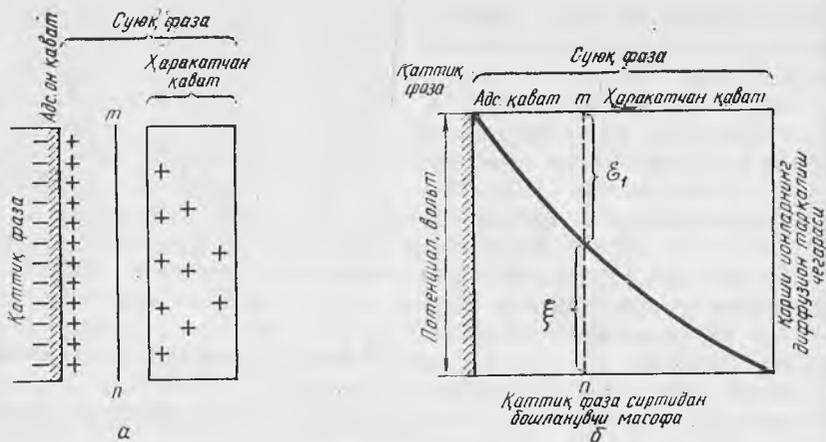
Кристалл таркибига кирувчи ионлардан бошқа ионлар ҳам потенциал аниқловчи ионлар бўлиши мумкинлиги аниқланган. Бундай ионларнинг ўлчами кристалл панжарани ташкил қилувчи ионлар ўлчамига тенг ёки яқин бўлиши керак.  $AgJ$  кристали учун  $J^-$  ионидан ташқари  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $CNS^-$  ионлари потенциал аниқловчи ионлар бўлиши мумкин.

Коллоид заррача сиртида заряд ҳосил бўлишининг иккинчи сабаби қаттиқ фаза сиртидаги молекулаларнинг айни суюқликда диссоциланишидир. Заррача билан мустаҳкам боғланмаган ион дисперс муҳитга ўтиб, заррача сиртида у билан мустаҳкам боғланган ион қолади. Шундай йўл билан, масалан, силикат кислота золида потенциал ҳосил бўлади. Бунда коллоид заррача сиртидаги  $H_2SiO_3$  молекулалари диссоциланиб,  $H^+$  ионлари суюқ-



47-расм.  $AgJ$  кристаллари сиртининг тузилиши:

а) бегона тузлар бўлмаганда, б —  $AgNO_3$  ортиқча бўлганда; в)  $KJ$  ортиқча бўлганда.



48-расм. Қўш электр қаватининг схемаси:

а) зарядларнинг жойланиши, б — потенциалнинг пасайиш чизиғи.

ликка ўтади.  $\text{SiO}_3^{2-}$  ионлари эса қаттиқ фазага адсорбиланади. Қатор юқори молекуляр бирикмалар эритмаларида ҳам шу йўсинда қўш электр қавати ҳосил бўлади.

Қўш электр қаватнинг ҳосил бўлиши ҳақидаги таълимотни биринчи бўлиб олимлардан Квинке (1859) яратган, Гельмгольц (1879) ишларида бу таълимот ривожланди. Электродлитик диссоциация назарияси ривожланиши ва ионлар ҳақида тушунча киритилгандан кейин Гуи (1910) қўш электр қаватга доир янги-ча назария яратди. Гуи назариясига кўра қўш электр қават диффузион характерга эга.

Кейинчалик, қўш электр қават ҳақидаги назария Штерн (1924) ишларида, шунингдек рус олимларидан А. Ф. Фрумкин ва Б. Н. Дерягин ишларида янада мукамал ривож топди.

Қўш электр қаватнинг ҳозирги замон таълимотига кўра суюқ ва қаттиқ фазалар бир-бирига нисбатан ҳаракатланганда уларнинг ўзаро ишқаланиш текислиги қаттиқ фазадан маълум масофада ётади (48-расм, а даги  $mn$  чизиғи).

2—3 молекула қалинликдаги суюқлик қавати фазалар ўзаро ҳаракатланганда қаттиқ фаза билан бирга қўзғалмас ҳолда сақланиб, у билан бирга ҳаракат қилади. Бошқача айтганда, коллоид заррача сиртида адсорбцион қават ҳосил бўлиб, бу қаватга фақатгина қаттиқ фаза зарядига қарама-қарши зарядли потенциал аниқловчи ионларгина эмас, балки қисман қарши ионлар ҳам кирилади ва улар қаттиқ фаза билан бирга ҳаракатланади. Қарши ионларнинг қолган қисми диффузион қават ҳосил қилади. Бу қаватда ионлар концентрацияси коллоид заррачадан узоқлашган сари камайиб боради.

Қўзғалмас адсорбцион қаватга кирган қарши ионлар қаттиқ фазанинг зарядини қисман компенсациялайди, яъни бу зарядни

қисман камайтиради, холос. Қаттиқ фаза умумий потенциалнинг бир қисмигина нейтралланган бўлади.

Қаттиқ фаза сиртининг умумий потенциали термодинамик потенциал дейилади. У вақтда қўш электр қаватнинг қўзғалувчан (диффузион) ва қўзғалмас (адсорбцион) қисмлари орасида пайдо бўлган потенциаллар фарқи электрокинетик потенциал дейилади ва у  $\xi$  (дзета) ҳарфи билан белгиланади, шунинг учун дзета-потенциал деб ҳам аталади.

48-расм, б дан кўриниб турибдики, электрокинетик потенциал:

$$\zeta = \varepsilon - \varepsilon_1,$$

бу ерда  $\varepsilon$  — қўзғалмас қаватда потенциалнинг камайиши.

Амалда электрофорез ва электроосмос усулларидан фойдаланиб, дзета-потенциалнинг қиймати қуйидаги тенглама ёрдамида ҳисоблаб топилади ва ишораси аниқланади:

$$\zeta = \frac{K \cdot \eta \cdot \pi \cdot u}{D \cdot H},$$

бу ерда  $K$  — коллоид-дисперс заррача шаклига боғлиқ бўлган ўзгармас қиймат (майда сферик заррачалар учун  $K=6$ , цилиндрик заррачалар учун  $K=4$ );  $\eta$  — дисперс муҳит қовушоқлиги;  $u$  — электр майдони таъсирида заррачаларнинг ўртача ҳаракатланиш тезлиги;  $D$  — диэлектрик доимийлик,  $H$  — майдоннинг кучланиш градиенти (электродлар оралиғидаги 1 см масофада потенциалнинг пасайиши).

Дзета-потенциал қарши ионларнинг диффузион қават қалинлиги билан боғлиқ. Бу қават қанча катта бўлса,  $\xi$  — потенциалнинг қиймати ҳам шунча катта бўлади. Шунинг учун  $\xi$  — потенциалнинг қиймати эритмадаги электролитнинг концентрациясига ҳам боғлиқ. Электролитнинг концентрацияси қанча катта бўлса, диффузион қават қалинлиги шунча кичиклашади. Бунда бир қисм қарши ион диффузион қаватдан адсорбцион қаватга ўтади ва натижада дзета-потенциалнинг қиймати ҳам камаяди.

Шундай қилиб, дзета-потенциал эритмадаги ёт электролитлар таъсирига жуда сезгир. Бу таъсир ионнинг заряди қанча катта бўлса, шунча катта, яъни электролит ионларининг заряди қанча юқори бўлса, дзета-потенциалнинг қиймати шунча камаяди. Лекин бу боғланиш тўғри пропорционал нисбатда эмас. Масалан,  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  ионларининг заряди 1 : 2 : 3 нисбатда бўлган билан уларнинг дзета-потенциални бир хил қийматга ўзгартириши учун керак бўладиган концентрацияларини 800 : 25 : 1 нисбатда олиш мумкин.

**Фрумкин Александр Наумович** (24.X.1895—27.V.1976).

Рус электрохимиги, академик. 1915 йилда Новороссийск университетини тугатган. Л. Я. Карпов номидаги физик-химия институтда, Фанлар Академиясининг физик-химия институтида ва электрохимия институтларида ишлаган.

Электрохимиявий жараёнлар ҳақидаги ҳозирги таълимотга асос солувчилардан бири. Қўш электр қаватни текшириш усул-

ларини яратда ва Гиббс тенгламасини адсорбция ҳодисасига қўллаш мумкинлигини исботлади. Адсорбиланган қатлам ҳолат тенгламасини келтириб чиқарди. Гомоген реакциялари ва гетероген жараёнларнинг кинетикалари устида ишлади. Электр майдонининг молекулалар ютилишига таъсирининг миқдорий назариясини яратди. Социалистик Меҳнат Қаҳрамони, В. И. Ленин давлат мукофотлари лауреати.

### КОЛЛОИД ЗАРРАЧАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ ҲАҚИДАГИ МИЦЕЛЛЯР НАЗАРИЯ

Рус олимлари А. В. Думанский, Н. П. Песков, С. М. Липатов, А. Н. Фрумкин ва чет эл олимлари Фаянс, Кройт ва бошқалар қўш электр қават ҳақидаги таълимот асосида коллоид заррачаларнинг мицелляр тузилиши назариясини яратдилар. Бу назария фақатгина лиофоб (гидрофоб) золларгагина тааллуқли.

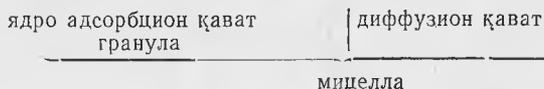
Ҳар қандай лиофоб (гидрофоб) коллоид эритма икки қисмдан иборат: мицелла ва интермицелляр суyoқлик. Мицеллалар алоҳида коллоид заррачалар бўлиб, улар золнинг дисперс фазасини ташкил этади. Интермицелляр суyoқлик эса золнинг дисперс муҳити бўлиб, у фақат эритувчигина бўлмасдан, унда эриган ва мицелла таркибига кирмайдиган бошқа моддалар (электролитлар ва электролитмаслар) ни ҳам ўз ичига олади.

Мицелла таркибига кристаллик структурали ёки аморф тузилишли жуда кўп миқдордаги (юз минг ва миллионлаб) молекула ёки атомлардан иборат ядро, сольватланган ионлардан иборат қўш электр қавати ва қарши ионлардан иборат диффузия қаватлари киради. Шундай қилиб, ядро қўш электр қавати билан бирга мицелла деб аталувчи коллоид заррачани ташкил қилади.

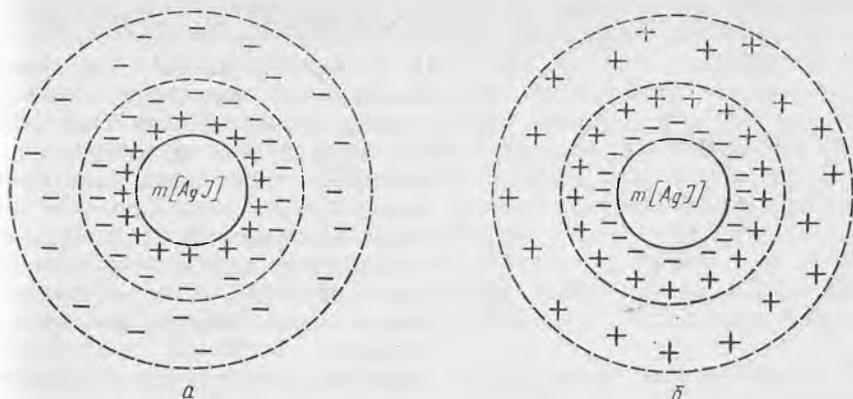
Мицелла электр майдонида бўлмаганида электронейтралдир. Ташқи электр майдони таъсирида мицелла адсорбцион ва диффузион қаватлари чегарасидан ажралади. Мицелланинг ядроси адсорбцион қават билан биргаликда гранула деб аталади ва у бирор электрод томонга ҳаракатланади. Диффузион қаватдаги қарши ионлар бошқа электрод томонга ҳаракат қилади. Аини золнинг олиниш реакциясида иштирок этувчи электролит ионлари ёки коллоид эритмадаги ҳар қандай бошқа электролит ионлари қарши ионлар бўла олади.

Коллоид заррачага заряд берувчи ва коллоид системани барқарор қилувчи электролит ионли-стабилизатор дейилади. Бундай электролит қўш электр қават ҳосил қилувчи ионларни беради.

Юқорида айтилганларни схема тарзида қуйидагича ифодалаш мумкин:



Мисол учун AgI золининг тузилишини кўрамыз. Бу золь химиявий йўл билан қуйидагича олинади (49-расм):



49-расм. AgJ мицелласининг тузилиш схемаси:

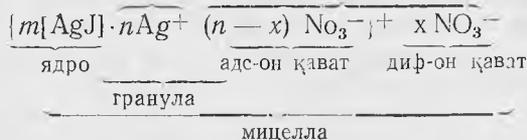
а) мусбат зарядланган заррача  $\{m[AgJ][nAg^+(n-x)NO_3^-] + xNO_3^-\}$  б) манфий зарядланган заррача  $\{m[AgJ]nJ^{-(n-x)K^+} - xK^+\}$ .



Реакция учун олинган моддаларнинг ўзаро оз-кўплигига қараб уч ҳол бўлиши мумкин:

1.  $AgNO_3$  ning эквивалент миқдори  $KJ$  никидан ортиқча бўлса, мицелла ядросини ташкил қилувчи  $AgJ$  ning кристалл панжараси  $Ag^+$  ионлари ҳисобига тўлдирилади.  $Ag^+$  ионлари қаттиқ фазага заряд беради, унинг термодинамик потенциалини аниқлайди ва потенциал аниқловчи ион вазифасини ўтайди. Мусбат зарядланган ядро эритмадаги  $NO_3^-$  — қарши ионларни ўзига тортади.  $NO_3^-$  ионларининг бир қисми адсорбцион қават таркибига, қолган қисми диффузион қават таркибига киради. Бу вақтда мицелла тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

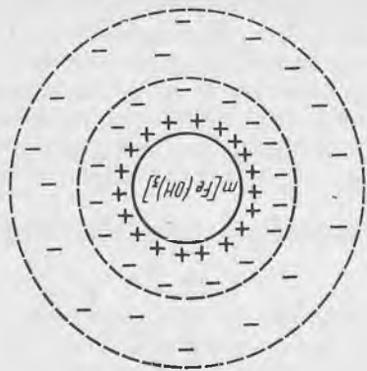
потенциал аниқловчи ионлар    қарши ионлар



Шартли равишда:  $m$  — заррача ядросидаги молекулалар сони;  $n$  — ядро сиртида адсорбиланган потенциал аниқловчи ионлар сони;

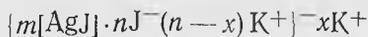
$x$  — диффузион қаватни ташкил қилувчи қарши ионлар сони;  $(n-x)$  — адсорбцион қават таркибига кирувчи қарши ионлар сони.

2.  $AgNO_3$  ning эквивалент миқдори  $KJ$  никидан кам бўлса, ядро сиртида  $J^-$  ионлари адсорбиланади ва бу ионлар потенциал аниқловчи ионлар вазифасини бажаради. Қарши ионлар ролини  $K^+$  ионлари ўтайди. Бу вақтда  $AgJ$  золининг мицелла тузилиши қуйидагича бўлади:



50-расм.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  золининг мицелла тузилиши схемаси.

$\left[ \oplus \right]$  —  $\text{FeO}^+$ ,  $\left[ \ominus \right]$  —  $\text{Cl}^-$  ионлари.

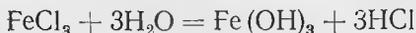


3.  $\text{AgNO}_3$  ва  $\text{KJ}$  лар ўзаро эквивалент миқдорда олинган бўлса, ҳосил бўлган  $\text{AgJ}$  золи ҳеч қандай электр зарядига эга бўлмайди, яъни бунда электрокинетик потенциал нолга тенг бўлади. Бу вақтдаги коллоид системанинг ҳолати изоэлектрик ҳолат дейилади. Изоэлектрик ҳолатда қарши ионлар диффузион қаватдан бутунлай адсорбцион қаватга ўтиб, гранула ўз зарядини йўқотади. Буни қуйидагича кўрсатиш мумкин:

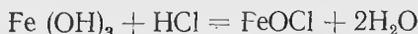


$\text{AgJ}$  золининг тузилишини 49-расмда кўрсатилган каби схематик тарзда ҳам ифодалаш мумкин.

Мисол учун яна  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  золининг тузилишини ҳам кўрамиз (50-расм). Бу золь  $\text{FeCl}_3$  тузини гидролизлаб олинади:



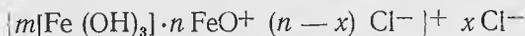
$\text{Fe}(\text{OH})_3$  қисман ҳосил бўлаётган  $\text{HCl}$  билан реакцияга киришади:



Ҳосил бўлган ферриоксихлорид  $\text{FeOCl}$  ионли стабилизатор вазифасини бажаради. Ферриоксихлорид қуйидагича диссоциланади:



$\text{FeO}^+$  ионлари потенциал аниқловчи ионлар,  $\text{Cl}^-$  ионлари эса қарши ионлар вазифасини ўтайди. Бунда темир (III)-гидроксиднинг мицелла тузилишини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



ядро

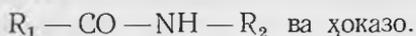
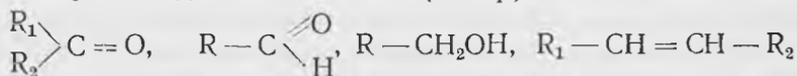
Гранула

### МИЦЕЛЛА ЛИОФИЛЬ КОЛЛОИДЛАР

Лиофоб (гидрофоб) коллоидлар ортиқча сирт энергиясига эга бўлгани учун ҳосил бўладиган ион ва молекуляр адсорбцион қаватлар коллоид заррачаларни агрегатив барқарор қилади. Лиофоб системалар термодинамиканинг иккинчи қонунига кўра термодинамик беқарор бўлади. Бундай коллоидларнинг яна бир ўзига хос хусусияти шуки, уларда дисперс фаза молекулалари билан дисперсион муҳит молекулалари орасида боғланиш жуда кучсиз ҳолда бўлади.

Дисперс фаза заррачалари дисперсион муҳит суюқлиги билан актив боғланишга эга бўлган дисперс системалар лиофиль (гидрофиль) коллоид системалар дейилади. Лиофоб коллоидлардан фарқи ўлароқ, эритмаларда юқори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) чегара сиртга эга эмас. Бундан ташқари, маълум эритувчиларда улар ўз-ўзидан ионли стабилизаторсиз эрий олади. ЮМБ ларда чегара сиртининг бўлмаслигига сабаб улар молекулаларининг узун занжирли тўйинмаган углеводород ёки аминокислоталар, моносахаридлардан иборатлигидир. Бу занжирларнинг қалинлиги 1 молекула қалинлигича бўлиб, бу занжирлар узун бўлишига қарамасдан эритувчи билан бирор чегара сиртга эга бўлмайди ва бу хоссалари билан ЮМБ чин эритмаларга ўхшаб кетади.

ЮМБ нинг осон эрувчанлиги ва уларнинг барқарорлиги бу моддалар структурасида эритувчига нисбатан мойиллиги бўлган лиофиль группаларнинг мавжудлигидир. Мана шу хоссасига кўра коллоид эритмаларни лиофоб ва лиофиль коллоид системаларга бўлиш учун асос бўлди. Лиофиль коллоидлар терминини Фрейндлих таклиф қилган. Агар дисперс муҳит сув бўлса, системалар тегишлича гидрофоб ва гидрофиль деб аталади. Гидрофиллик молекулаларда кўп миқдорда қуйидагича гидрофиль группаларнинг борлигидандир: диссоциланган  $R - COOH$ ,  $R - COONa$ ,  $R - NH_3Cl$  ёки диссоциланмаган (поляр)



Поляр группаларга сувнинг диполлари тортилиб, коллоид заррача атрофида зич сув қаватини ҳосил қилади. Спонслер бир  $OH^-$  группасига 3 молекула сув,  $COOH$  группасига 4 молекула сув,  $C=O$  группасига 2 молекула сув,  $NH_2$  группасига 3 молекула сув тортилишини аниқлаган.

Оқсиллар, полисахаридлар, фосфатидлар каби табиий бирикмаларнинг гидрофиллиги бу бирикмаларда пептид, эфир ва қўш карбоксил, карбонил, спирт ва амин боғланишларнинг, сунъий полимерларда эса қўшбоғ, амин ва спирт группаларнинг мавжудлиги сабабидандир.

Гидратланган ЮМ моддаларнинг коагуляцияланишига уларда сув қавати ва ионоген группаларнинг диссоциланиши, қатор ҳолларда эса заррача сиртида эритмадан электролит ионларининг адсорбцияланиши оқибатида зарядланиши халақит беради. Кўп гидрофиль коллоидларнинг барқарор бўлишининг асосий омили уларда сув қаватининг мавжудлиги бўлиб, бу қават изо-электрик ҳолатда ҳам заррачаларнинг коагуляцияга йўлиқишига қаршилиқ кўрсатади. Шунинг учун ЮМ моддаларнинг эритмалари лиофоб коллоидларга қараганда анча юқори концентрацияда ҳам барқарор бўла олади. Масалан, эритмада оқсилнинг концентрацияси 10—12% гача бўлиши мумкин. Лиофиль коллоид

системаларга оқсиллар, целлюлоза, каучук каби юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмалари киради. Юқори молекуляр бирикмаларнинг барқарорлиги худди чин эритмаларнинг барқарорлигига ўхшайди. ЮМБ эритмалари худди қуйи молекуляр моддалар (масалан, қанд) эритмалари каби термодинамик барқарордир. ЮМБ эритмаларда аста-секин ҳақиқий мувозанат қарор топади. Бу жиҳатдан ЮМБ эритмалари қуйи молекуляр моддаларнинг эритмаларидан фарқ қилади. ЮМБ молекулалари билан эритувчи орасида чегара сиртлари бўлмагани учун бу молекулаларнинг ўзаро ёпишиши уларнинг сирт энергияси запасининг ўзгаришига таъсир этмайди. Бу моддалар коллоид эритмаларининг барқарорлиги икки омил билан характерланади: заррачалар сиртида иккита — электр ва сольват қаватлар мавжуд. Шунинг учун ЮМБ ни коагуляциялаш учун коллоид заррачалар зарядини нейтраллаш ҳамда заррача атрофидаги суюқлик — сольват (гидрат) қаватни бузиш керак.

Юқори молекуляр бирикмалар ёки полимерлар молекуласида минглаб ва ўн минглаб атомлар бўлади. Бу моддаларнинг молекуляр массаси юз минг, ҳатто миллион углерод бирлигига тенг. Шунинг учун бу моддаларнинг молекуляр ўлчами ҳам катта. Масалан, каучук ва целлюлоза молекуласининг узунлиги  $4 \cdot 10^{-7}$  —  $8 \cdot 10^{-7}$  метр, кўндаланг кесими эса  $3 \cdot 10^{-10}$  ÷  $7 \cdot 10^{-10}$  метрга тенг.

ЮМБ молекулалари шундай катта ўлчамга эга бўлгани учун суств диффузияланади, ярим ўтказгич мембрана орқали ўтмайди (диализ ва ультрафилтрация), етарли концентрацияли эритмаларида ҳам осмотик босим кам, ташқи таъсирдан коагуляцияланиш ва гептизацияланиш хусусиятига эга. Бу хоссалар типик коллоид системалар учун хос бўлгани сабабли ЮМБ коллоид системалар типига киради.

ЮМБ ва улар эритмаларининг хоссалари фақатгина улар молекулаларининг ўлчамига ва шаклига боғлиқ бўлмай, химиявий тузилишига ҳам боғлиқ. Бу моддаларнинг мустаҳкамлиги, эгилувчанлиги, эластиклиги деформацияга бардош бериш хусусияти ва қатор бошқа техник хоссалари улар молекулаларининг ўлчамига ва шаклига боғлиқ.

Юқори молекуляр бирикмалар икки синфга бўлинади: табиий ва синтетик юқори молекуляр бирикмалар. Табиий бирикмаларга табиий каучук, табиий смолалар, целлюлоза, оқсиллар, крахмал киради. Сунъий ЮМБ ларга синтетик смолалар, турли пластик массалар, целлюлоза ҳосилалари, синтетик каучуклар мисол бўла олади.

ЮМБ ва уларнинг эритмалари саноатнинг турли соҳаларида ва қишлоқ хўжалигида жуда катта аҳамиятга эга. Ҳайвон ва ўсимлик ҳаётида ЮМБ ларнинг роли катта.

