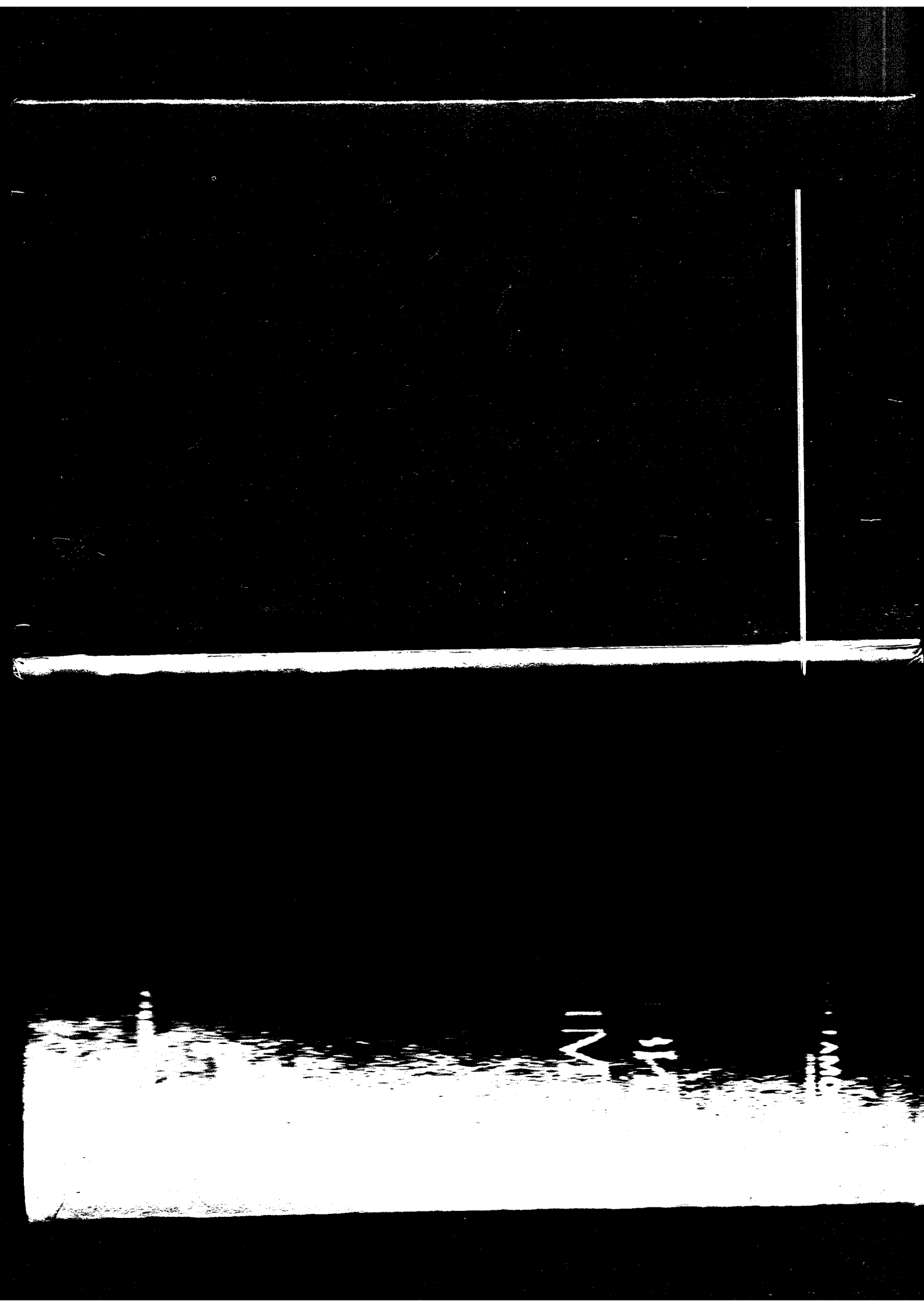


KITOBNI QUYIDA KÜRSATILGAN
muddatdan kechiktirmay qaytaring

Ўзб
541.1(075)
Р92

Х. Р. РУСТАМОВ

# ФИЗИК КИМЁ

*Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги техника олий ўқув юртлари талабалари учун дарслик сифатида тавсия этган*

Ф/4815
ТошГТУ

ТОШКЕНТ
«ЎЗБЕКИСТОН»
2000

8922

24.5я73
Р92

**Тақризчилар — кимё фанлари докторлари, профессорлар** *А. Йўлчибоев, Н. А. Парпиев, Р. С. Тиллаев ва Н. П. Исмоилов*

**Муҳаррир** — Р. Тоирова

**Рустамов Ҳ. Р.**
Физик кимё: Олий ўқув юртлари талабалари учун дарслик.— Т.: Ўзбекистон, 2000.— 487 б.

ISBN 5-640-01975-1

Ушбу дарслик, асосан кимё-технология институтлари талабалари учун мўлжалланган бўлиб, педагогика институти ва бошқа мутахассисларни тайёрловчи техника олий ўқув юртлари талабаларига ҳам тавсия қилинади.