Табиий ипак, пахта ва каноп толалари, жун, тери, целлюлоза ва унинг ҳосилалари (нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза, вискоза ҳамда мис- аммиакли ипаклар, лаклар учун ишлатиладиган материаллар ва ҳоказо), турли синтетик смолалар, табиий ва

синтетик каучуклар, каучуксимон ва плёнка ҳосил қилувчи материаллар, синтетик толалар (капрон, анид, найлон, нитрон, лавсан ва ҳоказо), органик шишалар ва қатор бошқа полимерлар халқ хўжалигида кўп ишлатилади. Озиқ-овқат саноатида казеин, желатина, альбумин, крахмал ва бошқалар катта аҳамиятга эга.

### ОҚСИЛЛАР ВА УЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ

Қуйи молекуляр моддалар каби юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмалари ҳам электролит ва электролитмасларга бўлинади. Электролит ЮМБ макромолекулалари ионларга диссоциланади, электролитмаслари эса диссоциланмайди.

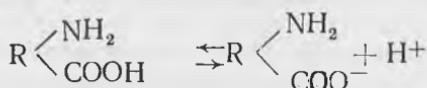
Ҳаёт учун муҳим аҳамиятга эга бўлган оқсиллар (протеинлар) ҳам электролит хоссаларига эга бўлган ЮМБ синфига тааллуқли. Тирик организм асосан оқсиллардан иборат. Бундан ташқари, озиқ-овқат маҳсулотларининг асосий қисмини ҳам оқсиллар ташкил этади.

Оқсиллар оддий ва мураккаб синфларга бўлинади. Оддий оқсил аминокислоталарнинг поликонденсация маҳсулоти бўлиб, у табиий полимердир. Мураккаб оқсиллар оддий оқсил ва оқсил бўлмаган компонентлардан — углеводлар, нуклеин кислоталар, липидлар ва бошқалардан иборат бирикмалардир:

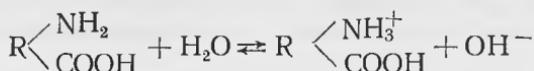


орқали боғланган юзлаб звенолардан иборат. Ҳар бир звено аминокислоталар қолдигидир. Бу ўнлаб ва юзлаб аминокислоталар қолдигидан иборат полипептид занжирларини ҳосил қилади.

Аминокислоталар таркибига асосли  $\text{NH}_2$  ва кислотали  $\text{COOH}$  группалар киради. Шунинг учун оқсиллар ҳам асос, ҳам кислота хоссаларини намоён қила олади, яъни улар амфотер бирикмалар — амфолитлардир. Сувдаги эритмаларида оқсил макромолекуласи кислота каби диссоциланиб, водород ионларини ажратиб чиқариши мумкин:



Ёки асослар каби сув таркибидаги водородни бириктириб олиб, эритмага  $\text{OH}^-$  ионларини бериши мумкин:



Сувдаги эритмаларда водород ионларининг концентрацияси маълум қийматга эга бўлганда оқсилнинг ионланган кислотали ва асосли группалари миқдори ўзаро тенг бўлиши мумкин. Бундай ҳолат оқсилнинг изоэлектрик ҳолати дейилади. Изоэлектрик ҳолатда оқсил макромолекуласини электронейтрал ҳолатда дейиш мумкин. Бунда манфий зарядланган ионоген группалар сони

мусбат зарядланган ионоген группалар сони билан компенсацияланган бўлади.

Шундай қилиб, эритманинг рН қийматини ўзгартириб, заррачанинг умумий заряди нолга тенг бўлган муҳит ҳосил қилиш мумкин.

Системанинг изоэлектрик ҳолатга тўғри келадиган рН қиймати оқсилнинг изоэлектрик нуқтаси дейилади.

Одатда оқсилнинг кислота хоссаси унинг асос хоссасидан кучли бўлгани сабабли кўпчилик оқсилларнинг изоэлектрик ҳолатга тўғри келадиган рН қиймати 7 дан кичик. Ҳар қайси оқсилнинг изоэлектрик ҳолатига тўғри келадиган рН қийматлари мавжуд (12-жадвал).

12-жадвал

Баъзи оқсилларнинг изоэлектрик нуқтаси

Оқсил	Изоэлектрик нуқта (рН)	Оқсил	Изоэлектрик нуқта (рН)
Казеин	4,6	Глобулин	5,4
Желатина	4,7	Гемоглобулин	6,8
Тухум альбумини	4,8	Бугдой глиадини	9,8
		Гистин	8,5

Оқсилларнинг изоэлектрик нуқтасини электрофорез усули билан аниқлаш мумкин. Бунинг учун текширилаётган оқсил турли рН қийматли буфер эритмаларда электрофорез қилинади. Оқсилнинг изоэлектрик нуқтасига тенг рН ли буфер эритмада оқсил электронейтрал бўлгани учун у электр майдонида ҳаракатланмайди.

Бу усулдан ташқари турли билвосита усуллар ҳам мавжуд.

Таҷрибалар кўрсатишича, изоэлектрик нуқтада оқсилларнинг қовушоқлиги энг кичик қийматга эга бўлади.

### ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАРНИНГ ҚОВУШОҚЛИГИ

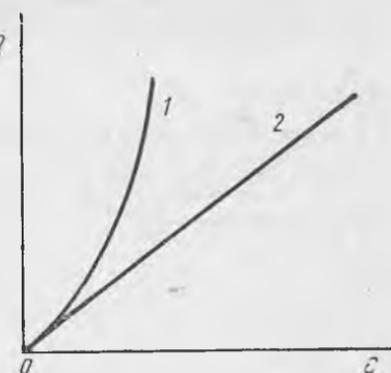
ЮМБнинг эритмалари катта қовушоқликка эгаллиги билан характерланади. Бундай бирикмалар суюлтирилган эритмаларининг оқувчанлиги ҳам тоза эритувчининг оқувчанлигидан кичик.

Қовушоқлик коллоид эритманинг концентрациясига боғлиқлигини биринчи бўлиб Эйнштейн аниқлаган. Золдаги қаттиқ фазани шар шаклида деб қабул қилиб, у қуйидаги тенгламани таклиф қилди:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\phi$$

бу ерда  $\eta$  — золнинг қовушоқлиги;  $\eta_0$  — тоза дисперсион муҳит қовушоқлиги;  $\phi$  — дисперс фаза ҳажмининг дисперс системанинг умумий ҳажмига нисбати.

Текширишлар кўрсатишича, юқори молекуляр бирикмалар эритмалари учун Эйнштейн тенгламасини қўллаб бўлмайди, чунки эритманинг концентрацияси ортиши билан унинг қовушоқлиги пропорционал равишда ортади. Эйнштейн тенгламасини ЮМБ эритмалари учун қўллаб бўлмаслигининг иккинчи сабаби дисперс фазанинг кучли сольватланишидир. Сольватланиш дисперс фаза заррачаларининг эффектив ҳажмини ошириб, эритувчининг ҳажмини камайтиради. ЮМБнинг кичик концентрацияларида қовушоқлик дастлаб секин, сўнгра тез орта боради (51-расм).



51-расм. Қовушоқликнинг коллоид концентрациясига боғлиқлиги.

1 — ЮМБ эритмаси; 2 — золь.

Г. Штаудингер ЮМБ эритмалари қовушоқлигининг унинг концентрацияси ва молекуляр массаси билан боғловчи қуйидаги формулани таклиф қилди:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K \cdot M \cdot C$$

бу ерда  $K$  — константа ( $\sim 10^{-4}$  га тенг).  $M$  — заррачанинг молекуляр массаси,  $C$  — эриган модда концентрацияси.

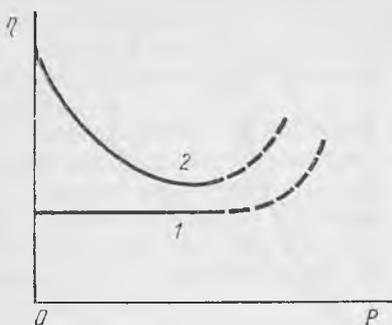
Гидрофоб золлардан фарқли ўлароқ, ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги бу эритмаларни тайёрлаш усулига боғлиқ бўлиб, вақт ўтиши билан ўзгаради. Бундан ташқари, ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги температурага, муҳит реакциясига ( $pH$  га), эритмада бошқа электролитларнинг бор-йўқлигига, ионларнинг заряди ва валентлигига, босимга боғлиқ.

ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги температура ортиши билан камаяди. Чунки температура кўтарилиши билан молекулаларнинг ҳаракати тезлашади ва эритмада ички структуралар ҳосил бўлишига йўл қўймайди. Баъзан температуранинг ортиши полимер эритмасида қайтмас жараёнларнинг боришига олиб келиши мумкин (масалан, деструкция).

Оқсил эритмаларининг қовушоқлиги изоэлектрик нуқтада энг кичик қийматга эга, чунки бу шароитда осмотик босим ҳам минимум кўрсатади. Оқсил эритмасига кислота ёки ишқор қўшилганида эритманинг қовушоқлиги аввал кўтарилиб максимумга эришади, кейин пасаяди, кучли кислотали ва кучли ишқорий муҳитда минимал қиймат кўрсатади. Қовушоқликнинг энг катта қиймати ионоген группаларнинг максимал ионланишига тўғри келади.

ЮМБ эритмаларига ёт электролит қўшилса, аввалига, қовушоқлик камаяди, сўнгра ўзгармас ҳолда сақланади.

Коллоид заррача зарядига тескари ионлар ЮМБ эритмасининг қовушоқлигини ўзгартиради. Электролит ионларининг заря-



52-расм. Қовушоқликнинг босим билан ўзгариши:  
1 — чин эритмалар, 2 — ЮМБ эритмаси.

ди қанча катта бўлса, электролитларнинг айна концентрациясида ЮМБ эритмасининг қовушоқлиги шунча камаяди.

Оддий эритмаларнинг қовушоқлиги босим ўзгариши билан ўзгармайди. ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги босимга боғлиқ. Босим маълум қийматга етгандагина ЮМБ эритмаларининг оқувчанлиги бошланади. Чунки ЮМБ заррачалари чўзинчоқ шаклга эга бўлгани учун қаватлар ҳаракатланувчанлигига тўсқинлик қилади. Босим ортиши билан заррачалар оқимга нисбатан параллел ҳолга кела бошлайди ва уларнинг қаршилиги, қовушоқлиги камаяди (52-расм).

### КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРДА ЭРКИН ВА БОҒЛАНГАН СУВ

Сув молекулалари электронейтралдир. Агар сув электр майдонига жойлаштирилса, у диполь характерга эга бўлгани учун электр майдонидаги электр куч чизиқлари томонига ориентацияланади.

Гидрофиль коллоидлар ҳам ионланиб, электр майдонида ориентацияланади. ЮМБ заррачалари сиртида уларнинг зарядига қараб сув молекулалари мусбат ёки манфий қутблари билан яқинлашиб, гидрат қават ҳосил қилади. ЮМБ макромолекуласига энг яқин жойлашган сув қавати мустаҳкам бириккан ҳолда бўлади. Шундай қилиб, гидрофиль коллоид эритмаларида бир қисм сув коллоид заррачалар билан мустаҳкам боғланган бўлиб, заррачалар билан бирга ҳаракатланади, сувнинг қолган қисми айна мицелла эриган муҳит вазифасини ўтаб, диффузион қаватни ҳосил қилади.

Бўкадиган полимер эритмаларида боғланган ва эркин сув бўлади.

Полимер эритмасидаги боғланган сув миқдори айна ЮМБ нинг гидрофиллигига боғлиқ, яъни гидрофиллик қанча катта бўлса, полимерда шунча кўп сув гидрат қаватга йиғилади. Гидрофиль коллоидларнинг коагуляцияга қарши барқарор бўлишининг асосий сабаби ана шунда.

Қўпчилик олимларнинг тажрибалари кўрсатишича, боғланган сувнинг хоссалари эркин сувникидан фарқ қилади. Боғланган сув 0° да музламайди, оддий сувда эрийдиган моддалар боғланган сувда эрмайди. Унинг зичлиги оддий сувникидан катта-роқ 1,28—2,45, диэлектрик доимийлиги 2,2 (оддий сувники 81).

Жадвалдан кўринадики, гелдаги умумий сув миқдорининг тўртдан бир қисми боғланган сувга тўғри келади.

Боғланган сувни аниқлашнинг криоскопик усули ва А. В. Думанский таклиф этган рефрактометрия ва поляриметрия усуллари мавжуд.

13-жадвал

Турли рН қийматларида баъзи ЮМБ эритмаларидаги боғланган сув миқдори

Коллоид	рН	Моддадаги сув миқдори, %	Боғланган сув миқдори	
			1 г ксерогелга, г	барча сув миқдоридан, %
Желатина	5,3	87,0	1,86	24,2
Желатина	3,0	87,1	2,14	27,6
Агар-агар	5,5	34,1	4,15	24,5

Боғланган сувнинг хоссаларини ўрганиш назарий ва амалий жиҳатдан катта аҳамиятга эга. Бу масаланинг қишлоқ хўжалик фани учун аҳамияти шундаки, ўсимлик танасидаги боғланган сув миқдори айни ўсимликнинг совуққа ва қурфоқчиликка чидамликига таъсир этади. Тупроқдаги боғланган сув ҳаракатчан бўлмагани учун ўсимликлар ундан фойдалана олмайди. Уннинг сувни тортиши, масалан, ноннинг қотиш тезлигига таъсир этади. Сули ундан қилинган нон буғдой нонига нисбатан секин қотади, чунки сули уни буғдой унга қараганда сувни кўпроқ бириктириб олади.

### ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИҚМАЛАРНИНГ БЎКИШИ ВА ЭРИШИ

Бўкиш деб полимер томонидан қуйи молекуляр эритувчининг ютилиши, натижасида полимер ҳажмининг ортишига айтилади. Полимерларнинг бирор эритувчида эриши уларнинг бўкишидан бошланади.

Бўкиш асосан юқори молекуляр органик бирикмалар учун хос бўлиб, анорганик моддалар учун хос эмас. Минераллардан, масалан, тупроқ бўкиш хусусиятига эга.

Ўсимлик ва ҳайвон организмлари тўқималарининг бўкиши катта физиологик аҳамиятга эга.

Ўсимлик уруғи нам тупроққа тушгандан кейин бўқади ва шундан кейингина кўкара бошлайди. Ҳайвон организми тўқималарининг бўкиши билан ютилган сув миқдори организм ёшига боғлиқ. Организм қанча ёш бўлса, у шунча кучли бўқади. Бўкиш жараёни нон пишириш, тери ошлаш, лойдан турли маҳсулотлар тайёрлаш ва бошқаларда катта роль ўйнайди.

Бўкишни икки суюқликнинг аралашшига ўхшатиш мумкин. Икки суюқлик аралаштирилганда бир суюқлик молекулалари иккинчисининг ичига киради ва эритма деб аталувчи бир жинсли система ҳосил бўлади. Худди шунга ўхшаш эритувчи моддага юқори молекуляр модда солинса, суюқлик молекулалари полимер ичига, полимер молекулалари эса эритувчи ичига киради.

Куйн молекуляр модда молекулалари эса полимер ичига кириб, унинг молекулалари оралигидаги бўшлиқни тўлдиради. Эритувчининг майда молекулалари полимер занжирининг звеноларини бир-бирдан узоқлаштириб, полимер молекулалари ўртасидаги боғланишни сусайтиради ва полимерни кўпчитади. Натижада полимер молекулаларининг оралиги катталашиб, унинг ҳажми ортади. Полимер ичига эритувчи молекулаларининг кўплаб кириши оқибатида полимер макромолекулалари бир-бирдан ажрала боради ва бу молекулалар диффузияланиши натижасида эритувчи ҳажмига текис тарқала бошлайди. Бу жараён натижасида юқори молекуляр бирикма айна эритувчида эрийди.

Бўкиш бир томонлама аралашинидир. Бунда фақат қуйн молекуляр суюқлик молекулаларига полимерга шимилади. Агар қуйн молекуляр икки модда, масалан сув ва спирт ўзаро аралаштирилса, сув молекулалари спирт ичига, спирт молекулалари сув ичига бир хил даражада тарқалади. Полимер қуйн молекуляр моддада бўкишининг бир томонлама аралашшига сабаб, бу икки модда молекулаларининг ўлчамлари орасидаги фарқ жуда катталигидир. Полимер молекулаларининг ҳаракат тезлиги эритувчи молекулалариникидан бир неча марта кичик. Натижада аввалига полимер эритувчини ютиб бўқади, кейин эса полимер макромолекулалари бир-бирдан узоқлашиб ажралади ва эритувчига ўта бошлайди.

Полимернинг бўкиши ҳамма вақт ҳам унинг эриши билан тугалланавермайди. Шунинг учун икки суюқликнинг чекланган ва чекланмаган эрувчанлиги каби бўкиш ҳам чекланмаган ва чекланган бўлиши мумкин.

Чекланмаган бўкиш полимернинг эритувчида эриши билан тугалланади. Натижада полимернинг бир фазали гомоген эритмаси ҳосил бўлади. Масалан, оқсилнинг сувда эриши, каучукнинг бензинда эриши.

Чекланган бўкишда жараён полимернинг эришигача бормайди. Бу вақтда полимер эритувчини ютади ва ўзи айна эритувчида эрмайди ёки жуда оз миқдордагина эрийди. Макромолекулалари ўзаро химиявий «кўприкчалар» билан боғланган полимерлар чекланган ҳолда бўқади, бу «кўприкчалар» макромолекулаларни бир-бирдан ажралиб кетишига йўл қўймайди. Макромолекулалар эгилиб-букилиши, эритувчиларнинг ютилиши билан уларнинг оралиги ўзгариб, ўз ҳажмини ўзгартириши ва бўкиши мумкин. Хона температурасида желатиннинг сувда бўкиши, вулканланган каучукнинг бензинда бўкиши бунга мисол бўла олади.

Турли моддаларнинг бўкишини солиштириш учун бўкиш даражаси ёки бўкиш сони деган катталиқ ишлатилади. Бўкиш даражаси деб 1 грамм полимер томонидан ютилган суюқликнинг граммлар миқдорида айтилади:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

бу ерда  $\alpha$  — бўкиш даражаси:  $m_0$  — полимернинг бўкишигача

бўлган массаси;  $m$  — полимернинг бўккандан кейинги массаси.

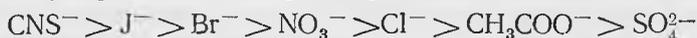
Бўкиш даражасини процентларда ҳам ифодалаш мумкин:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} 100 \%$$

Ҳар қандай модда бўкканда ўз ҳажмини ўзгартириб, идиш деворига босим билан таъсир этади. Бу бўкиш босими дейилади. Бўкиш босими ўн ва ҳатто бир неча атмосферага тенг бўлиб, махсус асбоблар ёрдамида ўлчанади.

Бўкиш дисперслик даражасига, температурага, электролитнинг бор-йўқлигига, муҳит рН ига, эриган моддаларнинг табиатига боғлиқ. Полимернинг дисперслик даражаси қанча катта бўлса, у шунча тез бўкади. Температура кўтарилиши билан макромолекула занжирлари орасидаги боғланиш сусаяди, бўкиш тезлашади. Оқсилнинг бўкиши ва эришига муҳит рН нинг таъсири мисолида юқори молекуляр бирикмаларнинг бўкишини кўриш мумкин. Оқсилнинг изоэлектрик нуқтасида бўкиш минимум қийматга эга. Бу нуқтадан катта ва кичик томонларда бўкиш орта боради.

Эритма таркибидаги нейтрал тузлар ҳам бўкишга таъсир қилади. Бунда катионларга нисбатан анионларнинг бўкишга таъсири анча кучли. Турли анионларни, бўкиш таъсирига қараб, қуйидаги қаторга жойлаштириш мумкин:



Бу қатор тескари лиотроп қатор дейилади. Лиотроп қаторда хлордан олдинда турган анионлар тоза сувга нисбатан тез бўктиради. Хлордан кейинда турган анионлар эса бўкиш даражасини камайтиради. Анионларнинг бўкишга турлича таъсири уларнинг гидратланиш даражаларининг турлича бўлишидир.

### ХIII б о б. ФАЗАЛАР ЧЕГАРАСИДА СИРТ ҲОДИСАЛАРИ

#### АДСОРБЦИЯ

Бир жисм сиртида иккинчи жисмнинг ютилишига (ййғилишига) адсорбция дейилади. Адсорбция ҳодисасини биринчи бўлиб 1777 йилда итальян олими Ф. Фонтан писта кўмир сиртида газларнинг ютилишида кузатган.

1785 йили рус олими Т. Е. Ловиц эритмаларни тозалашда писта кўмир ишлатганда, кўмир сиртида эритмаларнинг ютилишини кўрган.

Академик Н. Д. Зелинский писта кўмирнинг бу хоссасидан фойдаланиб, противогаз кашф этади. Адсорбция ҳақидаги таълимотнинг ривожланишида рус олимларидан М. С. Цвет, Н. А. Шилов, М. М. Дубинин, А. В. Киселев, А. Н. Фрумкин, Б. В. Дерягин, П. Н. Ребиндер ва чет эллик олимлардан Гиббс, Фрейндлих, Ленгмюр, Брунауэр ва бошқалар ўзларининг кашфиётлари билан катта ҳисса қўшдилар.

Рус олими М. С. Цвет адсорбция қонунларидан фойдаланиб, 1906 йили моддаларнинг сифат анализи ва соф ҳолда ажратиб олишда қўлланиладиган хроматография усулини биринчи бўлиб кашф этди.

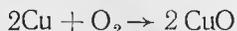
Адсорбция қайтар жараён бўлиб, халқ хўжалигининг кўп тармоқларида қўлланилади. Жисмнинг сиртига ютилган моддаларни қайтадан чиқариш жараёни десорбция дейилади.

Адсорбция жараёнида моддаларни ўз сиртида ютадиган жисмлар адсорбентлар, ютиладиган моддалар эса адсорбтивлар дейилади. Ютилган моддаларни эритувчилар ёрдамида адсорбентлардан ажратиб олиш элюция дейилади.

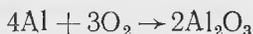
Бир молекула сиртида иккинчи молекуланинг ютилиши химиявий реакциялар туфайли содир бўлса, бундай адсорбция хемосорбция (ёки активланган адсорбция) дейилади. Масалан, кальций оксид сиртида карбонат ангидриднинг ютилишини кўриш мумкин:



Мис сиртида кислороднинг ютилиши:



Хемосорбция қайтмас жараён бўлиб, у реакция тезлигига ва ютилайётган молекулаларнинг реакция маҳсулотлари орқали диффузияланиб, адсорбент билан тўла реакцияга киришишига боғлиқ. Агар хемосорбцияда сорбент сатҳида диффузияланмайдиган молекулалар пайдо бўлса, бу парда хемосорбция жараёнини тўхтатиб қўяди:



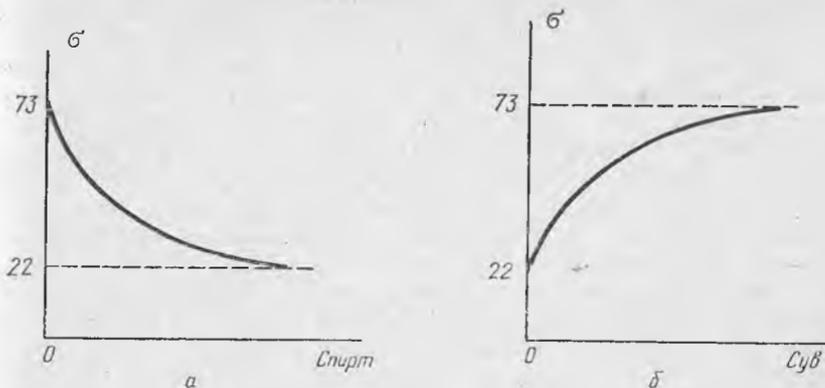
Адсорбция ҳодисаси, асосан коллоид дисперс системаларда, яъни қаттиқ жисм билан газ, қаттиқ жисм билан суюқлик, суюқлик билан газ ва суюқлик билан суюқлик ўрталарида мавжуд бўлиб, бу икки фаза ўртасидаги заррачаларнинг табиатига ва улар сиртларининг катта-кичикликлигига ва энергиясига боғлиқ.

### СУЮҚЛИКЛАР СИРТИДАГИ АДСОРБЦИЯ

Суюқликларда сирт (сатҳ) таранглик, асосан, суюқликнинг сиртқи қатламидаги молекулаларда ортиқча эркин энергия бўлиши ҳисобига ҳосил бўлади. Шунинг учун эркин энергия ( $J$ ) суюқликнинг сирт таранглиги ( $\sigma$ ) билан суюқлик сиртига ( $S$ ) тўғри пропорционал:

$$J = \sigma \cdot S$$

Демак, фазалар орасидаги сирт қанча катта бўлса, эркин энергия шунча кўпаяди. Бу ҳол коллоид дисперс системаларда содир бўлади. Аммо, сирт эркин энергия потенциал энергиянинг бир кўриниши бўлганлиги туфайли, термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан ва жисмларда ҳар хил жараёнлар бўлиши ҳисобига эркин энергия камайиб туради. Масалан, шу жараёнлардан бири суюқлик ёки қаттиқ жисм сатҳида бошқа моддалар-



53-расм. Этил спиртнинг сувда мусбат (а) ва манфий (б) адсорбцияси.

нинг адсорбцияланиши шунга мисол бўла олади. Эритувчида бирор модда эритилса, эритувчининг сирт таранглиги ўзгаради, чунки суюқлик сиртига эрувчи модда молекулалари адсорбцияланади. Натижада, эркин энергия камаяди. Маълум вақт ичида сиртқи қатламдаги модда концентрацияси суюқлик ичидаги концентрациядан фарқ қилиши туфайли осмотик кучлар ҳосил бўлиб, эритма концентрацияси ҳамма қатламларда бараварлашишига интилади ва десорбция жараёни бўлиши ҳисобига адсорбцион мувозанат вужудга келади.

Суюқлик сиртида моддаларнинг йиғилиш миқдорига қараб мусбат ва манфий адсорбция бўлади.

Мусбат адсорбцияда моддалар суюқлик сиртида тўнланиши билан бирга ютилади ва суюқликнинг сирт таранглигини камайтиради. Мусбат адсорбиланган моддалар (мураккаб эфирлар, кетонлар, юқори молекулали кислоталар, холестерин, оқсиллар ва бошқалар) сирт-актив моддалар деб юритилади.

Манфий адсорбцияда моддалар суюқлик сиртидан сиқиб чиқарилади, диффузия ёрдамида бутун суюқлик ҳажмига тарқалиб, суюқликнинг сирт таранглигини оширади. Манфий адсорбцияланган моддалар (анорганик тузлар, углеводлар ва бошқалар) сирт-ноактив моддалар деб юритилади (53-расм).

Мусбат ва манфий адсорбцияни этил спиртнинг сувдаги адсорбцияси мисолида кўриш мумкин. Этил спиртнинг сирт таранглиги сувникига қараганда кам ( $20^{\circ}\text{C}$  да  $\sigma_{\text{этил спирт}} = 22 \text{ эрг/см}^2$ )  $\sigma_{\text{сув}} = 72,75 \text{ эрг/см}^2$ ) (54-расм).

Сувга аста-секин этил спирт қўшилганда сувнинг сирт таранглиги камайиб боради ва охири эритманинг сирт таранглиги этил спиртнинг сирт таранглигига тенг бўлиб қолади.

Этил спиртга аста-секин сув қўшилганда эритманинг сирт таранглиги ортиб бориб, ниҳоят сувнинг сирт таранглигига тенглашади.

Куйи молекуляр модда молекулалари эса полимер ичига кириб, унинг молекулалари оралигидаги бўшлиқни тўлдиради. Эритувчининг майда молекулалари полимер занжирининг звеноларини бир-биридан узоқлаштириб, полимер молекулалари ўртасидаги боғланишни сусайтиради ва полимерни кўпчитади. Натижада полимер молекулаларининг оралиги катталашиб, унинг ҳажми ортади. Полимер ичига эритувчи молекулаларининг кўплаб кириши оқибатида полимер макромолекулалари бир-биридан ажрала боради ва бу молекулалар диффузияланиши натижасида эритувчи ҳажмига текис тарқала бошлайди. Бу жараён натижасида юқори молекуляр бирикма айна эритувчида эрийди.

Бўкиш бир томонлама аралашидир. Бунда фақат қуйи молекуляр суюқлик молекулаларигина полимерга шимилади. Агар қуйи молекуляр икки модда, масалан сув ва спирт ўзаро аралаштирилса, сув молекулалари спирт ичига, спирт молекулалари сув ичига бир хил даражада тарқалади. Полимер қуйи молекуляр моддада бўкишининг бир томонлама аралашшига сабаб, бу икки модда молекулаларининг ўлчамлари орасидаги фарқ жуда катталигидир. Полимер молекулаларининг ҳаракат тезлиги эритувчи молекулалариникидан бир неча марта кичик. Натижада аввалига полимер эритувчини ютиб бўкади, кейин эса полимер макромолекулалари бир-биридан узоқлашиб ажралади ва эритувчига ўта бошлайди.

Полимернинг бўкиши ҳамма вақт ҳам унинг эриши билан тугалланавермайди. Шунинг учун икки суюқликнинг чекланган ва чекланмаган эрувчанлиги каби бўкиш ҳам чекланмаган ва чекланган бўлиши мумкин.

Чекланмаган бўкиш полимернинг эритувчида эриши билан тугалланади. Натижада полимернинг бир фазали гомоген эритмаси ҳосил бўлади. Масалан, оқсилнинг сувда эриши, каучукнинг бензинда эриши.

Чекланган бўкишда жараён полимернинг эришигача бормайди. Бу вақтда полимер эритувчини ютади ва ўзи айна эритувчида эримайди ёки жуда оз миқдордагина эрийди. Макромолекулалари ўзаро химиявий «кўприкчалар» билан боғланган полимерлар чекланган ҳолда бўкади, бу «кўприкчалар» макромолекулаларни бир-биридан ажралиб кетишига йўл қўймайди. Макромолекулалар эгилиб-букилиши, эритувчиларнинг ютилиши билан уларнинг оралиги ўзгариб, ўз ҳажмини ўзгартириши ва бўкиши мумкин. Хона температурасида желатиннинг сувда бўкиши, вулканланган каучукнинг бензинда бўкиши бунга мисол бўла олади.

Турли моддаларнинг бўкишини солиштириш учун бўкиш даражаси ёки бўкиш сони деган катталиқ ишлатилади. Бўкиш даражаси деб 1 грамм полимер томонидан ютилган суюқликнинг граммлар миқдорига айтилади:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

бу ерда  $\alpha$  — бўкиш даражаси:  $m_0$  — полимернинг бўкишигача

бўлган массаси;  $m$  — полимернинг бўккандан кейинги массаси.  
Бўкиш даражасини процентларда ҳам ифодалаш мумкин:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} 100 \%$$

Ҳар қандай модда бўкканда ўз ҳажмини ўзгартириб, идиш деворига босим билан таъсир этади. Бу бўкиш босими дейилади. Бўкиш босими ўн ва ҳатто бир неча атмосферага тенг бўлиб, махсус асбоблар ёрдамида ўлчанади.

Бўкиш дисперслик даражасига, температурага, электролитнинг бор-йўқлигига, муҳит рН ига, эриган моддаларнинг табиатига боғлиқ. Полимернинг дисперслик даражаси қанча катта бўлса, у шунча тез бўкади. Температура кўтарилиши билан макромолекула занжирлари орасидаги боғланиш сусаяди, бўкиш тезлашади. Оқсилнинг бўкиши ва эришига муҳит рН нинг таъсири мисолида юқори молекуляр бирикмаларнинг бўкишини кўриш мумкин. Оқсилнинг изоэлектрик нуқтасида бўкиш минимум қийматга эга. Бу нуқтадан катта ва кичик томонларда бўкиш орта боради.

Эритма таркибидаги нейтрал тузлар ҳам бўкишга таъсир қилади. Бунда катионларга нисбатан анионларнинг бўкишга таъсири анча кучли. Турли анионларни, бўкиш таъсирига қараб, қуйидаги қаторга жойлаштириш мумкин:



Бу қатор тескари лиотроп қатор дейилади. Лиотроп қаторда хлордан олдинда турган анионлар тоза сувга нисбатан тез бўктиради. Хлордан кейинда турган анионлар эса бўкиш даражасини камайтиради. Анионларнинг бўкишга турлича таъсири уларнинг гидратланиш даражаларининг турлича бўлишидадир.

### ХIII б о б. ФАЗАЛАР ЧЕГАРАСИДА СИРТ ҲОДИСАЛАРИ

#### АДСОРБЦИЯ

Бир жисм сиртида иккинчи жисмнинг ютилишига (йиғилишига) адсорбция дейилади. Адсорбция ҳодисасини биринчи бўлиб 1777 йилда итальян олими Ф. Фонтан писта кўмир сиртида газларнинг ютилишида кузатган.

1785 йили рус олими Т. Е. Ловиц эритмаларни тозалашда писта кўмир ишлатганда, кўмир сиртида эритмаларнинг ютилишини кўрган.

Академик Н. Д. Зелинский писта кўмирнинг бу хоссасидан фойдаланиб, противогаз кашф этади. Адсорбция ҳақидаги таълимотнинг ривожланишида рус олимларидан М. С. Цвет, Н. А. Шилов, М. М. Дубинин, А. В. Қиселев, А. Н. Фрумкин, Б. В. Дерягин, П. Н. Ребиндер ва чет эллик олимлардан Гиббс, Фрейндлих, Ленгмюр, Брунауэр ва бошқалар ўзларининг кашфиётлари билан катта ҳисса қўшдилар.

Моддаларнинг мусбат ва манфий адсорбцияси моддаларнинг тирик организмларнинг ҳужайра мембраналари орқали ўтишини осонлаштиради. Моддаларнинг мусбат ва манфий адсорбцияси модда алмашинув жараёнида ва ўсимликларда фотосинтез жараёнларида катта роль ўйнайди. Масалан, стероид, мураккаб эфирлар ва бошқа гидрофоб (қутбланмаган) моддалар тирик организмнинг ҳужайра мембраналарида тўпланади, аммо уларни мембраналардан ўтишига адсорбция жараёни ёрдам беради.

Баъзи моддалар молекуласида ҳам гидрофилъ (қутбли), ҳам гидрофоб (қутбланмаган) группа атомларининг бўлиши уларни сувли эритмаларидаги адсорбцияларнинг хусусиятини ўзгартиради ва бу молекулалар дифиль молекулалар деб аталади. Масалан, сирка кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  молекуласида  $\text{CH}_3^-$  группа гидрофоб, —  $\text{COOH}$  группа эса гидрофилъ ҳисобланади. Бу молекуланинг гидрофилъ хоссаси юқори бўлгани учун, молекулалар адсорбиланиб, сувда яхши эрийди. Кислоталарнинг кейинги вакилларида ( $\text{C}_2\text{H}_5-\text{COOH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$  ва ҳ.к.) молекуланинг гидрофоб қисми катталаниб, гидрофоб хоссаси ортиб бориши ҳисобига сувда эрувчанлиги камаяди ва сирт таранглиги анча пасаяди. Моддаларнинг бу хусусиятига қараб сувда яхши ва ёмон эришини аниқлаш мумкин.

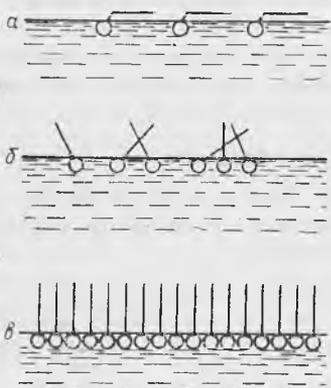
Масалан:

сирка кислота —  $\text{CH}_3\text{COOH}$  — сувда яхши эрийди  
 пропион кислота —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  — сувда яхши эрийди  
 мой кислота —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  — сувда ёмонроқ эрийди  
 валериан кислота —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$  — сувда кам эрийди  
 капрон кислота —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$  — сувда эрмайди.

Юқоридаги кислоталарнинг сувдаги эритмалари сирт таранглигини Траубе ва Дюклолар ўрганиб, кислота молекуласидаги гидрофоб қисми  $\text{CH}_2$  га кўпайиб бориши натижасида эритманинг мусбат адсорбцияланиши 3,2 марта ортиши қонуниятини очадилар. Бу қонуният суўлтирилган кислоталар, альдегидлар, аминлар ва бошқа органик моддаларга хос бўлиб, Траубе-Дюкло қонидаси деб ном олган.

Кичик концентрацияли эритмаларда эриган модда молекулаларининг гидрофоб қисми эритувчининг сирти устида жойлашади, гидрофилъ қисми эса эритма ичига интилади (54-расм, а, б).

Эритманинг концентрацияси ортиши билан эриган модда молекулалари эритувчи сиртида ёнма-ён жойлашиб, Лэнгмюр қозиклари деб аталган зич парда ҳосил қилади (54-расм, в).



54-расм. Сирт қаватда молекулаларнинг жойлашиш схемаси.

а, б — молекулаларнинг тўйинмаган қаватда жойлашиши, в — тўйинган қаватда молекулаларнинг жойлашиши (доирачалар билан молекуланинг гидрофилъ қисми, чизик-гидрофоб қисми ифодаланган).

Демак, ҳар хил тўйинган эритмаларда эрувчи модда молекулаларининг гидрофоб қисми эритувчининг сиртига нисбатан тик жойлашгани учун уларнинг катта-кичиклигининг аҳамияти бўлмайти ва эритувчининг сирт таранглиги бир хил даражада камаяди.

Моддаларнинг эритувчилар сиртида жой эгаллаши уларнинг молекуласидаги қутбли группанинг сонига боғлиқ. Масалан, бир қутбли модда ( $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ), эритувчи сиртида  $21 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  жойни эгаллайди, икки қутбли модда ( $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ) икки қисса жойни, яъни  $42 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  ни эгаллайди.

Гидрофоб хусусиятига эга бўлган моддаларнинг ўта тўйинган эритмаларда айрим молекулалар парда ташкил этган молекулалар устига жойлашади.

Бу ҳолат ҳаво билан эритувчи чегарасида, эритмада ҳаво пуфакчалари атрофида сирт-актив молекулалар адсорбиланиши туфайли пардали пуфакча ҳосил қилади. Бу пуфакчалар филтёр тешикчаларини беркитиб қўйиб, филтёрланиш жараёнини қийинлаштиради. Адсорбция хоссаларини ўрганиб, бу қийинчиликларни бартараф этиш мумкин.

Дж. У. Гиббс 1876 йили суюқлик сиртида эрийдиган модданинг кўп миқдорда адсорбиланиши натижасида сирт тарангликнинг камайишини аниқлади. Шу билан у эритилган модда, адсорбция ва сирт таранглиги орасидаги муқдорий боғланишни қуйидаги тенглама билан ифодалади:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

бунда  $F$  — суюқлик сиртида ютилган модда миқдори,

$C$  — эритма концентрацияси,

$T$  — абсолют температура,

$R$  — газ константаси,

$\frac{d\sigma}{dc}$  — концентрация ўзгарганда сирт тарангликнинг ўзгариши ёки сирт активлиги деб аталади.

Демак, сирт таранглиги камайса ( $d\sigma < 0$ ),

$\Gamma$  — мусбат адсорбцияга эга бўлади, аксинча сирт таранглиги кўпайса,  $\Gamma$  — манфий адсорбцияга эга бўлади.

Ўта тўйинган эритмаларида  $C$  билан  $\Delta C$  концентрациялар тенг қийматга эга бўлганлиги учун бундай эритмалар учун Гиббс тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\Delta \sigma = - RT \Gamma$$

Аmmo сирт-актив моддаларда  $\Gamma$  ўрнига  $\frac{1}{S}$  қиймат ишлатилса, у ҳолда минус ишора қўйилмайди:

$$d\sigma = RT \frac{1}{S}$$

$$Sd\sigma = RT$$

Лэнгмюр бу формуладан фойдаланиб, сирт-актив моддалар эритмаларини хоссаларига кўра газлар константаси ( $R$ ) ни аниқлади. 1909 йили рус олими Б. А. Шишковский эритмаларнинг концентрацияси билан уларнинг сирт таранглиги орасидаги муносабатни қуйидаги тенглама билан ифодалади:

$$\sigma_0 - \sigma = B \cdot \ln(1 + AC)$$

бунда  $\sigma_0$  — тоза эритувчи,  $\sigma$  — эритманинг сирт таранглиги,  $A$  ва  $B$  эмпирик константалар бўлиб, тажрибада топилади.

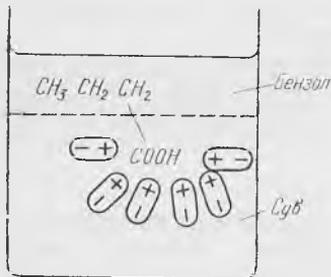
### ИККИ СУЮҚЛИК ЧЕГАРАСИДАГИ АДСОРБЦИЯ

Бир-бири билан ўзаро аралашмайдиган икки суюқлик (бири муҳит — эритувчи, иккинчиси фаза — эрувчи қилиб) чайқатилса, у ҳолда озроқ суюқлик томчилар ҳолатида кўпроқ суюқликда тарқалади. Бу ҳодисага эмульсия деб аталади.

Масалан, сув + бензол, сув + хлороформ, сув + эфир, сув + пахта мойи ва бошқалар. Сувга бир қисм бензол солиб чайқатилса ва бу икки суюқликда мой кислота эритилса, у ҳолда мой кислотанинг гидрофиль қисми (поляр группаси —  $\text{COOH}$ ) сув томон, гидрофоб қисми ( $\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2$ ) бензол томон тарқалган бўлади. Натижада икки суюқлик чегарасида мой кислота молекулаларидан ташкил топган қават ҳосил бўлади (55-расм).

Икки суюқлик чегарасидаги моддалар адсорбцияси хоссасидан фойдаланиб, фармацевтика ва химия саноатларида ҳар хил эмульсиялар тайёрланади. (Масалан, медицина учун стрептоцид, синтомицин, олтингугурт, рух (II)- оксид ва бошқа эмульсиялар.) Қишлоқ хўжалиги учун инсектицид, гербицид ва дефолиант препаратлари, эмульсиялар тайёрланади. Эмульсияларга сирт-актив моддалар — эмульгаторлар қўшилади. Сирт-актив моддалар томчилар сиртида адсорбцион қават ҳосил қилиб, томчиларнинг бир-бири билан қўшилишига йўл қўймайди.

### ҚАТТИҚ ЖИСМЛАР СИРТИДАГИ АДСОРБЦИЯ



55-расм. Икки суюқлик чегарасидаги адсорбция.

Газ, буғ ва эритма ҳолатидаги моддаларни ёки улар молекулалари ва ионларини қаттиқ жисм сатҳида ютилиш жараёнига адсорбция дейилади.

Ҳар бир қаттиқ модда (жисм) ўзига хос кристалл панжараларга эга, уларнинг боғланиши ҳар хил узунликда бўлгани учун сиртида тортилиш кучи пайдо бўлиш ҳисобига моддалар ютилади.

Қаттиқ жисм қанча майдаланса, уларнинг сатҳи шунча катталашади. Масалан, кубнинг қирраси 1 см бўлганда, унинг юзи 6 см<sup>2</sup> га тенг бўлади. Агар у куб ўнта кубга бўлинса, уларнинг сатҳи 60 см<sup>2</sup> бўлади.

Қаттиқ жисм сиртида газларнинг ютилиши икки хил усулда бўлади: биринчи усул — газ босими кам бўлгандаги ютилиш — химиявий адсорбланиш, иккинчи усул — газ босими ортиқ бўлгандаги ютилиш — физикавий адсорбланиш дейилади.

Газнинг ютилиш миқдори газ босимининг камайиши ёки адсорбентнинг массаси ортишини ҳисоблаш билан аниқланади.

Адсорбентнинг 1 м<sup>2</sup> сиртида ( $S$ ) ютилган грамм-молекула миқдорига ( $X$ ) солиштирама адсорбция ( $\Gamma$ ) дейилади ва у қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$\Gamma = \frac{X}{S}$$

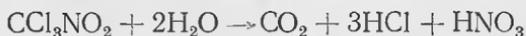
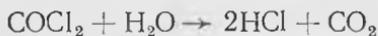
Қаттиқ жисм қирраларидаги (бўртиб турган қисмида) сиртда газларнинг ютилиши тез бўлади. Масалан, писта кўмир заррачасининг қирраси сиртида кислороднинг ютилиши чуқур сиртига қараганда 4—5 марта тезроқ бўлади. Шу билан бирга қаттиқ жисмлар ғовақлардан ташкил топгани учун уларнинг сиртини ўлчаш қийин. Шунинг учун солиштирама адсорбция ( $\Gamma$ ) амалда ютилган модда миқдори ( $X$ ) нинг адсорбент массасига ( $m$ ) бўлган нисбати билан аниқланади:

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

Адсорбиланган (молекулалар) заррачалар адсорбент сиртида маҳкам ўрнашиб қолмай, унинг сирти бўйлаб ҳаракат қилади. Натижада жисм сиртида эркин ва адсорбиланган заррачалар бўлиб, вақт ўтиши билан улар ўртасида динамик адсорбцион мувозанат юзага келади.

Масалан, писта кўмир сиртида CO<sub>2</sub> ютилганда мувозанат 20 сек. дан кейин, O<sub>2</sub> ютилганда 2,5 соатдан сўнг қарор топади. Шунинг учун адсорбентларни тез ютиш хусусиятига қараб улардан амалда фойдаланилади.

Айрим адсорбентлар моддаларни ютиш билан бирга, уларнинг парчаланишида катализаторлик вазифасини ўтайди. Масалан, активланган кўмир заҳарли моддалар (фосген билан хлорпикрин) нинг парчаланишида катализатор бўлади:



жисм сиртида моддаларнинг ютилиш жараёнига температура ва босим таъсир этади. Температура таъсирида жисм сиртидаги ютилган моддаларнинг ҳаракати тезлашиб, десорбция содир бўлиши моддаларнинг адсорбцияланишини камайтиради.

Айрим ҳолларда температура кўтарилиши билан ютилган заррачаларнинг энергияси ортади, натижада активация назариясига мувофиқ адсорбция ҳодисаси кучаяди.

Жисм сиртида ютилаётган газ ва буғларнинг босими ортиши билан уларнинг адсорбент капиллярларида конденсацияланиши кучайиши туфайли адсорбцияланиши тезлашади.

Эритмаларнинг қаттиқ жисм сиртида ютилишида адсорбция жараёни фақат эриган модда табиатига боғлиқ бўлмай, адсорбент ва эритувчи табиатига боғлиқ эканлигини рус олимларидан А. А. Титов, Л. В. Гуревич, П. А. Ребиндерлар батафсил аниқлаганлар. Улар эритувчи томизилганда адсорбент сиртида уч хил ҳўлланиш содир бўлишини кўрсатдилар. Биринчидан, томизилган томчи шар ҳолида қолиши мумкин; иккинчидан, ярим ёйилиши мумкин; учинчидан тўла ёйилиб кетиши мумкин.

Қаттиқ жисм сиртида эритмаларнинг ютилиш хоссаси эритмани ташкил этган эрувчи ва эритувчи моддалар миқдорига боғлиқ. Шунинг учун кучли концентрацияли эритмаларда эритувчи адсорбцияси, кичик концентрацияда эса эриган модданинг адсорбцияси устун келади.

Бу ҳолатда солиштирма адсорбция қуйидаги формула билан топилади:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C}{m}$$

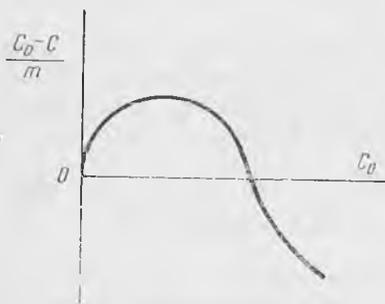
$C_0$  — эриган модданинг адсорбциягача бўлган концентрацияси,  
 $C$  — эриган модданинг адсорбциядан кейинги концентрацияси,  
 $m$  — адсорбентнинг миқдори.

Эритмада эрувчи модда миқдори кўпайиши билан адсорбиланган модда миқдори ортади, сўнгра эритувчининг адсорбцияси устун келади ва яна эритмада эрувчи модда миқдори кўпайиши туфайли  $C_0 - C < 0$  ва солиштирма адсорбция минус бўлиб қолади. Буни расмдаги эгри чизиқдан кўриш мумкин (56-расм).