Дарсликда физик кимёнинг асосий бўлимлари — молекулаларнинг тузилиши, термодинамиканинг уч боши қонуни, қайтар реакцияларда реакцияга (чиқимга) таъсир этувчи омиллар ва унумини ошириш чоралари, агрегат (фазалар) ҳолатларининг ўзгаришлари билан борадиган жараёнларда моддаларнинг тақсимланиши, эритманинг (электролит) хоссалари ва электр ўтказувчанлиги, гальваник элементларда кимёвий энергиянинг электр энергияга айланиши, электролиз жараёнида электродларда моддаларнинг ажралиши, кимёвий реакциялар тезлигига таъсир этувчи омиллар ва реакция тезлигини ошириш чоралари баён этилган.

ББК 24.5я73

№ 31—2000
Алишер Навоий номидаги Ўзбекистон Республикасининг Давлат кутубхонаси

Р $\frac{1708000000-132}{\text{М351 (04) 99}}$ 2000

© «ЎЗБЕКИСТОН» нашриёти, 2000 й.

## СЎЗ БОШИ

Физик кимё фани университетларнинг кимё факультетларида, шунингдек, техника олий ўқув юртларида ўқитилади.

Турли физик кимёвий катталиклар «СИ» системаси билан бир қаторда 1967 йилгача жорий этилган системада ҳам қавс ичида берилди, чунки ҳали кўпчилик «СИ» системаси ҳақида тўлиқ яхши тасаввурга эга эмас.

Муаллиф мазкур дарсликни тайёрлашда ўзининг фойдали маслаҳатларини берган кимё фанлари докторлари, профессорлар А. А. Йўлчибоев, Н. П. Исмоилов, Р. С. Тиллаев, доцентлар Ш. Ф. Нуруллаев, Б. Ҳ. Ҳасанов ва Э. Х. Рустамовага ўзининг самимий миннатдорчилигини изҳор этади.

Дарслик камчиликлардан холи бўлмаслиги мумкин, албатта. Шу сабабга кўра, китобнинг ютуқ ва камчиликлари ҳақидаги фикр ва мулоҳазаларингизни қуйидаги манзилгоҳга юборишингизни сўраймиз: Тошкент, Навоий кўчаси, 30. «Ўзбекистон» нашриёти.

## «ФИЗИК КИМЁ» ФАНИ ҲАҚИДА

Маълумки, моддий оламнинг ҳаракат қонунларини, жумладан, кимёвий жараёнларни, асосан, икки усул билан кузатиш-тажриба ва фикрлаш йўли билан ўрганиш мумкин. Кузатиш-тажриба усули асосий усул бўлса ҳам, унинг воситасида турли кимёвий жараёнларни, улардаги умумийлик, фарқни ва умумлашган қонуниятларни билиб бўлмайди.

XVIII асрнинг ўрталарида буюк рус олими М. В. Ломоносов табиат сирларини, шу жумладан, кимёвий жараёнларни ўрганишда кузатиш-тажриба усули билан бир қаторда, фикрлаш усулини ҳам қўлланишни тавсия этди ва юқорида баён этилган вазифаларни ҳал этувчи «Назарий кимё» фанининг яратилиши кераклигини, яъни кимёвий жараёнларни ўрганишда физика қонунлари ва усулларига асосланиш лозимлигини маслаҳат берди ва бу янги фанни «Физик кимё» номи билан атади.

Физик кимёнинг номи ва унинг вазифаси биринчи марта Ломоносов томонидан 1755 йилда унинг «Ҳақиқий физик кимё» китобида берилди. Физик кимё мураккаб моддаларда содир бўладиган кимёвий жараёнларнинг сабабини физика қонунлари ва тажрибалари асосида тушунтирувчи фандир.

Шундай қилиб, физик кимё кимёвий жараёнларнинг умумлашган қонунлари ва улар орасидаги боғланишларни аниқлайдиган фандир.

Физик кимё фани бу вазифаларни ечишда, асосан уч усулдан: термодинамика, молекуляр-кинетик назария ва квант механика усулидан фойдаланади.

Термодинамика усули термодинамиканинг уч қонунига (яъни постулатга) асосланган бўлиб, унда узоқ вақт



давомида тўпланган тажриба ва кузатиш натижалари умумлаштирилгандир. Бу усулда термодинамиканинг постулатидан фойдаланиб, аниқ натижалар олинади. Термодинамика усулида системадаги моддалар молекулаларининг тузилишини билиш шарт эмас, яъни бу усул воситасида жараённинг моҳияти ойдинлашмайди (термодинамика усулининг камчилиги). Бу усулнинг яна бир хусусияти шундаки, унда системанинг умумий хоссалари (масалан, температура, ҳажм, босим ва ҳоказолар) билан иш кўрилади.

Молекуляр-кинетик ёки статистик усулда системани ташкил этувчиларнинг (атомлар ва молекулалар ҳаракати) хоссалари текширилиб, жамланади. Бу усулдан фойдаланиш учун, асосан системанинг тузилишини билиш керак. Бироқ, бу усулда кўпинча тахмин қилишга ва соддалаштиришга йўл қўйилади, бу эса натижаларнинг бир оз ноаниқ чиқишига сабаб бўлади. Бу усулда жараённинг моҳияти ойдинлашади. Термодинамика ва молекуляр-кинетик усуллар бир-бирини тўлдирувчи усуллардир.