Демак, эритмалардаги моддаларнинг жисм сиртида тўлиқ адсорбцияси, биринчидан, эритманинг концентрацияси кичик бўлишига, иккинчидан эритувчининг қийин адсорбиланишига

боғлиқ. Масалан, моддаларнинг сувли эритмасига активланган кўмир солинса, сув молекулалари кўмир сиртида ёмон адсорбиланади, эриган модда эса яхши адсорбиланади.

Бир нечта модда аралашмаси эритилган эритмалардаги адсорбцияда ҳар бир модда ўзининг ютилиш миқдорига эга бўлади, аммо бир модданинг ютилишига иккинчи модда қисман таъсир этиб, унинг адсорбиланишини кучайтиради ёки камайтиради.



56-расм. Эритмадан адсорбцияланиш изотермаси.

Қаттиқ жисм ҳолатидаги адсорбентлар икки гурпуага бўли-  
нади:

1. Қутбсиз адсорбент. Бундай адсорбент сувни ёмон, лекин органик эритувчиларни яхши адсорбилайдиган бўлса, булар гидрофоб адсорбентлар дейилади.

2. Қутбли адсорбент. Улар сувни яхши, лекин органик эри-  
тувчиларни ёмон адсорбилайдиган бўлса, гидрофиль адсорбент-  
лар дейилади.

Гидрофиль адсорбентларга силикагель ( $\text{SiO}_2$ ) типик мисол бўлиб, у силикат кислота ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) ни сувсизлантириб олинади. Силикагель кислота хусусиятига эга бўлгани учун, асосан асос хусусиятига эга бўлган моддаларни адсорбилайди.

Гидрофоб адсорбентларга активланган кўмир мисол бўлиб, у говак тузилишга эга ва асосан углерод бирикмасидан иборат.

Кўмирнинг говаклигини ошириш учун у махсус печларда  $400^\circ$  дан  $900^\circ$  гача қайта ишланади ва активлантирилади. Активлан-  
ган кўмир ўз хусусияти билан учга бўлинади:

- 1) Нейтрал актив кўмир,
- 2) Кислотали актив кўмир,
- 3) Асосли актив кўмир.

Кўмирга қайта ишлов берилганда унинг сатҳида актив груп-  
палар ҳосил бўлиб, уларнинг хусусиятига қараб, асосли ёки кис-  
лотали актив кўмир олинади.

Масалан, кўмир кислород иштирокида қайта ишланганда ҳо-  
сил бўлган актив кўмир эритмага  $\text{OH}^-$  ионларини бериб, фақат  
кислота хусусиятига эга бўлган моддаларни ютади, асос хосса-  
сига эга моддаларни адсорбиламайди.

Кўмир водород иштирокида қайта ишланса, ҳосил бўлган  
актив кўмир эритмага  $\text{H}^+$  ионларини бериб, фақат асос хоссасига  
эга бўлган моддаларни ютади.

Қаттиқ жисмлар сиртидаги адсорбция жараёни халқ хўжа-  
лигининг кўп тармоқларида кенг қўлланилади.

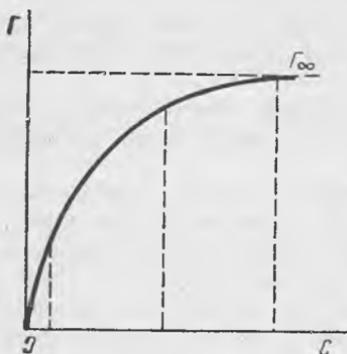
Қаттиқ жисмлардан тайёрланган адсорбентлар газ саноатида  
газларни тозалашда, кокс газларидан бензол олишда, противо-  
газ тайёрлашда, мураккаб физиологик актив моддаларни фрак-  
цияларга бўлиб ажратиб олишда ва шу моддаларни тозалашда  
кенг қўлланилади.

### ФРЕЙНДЛИХ ФОРМУЛАСИ

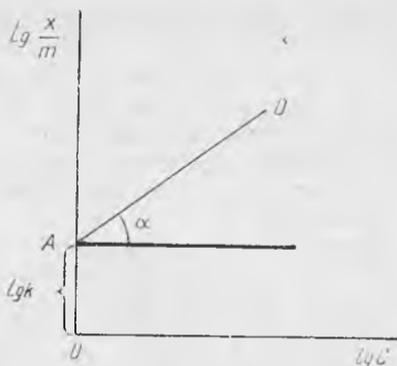
Бир хил температурада қаттиқ жисм массаси адсорбент  
билан унинг сиртига ютилган моддалар миқдори орасида боғла-  
ниш борлигини Фрейндлих кашф этганлиги учун, бу адсорбция  
Фрейндлихнинг адсорбция изотермаси дейилади ва у қуйидаги  
тенглама билан ифодаланади:

$$\frac{x}{m} = KC \frac{1}{n}$$

бу формулада,  $x$  — ютилган модда миқдори,  $m$  — адсорбентнинг  
массаси.



57-расм. Адсорбция изотермаси.



58-расм. Фрейндлих формуласининг логарифмик координаталарда чизилган графиги.

$C$  — адсорбцион мувозанат вақтидаги эритманинг концентрацияси.  $K$  ва  $n$  — тажрибада топиладиган қийматлар.

Адсорбция изотермаси қуйидаги график орқали ифодаланади (57-расм).

Расмда абсциссалар ўқига эритма концентрацияси, ординаталар ўқига эса тажрибада топилган солиштирма адсорбция қўйилади. Эритманинг концентрацияси ошириб борилса, адсорбция ортиб боради, аммо концентрация ортиб кетса ёки яна оширилса, у ҳолда адсорбция ўзгармайди.

Формуладаги тажриба қийматлари « $K$ » ва « $n$ » Фрейндлих формуласини логарифмик ҳолатга ўтказиб аниқланади:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

Формуладаги  $\lg C$  графикнинг (58-расм) горизонтал ўқига,  $\lg \frac{x}{m}$  вертикал ҳолатига қўйиб, уларнинг қийматлари топилади.

Графикдаги  $OA$  чизиғи  $\lg K$  га,  $\alpha$ -бурчагининг тангенсини  $\frac{1}{n}$  га тенг бўлади.

Хулоса қилиб айтганда, Фрейндлих формуласи тўйинган эритмалар учун қулай бўлиб, тўйинмаган ва ўта тўйинган эритмалар учун етарли натижалар бермайди.

### ЛЭНГМЮР ФОРМУЛАСИ

Лэнгмюр моддаларнинг адсорбция ҳодисасини молекуляр-кинетик назариялари асосида ўрганади.

Қаттиқ жисмларнинг кристалл панжараларини атом, молекула ва ионлар банд қилади. Жисм сиртида нотекис жойлашган атомларнинг эркин валентликлари бўлгани учун улар маълум кучга эга бўлиб, бошқа фазалардан атом ва молекулаларни ўзи-

га тортиб олиш ҳисобига адсорбцияни юзага чиқаради. Бу адсорбция тез ва тўла-тўқис бўлиши, биринчидан, қаттиқ жисм сиртининг катталигига, иккинчидан, ютиладиган молекулаларнинг сиртга урилиш тезлиги ва урилиш сонига, учинчидан, молекулаларнинг сиртда йиғилишига боғлиқ.

1916 йили Лэнгмюр қаттиқ жисмлар сиртида газларнинг ютилиш миқдорини аниқлаш натижасида адсорбция изотермаси учун қуйидаги формулани таклиф этди:

$$\Gamma = a \cdot \frac{bP}{1 + bP}$$

формулада,  $\Gamma$  — ютилган газ миқдори,  $p$  — газ босими;  $a$  ва  $b$  изотермага хос доимий катталиклар.

Лэнгмюр формуласи бўйича босим қандай катталиқда бўлмасин, адсорбция жараёни тўлиқ кўрсатилади.

Масалан, босим кичик бўлса, у ҳолда формула махражидаги  $bP$  ҳисобга олинмайди ва Лэнгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = a b p$$

Формуладан кўринадики, адсорбция газ босимига тўғри пропорционалдир. Босим ортиши билан ютилган модда миқдори ҳам ортади. Аммо газ босимининг кўпайиши билан адсорбция охирига етганда босимнинг ортиши таъсир этмайди. У ҳолда  $\Gamma = a$  га тенг бўлиб қолади.

Лэнгмюр формуласи эритмаларда юз берадиган адсорбция учун қуйидагича ифода этилади:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{CK}{1 + KC} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2}$$

бу формулада,  $\Gamma$  — солиштира адсорбция,  $\Gamma_{\infty}$  — максимал солиштира адсорбция;  $C$  — эритманинг адсорбцион мувозанат вақтидаги концентрацияси;  $K$  — доимий катталиқ. Айрим ҳолларда Лэнгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

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

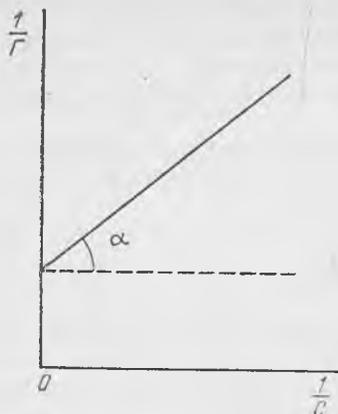
бу формулада  $b = \frac{1}{K}$ . Формуладаги « $b$ » нинг физик маъносини топиш учун

$\Gamma = \frac{1}{2} \Gamma_{\infty}$  га тенг бўлган ҳолни олайлик:

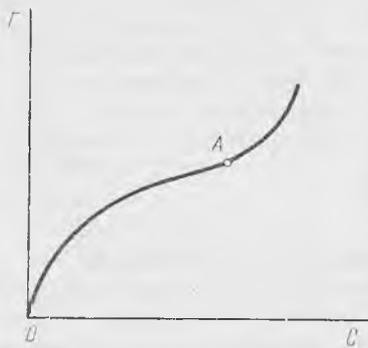
у ҳолда Лэнгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

$\Gamma = 2\Gamma \frac{C}{b + C}$ , бундан  $b = C$  келиб чиқади.

Демак, солиштира адсорбция максимал адсорбциянинг ярмига тенг бўлганида  $b$  эритманинг концентрациясига баравар



59-расм. Лэнгмюр тенгламаси графиги



60-расм. БЭТ нинг s-симон адсорбция изотермаси.

бўлади. Лэнгмюр формуласининг қуйидаги ифодаси ундаги константаларни график усулда аниқлашда қўлланилади (59-расм):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{b}{\Gamma} \cdot \frac{1}{c}$$

Графикнинг горизонтал ўқида  $\frac{1}{c}$  вертикал ўқида  $\frac{1}{\Gamma}$  ифода этилади. Графикдаги  $OB$  қиймат  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$  га тенг;  $\alpha$  бурчакнинг тангенси эса  $\frac{b}{\Gamma_{\infty}}$  га тенг. Лэнгмюр формуласи асосан бир қаватли адсорбцияланган моддаларнинг хоссаларини аниқлашда қўлланилади. Айрим ҳолларда адсорбция кўп қаватли бўлади. Буларнинг адсорбцион хоссаларини ўрганишда Лэнгмюрнинг адсорбция изотермаси формуласи жавоб бера олмайди.

Кўп қаватли адсорбциянинг хоссаларини тушунтиришда Брунауэр, Эммет ва Теллер ёки қисқартирилиб БЭТ ларнинг S-симонли адсорбция изотермаси мақсадга мувофиқдир (60-расм).

Расмдаги график диаграммасини  $OA$  қисми Лэнгмюр адсорбцияси изотермасини эслатади ва сўнгра  $A$  нуқтадан сўнг модда концентрациясининг йиғилиши кўплигини кўрсатади.

### ИОН АЛМАШИНИШ АДсорбцияси

Кучли электролитларнинг сувли эритмасидаги электролитлар эритувчида тўла-тўқис ионларга диссоциланган ҳолатнинг қаттиқ жисм сиртида ютилишига ион алмашилиш адсорбцияси дейилади. Ютилиш асосан адсорбент сиртидаги куч билан ионлар ютилиши вақтида ҳосил бўлган электр кучи асосида содир бўлади.

Электролитларнинг адсорбцияси уч хил бўлади: эквивалент, алмашилиш ва специфик адсорбциялар. Эквивалент адсорбцияда

электролитнинг катион ва анионлари бир хил миқдорда адсорбент сиртида ютилади. Алмашилиш адсорбциясида электролитнинг ионлари адсорбент сиртида ютилган ионларни сиқиб чиқариб, улар ўрнига ютилади. Агар адсорбент ютилган туз ионлари ўрнига эритмага водород ёки гидроксил ионларини чиқарса, гидролитик адсорбция бўлади. Масалан, NaCl, KCl тузларининг ютилиши натижасида эритмада OH<sup>-</sup> ионлари кўпаяди.

Моддалар алмашинувида ва улардан ўсимликларнинг озиклашишида тупроқда содир бўладиган комплекс гидролитик адсорбциянинг роли катталиги ҳақидаги таълимотни К. К. Гедройц биринчи бўлиб яратди.

К. К. Гедройцнинг аниқлашича, тупроқ адсорбент сифатида қанча миқдорда ионлар қабул қилса, шунга эквивалент миқдорда бошқа ионларни эритмага чиқаради.

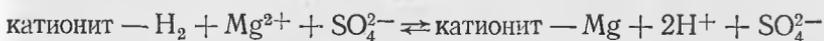
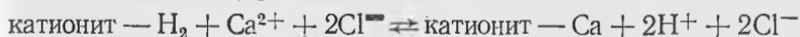
Тупроқнинг адсорбция хоссаси уни ташкил этган моддаларнинг (алюминий, темир, кремний, марганец, кальций ва бошқа металл оксидлари, сувда эримайдиган органик ва минерал — органик бирикмалардан ташкил топган юқори дисперс системалар) табиатига боғлиқ.

К. К. Гедройц ўзининг кўп йиллик ишлари натижасида тупроқдаги ионлар ион алмашинув адсорбцияда фақатгина катионларгина ўрин алмашишини аниқлади. Шунинг учун ҳар қандай тупроқнинг адсорбция хоссасини мукамал ўрганиш унинг унумдорлигини оширишдаги омиллардан биридир.

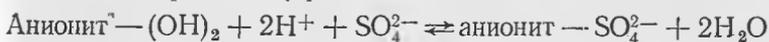
Сувнинг қаттиқлиги ундаги кальций ва магний тузларини ион алмашилиш адсорбцияси ёрдамида камайтиради. Бу жараён учун адсорбент сифатида табиий силикат (цеолит, глауконит)лар ва сунъий ишқорий металлларнинг алюмосиликатлари ишлатилади. Улар пермутитлар дейилади.

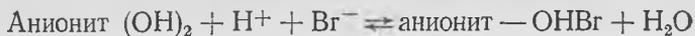


Пермутитлар ёрдамида сувнинг қаттиқлиги камайтиради, аммо сувни катион ва анионлардан тўлиқ тозалаб бўлмайди. Сувни катион ва анионлардан тўлиқ тозалаш мақсадида кейинги йилларда ион алмашинув смолаларидан фойдаланилади. Бундай смолалар асосан юқори молекулали углеводород бирикмаларига ҳар хил группа (—COOH, —NH<sub>2</sub>, —SO<sub>3</sub>H) лар киритиш билан олинади. Смолалар ўз хусусиятига кўра иккига бўлинади: катионитлар ва анионитлар. Катионитларнинг сирт қисми манфий зарядга эга бўлиб, ўзига фақат катионларни қабул қилиб, эритмага водород катионларини чиқаради:



Анионитлар эритмадан ўзига фақат анионларни қабул қилиб, гидроксил ионларини чиқаради:





Катионитни қайтадан тиклаш (регенерация қилиш) мақсадида сульфат ёки хлорид кислоталарнинг 5% ли эритмаси билан ювилади.



Анионитлар қайтадан тиклаш мақсадида ўувчи калий ёки ўувчи натрийнинг 5% ли эритмаси билан ювилади.



Сувни ион алмашинувчи смолалар ёрдамида тозалаш халқ хўжалигининг кўп тармоқлари (қанд, ичимликлар, химиявий реактивлар, дори препаратлари ишлаб чиқариш) да, айниқса, юқори босимда ишлайдиган сув қозонлари учун катта аҳамиятга эга.

Адсорбция ҳодисаси ҳозирги замон хроматографиясининг асосини ташкил этади.

Хроматографик метод кейинги йилларда халқ хўжалигининг турли тармоқларида — қишлоқ хўжалигида, химияда, медицинада, биологияда, газ, нефть ва химия саноатларида кенг қўлланилмоқда.

Моддаларни тозалаш ва ажратишнинг хроматографик усулини 1903 йилда машҳур рус олими М. С. Цвет кашф этган. Бу усул ўсимлик ва тирик организм таркибида учрайдиган мураккаб табиий бирикмалар — витаминлар, оқсиллар, антибиотиклар, углеводлар, глюкозидлар, алкалоидлар, фосфолипидлар, флаванидлар ва бошқаларни ажратиб олишда, тозалашда кенг ишлатилмоқда.

Хроматографик анализ — аралаш моддаларни тозалаш ва ажратишнинг физика-химиявий усули бўлиб, аралашмаларнинг адсорбент (қўзғалмас фаза) юзасида ютилиши ва эритувчида (қўзғалувчи фаза) турлича сурилишига асосланган. Хроматографик анализ асосан уч турга: ион алмашиниш, адсорбцион ва тақсимланиш хроматографияларига бўлинади.

### АДСОРБЦИОН ХРОМАТОГРАФИЯ

Бу усулда аралашма моддаларни ажратиш ва тозалаш уларни адсорбент юзасида адсорбцияланиш (ютилиш) ва эритувчи билан десорбцияланиш (ювилиш) жараёни турлича бўлишига асосланган.

Адсорбцион хроматография махсус хроматографик колонкаларда олиб борилади. Хроматографик колонка ўрнида (тозаланиши керак бўлган модданинг миқдорига қараб) турли ўлчамдаги шиша трубкалар ишлатилади (61-расм). Трубка тубига озгина пахта жойлаштирилиб, вертикал ҳолатда штативга ўрнатилади. Сўнгра колонканинг 2/3 ёки 3/4 қисми бир хил ўлчамдаги маълум адсорбент билан тўлдирилади. Хроматографияда адсорбент сифатида асосан алюминий оксид, силикагель, гилмоя кукуни, целлюлоза, полнамид ва бошқалар ишлатилади. Кўпинча моддаларни хроматографик колонкаларда ажратишда махсус «хроматография учун»

деб белгиланган турли марказдаги алюминий оксид ва силикагеллар ишлатилади. Бундай адсорбентлар ишлатилишидан олдин тешиклари 0,25 мм ли элакдан ўтказилади. Адсорбент ва хроматография учун танланган эритувчи колбага солиниб, яхшилаб чайқатилади. Сўнгра ҳосил қилинган алюминий оксиднинг суспензияси колонкага оз-оздан қуйилади ва адсорбентни яхши жойлаштириш учун колонка вақти-вақти билан қалин вакуум каучуги билан уриб турилади. Колонка деворига ёпишган адсорбент эса эритувчи билан ювиб туширилади, адсорбент сиртига озроқ шиша пахта жойлаштирилади. Шу тарзда колонка адсорбент билан тўлдирилгандан сўнг тозаланилиши лозим бўлган аралашма эритма ҳолида ёки алюминий оксид билан аралаштирилган ҳолатида колонкага аста-секин солинади, колонка эритувчи билан ювилади. Колонкадан эритувчининг оқиб ўтиш тезлиги жўмрак ёрдамида бошқариб турилади. Бунда колонкадан оқаётган эритувчининг тезлиги минутига 30—40 томчидан ошмаслиги керак. Ювилиш натижа-сида моддалар адсорбент устунни — хроматографик колонканинг юқори қисмидан пастга сурилиб, моддалар аралашмаси бир-биридан ажралиб, ҳалқалар ҳосил қила бошлайди. Шу тарзда моддалар олдинма-кейин эритувчи билан бирга ювилиб тушади. Бу юви-либ тушаётган моддалар эритмаси элюатни фракция-ларга бўлиб йиғилади ва ҳар қайси фракция алоҳида-илоҳида текширилади. Агарда хроматография учун ишлатилаётган элюат — эритувчи колонкада қолган моддани ювиб чиқара олмай қолса, у ҳолда элюотроп қаторида бу эритувчидан кейин келган эритувчи қўлланилади. 14-жадвалда адсорбентга адсорбиланган (ютилган) моддаларни ювиб чиқариш хусусиятига кўра эритувчи-лар олдинма-кейин бир қаторга жойлаштирилган. Бу қатор эри-тувчиларнинг элюотроп қатори дейилади. Энг кучли адсорбилан-ган моддалар кўпинча этил ёки метил спирт билан ювилади.



61-расм. Хро-  
матографик  
колонка.

1 — адсорбент,  
2 — пахта, 3 —  
эритувчи.

14-жадвал

Эритувчиларнинг элюотроп қатори

Петролей эфир	Хлороформ	Этил спирт
Циклогексан	Этил эфир	Метил спирт
Углерод сульфид	Тетрагидрофуран	Сув
Углерод (IV) хлорид	Ацетон	Сирка кислота
Дихлорэтан	Метил этил кетон	Пиридин
Бензол	n-бутил спирт	

Хроматография усулда ажратилаётган аралашма рангли мод-далардан иборат бўлса, танланган эритувчида ювилганда колон-када турли баландликда ҳар хил рангли ҳалқалар ҳосил бўлади. Шунинг учун бундай ҳолларда яна эритувчи билан ювиш тўхта-

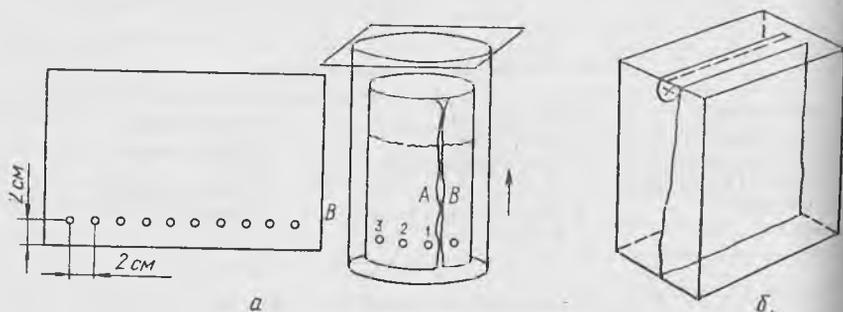
тилиб, колонканинг рангли ҳалқалар ҳосил қилган қисмлари кескич билан кесиб олинади ёки эҳтиётлик билан секин тушириб олинади.

Шу усул билан М. С. Цвет биринчи бўлиб, ўсимлик баргига яшил ранг берувчи пигментларни аниқлаб, улар асосан тўрт хил модда — хлорофилл  $\beta$  (сарғиш-яшил), хлорофилл  $\alpha$  (яшил жўк), ксантофилл (сарғиш) ва каротин (сарик)дан ташкил топганлигини ва уларнинг рангини аниқлади.

### ҚОҒОЗ ХРОМАТОГРАФИЯСИ

Тақсимланиш хроматографиясининг бу тури мураккаб аралаш моддалар (оқсиллар, углеводлар, гормонлар ва бошқа табиий бирикмалар)ни анализ қилишда кенг қўлланилади. Бу хроматография учун махсус филтър қоғозлардан фойдаланилади, қоғоз хроматографиясида, қоғозда доимо адсорбцияланган ҳолда бўлган сув сўрилмайдиган фаза, қоғознинг ўзи эса адсорбент вазифасини бажаради. Олдиндан сув билан тўйинтирилган эритувчилар ёки эритувчилар аралашмаси ҳам суртувчи фаза ҳисобланади.

Қоғоз хроматографиясини эритувчининг йўналишига қараб юқорига сурилувчи, пастга сурилувчи (62-расм), икки томонлама ҳамда горизонтал — айланма хроматография турлари бор. Қўйида биз амалда кенг қўлланиладиган юқорига сурилувчи қоғоз хроматографиясининг иш техникаси билан танишиб чиқамиз. Махсус хроматографик қоғоз эни хроматография учун ишлатиладиган цилиндрнинг диаметридан бир оз кичик, бўйи 40—60 см оралиғида қирқиб олинади ва қоғознинг пастки қисмидан 2—3 см юқорида қалам билан горизонтал чизиқ чизилади. Сўнгра қоғоздаги бу чизиққа (2—2,5 см оралиқда) текширилаётган аралашмаларнинг эритмаларидан ва шу аралашма бўлиши тахмин қилинган аниқ моддадан ёки тоза моддалар эритмасидан кичкина шиша капилляр ёрдамида бир неча томчи томизилади. Қоғоз қуритилиб, ичида эритувчи ёки эритувчилар системаси бўлган махсус хроматография учун ишлатиладиган цилиндрга туширилиб, қоғоз цилиндр



62-расм. Қоғоз хроматография учун ишлатиладиган асбоблар:

а) юқорига сурилувчи хроматография, б) пастга сурилувчи хроматография учун.

деворларига тегмайдинган қилиб шиша илгичга илиб қўйилади. Қоғознинг моддалар аралашмаси томизилган доғлардан пастроқ қисми эритувчи системага тегиб, эритувчи қоғозга шимилади ва маълум баландликка кўтарилгач, хроматограмма камерадан олинади ва эритувчи етиб борган юқори чегара — фронт белгиланади. Шундан кейин қоғоз қуритилиб, пульверизатор ёрдамида махсус танлаб олинган ранг берувчи моддалар билан ишланади. Бунинг натижасида хроматографик қоғозда ҳар хил рангли «доғлар» ҳосил бўлиб, у хроматограмма деб аталади. Хроматограммада ҳосил бўлган доғлар тезда қалам билан доира шаклида белгилаб олиниши керак, чунки вақт ўтиши билан бу доғлар йўқолиши мумкин. Текшириляётган тоза модда ёки моддалар аралашмасини ҳосил бўлган хроматограммада идентификациялаш мақсадида шу моддалар учун ишлатилган эритувчилар системасидаги тақсимланиш коэффициентини ( $K$ ) дан фойдаланилади. Тақсимланиш коэффициенти  $K$  қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$K = \frac{a}{b}$$

бунда  $a$  — модда томизилган нуқта (старт)дан доғ марказигача бўлган масофа,  $b$  — старт чизигидан эритувчи фронтигача бўлган масофа.

Маълум бир эритувчи системасида аниқланган  $K$  нинг қиймати қайси моддага тўғри келиши тоза моддалар учун тузилган маълум жадвалдан топилади. Лекин  $K$  нинг қиймати қўлланиляётган эритувчилар системасига, температурага, қоғознинг турига, томизилган модданинг миқдорига ва бошқа омилларга боғлиқ. Шунинг учун қоғоз хроматографияда моддаларни идентификациялаш маълум моддалар — «гувоҳлар» иштирокида олиб борилади.

## ЮПҚА ҚАТЛАМДА ХРОМАТОГРАФИЯ

Ҳозирги вақтда синтетик, айниқса, табиий моддаларни анализ қилишда хроматографиянинг анча қулай ва тез бажариладиган усули юпқа қатламда хроматографиялашдир. Бу усулнинг афзаллиги шундаки, бунда химиявий реакцияларнинг боришини контрол қилиш, колонка ёрдамида ажратилаётган мураккаб аралашмаларни айрим компонентларга ажралишини кузатиш ва хроматографик пластинкаларни тезда тайёрлаб, моддаларни тезроқ идентификациялаш мумкин. Моддаларни юпқа қатламда бир марта хроматографиялаш учун 10—30 минут вақт керак, холос.

Бу хроматографиянинг иш техникаси дастлаб турли ўлчамдаги ( $8 \times 15$ ;  $10 \times 20$  ва ҳоказо) шиша пластинкаларда юпқа адсорбент қатламини ҳосил қилишдан бошланади (63-расм). Бунинг учун шиша пластинка устида адсорбентлардан (алюминий оксид, силикагель ва ҳоказо) бирини олиб, унинг устидан махсус юпқа қатлам ҳосил қилувчи асбоб юргизилади. Сўнгра шиша капилляр ёрдамида текшириляётган модда эритмасидан юпқа қатлам ҳосил

Хулоса қилиб айтганда, адсорбция ҳодисаси табиатда кенг тарқалган. Чунки, газлар, суюқликлар, қаттиқ моддалар ўзаро тўқнашганда адсорбция ҳодисаси содир бўлади. Тирик организм (ўсимликлар, инсон ва ҳайвонот олами)нинг яшаш жараёнида содир бўладиган жараёнларнинг ҳаммасида адсорбция ҳодисаси юз беради. Масалан, катта ёшли одамнинг 1 мм<sup>3</sup> қонида 5 000 000 га яқин эритроцит доначалари бўлиб, аминокислоталарни ва бошқа моддаларни адсорбциялаб ташиб юради.

#### XIV б о б. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАР ҲОЛАТИНИНГ ЎЗГАРИШИ

Одатдаги коллоид системалар молекуляр эритмалардан фарқ қилиб, заррачалар билан дисперс муҳит ўртасида чегара сиртга ёга бўлгани учун гетерогендир. Шу сабабдан бундай системалар термодинамик ва агрегатив беқарордир.

Коллоид системаларнинг барқарорлиги ва коагуляцияси геологияда деҳқончиликда, биологияда ва техникада муҳим аҳамиятга эга.

Коллоид ва дисперс системаларда ўз-ўзича борадиган жараёнлар мавжуд бўлиб, бундай жараён натижасида системанинг эркин сирт энергияси, яъни фазалар ўртасидаги сирт камаяди. Коллоид заррачаларнинг молекуляр кучлар таъсирида ўзаро бири-бирига яқинлашиб, йириклаша бориш жараёни коагуляция дейилади. Коагуляция жараёни баъзи коллоидларда жуда тез, баъзиларида эса анча узоқ вақт давомида содир бўлади.

Б. В. Дерягин ва Л. Д. Ландауларнинг коагуляция назариясига кўра броун ҳаракати натижасида коллоид заррачалар ўртача 10<sup>-7</sup> м гача яқинлашади. Заррачаларнинг бундан ҳам яқинлашишига икки заррача сиртлари орасидаги сувнинг ажратиш босими ҳалал беради. Агар заррачалар энергияси ажратиш босимини енгиш учун етарли даражада катта бўлса, заррачалар оралиғи уларнинг диаметрига тенг бўлган (10<sup>-6</sup>—10<sup>-8</sup>) даражада яқинлашганда улар орасида тортилиш кучи устун келади ва заррачалар ўзаро бири-бирига яқинлашади.

Бир-бири билан тўқнашишларнинг ҳаммаси ҳам заррачаларни йириклаштиравермайди. Шунинг учун кўпгина золлар барқарор бўлади. Агар коллоид заррачаларнинг заряд миқдори камайтирилса, бундай заррачалар осон ва тез коагуляцияланади.

Гранула заряди ноль бўлган коллоид заррачалар, яъни изоэлектрик ҳолатдаги заррачалар энг тез коагуляцияланади. Гранула заряди бўлмаган, яъни заряди нолга тенг бўлган заррачаларнинг диффузион қаватида қарши ионлар бўлмайди, бу деган сўз уларда сув қават бўлмайди, демакдир. Полидисперс золлар монодисперс золларга қараганда тез коагулланиши ва бу жараёнга заррачаларнинг формаси таъсир этиши аниқланди. Таёқсимон заррачалар коллоид эритмада жуда тез коагуляцияга учрайди.

Йирик агрегатлар оғирлик кучи таъсирида идиш тубига чўка бошлайди. Бу ҳодисага седиментация дейилади. Седиментация

тезлиги заррачаларнинг ўлчамига ва зичлигига, зарядига, эритманинг қовушоқлигига боғлиқ. Седиментацияни тезлатиш учун центрифугалардан фойдаланилади. Уларда ҳосил қилинадиган марказдан қочма кучлар таъсирида заррачаларнинг чўкиши тезлашади. Сведберг ва бошқалар ультрацентрифуга ёрдамида кўпгина оқсилларнинг ва органик бирикмаларнинг молекуляр массасини аниқладилар.

Коагуляция икки босқичдан иборат: яширин коагуляция ва очиқ коагуляция. Яширин коагуляцияда золдаги бирор ўзгаришни кўриш асбобсиз кузатиб бўлмайди. Очиқ коагуляцияда дисперс фаза заррачаларининг агрегатлар ҳосил қилиш жараёнини визуал кўриш мумкин.

Лиофоб золлар қисқа яширин коагуляция босқичи билан характерланади. Юқори молекуляр бирикмаларнинг яширин коагуляция даври узоқ вақт давом этиши мумкин. Кўпинча юқори молекуляр бирикмалар эритмаларида яширин коагуляция очиқ коагуляцияга ўтмайди ёки ивиқ ҳосил бўлиши билан тугалланади.

Коагуляция содир бўлишига температуранинг ортиши, узоқ давом этадиган диализ, электролит кўшиш, турли механик таъсирлар (аралаштириш, чайқатиш), кучли совитиш, ультрацентрифугалаш, концентрлаш, электр токи ўтказиш, золга бошқа золь кўшиш, баъзан золларда борадиган химиявий реакциялар таъсири сабаб бўлади.

Амалда кўпинча коллоид эритмаларга турли электролитлар кўшиш йўли билан коагуляцияланади.

### **ГИДРОФОБ ЗОЛЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОЛИТЛАР ТАЪСИРИДАН КОАГУЛЯЦИЯСИ**

Б. В. Дерягин ва Л. Д. Ландау назариясига кўра дисперс фаза заррачалари ўртасидаги молекуляр тортишиш кучлари уларнинг ўзаро итарилиш кучларидан устун келганда коагуляция содир бўлади.

Коллоид эритмага электролит кўшиш натижасида ионларнинг диффузия қавати сиқилади. Электролитнинг концентрацияси қанча юқори ва унинг ионлари қанча катта валентликка эга бўлса бу сиқилиш шунча кучли бўлади.

Қарийб барча электролитлар, агар улар етарли миқдорда кўшилса, коллоид эритмаларни коагуляциялайди. Турли электролитлар концентрациялари ўзининг коагуляциялаш таъсири билан бир-биридан фарқ қилади. Коагуляция бошланиши учун золда электролитнинг минимал концентрацияси бўлиши керак. Коагуляция ҳосил қилиш учун керак бўладиган электролитнинг энг кичик концентрацияси коагуляция чегараси дейилади ва у моль/л билан ифодаланади. Одатда коагуляция чегараси коллоид эритманинг лойқаланиши, рангининг ўзгариши ва бошқа хоссаларига кўра аниқланади.

Коллоид заррача сиртининг зарядига қарама-қарши зарядли ионлар таъсирдан коллоид эритмаларнинг коагуляцияланиши тажрибада аниқланган. Мусбат зарядланган золлар электролит-

нинг анионлари, манфийлари — электролитнинг катионлари таъсирида коагуляцияланади. Электролитнинг коагуляциялаш таъсири ион-коагулятор зарядининг ортиши билан ортади. Бошқача айтганда, юқори зарядли ион-коагулятор кичик зарядли ион-коагуляторга қараганда анча паст концентрацияда коагуляциялайди.

Шульце — Гарди қондасига кўра, коагуляцияловчи ионнинг валентлиги катта бўлса, унинг коагуляция чегараси кичик бўлади.

Масалан,  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$  ва  $Al^{3+}$  ларнинг хлорли тузларини манфий зарядланган  $As_2S_3$  золига қўшиш билан катионларнинг коагуляция чегаралари:

$$C_{KCl} : C_{BaCl_2} : C_{AlCl_3} = 49,5 : 0,69 : 0,093 \text{ (ммоль/л)}$$

ёки алюминийнинг коагуляция чегараси бир деб олинса:

$$C_K : C_{Ba^{2+}} : C_{Al^{3+}} = 540 : 7,4 : 1$$

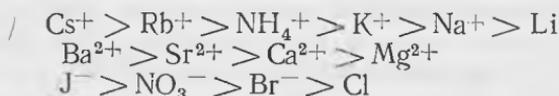
Мусбат зарядланган  $Fe(OH)_3$  золини  $Cl^-$  ва  $SO_4^{2-}$  анионлари таъсирдан коагуляциясида бу анионлар калийли тузларининг коагуляция чегаралари:

$$C_{Cl^-} : C_{SO_4^{2-}} = 9,0 : 0,205$$

ёки яхлитланганда

$$C_{Cl^-} : C_{SO_4^{2-}} = 44 : 1$$

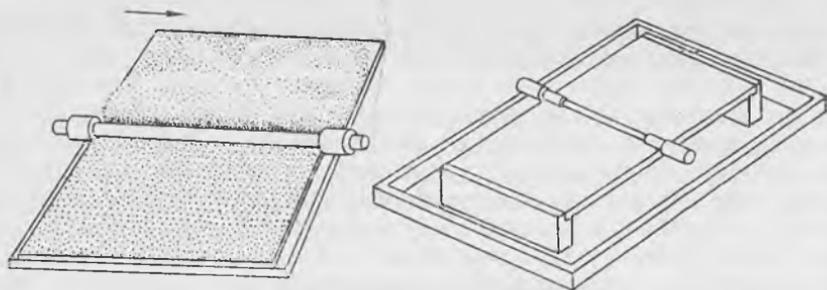
Бир хил валентли ва бир хил зарядли ионларнинг коагуляция чегаралари ҳам бир-биридан фарқ қилади. Бунда ионнинг ўлчамигина эмас, уларнинг гидратланиш даражаси ҳам роль ўйнайди. Ишқорий металллар, ишқорий-ер металллар ва анионларнинг коагуляциялаш хусусиятига кўра қуйидаги тартибда жойлаш мумкин:



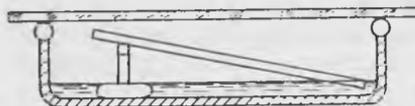
15-жадвал

Манфий зарядли  $As_2S_3$  ва мусбат зарядли  $Fe(OH)_3$  золларининг турли электролитлар таъсирида коагуляция чегаралари

Электролит	$As_2S_3$			$Fe(OH)_3$			
	Коагуляцияловчи ион	Коагуляциянинг концентрация чегараси, м/моль/г	$Na^+$ га нисбатан коагуляциялаш қобилияти	Электролит	Коагуляцияловчи ион	Коагуляциянинг концентрация порогги, м/моль/ л	В га нисбатан коагуляциялаш қобилияти
NaCl	$Na^+$	51	1	KBr	$Br^-$	12,0	1,0
KCl	$K^-$	49,5	1,03	$KNO_3$	$NO_3^-$	12,0	1,04
$MgCl_2$	$Mg^{2+}$	0,72	70,9	KCl	$Cl^-$	9,0	1,33
$CaCl_2$	$Ca^{2+}$	0,63	78,5	$K_2SO_4$	$SO_4^{2-}$	0,205	60,1
$AlCl_3$	$Al^{3+}$	0,092	554,0	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-}$	0,195	64,1



63-расм. Хроматографиялаш учун ойна юзасида адсорбентдан юпқа қатлам тайёрлаш.



64-расм. Юпқа қатламда хроматографиялаш учун ишлатиладиган эксикатор.

қилинган пластинкага бир неча томчи томизилиб, пластинка махсус эритувчилар системаси солинган эксикаторга туширилади (64-расм). Эритувчи пластинкадаги адсорбентнинг барча юзасига шимилгандан сўнг хроматограмма эксикатордан олинади ва қуририлиб, йод буғлари ёки бошқа ранг берувчи модда эритмалари билан ишланади. Бу усулда тайёрланган юпқа қатлам ойна юзасида ёпишмаган юпқа қатламли хроматография дейилади, юпқа қатлам кўпинча тез бузилади.

Шунинг учун кўпинча ойна юзасида адсорбент мустаҳкам ёпишган юпқа қатламли хроматография қўлланилади. Бундай ёпишган юпқа қатламли пластинкаларни тайёрлаш учун 5% гипс қўшилган адсорбентнинг сувли суспензияси ҳосил қилиниб, махсус «галтак» ёрдамида юпқа қатлам ҳосил қилинади. Тайёрланган юпқа қатлам ойна юзасига яхши ёпишган бўлиб, уни ҳар қандай йўналишда бир томонлама ёки икки томонлама хроматографиялашда ишлатиш мумкин. Кўпинча бу усул билан бир неча пластинка тайёрланади ва улар алоҳида эксикаторларда сақланади.

Юпқа қатламда хроматографиялаш билан моддаларни фақат идентификациялаш эмас, балки аралашмадан камроқ миқдорда тоза индивидуал модда ажратиш олиш ҳам мумкин.

### ГАЗ-СУЮҚЛИК ХРОМАТОГРАФИЯСИ

Хроматографиянинг бу усули асосан 1950 йиллардан қўлланила бошлади. Кейинги йилларда биологияда, химияда ва халқ хўжалигининг кўпгина тармоқларида бу усул ёрдамида моддалар сифат ва миқдор анализ қилинмоқда. Бу хроматографияда текшириладиган мураккаб моддалар, асосан, газ ҳолатида ва суюқлик фазалари орасида тақсимланади. Суюқ фазадаги моддалар миқдорининг газ фазасидаги моддалар миқдорига бўлган муносабатига кўра аниқланаётган моддалар компонентларга ажратилади.

Хулоса қилиб айтганда, адсорбция ҳодисаси табиатда кенг тарқалган. Чунки, газлар, суюқликлар, қаттиқ моддалар ўзаро тўқнашганда адсорбция ҳодисаси содир бўлади. Тирик организм (ўсимликлар, инсон ва ҳайвонот олами)нинг яшаш жараёнида содир бўладиган жараёнларнинг ҳаммасида адсорбция ҳодисаси юз беради. Масалан, катта ёшли одамнинг 1 мм<sup>3</sup> қонида 5 000 000 га яқин эритроцит доначалари бўлиб, аминокислоталарни ва бошқа моддаларни адсорбциялаб ташиб юради.

#### XIV б о б. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАР ҲОЛАТИНИНГ ЎЗГАРИШИ

Одатдаги коллоид системалар молекуляр эритмалардан фарқ қилиб, заррачалар билан дисперс муҳит ўртасида чегара сиртга эга бўлгани учун гетерогендир. Шу сабабдан бундай системалар термодинамик ва агрегатив беқарордир.

Коллоид системаларнинг барқарорлиги ва коагуляцияси геологияда деҳқончиликда, биологияда ва техникада муҳим аҳамиятга эга.

Коллоид ва дисперс системаларда ўз-ўзича борадиган жараёнлар мавжуд бўлиб, бундай жараён натижасида системанинг эркин сирт энергияси, яъни фазалар ўртасидаги сирт камаяди. Коллоид заррачаларнинг молекуляр кучлар таъсирида ўзаро бирлашиб, йириклаша бориш жараёни коагуляция дейилади. Коагуляция жараёни баъзи коллоидларда жуда тез, баъзиларида эса анча узоқ вақт давомида содир бўлади.

Б. В. Дерягин ва Л. Д. Ландауларнинг коагуляция назариясига кўра броун ҳаракати натижасида коллоид заррачалар ўртача 10<sup>-7</sup> м гача яқинлашади. Заррачаларнинг бундан ҳам яқинлашишига икки заррача сиртлари орасидаги сувнинг ажратиш босими ҳалал беради. Агар заррачалар энергияси ажратиш босимини енгил учун етарли даражада катта бўлса, заррачалар оралиғи уларнинг диаметрига тенг бўлган (10<sup>-6</sup>—10<sup>-8</sup>) даражада яқинлашганда улар орасида тортилиш кучи устун келади ва заррачалар ўзаро бирлашади.

Бир-бири билан тўқнашишларнинг ҳаммаси ҳам заррачаларни йириклаштиравермайди. Шунинг учун кўпгина золлар барқарор бўлади. Агар коллоид заррачаларнинг заряд миқдори камайтирилса, бундай заррачалар осон ва тез коагуляцияланади.

Гранула заряди ноль бўлган коллоид заррачалар, яъни изоэлектрик ҳолатдаги заррачалар энг тез коагуляцияланади. Гранула заряди бўлмаган, яъни заряди нолга тенг бўлган заррачаларнинг диффузион қаватида қарши ионлар бўлмайди, бу деган сўз уларда сув қават бўлмайди, демакдир. Полидисперс золлар монодисперс золларга қараганда тез коагулланиши ва бу жараёнга заррачаларнинг формаси таъсир этиши аниқланди. Таёқсимон заррачалар коллоид эритмада жуда тез коагуляцияга учрайди.

Йирик агрегатлар оғирлик кучи таъсирида идиш тубига чўка бошлайди. Бу ҳодисага седиментация дейилади. Седиментация

тезлиги заррачаларнинг ўлчамига ва зичлигига, зарядига, эритманинг қовушоқлигига боғлиқ. Седиментацияни тезлатиш учун центрифугалардан фойдаланилади. Уларда ҳосил қилинадиган марказдан қочма кучлар таъсирида заррачаларнинг чўкиши тезлашади. Сведберг ва бошқалар ультрацентрифуга ёрдамида кўпгина оқсилларнинг ва органик бирикмаларнинг молекуляр массасини аниқладилар.

Коагуляция икки босқичдан иборат: яширин коагуляция ва очиқ коагуляция. Яширин коагуляцияда золдаги бирор ўзгаришни кўриш асбобисиз кузатиб бўлмайди. Очиқ коагуляцияда дисперс фаза заррачаларининг агрегатлар ҳосил қилиш жараёнини визуал кўриш мумкин.

Лиофоб золлар қисқа яширин коагуляция босқичи билан характерланади. Юқори молекуляр бирикмаларнинг яширин коагуляция даври узоқ вақт давом этиши мумкин. Кўпинча юқори молекуляр бирикмалар эритмаларида яширин коагуляция очиқ коагуляцияга ўтмайди ёки ивиқ ҳосил бўлиши билан тугалланади.

Коагуляция содир бўлишига температуранинг ортиши, узоқ давом этадиган диализ, электролит қўшиш, турли механик таъсирлар (аралаштириш, чайқатиш), кучли совиштиш, ультрацентрифугалаш, концентрлаш, электр токи ўтказиш, золга бошқа золь қўшиш, баъзан золларда борадиган химиявий реакциялар таъсири сабаб бўлади.

Амалда кўпинча коллоид эритмаларга турли электролитлар қўшиш йўли билан коагуляцияланади.

### **ГИДРОФОБ ЗОЛЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОЛИТЛАР ТАЪСИРИДАН КОАГУЛЯЦИЯСИ**

Б. В. Дерягин ва Л. Д. Ландау назариясига кўра дисперс фаза заррачалари ўртасидаги молекуляр тортиштиш кучлари уларнинг ўзаро итарилиш кучларидан устун келганда коагуляция содир бўлади.

Коллоид эритмага электролит қўшиш натижасида ионларнинг диффузия қавати сиқилади. Электролитнинг концентрацияси қанча юқори ва унинг ионлари қанча катта валентликка эга бўлса, бу сиқилиш шунча кучли бўлади.

Қарийб барча электролитлар, агар улар етарли миқдорда қўшилса, коллоид эритмаларни коагуляциялайди. Турли электролитлар концентрациялари ўзининг коагуляциялаш таъсири билан бир-биридан фарқ қилади. Коагуляция бошланиши учун золда электролитнинг минимал концентрацияси бўлиши керак. Коагуляция ҳосил қилиш учун керак бўладиган электролитнинг энг кичик концентрацияси коагуляция чегараси дейилади ва у моль/л билан ифодаланади. Одатда коагуляция чегараси коллоид эритманинг лойқаланиши, рангининг ўзгариши ва бошқа хоссаларига кўра аниқланади.

Коллоид заррача сиртининг зарядига қарама-қарши зарядли ионлар таъсиридан коллоид эритмаларнинг коагуляцияланиши тажрибада аниқланган. Мусбат зарядланган золлар электролит-

нинг анионлари, манфийлари — электролитнинг катионлари таъсирида коагуляцияланади. Электролитнинг коагуляциялаш таъсири ион-коагулятор зарядининг ортиши билан ортади. Бошқача айтганда, юқори зарядли ион-коагулятор кичик зарядли ион-коагуляторга қараганда анча паст концентрацияда коагуляциялайди.

Шульце — Гарди қондасига кўра, коагуляцияловчи ионнинг валентлиги катта бўлса, унинг коагуляция чегараси кичик бўлади.