Квант механика усули, асосан, моддаларнинг тузилишини ўрганишда қўлланилади.

Физик кимё «соф» назарий фан бўлиб, унда фақат юқорида қайд этилган «соф» назарий усуллардан фойдаланилади, дейиш нотўғридир. Чунки физик кимё фани кимё фанининг бошқа бўлимлари каби тажрибага таянади.

Физик кимё мустақил фан сифатида биринчи марта 1865 йилда Харьков университетида Н. Н. Бекетов томонидан ўқитила бошланди. Лекин унинг айрим қонунлари анча илгарироқ кашф этилган эди.

Физик кимё аниқ фан бўлиб, назарий қарашларнинг экспериментал усуллари, физиканинг мантиқ ва математик қонун ва қонуниятларидан кенг фойдаланади. Бу эса жараёнларнинг қандай боришини ва содир бўладиган ўзгаришларни олдиндан айтиб бериш имкониятини беради.

XX асрда физик кимё фани жуда катта суръат билан ривожланди. Бунга сабаб, унинг кимё фани ва кимё саноатининг асосий талабларига тўла жавоб берадиган йўналишидир.

## ФИЗИК КИМЁ ФАНИНИНГ ТЕКШИРИШ ОБЪЕКТИ

Маълумки, кимё фанининг «анорганик кимё» бўлими ноорганик моддаларнинг, «органик кимё» бўлими органик моддаларнинг олиниш йўллари ва хоссаларини, «Аналитик кимё» эритмаларнинг сифати, миқдорий таркибини текширади. Физик кимё эса кимёвий жараёнларни ҳар томонлама ва кимёвий жараён билан ёндош борадиган физикавий жараёнлар билан комплекс равишда текширади ва ўрганади. Кимёвий жараёнларда қандай моддалар — (анорганик ёки органик) моддалар иштирок қилишидан қатъи назар физик кимё қонунлари ўз кучини сақлайди. Кимёвий жараёнларнинг бориш-бормаслиги тўлиқ-нотўлиқ бориши, унинг билан ёндош борадиган физик ҳодисалар билан боғлиқлигини, бориш тезлигини, механизмини ва ҳоказоларни ўрганади. Баъзан, кимёвий жараён система (моддалар) агрегат ҳолатининг ўзгариши ва фазалар бўйича тақсимланиши билан боради. Кимёвий жараёнлар физик ҳодисалар билан ёндош боради («соф» кимёвий жараёнлар жуда оз). Кимёвий жараёнлар турли энергияларнинг ажралиши билан боради: — иссиқлик ва нур энергияси, электр энергия (аккумуляторларда), механик энергия (портлаш билан борадиган реакцияларда) ва ҳоказо. Физик кимё фани кимёвий ва физик жараёнларни уларнинг ўзаро таъсирини эътиборга олиб текширади ва ўрганади. Бу фан маълум реакциянинг йўналишини, қайтар ёки қайтмас эканлигини, бориш-бормаслигини, унга турли омилларнинг таъсирини, мувозанатнинг қачон қарор топишини ва реакциянинг унумини ошириш йўлларини аниқлайди. Масалан, $H_2+Cl_2 \rightarrow 2HCl$ да водород ва хлор молекулалари бевосита реакцияга киришмайди. Бу реакция бир неча босқичда — оралиқ моддаларнинг ҳосил бўлиши билан боради. $H_2O+O_2=2H_2O$ реакцияси анча мураккаб боради. Физик кимё реакциянинг тезлигига турли омилларнинг таъсири, реакциянинг йўналишини тезлатиш, ҳалал берувчи йўналишларни секинлатиш йўлларини кўрсатиб беради. Бу соҳадаги текширишлар реакциянинг бориш механизмини ойдинлаштириб беради. Моддаларнинг тузилишини ўрганиб моддаларнинг реакцияга киришиш қобилияти ва бу қобилиятларга ёндош ҳолда таъсир этувчи кучларга ҳам боғлиқ эканлигини тушунтиради. Бу боғланиш изланиш ва олинган натижалар асосида реакциянинг боришидаги қатор ҳодисаларни тушунтириб беради. Демак, физик кимё реакцияларнинг назарий ва амалий моҳиятини очиб беради.



I БОБ

## МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ

Бу бобда молекуланинг ҳосил бўлиш жараёни, уни ҳосил қилувчи атомларда бўладиган ўзгаришлар, атомларнинг табиати ва уларнинг бир-бирига нисбатан фазода жойланиши, умуман турли омилларнинг молекула хоссасига таъсири каби муаммолар ўрганилади.

Бу муаммолар аввалларидан кимёгарлар томонидан ўрганилди ва бу соҳада маълум даражада ютуқларга ҳам эришилди. Квант механикаси шаклланиб унинг математик нафодалари, айниқса, Шредингер тенгламаси кашф этилгандан сўнг, атом ва молекулалар тузилиши ҳар томонлама ва чуқур тадқиқ қилина бошланди. Квант механикаси ердамида молекулаларнинг тузилишини ўрганиш анча мураккабдир, чунки бу соҳада, асосан математика ва физика фанларига мурожаат қилинади. Квант механикасида эришилган ютуқларнинг асосий қисми, асосан физиклар аммасига тушади, лекин бунда оз бўлса ҳам кимёгарларнинг улуши бор, албатта.