Масалап,  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$  ва  $Al^{3+}$  ларнинг хлорли тузларини манфий зарядланган  $As_2S_3$  золига қўшиш билан катионларнинг коагуляция чегаралари:

$$C_{KCl} : C_{BaCl_2} : C_{AlCl_3} = 49,5 : 0,69 : 0,093 \text{ (ммоль/л)}$$

ёки алюминийнинг коагуляция чегараси бир деб олинса:

$$C_{K^+} : C_{Ba^{2+}} : C_{Al^{3+}} = 540 : 7,4 : 1$$

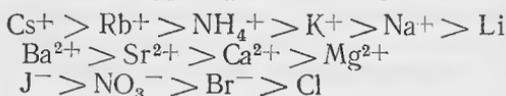
Мусбат зарядланган  $Fe(OH)_3$  золини  $Cl^-$  ва  $SO_4^{2-}$  анионлари таъсирдан коагуляциясида бу анионлар калийли тузларининг коагуляция чегаралари:

$$C_{Cl^-} : C_{SO_4^{2-}} = 9,0 : 0,205$$

ёки яхлитланганда

$$C_{Cl^-} : C_{SO_4^{2-}} = 44 : 1$$

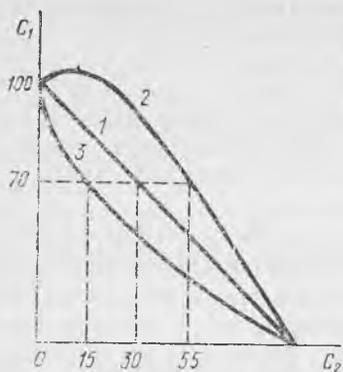
Бир хил валентли ва бир хил зарядли ионларнинг коагуляция чегаралари ҳам бир-биридан фарқ қилади. Бунда ионнинг ўлчамигина эмас, уларнинг гидратланиш даражаси ҳам роль ўйнайди. Ишқорий металллар, ишқорий-ер металллар ва анионларнинг коагуляциялаш хусусиятига кўра қуйидаги тартибда жойлаш мумкин:



15-жадвал

Манфий зарядли  $As_2S_3$  ва мусбат зарядли  $Fe(OH)_3$  золларининг турли электролитлар таъсирида коагуляция чегаралари

$As_2S_3$				$Fe(OH)_3$			
Электролит	Коагуляцияловчи ион	Коагуляциянинг концентрация чегараси, м/моль/г	$Na^+$ га нисбатан коагуляциялаш қобилияти	Электролит	Коагуляцияловчи ион	Коагуляциянинг концентрация пороги, м/моль/л	В га нисбатан коагуляциялаш қобилияти
NaCl	$Na^+$	51	1	KBr	$Br^-$	12,0	1,0
KCl	$K^+$	49,5	1,03	$KNO_3$	$NO_3^-$	12,0	1,04
$MgCl_2$	$Mg^{2+}$	0,72	70,9	KCl	$Cl^-$	9,0	1,33
$CaCl_2$	$Ca^{2+}$	0,63	78,5	$K_2SO_4$	$SO_4^{2-}$	0,205	60,1
$AlCl_3$	$Al^{3+}$	0,092	554,0	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-}$	0,195	64,1



65-расм. Электролит аралашмаси таъсирдан коагуляция:

1 — аддитивлик, 2 — антагонизм, 3 — синергизм,  $C_1$ ,  $C_2$  — икки электролитнинг концентрацияси (%).

хосдир. 3) Бир электролит иккинчисининг коагуляциялаш қобилиятини оширади. Бу ҳодиса ионларнинг синергизми дейилади.

65-расмда ҳар қайси координата ўқларига ҳар бир электролитнинг коагуляция концентрациялари берилган бўлиб, бошқа электролит қўшилмасдан бир ўзининг тез коагуляциялаш қобилияти 100% деб қабул қилинган. Аддитивликда, масалан, бир электролитдан коагуляция концентрацияси қийматидан 70% қўшилган, иккинчи электролитдан эса 30% миқдорда қўшилса, (умумийси 100%) золь коагуляцияланади. Аддитивлик графикда тўғри чизиқ билан ифодаланади.

Антагонизмда, айтайлик, бир электролитдан 70% қўшилса, иккинчисидан 30% эмас, ундан кўпроқ, масалан, 55% қўшиш керак. Шундай қилиб, концентрациялар йиғиндиси 100% дан ортиқ бўлади.

Золлар коагуляцияланганда кўпинча синергизм ва антагонизм ҳодисалари содир бўлади. Аддитивлик ҳодисаси кам учрайди.

### КОЛЛОИДЛАРНИНГ ЎЗАРО КОАГУЛЯЦИЯСИ

Электролитлардан ташқари, бир коллоид эритмага қарама-қарши зарядли иккинчи коллоид эритманинг маълум миқдорда қўшилиши натижасида ҳам коагуляция юз беради. Бу ҳодиса ўзаро коагуляция дейилади. Масалан, мусбат зарядланган  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  золи манфий зарядли  $\text{As}_2\text{S}_3$  қўшиш билан коагуляцияга учрайди. 16-жадвалда 0,56 мг  $\text{As}_2\text{S}_3$  гидрозолига турли миқдорда  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  гидрозоли қўшиш натижалари берилган. 66-расмда  $\text{As}_2\text{S}_3$  золи концентрациясининг  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  золи қўшиш билан ўзгариши келтирилган.

Коллоидларнинг ўзаро коагуляцияси табиатда ва технологик жараёнларда кенг тарқалган. Масалан, ўзаро коагуляция денгиз

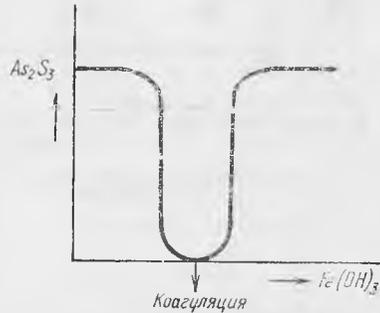
Fe(OH)<sub>3</sub> ва As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> эритмаларининг ўзаро коагуляцияси

Қушилган Fe(OH) <sub>3</sub> миқдори, мг	Тажриба натижаси	Коллоид аралашманинг заряди
0,8	коагуляция йўқ	—
3,2	озроқ лойқаланиш	—
4,8	кучли лойқаланиш	—
6,1	тулиқ коагуляция	0
8,0	тулиқмас коагуляция	+
12,8	озроқ лойқаланиш	+
20,8	коагуляция йўқ	+

ва дарё сувларининг ўзаро аралашуви вақтида содир бўлади. Бунда денгиз сувидаги туз ионлари дарё сувининг зарядланган заррачалари сиртида адсорбцияланиб, уларнинг коагуляцияси содир бўлади. Шу сабабдан дарёнинг денгизга қуйилиш жойида кўп миқдорда чўкиндилар ҳосил бўлади ва дарё саёзланиб қолади.

Коллоидларнинг ўзаро коагуляциясидан ичиладиган сувларни тозалашда фойдаланилади. Бунинг учун сувдаги, кўпинча, манфий зарядли коллоид заррачалар сувга

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> қўшишдан ҳосил бўладиган мусбат зарядли Al(OH)<sub>3</sub> билан ўзаро коагуляцияланади ва сув филтрланиб, тозаланади.



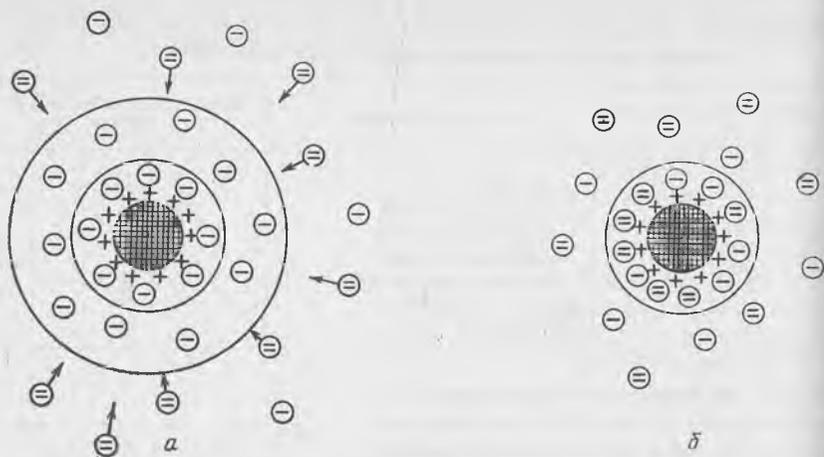
66-расм. Лиофоб коллоидларнинг ўзаро коагуляцияси.

### КОАГУЛЯЦИЯ МЕХАНИЗМИ

Гидрофоб коллоидлар изоэлектрик ҳолатда, яъни электронейтрал ҳолатда энг катта тезлик билан коагуляцияланади. 67-расмда икки зарядли электролит анионларининг мусбат зарядли коллоид заррачаларини коагуляциялаши кўрсатилган.

Расмдан кўринадики, диффузия қаватдаги манфий ионлар электролит таъсиридан адсорбция қаватга ўтади ва коллоид заррача зарядсизланади. Қўшилаётган электролитнинг концентрацияси қанча юқори ва коагуляцияловчи ионнинг заряди қанча катта бўлса, диффузион қават шунча кўп сиқилади ва коагуляция тезроқ боради. Бундан ташқари, бир вақтнинг ўзида коллоид заррача сиртида электролитнинг гранула зарядига қарама-қарши ионларини ҳам танлаб адсорбциялаш ҳодисаси рўй беради. Ионнинг заряди қанча юқори бўлса, унинг адсорбцияланиши шунча тез боради.

Коагуляция вақтида ион алмашининг адсорбцияси ҳам содир бўлади. Бунда золга қўшилаётган электролитнинг ионлари ад-



67-расм. Икки заряд анионли электролит қўшиш билан коллоид заррачаларнинг зарядланиши,

*а* — коагуляция бошлангунча гранула мусбат зарядланган, *б* — гранула электронейтрал ҳолатда, коагуляция катта тезликда боради.

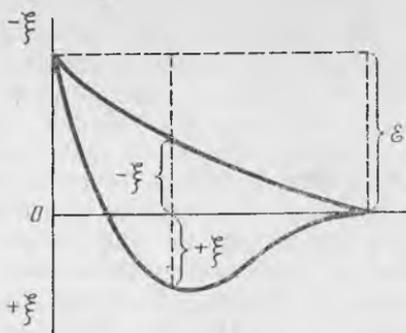
сорбцион қаватдаги қарши ионлар билан ўрин алмашинади. Ионларнинг адсорбцион қаватда йиғилиши ва адсорбцион қаватдаги қарши ионларнинг бир хил зарядли ва юқори валентли электролит ионлари билан ион алмашилиши дзета-потенциални камайтиради.

Катта зарядли ионларнинг коллоид эритмага қўшилиши натижасида гранула электронейтралгина бўлиб қолмасдан, қайта зарядланиши мумкин. Бунда гранулалар ортиқча адсорбцияланган электролитнинг ионлари зарядига эга бўлиб, қайтадан барқарор коллоид эритма ҳолига келади. Қўшилаётган катта зарядли ионлари бўлган электролит концентрацияси ортиб бориши билан даставвал коагуляция содир бўлади. Концентрациянинг яна ортиши билан коллоиднинг барқарор зонасига алмашинади. Янада электролит қўша борилса, коллоид эритма қайтадан коагуляцияланади. Бунда дзета-потенциалнинг заряд ишораси ўзгаради. Бу ҳодиса золнинг қайта зарядланиши дейилади. Золга қўшилаётган электролит концентрацияси ошириб борилганда коагуляция содир бўлиши билан бўлмаслигининг алмашилиб келиши коагуляция зоналари ёки нотўғри қаторлар дейилади.

Масалан, манфий зарядли платина золига  $\text{FeCl}_3$  қўшиб борилса, платина золининг заряди камайиб, у коагуляцияланади. Қўшилаётган  $\text{FeCl}_3$  нинг миқдори ортиб бориши билан платинанин коллоид заррачалари қайта мусбат зарядланади ва у коагуляцияланмайди (17-жадвал).



68-расм. Коагуляциядаги нотўғри қаторлар.



69-расм. Потенциал ишорасининг ўзгариши.

17-жадвал

Платина золининг  $FeCl_3$  таъсиридан коагуляцияланиши

$C_{FeCl_3}$ ммоль/л	Коагуляция	Электрофорез вақтида золининг ҳаракати
0,0208	содир бўлмайди	анодга томон
0,0577	—«—	—«—
0,0833	тўлиқ коагуляция	ҳаракат кузатилмайди
0,2222	—«—	—«—
0,3333	содир бўлмайди	катодга томон
6,6670	—«—	—«—
16,3300	тўлиқ коагуляция	ҳаракат кузатилмайди

Агар 17-жадвалдан фойдаланиб, нотўғри қаторлар графиги тузилса, у 68-расмда кўрсатилгандек кўринишга эга бўлади.

Платина золининг  $FeCl_3$  таъсиридан коагуляцияланиши ва қайта зарядланиши 69-расмда келтирилган.

Расмдан кўринадики, коагулятор  $FeCl_3$  нинг концентрацияси ортиб бориши билан дзета-потенциалнинг абсолют қиймати камаё боради ва  $FeCl_3$  нинг маълум концентрациясида дзета-потенциал нолга тенглашади.  $FeCl_3$  нинг миқдори яна оширилса, дзета-потенциалнинг ишораси ўзгаради ва у максимумдан ўтиб, сўнгра камаё боради.

КОАГУЛЯЦИЯ КИНЕТИКАСИ

Коагуляция жараёни бир дақиқадагина юз бермасдан, маълум вақт оралиғида содир бўлади. Шунинг учун коагуляция кинетикаси (тезлиги) тушунчаси қўлланилади. Коагуляция тезлиги заррачаларнинг вақт бирлиги ичида ўзаро бирикиш сони билан характерланиб, коллоид эритмаларнинг хоссаларидан бирининг, масалан, рангининг ва Фарадей—Тиндаль конуси равшанлигининг ўзгаришидан, эритманинг лойқаланиши ортишидан кузатилади.

М. Смолуховский назариясига кўра икки заррачанинг ўзаро бирикиб, бир агрегат ҳосил қилиши коагуляциянинг бошланиши деб тушунилади. Бундай йириклашган заррачалар Броун ҳаракати натижасида бир заррача ёки ўзи каби йириклашган заррачалар билан тўқнашиб, катталашиб боради. Бу жараён эритмада седиментация бошлангунча давом этади, Смолуховский коагуляция тезлигини иккинчи тартибли химиявий реакцияларнинг тезлигига ўхшатади ва уни тегишли тенгламалар билан ифодалади. Одатда химиявий реакцияларда реакцияга киришган молекулалар қайтадан химиявий реакцияда иштирок этмайди. Коллоид заррачалар эса ўзаро бирлашгандан кейин ҳам бошқа заррачалар билан тўқнашиб, йириклашишни давом эттираверади.

18-жадвал

Олтин гидрозолнинг NaCl эритмаси таъсиридан коагуляцияланиш тезлиги

NaCl концентрацияси, ммоль/л	Коагуляцияланиш даври, сек
5	150) секин коагуляцияланиш соҳаси
10	
20	7,2) тез коагуляцияланиш соҳаси
50	
100	7,0
300	7,5
500	7,0

Коагуляция тезлиги қуйидаги омилларга боғлиқ:

1. Заррачаларнинг ўзаро тортишиш кучининг таъсир этиш радиуси. Бу радиус жуда кичик, яъни заррача ўлчамича ва турли коллоидларда турлича бўлади. Бу радиуснинг ортиши билан коагуляция рўй беради.

2. Броун ҳаракатининг тезлиги. Бу тезлик ортиши билан заррачаларнинг тўқнашиш сони ҳам ортади. Броун ҳаракатининг тезлиги диффузия тезлигига боғлиқ. Шунинг учун температуранинг ортиши коагуляцияни тезлаштиради.

3. Коллоид эритманинг концентрацияси. Ҳажм бирлигида заррачалар сони қанча кўп бўлса, уларнинг ўзаро тўқнашиш эҳтимоллиги ҳам шунча кўп бўлади ва бу, ўз навбатида, коагуляцияни тезлаштиради.

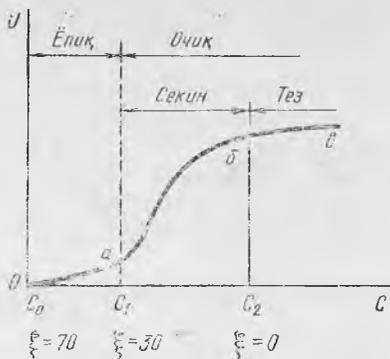
4. Электролитнинг концентрацияси. Қўшилаётган электролитнинг биринчи порциялари коллоид эритманинг дисперстик даражасини ўзгартрмайди — коагуляция тезлиги нолга тенг. Электролит-коагуляторнинг концентрацияси коагуляция чегарасига етгандан кейин коагуляция тезлашади ва тез орада у маълум қийматга этади.

Мисол учун олтин гидрозолнинг NaCl таъсиридан коагуляцияланишини кўрамыз.

Жадвалдан кўришиб турибдики, олтин золининг коагуляцияланиш тезлиги қўшилаётган электролитнинг концентрацияси маъ-

лум миқдорга етгунча тез ортиб, кейинчалик эса концентрациянинг ортиши коагуляция тезлигига таъсир этмайди. Олинган бу натижалар координата ўқларига жойлаштирилса, 70-расмда кўрсатилган график келиб чиқади. Бунда абсцисса ўқига электролит-коагулятор концентрацияси, ордината ўқига коагуляция тезлиги қўйилган.

70-расмда  $C_0 = 0$  нуқтада дзета-потенциалнинг қиймати 30 мВ дан ортиқ.  $C_1$  нуқта коагуляция порогига тўғри келади, бу нуқтада дзета-потенциалнинг қиймати 30 мВ га тенг.  $Oa$  чизиғи яширин коагуляция соҳасидир.  $a$  нуқтадан бошлаб, яъни электролит концентрацияси  $C_1$  дан бошлаб очиқ коагуляция рўй бера бошлайди.  $ab$  чизиғи секин коагуляция,  $bc$  чизиғи тез коагуляция соҳасидир. Электролит концентрацияси  $C_2$  га етганда электрокинетик потенциалнинг қиймати нолга тенг бўлиб қолади. Концентрациянинг  $C_2$  дан бошлаб ўзгариши коагуляция тезлигига таъсир қилмайди.



70-расм Электролит концентрациясининг коагуляция тезлигига таъсири.

### ПЕПТИЗАЦИЯ

Гидрофоб коллоидларнинг коагуляция маҳсулоти бўлган чўкмаларни ёки коагелларни маълум электролит таъсиридан яна қайтадан коллоид эритма ҳолига келтириш ҳодисасига *пептизация* дейилади. Масалан, коагуляцияланган  $Fe(OH)_3$  золига  $FeCl_3$  нинг сувдаги эритмаси таъсир эттирилса, қайтадан темир (III)-гидроксиднинг коллоид эритмаси ҳосил бўлади. Бу жараён коагуляцияга тескари бўлгани учун декоагуляция ҳам дейилади. Коагелъни золга айлантурувчи моддаларга пептизаторлар дейилади. Масалан,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  ёки  $HCl$  темир (III)-гидроксид коагелининг пептизатори вазифасини ўтади.

Коагуляция вақтида дзета-потенциалининг қиймати камайса, пептизация вақтида дзета-потенциалнинг қиймати ошади.

Пептизация жараёнида пептизаторнинг потенциал аниқловчи ионлари коагулянт заррачалари томонидан адсорбцияланади ва заррача атрофида ион атмосфераси ҳосил бўлади. Натижада дзета-потенциал ортиб, заррачанинг гидратланиши кўпаяди. Критик потенциал қийматида бир хил зарядланган заррачаларнинг ўзаро итарилиш кучлари уларнинг ўзаро тортишиш кучидан ортиб кетади. Натижада коагель парчаланиб, заррачалар бир-биридан ажралади ва чўкма яна коллоид эритма ҳолига ўтади.

Коагулянтнинг бутунлай коллоид эритма ҳолига ўтиш жараёнига диссолюция дейилади. Янгидан ҳосил бўлган коагулянтлар эски коагулянтларга қараганда яхши пептизацияланади. Эски коагулянтларда кристалланиш жараёни борган бўлиб, чўкманинг пептизацияланиш хусусияти кам бўлади.

Чайқатиш ва аралаштириш пептизация жараёнини тезлашти-  
ради.

Пептизация коллоид эритмалар ҳосил қилишнинг кенг тарқал-  
ган усулларидан биридир. Совуннинг ювиш таъсири ҳам пепти-  
зация билан боғлиқ. Бунда совуннинг коллоид ионлари кир зар-  
рачалари томонидан адсорбцияланади ва бу заррачаларни заряд-  
лаб, уларни коллоид эритма ҳолига ўтказиши. Золь ҳолига келган  
кир эса сув билан чиқиб кетади.

### ЛИОФИЛЬ КОЛЛОИДЛАР (ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР) НИНГ КОАГУЛЯЦИЯСИ

Юқори молекуляр бирикмаларнинг (ЮМБ) эритмалари худди  
чин эритмалар каби термодинамик мувозанат шароитида агрега-  
тив барқарордир. Чунки ЮМБ заррачалари электрик ва сольват  
(гидрат) қават билан ўралган бўлади. Бундай эритмаларни коа-  
гуляциялаш учун коллоид зарядини нейтраллаш билан бирга зар-  
рача атрофидаги суюқлик қаватини ҳам бузиш керак. ЮМБ нинг  
коагуляцияси типик лиофоб коллоидлар коагуляциясидан фарқ  
қилади. Лиофоб коллоидлар коагуляцияси электролит-коагулятор  
оз миқдорда қўшилганда ҳам содир бўлаверади. ЮМБ эритма-  
лари коагуляцияси учун эса юқори концентрацияли эритма (баъ-  
зида тўйинган эритма) қўшиш керак.

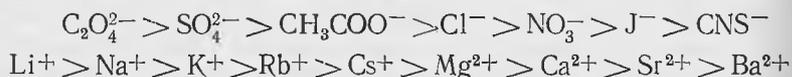
Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг юқори концен-  
трацияли электролит таъсиридан ажралиб чиқишига тузланиш  
дейлади.

Тузланиш ҳодисасига Шульце — Гарди қондасини татбиқ этиб  
бўлмайди. ЮМБ эритмасига қўшилаётган электролит ЮМБ мак-  
ромолекуласи атрофидаги сольват (гидрат) қаватни бузиб, унинг  
ўз ионлари сольватланади (гидратланади). Электролит қанча кўп  
қўшилса, ЮМБ заррачалари шунча десольватланади (дегидрат-  
ланади).

ЮМБ эритмаларига электролит бўлмаган моддалар қўшилган-  
да ҳам тузланиш содир бўлиши мумкин. Масалан, желатинанин  
сувдаги эритмасига спирт ёки ацетон қўшилганда желатина туз-  
ланиши мумкин. Худди шунга ўхшаш, оқсилнинг сувдаги эрит-  
масига спирт қўшилганда оқсил ажралади, каучукнинг бензолдаги  
эритмасига ацетон қўшилганда каучук ажралади.

Шундай қилиб ЮМБ нинг тузланишига ионларнинг заряд миқ-  
дори эмас, балки уларнинг гидратланиш ва коллоид дисперс зар-  
рачаларда адсорбцияланиш қобилияти роль ўйнайди.

Тузлаш таъсирига кўра катионлар ва анионларни қуйидаги  
лиотроп қаторга жойлаштириш мумкин:



Ионнинг лиотроп қатордаги ўрни шу ионнинг эритувчини би-  
риктириб олиш хоссаси билан характерланади. Лиотроп қаторда  
чапдан ўнгга томон ионнинг сольватланиш (гидратланиш) дара-

жаси камайиб боради. Ион қанча кўп эритувчини бириктирса, яъни у қанча кўп сольватланса (гидратланса), унинг ЮМБ ни тузланиш хоссаси шунча кучли бўлади.

Тузланишда анионлар катионларга кўра кўпроқ роль ўйнайди. Тузланиш жараёнга ЮМБ нинг анион эритувчиларда эрувчанлиги ҳам таъсир этади. Бу эрувчанлик қанча кам бўлса, тузланиш процесси тез ва тўлиқ содир бўлади. Полимернинг эрувчанлиги унинг молекуляр массасига ва макромолекула узунлигига боғлиқ бўлиб, полимернинг бу хоссалари қанча катта бўлса, унинг эрувчанлиги шунча кам бўлади.