Ҳозирда молекулаларнинг тузилишини ўрганишда икки усулдан: валент боғланиш (ВБ) ва молекуляр орбиталлар усулидан (МО) фойдаланилади.

### КВАНТ МЕХАНИКА НАЗАРИЯСИ

Бу бўлимда квант механика назарияси устида қисқача тухталиб ўтамиз. М. Планкнинг (1900 й.) квант назарияси нур энергияси узлуксиз эмас, балки маълум улушлар билан ютилади ва чиқарилади, деган ғояни илгари суради ва бу билан квант назариясига асос солди.

Нурнинг ютиладиган энг кичик улуши:

$$E = h\nu \qquad (1.1)$$

бўлиб, бу миқдорга квант дейилади. Ютилган ёки чиқарилган нур энергиясининг умумий миқдори қуйидагича бўлади:

$$E = nh\nu, \qquad (1.2)$$

бу ерда $n$=1, 2, 3... , ν — тебраниш частотаси; $h$— Планк доимийси $6{,}6256 \cdot 10^{-34}$ Ж · с ($6{,}6256 \cdot 10^{-27}$ эрг. с) га тенг. Квант назариясини дискрет табиатга эга бўлган тебраниш, айланиш ва шунга ўхшаш бошқа даврий ҳодисаларга татбиқ этиш мумкин.

Квант назариясини Эйнштейн мукаммаллаштириб (1905 й.) унга қуйидагича таъриф берди: *нур энергияси маълум улушлар билан, яъни квантлар ҳолида ютилса ёки чиқарилса, унинг манбаи бўлган электромагнит майдони, нур энергиясининг ўзи ҳам квантланган (бўлакланган)дир.* Нур энергияси, нур квантлари ёки фотонлар тўпламидан (тутамидан) иборат. Фотон гўё нур энергиясининг атоми ҳисобланиб, частотасига боғлиқ ва маълум оғирликка эгадир. Шундай қилиб, *нур моддийдир.*

Квант назарияси нурнинг ютилиши ва чиқарилиши билан боғлиқ бўлган жараёнларни изоҳлаб берди, лекин нурнинг тарқалишида содир бўладиган жараёнларни — дифракция, қутбланиш, интерференция сингари ҳодисаларни тушунтириб бера олмади. Бу ҳодисалар нурнинг тўлқин табиатига эга бўлиши билан изоҳланади. Квант назариясидаги бу тушунмовчиликни квант механика назарияси ҳал этади.

Квант назарияси водород атомининг тузилишини бир қадар тушунтириб берди, аммо уни кўп атомли молекулаларга нисбатан қўллаб бўлмади.

Квант механика назариясига кўра, *нур дуалистик (қўш) табиатга, яъни маълум массага эга бўлган, заррача (корпускуляр) табиатига ва тўлқин табиатига эга.* Дуалистик табиат фақат нур учун хос бўлмасдан, балки электрон, протон, нейтрон сингари элементар заррачаларга ҳам хос эканлиги аниқланган. Бу заррачалар оқими кристалларга йўналтирилса, улар дифракцияга учрайди. Шундай қилиб, уларнинг ҳам корпускуляр (моддий), ҳам тўлқин табиатга эга бўлиши, яъни дуалистик табиатда эканлиги тасдиқланган.

Бу назарияни яратган француз олими Де-Бройль (1924 й.) ҳаракатнинг тўлқин узунлиги (λ) билан зарра



массаси ўртасида қуйидагича боғланиш бор эканлигини аниқ этди:

$$\lambda = h/m\nu$$

бу ерда: λ — Планк доимийси, $m$ — масса ва ν — тезлик. Шу билан Де-Бройль квант механиканинг асосий назариясига асос солди. Кейинчалик Шредингер, Гейзенберг ва Дирак бу назарияни янада мукаммал ўргандилар. Бу назарияга мувофиқ, ҳар қандай микрозаррачанинг ҳаракатини қандайдир даврий (такрорланувчи) жараёнга ўхшатиш, у билан боғлаш мумкин. Заррача ҳаракатланганда, бу даврий жараён уч ўлчамли (уч координатли) фазода тарқалувчи тўлқин кўринишида бўлади. Бу тўлқин *фаза тўлқини* дейилади. Фаза тўлқини биз билган бир юзага борадиган тўлқинга ўхшамайди. Шредингер (1926 й.) фаза тўлқинининг тарқалиш тенгламасини тузишга муваффақ бўлди: бу тенглама квант механикаси (ёки тўлқин механикаси)нинг асосий тенгламаси бўлиб қолди.

Н. Бор назариясига мувофиқ, электрон ядро атрофида маълум орбитада айланади, деб ҳисобланар эди. Шредингер тенгламасига мувофиқ эса электрон атом ёки молекуланинг турли жойларида маълум эҳтимоллик билан пайдо бўлиш турини мумкинлиги тўғрисида гап юритиш мумкин. Натижада электроннинг заряди маълум бир жойда эмас, маълум эҳтимоллик билан ядро атрофидаги фазода тарқалган ва унинг зичлиги ҳар жойда ҳар хил. Шундай қилиб, *электрон булути пайдо* бўлади. Шунга кўра, *электрон булути (ёки электрон зарядининг зичлиги) ҳам маълум эҳтимоллик билан таърифланади.* Маълум электроннинг ҳосилаги ҳолатини ва заряди зичлигининг тақсимланишини, электрон атом атрофида турли жойларда бўлиши эҳтимолини ифодалайдиган тўлқин функцияси *атом орбитали* дейилади. Шредингер тенгламаси биттагина модда учун қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$\Delta^{2*}\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + U) = 0 \qquad (1.3)$$

Бу тенгламадаги ψ га тўлқин функцияси дейилади, у фазовий координаталар $x$, $y$, $z$ нинг функцияси бўлиб, электрон булутининг тақсимланиш зичлигини кўрсатади. $\Delta^{2*}$ — Лаплас оператори*, яъни

* Δ — оператор ишораси бўлиб, функция билан ўтказилиши керак бўлган операцияларнинг маълум тўпламини кўрсатади.

$$\Delta^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$E$, $V$ — маълум шароитда заррачанинг тўлқин ва потенциал энергияси, $U$ — ядро ва электрон нуқтавий заряд деб фараз қилинганда, улар кулон кучи билан бир-бирларига тортишиб турадилар ва $U$ — уларнинг потенциал энергияси, $E$ — электрон маълум энергия даражасида бўлгандаги тўлиқ энергияси, $m$ — заррача массаси.

$\psi(x, y, z)$—$x$, $y$ ва $z$ нуқталардаги фаза тўлқинининг уч ўлчамли амплитудасидир. $\psi^2 dxdydz(\psi^2 dv)$ текширилаётган заррачанинг берилган кичик $dv$ ҳажмда бўлиш эҳтимоллигини ифодалайди. Шу сабабдан $\psi^2 dv$ шу ҳажм элементидаги заррача (электрон) заряди зичлигининг каттагидир.

Шредингер тенгламасини ечиш шуни кўрсатадики, атом орбиталлар уч хил бўлади, улар квант сонлар деб аталадиган рақамлар билан ифодаланади. Дастлаб, қуйидаги келтирилган уч хил квант сони: бош квант сони ($n$), орбитал квант сони ($l$), магнит (ёки азимутал) квант сони ($m$) киритилди. Электроннинг атомдаги ҳолатини тасвирловчи тўлқин функцияси учта квант сони $n$, $l$, $m$ га боғлиқ. Электроннинг энергетик ҳолати эса $n$, $l$ қийматларга боғлиқ, бу сонларнинг қиймати яхлит сонларга тенг бўлади ва демак, электр энергияси дискрет қийматга эга бўлади. Сўнг тўртинчи квант сони — спин квант сони ($S$) борлиги кузатилади. Бу квант сони Шредингер тенгламасида эътиборга олинмаган. Баъзи элементар заррача (электрон, нейтрон ва ҳоказо)ларда махсус ички эркинлик даражаси мавжуд. Бу эркинлик даражаси заррачанинг механик моменти билан боғлиқ бўлиб, унинг ўз ўқи атрофида икки томонга айланишидан келиб чиқади.

**Шредингер тенгламасининг ечилиши.** Ҳозирча бу тенглама фақат $H_2^+$ иони учун аниқ ечилган.

Бирор системани квант механика ёрдамида текшириш, энг аввало, унинг тўлқин функциясини тузиш ва уни Шредингер тенгламасига қўйиш ва уни ечиш йўли билан системанинг энергиясини топишдан иборат. Мазкур системанинг ҳолатига мос келадиган функциялар *хусусий функциялар,* унга мос келган энергиянинг қиймати эса *хусусий қиймат* дейилади.

Шредингер тенгламасини ечишда, асосан, икки усулдан — валент боғланишлар (ВБ) ва молекуляр орбиталлар (МО) усулларидан фойдаланилади. Бу усулларнинг асосий моҳияти бир хил — бир электронли тўлқин функциялари воситасида молекуланинг тўлқин функциясини, сўнгра Шредингер тенгламасидан фойдаланиб, $\psi$ орқали молекуланинг энергиясини ҳисоблашдан иборат. Топилган $E$, $U$ қийматлар шундай бўлиши керакки, улар Шредингер тенгламасига қўйилганда тенглик ҳосил бўлсин. Шредингер тенгламасини ечиш математик жиҳатдан анчагина мураккаб бўлганлигидан, унинг устида тўхталмасдан, асосан, натижаларини баҳс этиш билан чекланамиз, холос.



Атом ва молекулаларнинг тузилишини ўрганишда турли ҳолатдаги энергияни ҳисоблаш учун модель сифатида *осциллятор* ва *ротатор* системаларидан фойдаланилади, чунки бу системаларнинг механик хусусиятлари мукаммал ўрганилган.