Текширишлардан маълум бўлишича, тузланиш натижасида ажратиб олинган ЮМБ ни электролитдан ювиб, қайтадан эритиш мумкин. Гель ҳолатидан золь ҳолатига ўтувчи бундай коллоидларга қайтар коллоидлар дейилади. Маълум шароитда ЮМБ қайтмас ҳолда ҳам тузланиши мумкин. Юқори температура, концентрланган кислота ва ишқорлар, ёруғлик энергияси таъсиридан ЮМБ, хусусан, оқсилларнинг қайтмас ҳолда чўкиш ҳодисасига денатурация дейилади. Денатурация натижасида полимер чўкибгина қолмасдан, унинг химиявий хоссаси ҳам ўзгаради. Масалан, денатурацияланган оқсиллар эрувчан бўлмайди, кўпинча бўкиш хоссасини ҳам йўқотади. Тузланиш жараёни технологик жараёнларда, масалан, совун, бўёқлар, канифоль ва синтетик толалар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

### КОАЦЕРВАЦИЯ

Баъзида ЮМБ эритмаларининг температураси ва рН қиймати ўзгартирилганда ёки унга қуйи молекуляр модда қўшилганда коацервация ҳодисаси рўй беради. Бунда бир-биридан изоляцияланган макроскопик томчилар золдан ажралади. Ҳар бир томчи, ўз навбатида, ультрамикроскопик томчилар мажмуидан ташкил топган бўлади. Йирикроқ томчилар ўзаро бирикиб, оддий кўз билан кўриш мумкин бўлган даражада йириклашади ва жараён системанинг икки қаватига ажралиши билан тугалланади. Коацервация жараёни қайтардир. Уларнинг бу хусусияти электрлит концентрациясининг камайиши, рН ва температуранинг ўзгариши билан юз беради.

Коацервация ҳодисаси қарама-қарши зарядли золлар, масалан, оқсил ва лецитин, оқсил ва нуклеин кислоталар ўзаро аралаштирилганда содир бўлиши мумкин. Ҳар хил зарядли золлар аралаштирилгандаги коацервация комплекс коацервация дейилади. Коацервация биологик жараёнларда — протоплазмада катта роль ўйнайди. Олимлардан Опарин назариясига кўра, дастлабки тирик организмларнинг пайдо бўлишида коацервация муҳим аҳамиятга эга бўлган.

### ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР ЭРИТМАЛАРИНИНГ ҲИМОЯВИЙ ТАЪСИРИ

Гидрофоб золлар оз миқдорда қўшилган электролит таъсиридан коагуляцияланади. ЮМБ эритмалари эса электролитлар таъ-

сирига барқарордир. Гидрофоб золларга ЮМБ эритмалари қўшилса, гидрофоб золлар электролит таъсиридан коагуляцияланмайди. Бу ҳодисага ЮМБ нинг ҳимоявий таъсири дейилади. Масалан, олтиннинг гидрофоб золига оз миқдорда желатин қўшилса, олтин золи барқарор бўлиб қолади. Бу золга коагуляция чегарасидан ортиқча миқдорда электролит қўшилса ёки узоқ вақт сақланса ҳам коагуляцияга учрамайди.

Одатда лиофиль характердаги ЮМБ (сирт-актив моддалар) ҳимоявий таъсирга эга бўлади. Ҳимоявий таъсир полимернинг ва гидрофоб золнинг табиатига боғлиқ. Ҳимоявий таъсир олтин, рубин ва темир сонлари деган ўлчов бирликларида ўлчанади. Олтин сони деб 10 мл қизил рангли олтин золининг 1 мл 10% ли NaCl электролитига нисбатан барқарорлигини сақлаш учун қўшилиши керак бўладиган ЮМБ нинг миллиграмм миқдорига айтилади. Турли ЮМБ нинг ҳимоявий таъсири турличадир.

10 мл 0,01% ли қизил конго (конгорубин) эритмасининг 1 мл 10% ли NaCl эритмасига нисбатан барқарор қилиш учун керак бўладиган ЮМБ нинг минимал миллиграмм миқдорига рубин сони дейилади. Кейинчалик олтин ва рубин сонлар ўрнига оддийроқ бўлган темир сони кўпроқ ишлатиладиган бўлди.

10 мл темир гидрозолининг 1 мл 0,005 н  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эритмасига нисбатан барқарор қиладиган ЮМБ нинг минимал миллиграмм миқдорига темир сони дейилади.

Турли ЮМБ ларнинг олтин, рубин ва темир сонлари қуйидаги 19-жадвалда берилган.

19-жадвал

#### Ҳимоявий таъсир

Юқори молекуляр бирикма	Олтин сони, мг	Рубин сони, мг	Темир сони, мг
Желатина	0,008	2,50	5,0
Натрий казеинат	0,01	0,40	—
Гемоглобин	0,25	0,80	—
Тухум альбумини	2,50	2,00	15,00
Гуммиарабик	0,50	—	20,00
Крахмал	25,0	20,00	20,00

Жадвалдан кўриниб турибдики, желатина ва натрий казеинат энг катта, крахмал эса энг кичик ҳимоявий таъсирга эга. Зигмонди назариясига кўра ҳимоявий таъсир механизми гидрофоб золь заррачалари билан ЮМБ заррачалари ўртасидаги ўзаро адсорбция билан тушунтирилади.

Каттароқ ўлчамдаги гидрофоб золь заррачаси ўз сиртида кичикроқ ўлчамли ЮМБ макромолекуласини сольват (гидрат) қава ти билан биргаликда адсорбциялаб, лиофиль (гидрофиль) хосса сига эга бўлиб қолади. Натижада гидрофоб золь заррачалари ўзаро бирикиш, яъни агрегатлар ҳосил қилиш хоссасини йўқо тади.

Коллоидларнинг ҳимоявий таъсири инсон ва ҳайвон организмда содир бўладиган қатор физиологик жараёнларда муҳим роль ўйнайди. Масалан, қонда оқсиллар ва бошқа бирикмаларнинг ҳимоявий таъсири камайиши натижасида буйракда, жигарда ва организмнинг бошқа аъзоларида тошлар ҳосил бўлиши мумкин.

## ГЕЛЛАР ВА УЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ

Қўпгина юқори молекуляр бирикмаларнинг, масалан, агар-агар, желатина эритмалари ҳамда баъзи бир гидрофоб коллоид эритмалар — темир (III)-гидроксид, силикат кислота ва бошқалар маълум шароитда фазаларга ажралмаган ҳолда ивиқланиши ёки желатинланиши мумкин, бунда ҳосил бўлган маҳсулот ивиқ ёки гел дейилади. Ивиқлар ёки гелларда дисперс фаза заррачалари худди эритмалардаги каби эркин ҳаракат қила олмасдан ўзаро боғланган ҳолда бўлади. Бундай ўзаро боғланган мицеллар оралиғи дисперс фаза билан тўлган бўлган. Шундай қилиб, ивиқлар ва геллар ички структуралар ҳосил бўлганлиги сабабли ўз оқувчанлигини йўқотган коллоид системалардир. Каучук, целлулоид, елим, желатина, тўқимачилик толалари, хамир, пон, мармелад, баъзи минераллар (агар, опал) геллар жумласидандир.

Геллар ҳам золлар каби дисперсион муҳит характериға кўра гидрогеллар, алкогеллар ва бензогелларға бўлинади. Сууюқлиғи оз ёки бутунлай қуруқ ивиқсимон моддаларға ксерогеллар дейилади. Масалан, плитка шаклидағи елим, крахмал, ун, печенье, қуриган нон. Жуда оз миқдорда (1—2%) қуруқ модда сақловчи ивиқлар ҳам мавжуд бўлиб, булар лиогеллар дейилади. Масалан, кисель, қатиқ, совун ва совунсимон моддалар геллар жумласиға қиради.

Золларнинг коагуляцияси ва ЮМБ ларнинг электролит таъсиридан ажралиб чиқиши (тузланиши) натижасида ҳосил бўлган гелларға коагеллар дейилади. Бундай гелларда етарли миқдорда дисперс муҳит мавжуддир.

Геллар мицелла тузилишиға, боғланишлар характери ва мустақкамлиғиға кўра нозластик (мўрт) ва эластик гелларға бўлинади.

Нозластик геллар уларни ҳўлловчи ҳар қандай сууюқликни ўзиға шимади. Бунда уларнинг ҳажми деярли ўзгармайди. Бундай геллар маълум миқдордағи сувини йўқотиб, ўзининг физикавий хоссасини ўзгартиради ва мўрт бўлиб қолади. Буларға  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  коллоид заррачалардан ҳосил бўлган геллар қиради.

Эластик геллар уларни ҳўлловчи ҳамма сууюқликни эмас, унинг бир қисминигина шимади. Шимилиш натижасида эластик гелларнинг ҳажми ортиб кетади, бу ҳодисаға бўкиш дейилади. Шунинг учун эластик геллар бўкувчи геллар деб ҳам аталади. Желатина, агар-агар, каучуклар эластик геллар жумласидандир.

Қўпинча бўкиш гелнинг бутунлай эриб кетишига ҳам олиб келади. Бу ҳодисага чексиз бўкиш дейилади. Каучукнинг бензинда, гуммиарабикнинг сувда эриши чексиз бўкишга мисол бўла олади. Агар гел маълум миқдорда эритувчини шимса ва у эритма ҳосил қилмаса, бундай бўкишга чекланган бўкиш дейилади. Масалан, желатинанинг совуқ сувда бўкиши.

Гель ҳосил бўлиш жараёнига коллоид заррачаларнинг ва ЮМБ ларнинг ўлчами ва шакли, температура, эритмадаги электролит концентрацияси ва вақт таъсир этади. Коллоид заррачалар қанча асимметрик ҳолда бўлса, эритмада дисперс фаза концентрацияси паст бўлганда ҳам гел ҳосил бўлаверади. Золда дисперс фаза ва эритмада ЮМБ концентрациялари қанча юқори бўлса, гел шунча тез ҳосил бўлади. Масалан, 2% ва ундан юқори концентрацияли желатина эритмаси хона температурасида осонгина ивиқланади, 0,5% ва ундан кичик концентрациялиси эса айна температурада ивиқ ҳосил қилмайди.

Температура оширилганда коллоид заррачаларнинг ЮМБ макромолекулаларининг иссиқлик ҳаракатининг интенсивлиги ортинги натижасида улар ўртасидаги боғланиш сусаяди. Бу, ўз навбатида, фазовий тўрсимон каркасининг мустақамлиги камайишига олиб келади ва гел золга айланади.

Худди коагуляциядаги каби гел ёки ивиқ ҳосил бўлиш жараёнига электролит қўшиш катта таъсир қилади. Бунда дзета-потенциал камаяди, диффузион қават сиқилиб, мицелларнинг гидрат қавати камаяди. Натижада ички структуралар ҳосил бўлади.

Геллар ёки ивиқлар айрим қаттиқ моддалар хоссаларига эга. Уларда ўз шаклини сақлаш, эгилувчанлик ва эластиклик хоссалари сақланган. Бу хоссаларига кўра геллар эритмалар билан қаттиқ жисмлар ораллиғидаги ҳолатни эгаллайди.

Ивиқларда худди эритмалардаги каби, турли химиявий реакциялар бориши мумкин. Аммо ивиқларда конвекцион оқимлар бўлмаганлиги учун бундай реакциялар ўзига хос характерга эга, яъни ивиқнинг ҳар хил қисмларида борадиган реакциялар бири-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда содир бўлади.

Агар реакция натижасида эримайдиган модда ҳосил бўлса, бу модда ивиқ ичида навбат билан келадиган ҳалқалар тарзида чўки бошлайди. Бу ҳодисани олимлардан Лизеганг очгани учун ҳосил бўлган ҳалқалар Лизеганг ҳалқалари дейилади. Масалан, таркибида 0,12 г  $K_2Cr_2O_7$  бўлган эритмада 3,5% ли желатина гели тайёрланиб, у пробиркада ёки Петри косачасида ивиқлантирилади. Сўнгра бу ивиққа  $AgNO_3$  нинг 8,5 процентли эритмасидан бир томчи томизилса,  $Ag_2Cr_2O_7$  ҳалқалари ҳосил бўлади. Бу ҳодисанинг моҳияти шундаки, қўшилган  $AgNO_3$  эритмаси ивиқ ичига диффузияланади ва  $K_2Cr_2O_7$  билан бирикиб, чўкма ҳосил қилади:



Чўкма тушиш зонасига пастки қаватдан  $K_2Cr_2O_7$  диффузия

ланади. Шунинг учун  $\text{AgNO}_3$  пастки қаватга сурилганда бу қаватда  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  нинг концентрацияси етарли бўлмасдан, у ерда чўкма ҳосил бўлмайди. Ундан ҳам пастроқда  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  етарли миқдорда бўлгани учун, бу қаватда чўкма иккинчи ҳалқа сифатида чўқади ва ҳоказо. Қосачанинг четига ёки пробирка тубига яқинлашган сари диффузияланаётган  $\text{AgNO}_3$  нинг концентрацияси камайиб, ҳалқалар сийраклаша боради. Бундай реакцияларга даврли ёки ритмик чўкиш реакциялари дейилади.

## ТУПРОҚ КОЛЛОИДЛАРИ

Тупроқ коллоидларига шундай юқори дисперс системалар кирадики, бунда дисперс муҳит вазифасини тупроқ эритмаси, дисперс фаза вазифасини  $10^{-7}$  дан  $10^{-9}$  мк диаметрли тупроқ заррачалари бажаради. Тупроқ коллоидлари тоғ жинслари, минералларнинг майдаланишидан ва уларнинг шамол таъсиридан емирилишидан ҳамда тупроқда минерал ва органик моддаларнинг ўзаро реакциялари натижасида ҳосил бўлади. Тупроқ коллоидлари ҳақидаги таълимот, уларнинг тупроқнинг химиявий, физикавий хоссаларига ва тупроқ унумдорлигига таъсирини ўрганишда рус олими К. К. Гедройцнинг ишлари катта роль ўйнади. Тупроқ коллоидлари ўз табиатига кўра минерал, органик ва комплекс, яъни орғано-минерал қисмларга бўлинади. Тупроқнинг минерал қисми, асосан кристаллик тузилишли иккиламчи минераллардан ва аморф моддалардан иборат. Органик тупроқ коллоидлари асосан гумус моддалар — гумин кислоталар, фульвокислоталар ва гуминлардир. Орғано-минерал бирикмалар гумус моддаларнинг лой ва бошқа иккиламчи минераллар билан бирикмаларидан ташкил топган бўлади.

Тупроқ коллоидлари катта сиртга эга бўлгани учун ташқаридан газ, суюқлик буғлари ва турли ионларни адсорбциялаш хосасига эга.

Тупроқ коллоидларида газларнинг адсорбцияси айни коллоидларнинг химиявий таркибига, уларнинг намлигига, газларнинг химиявий табиатига, температурасига ва босимига боғлиқ.

Тупроқ коллоидлари тупроқ эритмасидан турли ионларни, масалан,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$  ва бошқаларни адсорблайди. Бу жараён коллоид заррачалар сиртининг тўлиқ тўйинишигача давом этади. Ионларнинг бундан кейинги адсорбцияси фақатгина адсорбиланадиган катионларнинг тупроқ эритмасидаги катионлар билан алмашилиши ҳисобига, яъни ион алмашилиши адсорбцияси ҳисобига содир бўлиши мумкин.

Катионларнинг адсорбциясида иштирок этувчи тупроқ коллоидларининг мажмуаси тупроқнинг ютувчи комплекси номи билан аталади. 100 г тупроқ томонидан адсорбиланадиган (ютиладиган) катионларнинг умумий миқдори унинг ютиш ҳажми ёки тупроқнинг алмашилиш ҳажми дейилади. Бу ҳажм 100 г тупроққа ҳисобланган катионнинг миллиграмм эквиваленти билан ўлчанади.

Тупроқлар ютувчи комплексини ташкил этувчи коллоидларнинг миқдори ва хоссаси ҳамда ўз ютиш ҳажми бўйича бир-биридан фарқ қилади. Масалан, қора тупроқ 100 граммининг ютиш ҳажми 40+60 мг-экв, торфники 60+100 мг-экв, тупроқ гумусли моддаларнинг ҳажми юзлаб миллиграмм-эквивалентни ташкил қилади. Тупроқнинг сув ўтказиш, бўкиш хоссалари, структураси, тупроқ эритмасининг рН қиймати ва бошқа хоссалари адсорбиланган катионларнинг нисбатига боғлиқ. Масалан, кўпроқ миқдорда  $\text{Na}^+$  ионларини ютган тупроқ юқори дисперслик ва ишқорли, бўкиш хоссаси юқори, сувни ёмон ўтказиш ва шу каби хоссаларга эга. Бундай тупроқни ишлаш оғир, уларда озуқа моддалар кўп бўлса ҳам кам ҳосил ҳисобланади. Адсорбиланган катионлар ичида  $\text{Ca}^+$  кўп бўлса, бундай тупроқ яхши структурали, сувнинг заррачаларни парчалашни қийинроқ, сув ва ҳавони яхши ўтказиши, шунинг учун ҳосилдор ҳисобланади. Тупроқнинг химиявий хоссалари адсорбиланган катионларнинг таркибига ҳам боғлиқ. Масалан, агар тупроқда кўпроқ  $\text{H}^+$  катионлари ютилган бўлса, бундай тупроқ кислотали дейилади. Тупроқ ютувчи комплексининг катионларни адсорбиллаш жараёни қайтардир. Адсорбиланган катионлар тупроқ эритмасидаги катионлар билан осон алмашининг реакцияларига киришиши мумкин.

Тупроқ коллоидларининг анионларни адсорбиллаш хоссаси катионларни адсорбиллаш хоссасидан фарқ қилади.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ионларини тупроқ адсорбиламайди, бу ионлар тупроқ эритмаси билан эркин ҳаракат қилаверади. Тупроқ  $\text{PO}_4^{3-}$  ионларини осон ютади. Кучсиз кислотали, нейтрал ва ишқорли тупроқларда  $\text{PO}_4^{3-}$  нинг адсорбиланиши натижасида эримайдиган ва кам эрийдиган кальций, темир ва аммоний фосфатлар ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, катионлардан фарқли ўлароқ, тупроқда анионларнинг ютилишида қатор ҳолларда химиявий бирикмалар ҳосил бўлишига олиб келади ва шунинг учун бу жараён қайтмасдир.

Тупроқда кучсиз кислота тузлари бўлгани учун тупроқлар буфер хоссага эга. Турли тупроқларнинг буфер хоссалари ҳар хилдир.

## ТИКСОТРОПИЯ

Кўп геллар ва ивиқлар механик таъсирлар — аралаштириш, силкитиш натижасида суюқ ҳолга, яъни золь ёки полимерларда суюқ эритма ҳолига ўтади. Булар тинч ҳолатда қолдирилса, маълум вақтдан кейин қайтадан гель ёки ивиққа айланади. Ҳосил бўлган гелга ёки ивиққа яна механик таъсир этилса, улар қовушқлиги кам бўлган суюқ ҳолга ва эритмага айланади.

Гелнинг ёки ивиқнинг золь ва полимер эритмасига, золь ёки эритманинг қайтадан гель ёки ивиққа айланиши изотермик, яъни температура ўзгариши билан борадиган жараён бўлиб, буни тиксотропия дейилади (грекча тиксис — силкитиш, тропос ўзгармоқ сўзларидан олинган).

Тиксотроп ўзгаришлар айна гель ёки ивиқ билан жуда кўп марта қайтарилиши мумкин. Тиксотропияни схематик равишда қуйидагича кўрсатиш мумкин:

гель ↔ золь, ивиқ ↔ эритма

Тиксотропия ҳодисаси тупроқда, бентонит суспензияларида содир бўлади. Тиксотроп ўзгаришларда дисперс фаза заррачалари ўзаро қўшилиб йириклашмайди, яъни уларнинг дисперслик даражаси ўзгармайди. Дисперс фаза заррачалари асимметрик бўлган, яъни таёқчасимон ва пластинкасимон системаларда тиксотропия ҳодисаси кўпроқ намоён бўлади. Тиксотроп гелларнинг қовушоқлиги катта бўлгани учун броун ҳаракати суст боради ва дисперс фаза заррачаларининг учрашиш сони ҳамда улар орасидаги боғланиш кучи кам бўлади. Бунинг натижасида аралаштирилганда ва силкитилганда тез бузиладиган структуралар ҳосил бўлади.

Тиксотропияни миқдоран характерлаш учун ивиқ, гелнинг ҳосил бўлиш тезлиги ва уларнинг мустаҳкамлиги аниқланади. Тиксотропияга температура, электролит қўшиш, эритманинг рН и таъсир қилади.

Тиксотропия ҳодисасидан техникада фойдаланилади. Нефть ва газ конларини бурғиладиганда тиксотроп хоссасига эга бўлган лой эритмаси ишлатилади. Бундай эритма, биринчидан, бурғқудуқ деворларига ўтириб, уни мустаҳкамлайди ва деворларни емиришдан сақлайди. Иккинчидан, бурғиладиганда натижасида ажраладиган тоғ жинслари эритмага аралашган ҳолда бўлиб, уларни қудуқ тубига чўктирмайди ва шу эритма билан юқорига чиқарилади.

### СИНЕРЕЗИС

Тиндирилган гель ва ивиқларда вақт ўтиши билан заррачалар агрегацияланади, қаттиқлиги ва эластиклиги ортади, гидратация ва ҳоказо билан боғлиқ бўлган ўзгаришлар содир бўлади. Геллар ва ивиқлар хоссаларининг бундай ўзгариш жараёни қисман ёки бутунлай қайтмас ҳолда юз беради. Эскириш жараёнида геллар сиртида суюқлик томчилари ажрала боради ва бу томчилар қўшилиб, мунтазам суюқ фазани ҳосил қилади. Ивиқлар ва геллар икки фазага — дисперсион ва дисперс фазаларга ажралади. Системаларнинг ўз-ўзидан бундай ажралиши синерезис дейилади.

Синерезис натижасида ҳосил бўладиган суюқ фаза тоза эритувчи эмас, балки ўта суолтирилган эритмадир. Ажралиб чиқадиган дисперс фаза эса кўп миқдорда эритувчига эга бўлган ивиқдир.

Синерезис ҳодисасини XIX асрнинг 60-йилларида биринчи бўлиб Грэм кузатган. Кейинги 30 йилда бу ҳодиса С. М. Липатов бошчилигида совет олимлари томонидан ҳар томонлама ўрганилди. Бу олимларнинг кузатишларича, синерезис типик коллоидларда ва юқори молекуляр бирикмаларнинг ивиқларида, масалан, крахмал, желатина, қатиқ, каучук, вискоза ва турли бўёқларда юз беради.

Синерезис ўз-ўзича ва дисперс фазанинг эрувчанлигини камай тирувчи моддалар, масалан, электролитлар таъсирида содир бўлиши мумкин.

Геллар ва ивиқлар синерезис натижасида имобилизацияланган суяқликнинг бир қисмини сиқиб чиқаради ва ҳажми кичрайдиган. Шу билан бирга гел қандай идишда бўлса, шу идиш шаклини эгаллайди. Бунда системанинг умумий ҳажми ўзгармайди. Юқори молекуляр бирикмаларнинг ивиқларида содир бўладиган синерезис жараёни қайтардир. Синерезисга учраган системани иситиш билан система дастлабки ивиқ ҳолига қайтади. Бу моддаларнинг ана шу хоссасидан масалан, каша, пюре, ионларни юмшатишда фойдаланилади. Баъзида коллоидларнинг эскириши билан уларда турли химиявий жараёнларнинг бориши натижасида синерезис қайтмас ҳолда юз беради. Коллоидларда синерезис тезлиги турличадир. Бу тезлик температура кўтарилганда ва концентрация ортганда ортади. Баъзан гелнинг концентрацияси ортиши билан синерезис сусаяди, масалан, крахмал, агар-агар, ацетилцеллюлоза ва вискоза эритмалари.

Оқсилларнинг ивиқларида синерезис рН га ҳам боғлиқ. Желатина эритмасида синерезис изоэлектрик нуқтасида тезроқ юз беради.

Синерезисга ёт қўшилмалар ҳам таъсир қилади. Бу аралашмалар коллоид заррачаларнинг гидратланиш даражасини ўзгариши натижасида синерезисни тезлатади.

Синерезис амалда катта аҳамиятга эга. Кўпинча турмушда ва саноатда синерезис номақбулдир. Масалан, ноннинг қотиши, қандолатчилик маҳсулотлари — мармелад, желе, мева джемлари, карамелларнинг сувни йўқотиши. Синерезис лак, бўёқлар, целлулоид ишлаб чиқаришда, ацетат толалар ҳамда совун тайёрлашда кузатилади.

Тирик организмда ҳам синерезис рўй беради. Қариган сари организмда синерезис ва дегидратация содир бўлиши натижасида тўқималар қаттиқлаша боради.