Осциллятор — лотинча тебраниш сўзидан олинган бўлиб, уни ифодалайдиган катталиклар вақт ўтиши билан даврий равишда ўзгаради. Мувозанат ҳолатида системанинг потенциал энергияси минимум қийматга эга бўлади. Агар система мувозанат ҳолатидан бир оз чекланса, осциллятор ҳаракати тўғри чизиқ тенгламаси билан ифодаланади (гармоник осциллятор). Агар система мувозанат ҳолатидан кўпроқ чекланса, унинг ҳаракатини тўғри чизиқ тенгламаси билан ифодалаб бўлмайди (бундай осцилляторга ногармоник осциллятор дейилади). Осциллятор энергияси $E_{ос} = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right)$ га тенг, $n$ — бутун сонлар $(0 \to \infty)$, $\nu$ — частота.

Ротатор (лотинча — айланиш демакдир) моддий нуқтанинг иборат механик система. Ҳаракатсиз фазода бу нуқта ротатор марказида маълум масофада вазнсиз қаттиқ симга тутиб турилади. Квант механикаси бўйича ротаторнинг ҳаракат миқдори орбитал моменти квадратининг чекли (дискрет) қиймати билан ифодаланади.

Ротатор молекулаларнинг айланма ҳаракатини математик ифодалашда идеаллаштирилган модель сифатида қўлланилади. Агар икки атомли молекулада атомлар орасидаги масофа жуда кичик бўлса, молекуланинг айланма ҳаракат энергияси квантланган ротатор тенгламаси билан ифодаланади.

## КИМЁВИЙ БОҒЛАР

Молекула барқарор система бўлиб, уни ташкил қилган атомлар ўзаро тортишиб туради. Бундай тортишиш кимёвий боғ орқали юзага келади. Кимёвий боғлар бир хил бўлиб, уларнинг табиати ва энергияси ҳам турлича бўлади. Атомлар орасида вужудга келадиган кимёвий боғнинг хили ионланиш потенциали, электронга мойиллик ва электроманфийлик деб аталувчи катталикларнинг қийматига боғлиқдир. Шунинг учун ҳам дастлаб ана шу катталиклар ҳақида тушунча берамиз. Сўнгра асосий кимёвий боғлар — ион боғланиш, ковалент боғ, қутбли боғ ва координацион боғлар тўғрисида сўз юритамиз.

**Ионланиш потенциали.** Кимёвий жараёнларда — атом ва молекулалардаги электронлар янгидан группаланади, яъни уларнинг атом атрофида жойлашиши ўзгаради. Группаланиш электронларнинг атом ядросидан узоқлашиши ва ажралиши билан боғлиқ. Бу хил ўзгаришлар маълум энергиянинг сарфланишини талаб этади. Бу ўз навбатида электроннинг атом ядроси билан боғланиш энергия миқдорига боғлиқ. Бу энергия Кулон қонунига биноан:

$$E = -\frac{z\bar{e}^2}{r^2}$$

$\bar{e}$ — электрон заряди, $z$ — ядро заряди, $r$ — ядродан электрongача бўлган масофа, минус (−) ишораси ядро билан электрон ўртасида тортишув кучининг борлигини кўрсатади. Электронларнинг энергияси бу энергия билан бир қаторда, электронларнинг бир-бирига таъсирига ҳам боғлиқ. Умуман, электронларнинг энергияси атомда уларнинг қандай жойлашишига, $n$, $l$, $m$ сонларнинг қийматига боғлиқ. Электрон бир $n$ дан иккинчи $n$ га ўтганда, бу энергия қиймати кескин ўзгаради, аммо маълум $n$ — энергиясида турли қобиқларга ўтганда бир текисда ўзгаради. Шредингер тенгламаси $n$, $l$, $m$ нинг турли қийматларида электрон энергиясининг тахминий қийматини беради.

*Маълум электронни атомдан чексизликка узоқлаштириш учун зарур бўладиган энергия электроннинг атомга боғланиш энергияси* деб аталади. Атомлар таркибидаги электронларни бир хилда ажратмайди. 1908 йилда В. Я. Курбатов элементларнинг кимёвий хоссаларини бир-бирига таққослаб, уларнинг маълум сондаги электронлари осонлик билан, қолганлари анча қийин ажралишини ва осон ажра-



лодиган электронлар сони даврий системадаги группа сонига тенг эканлигини уқтирган эди. Биринчи группа элементлари, яъни Менделеев жадвалида биринчи группада жойлашган элементлар бир электронни, иккинчи группа элементлари эса икки электронни осон ажратади ва ҳоказо. Атомдан электроннинг ажралиши узоқлашаётган электронлар сони ортиб бориши билан қийинлашади.

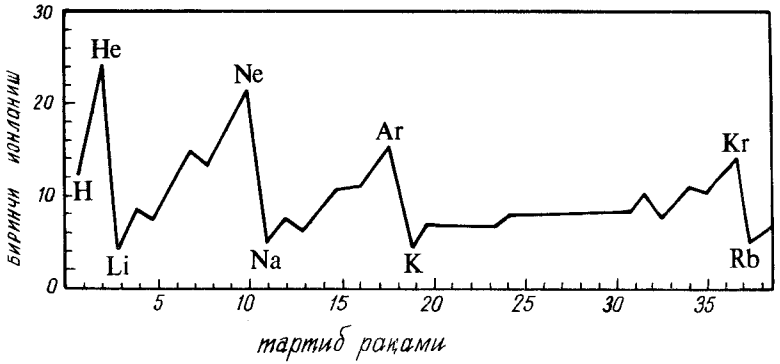
*Атом (молекула, радикал, ион)дан битта электрон ажратиш учун зарур бўлган энергия миқдори ионланиш потенциали* дейилади. Ионланиш потенциали системадан биринчи, иккинчи ва ҳоказо электронларнинг бирин-кетин ажралиши учун керак бўлган потенциалдир. Шундай экан, ионланиш учун сарфланадиган энергия ионланиш потенциали ва заряд миқдорининг кўпайтмасига тенг бўлади. Электрон заряди миқдори бир хил бўлганда ионланиш энергияси ионланиш потенциалига пропорционал бўлади. Бу потенциал Жоул/атом ёки электрон-вольт (эв) бирлигида ифодаланади.