## XV б о б. МИКРОГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАР

Дисперс фаза заррачаларининг ўлчами  $10^{-5} \div 10^{-7}$  м бўлган дисперс системалар микрогетероген системалар дейилади. Бундай системалар жумласига суспензиялар, эмульсиялар, кукунлар, күпиклар ва аэрозоллар киради. Коллоид системалардан фарқли ўлароқ, микрогетероген системалар седиментацион барқарор эмас, яъни дисперс фаза заррачалари ўзаро бирикиб йириклашмай турибоқ ўз-ўзича чўкади. Коллоид системалар каби микрогетероген системалар ҳам катта сиртга эга бўлгани сабабли агрегатив барқарор эмас. Бундай системаларга стабилизаторлар қўшиш билан агрегатив барқарорлигини ошириш мумкин. Бунда стабилизаторнинг молекуллари ва ионлари заррачалар сиртида адсорбиланиб, системанинг сирт энергиясини камайтиради ва

унинг барқарорлигини оширади. Микрогетероген системалар табиатда, қишлоқ хўжалигида, озиқ-овқат саноатида ва бошқа соҳаларда кенг тарқалган.

**Суспензиялар.** Қаттиқ дисперс фаза ва суюқ дисперсион муҳитдан иборат микрогетероген системалар *суспензиялар* дейилади. Масалан, тупроқнинг сувдаги аралашмаси суспензиядир.

Суспензияларга цемент, тупроқ, оҳак «эритмалари», мойли бўёқлар киради. Қишлоқ хўжалигида ишлатиладиган инсектицид ва фунгицидлар ишлаб чиқаришда ҳамда тупроқ агротехникасида суспензиялар катта роль ўйнайди.

Суспензиялар конденсация ва диспергация усуллари билан олинади. Суспензиялар қаттиқ моддаларни суюқликда майдалаш ёки олдиндан тайёрланган кукунни суюқлик билан аралаштириш орқали ҳам олинади.

Суспензияларда дисперслик даражаси паст бўлгани учун уларда броун ҳаракати ва диффузияланишдаги каби молекуляр-кинетик хоссалар бўлмайди. Лиофоб коллоидларга хос бўлган жуда кичик осмотик босим суспензияларга хос эмас. Суюлтирилган суспензияларнинг қовушоқлиги дисперс муҳит қовушоқлигидан кам фарқ қилади. Концентрланган суспензияларнинг қовушоқлиги катта бўлади.

Суспензияларда ёруғликни тарқатиш хоссаси йўқ, уларга Рэлей қонунини қўллаб бўлмайди, чунки заррачаларининг ўлчами дифракция бўлишига имкон бермайди.

Суспензиялар седиментацион барқарор бўлмаган системалардир: уларнинг заррачалари оғирлик кучи таъсирида чўкади. Седиментацион барқарор бўлмаган суспензия агрегатив барқарор ва агрегатив беқарор бўлиши мумкин. Агрегатив барқарор суспензияларда заррачалар коагуляцияга учрамадан, ҳар бир заррача алоҳида чўкади. Агрегатив беқарор суспензияларда заррачалар чўкиш давомида молекуляр кучлар таъсирида ўзаро бирикиб, агрегатлар ҳосил қилади. Бунда чўкиш анча тез содир бўлади. Суспензия агрегатив барқарор бўлиши учун қуйидаги шартлардан бири бажарилиши керак: 1) дисперс фаза заррачаларининг сирти дисперс муҳит билан ҳўлланиши, 2) стабилизатор мавжудлиги. Стабилизатор суспензия заррачалари сиртида заряд берувчи ионлар кўринишида ёки сирт-актив моддалар кўринишида қўшилади.

Заррачалар сирти дисперсион муҳит билан ҳўлланганда, улар сиртида соловат қобиқ ҳосил бўлади, бу қобиқ заррачаларнинг ўзаро бирикишига тўсқинлик қилади.

Стабилизаторсиз агрегатив барқарор суспензияга кварцнинг сувдаги ва қурумнинг бензолдаги суспензиялари мисол бўлади. Кварц сув билан, қурум бензол билан яхши ҳўллангани учун бу суспензиялар учинчи компонент — стабилизатор иштирокисиз агрегатив барқарордир. Агар дисперсион муҳит алмаштирилса, агрегатив барқарор бўлмаган система ҳосил қилинади. Масалан, қурум сувга аралаштирилса қурум заррачалари сув билан ҳўлланмайди, заррача сиртида гидрат қават ҳосил бўлмайди ва зар-

рачалар бир-бири билан осон бирикади. Бундай суспензияга унчи компонент — стабилизатор — сирт-актив модда қўшиш билан суспензияни барқарор ҳолга келтириш мумкин.

Сирт-актив модда молекулаларининг қутбланмаган группалари қурум заррачалари сиртида адсорбиланиб, заррачаларга ҳўлланиш хоссасини беради. Ҳўлланиш натижасида заррачалар сиртида гидрат қобиқ вужудга келиб, суспензия агрегатив барқарорликка эга бўлиб қолади. Шундай қилиб, стабилизация механизми адсорбцион характерга эга. Суспензияларга стабилизатор сифатида юқори молекуляр бирикмалар ҳам қўшиш мумкин.

**Эмульсиялар.** Бир-бири билан аралашмайдиган икки суюқликдан иборат суюқ микрогетероген система *эмульсия дейилади*. Бунда томчилар ҳолида тарқалган суюқлик дисперс фаза бўлиб, томчилар орасини тўлдирувчи суюқлик дисперсион муҳит дейилади. Эмульсияларда дисперс фаза заррачаларининг ўлчами  $10^{-7} \div 10^{-5}$  м бўлади.

Эмульсия ҳосил бўлиши учун суюқликлар бир-бирида жуда оз эриши керак. Масалан, мой, бензол, бензин, керосин каби сувда оз эрийдиган моддалар сув билан эмульсия ҳосил қилади. Бундай моддаларни шартли равишда «мой» деб аташ қабул қилинган. Шунга кўра икки тур эмульсиялар бўлиши мумкин: дисперс фазаси мой бўлган ва дисперс фазаси сув бўлган эмульсиялар. Биринчи тур эмульсиялар мойнинг сувдаги эмульсиялари қисқача (м/с) — тўғри эмульсия, иккинчи турдаги эмульсиялар сувнинг мойдаги эмульсия, қисқача (с/м) — тескари эмульсия дейилади. Эмульсиялар олиш учун асосан диспергация усулидан фойдаланилади. Бунинг учун ҳар хил аралаштиргичлар, гомогенизаторлар ва коллоид тегирмонлар ишлатилади. Юқори дисперс эмульсиялар, кўпинча, ультратовуш таъсирида олинади.

Дисперс фазанинг концентрациясига кўра эмульсиялар суюлтирилган, концентрланган ва юқори концентрланган эмульсияларга бўлинади. Ҳажмий процентларда дисперс фаза миқдори 0,1% гача бўлса, суюлтирилган, 74% гача бўлса, концентрланган, 74% дан кўп бўлса, юқори концентрланган эмульсиялар дейилади.

Эмульсиялар седиментацион барқарор бўлмаган системалардир. Агар дисперс фаза ва дисперсион муҳит зичликлари ҳар хил бўлса, дисперс фазанинг седиментацияси ёки юзага қалқиб чиқиш ҳодисалари рўй беради. Дисперс фаза заррачалари ўзаро бирикши — коалесценция ҳодисаси натижасида эмульсияларда смиррилиш юз беради. Бу агрегатив беқарорлик оқибатида эмульсия икки қаватга ажралади. Бунда дисперс фаза томчилари ўзаро қўшилиб йириклашади ва бу ҳодиса *коалесценция* дейилади.

Эмульсиялар ҳосил қилиш ва уларнинг барқарорлигини ошириш учун эмульгаторлар қўшилади. Бу моддалар эмульсияни барқарор қилишга сабаб шуки, улар фазалараро сирт тарангликни камайтиради. Эмульгаторлар сифатида совун, тупроқ, бўр, гипс каби моддалар ишлатилади.

Эмульсияларнинг ўзига хос хусусияти уларнинг алмашинуви-  
дир, яъни  $m/c \rightleftharpoons c/m$ . Бир турдаги эмульсиянинг иккинчи турдаги  
эмульсияга ўтиш ҳодисаси эмульсия фазаларининг алмашинуви  
дейлади. Бунда бир эмульсиянинг дисперс фазаси янги эмульсия-  
нинг дисперс фазаси бўлиб қолади. Фазаларнинг алмаши-  
нуви эмульсияга сирт-актив модда қўшиш билан содир бўлади.  
Масалан, натрий олеат билан стабилланган  $m/c$  туридаги эмуль-  
сияга ортиқча кальций олеат қўшилса,  $c/m$  эмульсияга айла-  
нади.

Эмульсия фазаларининг алмашинуви узоқ вақт қилинадиган  
механик таъсирдан ҳам бўлиши мумкин. Масалан, сувда қай-  
ноқни ( $m/c$  турдаги эмульсия) пишиш йўли билан мой ( $c/m$  тур-  
даги эмульсия) олишда шундай бўлади.

Эмульсияларнинг биологик аҳамияти жуда катта. Масалан, сут  
ва тухум оқи  $m/c$  турдаги эмульсияга кирилади. Организмда ёғлар-  
нинг ўзлаштирилиши эмульсия орқали содир бўлади.

Эмульсиялар қишлоқ хўжалиги экинларига сепиладиган мод-  
даларни тайёрлашда ва ишлатишда қўлланилади.

**Кўпиклар.** Дисперсион муҳит суюқлик ва дисперс фаза газ бўл-  
ган дисперс системалар *кўпиклар* дейлади. Суюқлик кўпик ҳаж-  
мининг жуда сз қисмини ташкил қилади. Газ пуфакчаларининг  
ўлчами миллиметрларни (баъзида сантиметрларни) ташкил эта-  
ди. Пуфакчалар ўзаро юпқа суюқлик пардаси билан ажралиб ту-  
ради.

Одатда кўпиклар дисперсия усуллари билан олинади. Бунинг  
учун аралаштириб турилган суюқлик орқали газ ўтказилади.

Кўпиклар қуйидаги кўрсаткичлар билан таърифланади: 1) кў-  
пикнинг даражаси, яъни кўпик ҳажмининг суюқлик пардалари-  
нинг ҳажмига нисбати; 2) дисперслиги (кўпик пуфакчаларининг  
ортача диаметри); 3) барқарорлиги.

Ҳозирги вақтда кўпиклар барқарорлигини ифодаловчи ягона  
назария йўқ. Кўпикнинг барқарорлиги унинг ҳосил бўлиш вақти-  
дан ўз-ўзича емирилишигача бўлган вақт билан белгиланади.  
Барқарор кўпиклар кўпик ҳосил қилувчилар — стабилизаторлар  
иштирокида олинади. Бундай моддалар сифатида сирт-актив мод-  
далар ишлатилади. Температура ортиши ва электролит қўшилиши  
билан кўпикнинг барқарорлиги камаёди. Суюқликнинг қовушқоқ-  
лиги ортиши билан кўпик барқарорлиги ортади.

Кўпик ва кўпик ҳосил бўлиши катта амалий аҳамиятга эга.  
Масалан, рудаларни бойитишда ишлатиладиган флотация усули  
кўпик ҳосил қилиш жараёнига асосланган. Турғун кўпиклар ёи-  
инларни ўчиришда ишлатилади. Ҳозирги вақтда структура  
ўрлари қаттиқ моддалардан иборат бўлган қаттиқ кўпиклар  
(аэрогеллар) кўп ишлатилади. Буларга изоляцион материаллар,  
пенострат, микроғовак чармлар, кондитер кўпиклар (торт ва бош-  
қалар) кирилади.

Баъзан кўпик ҳосил бўлиши номақбул оқибатларга сабаб бў-  
лади. Масалан, оқоваларда кўпик ҳосил бўлиши сув сиртига ҳаво

кислородининг келишига тўсқинлик қилади. Натижада сувда турли организмларнинг яшаши қийинлашади.

**Аэрозоллар.** Дисперсион муҳит газ, дисперс фаза қаттиқ модда заррачалари ёки суюқлик томчилари бўлган дисперс системалар *аэрозоллар* дейилади.

Дисперс фазанинг агрегат ҳолатига кўра аэрозоллар туман ва тутунларга бўлинади. Дисперс фаза суюқлик бўлган аэрозоллар туман дейилиб, дисперс фаза қаттиқ модда бўлганлари тутун дейилади. Дисперс фаза заррачаларининг ўлчами тутундагидан йирикроқ бўлган дисперс система чанг дейилади.

Аэрозоллардаги заррачалар ўлчами  $10^{-7}$ — $10^{-4}$  м оралинида бўлади. Аэрозоллардаги дисперс фаза заррачаларининг шакли уларнинг агрегат ҳолати билан боғлиқ. Туманларда суюқлик томчилари шар шаклида, тутунларда эса игнасимон, пластинкасимон, юлдузсимон бўлиши мумкин.

Аэрозоллар бошқа дисперс системалар каби конденсация ва диспергация усуллари билан олинади. Тўйинган бугни совитишида ҳосил бўладиган туман конденсация усулига мисолдир.

Диспергация усулида қаттиқ ёки суюқ жисмлар механик усуллар билан майдаланиб, сўнгра улар газда аралаштирилади. Масалан, суюқликни пневматик баллончалар ёрдамида ҳавода чанг ҳолига келтириш парфюмерияда, қишлоқ хўжалигида ва саноатда қўлланилади.

Аэрозолларда термофорез, фотофорез ва термопреципитация жараёнлари ўзига хос ҳодисалардир. Аэрозол заррачаларининг температура пасайиши томонга ҳаракатланишини термофорез дейилади. Аэрозол бир томондан ёритилганда заррачаларнинг ҳаракатланишини фотофорез дейилади. Термофорез ва фотофорез ҳодисалари атмосферада аэрозолларнинг, масалан, булутларнинг ҳаракатланишида катта аҳамиятга эга.

Аэрозол заррачаларининг совуқ сиртда чўкиши термопреципитация дейилади. Бунинг сабаби шундаки, заррачалар сирт билан тўқнашганда ўз кинетик энергиясини йўқотади.

Қишлоқ хўжалик зараркундаларига ва ўсимликларнинг турли касалликларига қарши ишлатиладиган кўпчилик моддалар аэрозоллар тарзида сепилади. Аэрозоллар (гулхан, тутунлар) ёрдамида қаттиқ совуқ вақтида мевали дарахтлар ҳимояланади.

## АДАБИЁТ

1. Ҳ. Р. Раҳимов. Физикавий ва коллоид химия. Тошкент, «Ўқитувчи», 1978.
2. Х. У. Усмонов, Х. Р. Рустамов, Х. Р. Раҳимов. «Физик химия», Т., «Ўқитув-чи», 1976.
3. Қ. С. Аҳмедов, Х. Р. Раҳимов. Коллоид химия. Т., «Ўқитувчи», 1984.
4. Ш. Назаров. Физик ва коллоид химия. Т., «Меҳнат», 1988.
5. А. И. Болдирев. Физическая и коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1983.

## МУНДАРИЖА

Сўз боши . . . . .	.....
Кириш . . . . .	.....

## ФИЗИК ХИМИЯ

Физик химиянинг вужудга келиши ва ривожланиши . . . . .	.....
---	-------

### I боб. Модданинг агрегат ҳолати . . . . .

Газ ҳолати . . . . .	.....
Модданинг қаттиқ ҳолати . . . . .	.....
Модданинг суюқ ҳолати . . . . .	.....
Сирт таранглик ва уни аниқлаш усуллари . . . . .	.....
Суюқликларнинг буғланиши ва қайнаши . . . . .	.....
Сув молекулаларининг тузилиши . . . . .	.....
Турли агрегат ҳолатдаги моддаларда химиявий боғланиш турлари . . . . .	.....

### II боб. Химиявий термодинамика ва термохимия асослари . . . . .

Энергия ва унинг мавжуд бўлиш шакллари. Термодинамика фани . . . . .	.....
Ички энергия ва энтальпия . . . . .	.....
Термодинамиканинг биринчи қонуни . . . . .	.....
Термохимия . . . . .	.....
Термодинамиканинг иккинчи қонуни. Энтропия ва унинг ўзгариши . . . . .	.....
Термодинамик потенциаллар . . . . .	.....
Эркин ва боғланган энергия . . . . .	.....
Термодинамиканинг учинчи қонуни . . . . .	.....
Термодинамиканинг биологияда ва агрономияда қўлланилиши . . . . .	.....

### III боб. Эритмалар ҳақида таълимот . . . . .

Эриш жараёни. Д. И. Менделеевнинг гидратлар назарияси . . . . .	.....
Суюлтирилган нозлектролит эритмалар. Осмотик босим ва Вант-Гофф қонуни . . . . .	.....
Эритувчи ва эритма устидаги босимнинг температурага қараб ўзгариши. Рауль қонуни . . . . .	.....
Электролитларнинг эритмалари . . . . .	.....
Электролитлар эритмаларида Вант-Гофф ва Рауль қонунларидан четланиш. Изотоник коэффициент . . . . .	.....
Электролитик диссоциланиш назарияси . . . . .	.....

### IV боб. Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги . . . . .

Кириш . . . . .	.....
Электролиз. Фарадей қонунлари . . . . .	.....
Ионларнинг ҳаракатланиш тезлиги ва уни аниқлаш усуллари . . . . .	.....
Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги . . . . .	.....
Электр ўтказувчанлик, ионлар концентрацияси ва ионларнинг ҳаракатчанлиги орасидаги боғланиш. Кольрауш қонуни . . . . .	.....
Кучсиз электролитлар эритмаларнинг диссоциланиш даражасини ва кучли электролитлар эритмаларининг электр ўтказувчанлик коэффициентини электр ўтказувчанлик усули билан аниқлаш . . . . .	.....

Сувнинг электролитик диссоцияланиши . . . . .	64
Кондуктометрик титрлаш . . . . .	66
Электр ўтказувчанлик усулларининг агрономияда қўлланилиши . . . . .	68
<b>боб. Химиявий кинетика ва катализ . . . . .</b>	<b>70</b>
Гомоген ва гетероген реакциялар. Реакция тезлиги . . . . .	71
Гетероген реакциялар кинетикаси . . . . .	73
Химиявий реакцияларнинг кинетик классификацияси . . . . .	74
Занжир реакциялар . . . . .	77
Тезлик константасининг температурага боғлиқлиги . . . . .	79
Активланиш энергияси . . . . .	80
Катализ . . . . .	81
Ферментлар катализаторлар сифатида . . . . .	86
<b>I боб. Фотохимиявий реакциялар . . . . .</b>	<b>89</b>
Фотосинтез . . . . .	91
<b>II боб. Химиявий мувозанат . . . . .</b>	<b>92</b>
Химиявий мувозанат ва массалар таъсири қонуни . . . . .	96
Химиявий мувозанатнинг силжиши . . . . .	96
Гетероген системалар учун массалар таъсири қонунининг татбиқи . . . . .	99
Фазалар қоидаси . . . . .	99
Массалар таъсири қонунининг кучсиз электролитлар эритмаларига татбиқи . . . . .	101
Кучли электролитлар назарияси. Ион кучи . . . . .	103
Кислота ва асосларнинг протолитик назарияси . . . . .	106
Сувнинг ион қўлайтмаси. Водород кўрсаткич . . . . .	108
Эритмаларнинг актив ва умумий кислоталиги. Бир негизли кучсиз электролитларнинг водород кўрсаткичларини ҳисоблаш . . . . .	110
Буфер эритмалар . . . . .	112
Индикаторлар ва уларнинг хоссалари . . . . .	115
Эритмаларнинг рН ини колориметрик усулда аниқлаш . . . . .	116
Тузларнинг гидролизи . . . . .	116
<b>III боб. Электрохимия . . . . .</b>	<b>120</b>
Электрод потенциал. Нернст формуласи . . . . .	120
Гальваник элементлар ва уларнинг электр юритувчи кучи . . . . .	123
Электр юритувчи кучни ўлчаш . . . . .	125
Диффузион потенциал . . . . .	127
Мембрана потенциали . . . . .	128
Концентрацион элементлар . . . . .	129
Оксидланиш-қайтарилиш (редокс) потенциаллари . . . . .	130
Солиштириш учун ишлатиладиган электродлар . . . . .	132
Индикатор электродлар . . . . .	134
рН ни электрометрик (потенциометрик) усулда аниқлаш . . . . .	136
Потенциометрик титрлаш . . . . .	138
<b>X боб. Агрохимия ва тупроқшуносликдан амалий машғулотларда ҳозирги замон физика-химия усулларининг қўлланилиши . . . . .</b>	<b>139</b>
Ультрабинафша спектроскопия усули . . . . .	139
Инфракизил спектроскопия усули . . . . .	141
Ядро-магнит резонанс (ЯМР) усули . . . . .	143
Масс-спектрометрик анализ . . . . .	144
Термографик анализ . . . . .	145
Фотометрик анализ . . . . .	145
Амперометрик титрлаш . . . . .	147

Кулонометрик анализ . . . . .	11
Оптик анализ усуллари . . . . .	11

## КОЛЛОИД ХИМИЯ

Кириш . . . . .	12
-----------------	----

Дисперс системалар ва уларнинг классификацияси . . . . .	12
--	----

### X боб. Коллоид эритмаларнинг олиниш усуллари ва тозаланиши . . . . .

Дисперсион усул . . . . .	13
Механик усуллар . . . . .	13
Ультратовуш усули . . . . .	13
Пептизация усули . . . . .	13
Конденсацион усуллар . . . . .	15
Полимерланиш ва поликонденсатланиш усуллари . . . . .	16
Коллоид эритмаларни тозалаш усуллари . . . . .	16
Электродиализ . . . . .	16

### XI боб. Коллоид системаларнинг оптик, кинетик ва электр хоссалари . . . . .

Коллоид системаларнинг оптик хоссалари . . . . .	16
Электрон микроскоп . . . . .	16
Коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик хоссалари . . . . .	16
Броун ҳаракати . . . . .	16
Коллоид эритмаларнинг осмотик босими . . . . .	16
Доннанинг мембрана мувозанати . . . . .	16

### XII боб. Коллоид эритмаларнинг барқарорлиги назарияси . . . . .

Лиофоб коллоидлар . . . . .	17
Коллоид системаларда электрокинетик ҳодисалар . . . . .	17
Қуш электр қават . . . . .	17
Коллоид заррачаларнинг тузилиши ҳақидаги мицелляр назария . . . . .	17
Лиофиль коллоидлар . . . . .	17
Оқсиллар ва уларнинг хоссалари . . . . .	18
Юқори молекуляр бирикмаларнинг қовушоқлиги . . . . .	18
Коллоид эритмаларда эркин ва боғланган сув . . . . .	18
Юқори молекуляр бирикмаларнинг бўкиши ва эриши . . . . .	18

### XIII боб. Фазалар чегарасида сирт ҳодисалари . . . . .

Адсорбция . . . . .	18
Суюқликлар сиртидаги адсорбция . . . . .	18
Икки суюқлик чегарасидаги адсорбция . . . . .	18
Қаттиқ jismlar сиртидаги адсорбция . . . . .	18
Фрейндлиқ формуласи . . . . .	19
Лэнгмюр формуласи . . . . .	19
Ион алмашилиш адсорбцияси . . . . .	19
Адсорбцион хроматография . . . . .	20
Қоғоз хроматографияси . . . . .	20
Юлқа қатламда хроматография . . . . .	20
Газ-суюқлик хроматография . . . . .	20

### XIV боб. Коллоид системалар ҳолатининг ўзгариши . . . . .

Гидрофоб золларнинг электролитлар таъсиридан коагуляцияси . . . . .	20
Коллоидларнинг ўзаро коагуляцияси . . . . .	20
Коагуляция механизми . . . . .	20
Коагуляция кинетикаси . . . . .	20

Пептизация . . . . .	213
Лиофиль коллоидлар (юқори молекуляр бирикмалар) нинг коагуляцияси . . . . .	214
Коацервация . . . . .	215
Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг химиявий таъсири . . . . .	217
Геллар ва уларнинг хоссалари . . . . .	219
Тупроқ коллоидлари . . . . .	220
Тиксотропия . . . . .	221
Синерезис . . . . .	222
<b>V боб. Микрогетероген системалар . . . . .</b>	<b>222</b>
Адабиёт . . . . .	227

• 21/11/1914 •

21/11  
1914