Ионланиш потенциали элементнинг кимёвий хоссаси билан узвий боғлиқдир. Шунинг учун ионланиш қонуниятлари билан танишамиз.

Ишқорий-ер металлидан электронларни узоқлаштириш учун ишқорий металлнинг электронини узоқлаштиришдагига қараганда кўп потенциал керак бўлади. Бунинг сабаби шундаки, ишқорий металларнинг ташқи электрон қаватида жуфтланмаган $s$ электрон, ишқорий-ер металларда эса жуфтланган $s$ электрон бўлади. Шубҳасиз, жуфтланмаган $s$ электрон жуфтланган $s$ электронга нисбатан осонроқ узоқлашади. Худди шунингдек, иккинчи ва учинчи группа элементларининг ионланиш потенциаллари таққосланса, $s$ электрон жуфтланган $s$ электроннинг битталигидагидан кучсиз боғланганини кўрамиз ва ҳоказо.

Ҳар группада юқоридан пастга томон, бу группада жойлашган элементларнинг ионланиш потенциали камая боради. Бу эса юқоридан пастга тушган сари элементларда электроманфийликнинг камайиб, металлик хоссаларининг кучайиб боришини кўрсатади.

Турли тартибдаги ионланиш потенциалларини таққослаш (1.1 расм), ҳар қайси элемент атомида биринчи асосий квант сони чегарасида ионланиш потенциалининг бир текис ўзгаришини, иккинчи асосий квантга ўтилганда эса ионланиш потенциалининг қиймати кескин ўзгаришини кўрамиз. Бу кескинлик жадвалда тўғри чизиқ билан кўрсатилган. Масалан, Zn элементининг ташқи элек-




*1.1- расм.* Ионланиш потенциали.

трон қаватидаги ($n=2$) биргина $2s$ электронни узоқлаштириш учун 5,390 эв, ички қаватдаги ($n=1$) электронларни узоқлаштириш учун эса тахминан 14 ва 23 марта кўп энергия керак бўлади. Бошқа элементларда ҳам худди шундай ҳодиса кузатилади. Одатда, металларнинг ионланиш потенциали, металлмасларнинг ионланиш потенциалидан кичик бўлади.

**Электронга мойиллик.** Молекуланинг ҳосил бўлишида ионланиш потенциали билан бир қаторда электронга мойиллик ҳам алоҳида аҳамиятга эга. *Атомларнинг электронга мойиллиги— нейтрал атомга (молекула ва радикалга) электрон бирикканда ажралиб чиқадиган энергия миқдори* шу атомнинг *электронга мойиллиги деб аталади.* Бу энергия, одатда Ж/атом (эв/атом) билан ўлчанади.

Электронга мойиллик масспектроскопик, спектроскопик, атомга электрон бирикадиган реакциянинг мувозанат константасини ўлчаш сингари усуллар ёрдамида аниқланади.

Ҳозирча электронга мойиллик аниқ ўлчанган эмас.

Ионланиш потенциали билан электронга мойиллик орасида боғланиш йўқ. Бирор атомнинг ионланиш потенциали қанчалик юқори бўлса, яъни у ўз электронини қанча мустаҳкам сақлаган бўлса, у бошқа электронни ўзига шунча осон бириктириши керак, деган фикр туғилиши мумкин. Лекин бундай фикр нотўғри. Электронга мойиллик электрон қаватининг тузилишига боғлиқ.

**Электроманфийлик.** Фараз қилайлик, $A$ элемент атоми $B$ элемент атоми билан бирикиб, $AB$ молекулани ҳосил қилаётган бўлсин:



$$A+B=AB$$

Бу моддаларнинг асосида ҳосил бўлувчи кимёвий боғлар атомлари электронларининг қандай группаланишини, ионланиш потенциали ва электронга мойиллик каби хоссаларнинг йиғиндисини *электроманфийлик деб* аталувчи катталик кўрсатади.

Электроманфийлик *эв* билан ўлчанади ва ўлчов бирлиги қилиб фтор атомининг электроманфийлиги (4 га тенг) қабул қилинган. Бошқа элементларнинг электроманфийлиги фторникига нисбатан ҳисобланади. Баъзан бирлик сифатида литий элементи олиниб, унинг электроманфийлиги бир деб қабул қилинган.

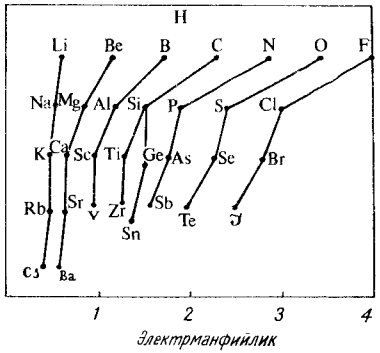
Боғ ҳосил қилаётган $A$ ва $B$ атомларининг электроманфийликларини $X_A$, $X_B$ — билан белгилайлик. Агар $X_A=X_B$ бўлса ковалент боғ, $X_A \neq B$ бўлганида эса қутбли ёки ионли боғ ҳосил бўлади.

Энергиянинг афзаллик принципига мувофиқ жараён система кам энергия захирасига эга бўлган томон боради, яъни қайси жараёнда энергия кўп ажралса (бу вақтда системанинг энергияси жараёндан сўнг камаяди), жараён шу томонга йўналган бўлиши, бошқача айтганда, электронлар ички хил қайта группаланиши ҳам мумкин. Агар электрон А атомдан В атомга ўтса, у ҳолда ажралиб чиққан энергия В атомнинг электронга мойиллиги $E_B$ билан А атомнинг ионланиш потенциали $I_A$ орасидаги айирма $(E_B-I_A)$ га тенг бўлади. Агар электрон В атомдан А атомга ўтса, ажралиб чиққан энергия $E_A-I_B$ га тенг бўлади. Агар биринчи ҳолда иккинчи ҳолдагига қараганда энергия кўп ажралиб чиқаяпти, яъни $E_B-I_A>E_A-I_B$ бўлса, электрон А атомдан В атомга ўтади. Агар аксинча $E_B-I_A<E_A-I_B$ бўлса, электрон В атомдан А атомга ўтади. Шундай қилиб, электронларнинг қандай группага группаланишини ионланиш потенциали билан электронга мойиллик биргаликда ифодалайди. $E_B-I_A>I_A-E_B$ тенгсизликни $E_B+I_B>I_A+E_A$ тенгсизлик шаклида ёзиш мумкин. Кейинги тенгсизликка мувофиқ, электрон қайси томонга ўтиши (йўналиши) ионланиш потенциали билан электронга мойилликнинг йиғиндисига боғлиқ. Бинобарин, бу катталикларнинг ўртача қиймати ёки йиғиндиси атомларнинг электроманфийлигини ифодалайди:

$$X=\frac{I+E}{2} \text{ ёки } X=I+E, \qquad (1.4)$$

$X$ — электроманфийлик, $I$ — ионланиш потенциали, $E$ — электронга мойиллик. 1, 2-расмда элементларнинг даврий

жадвалдаги ўрнига қараб электроманфийлиги кўрсатилган. Бу ерда литийнинг электроманфийлиги шартли равишда бирга тенг деб олиниб, қолган элементларнинг электроманфийлиги шунга нисбатан келтирилган.




*1.2-расм.* Баъзи элементларнинг электроманфийлиги

**Ион боғланиш.** Ион боғланиш назариясини 1916 йилда Коссель кашф этган. Қуйида ана шу назария билан қисқача танишамиз.

Ион боғланиш электроманфийлик жиҳатидан бир-биридан катта фарқ қилган икки элемент орасида вужудга келади. Демак, ион боғланиш биринчи группа металлари (ишқорий металлар) билан еттинчи группа элементлари (галогенлар) орасида осонлик билан вужудга келади. Энг типик ион боғланиш NaF, NaCl бирикмаларида содир бўлади.

Ион боғланишнинг ҳосил бўлишини NaCl мисолида кўрайлик. Бунда хлор атоми натрий атомига қараганда анчагина электроманфийдир, шу сабабли улар бир-бирига маълум масофада яқинлашганда натрий ўзининг ташқи қаватидаги битта электронини хлорга беради, хлор бу электронни бириктириб олади. Натижада натрий атоми мусбат зарядланган натрий иони $Na^+$ га (катионга), хлор атоми эса манфий зарядланган хлор иони $Cl^-$ га (анионга) айланади. Ҳосил бўлган бу ионлар бир-бирини кулон кучи билан тортиб туриши натижасида NaCl ҳосил бўлади. Шундай қилиб, ион боғланиш воситасида ҳосил бўлган молекула қарама-қарши зарядланган заррачалардан иборат бўлади. Ҳар қайси ион ўз атрофида электр майдонини ҳосил қилади. Демак, бундай молекулаларда бир нечта (энг камида иккита) электр майдони бўлади. Шу сабабдан, ион боғланиши бўлган молекула *гетерополяр* (турли қутбли) *бирикма* деб аталади. Гетерополяр бирикмаларда турли хил (мусбат ва манфий) электр зарядларининг зичлиги бутун молекула бўйлаб нотекис бўлади, яъни молекуланинг бир томонида мусбат ва иккинчи томонида эса манфий электр заряди зичлиги мавжуд бўлади.



Электрон бериш ва қабул қилиш натижасида реакцияга киришадиган атомларнинг ташқи қаватидаги электронлар сони инерт газларнинг ташқи қаватидаги электронлар сонига тенг бўлиб қолади. Маълумки, 8 та (гелийда иккита) электрондан иборат қават барқарор қават ҳисобланади. Шундай қилиб, атомлар барқарор ҳолатга ўтиши натижасида ион боғланиш вужудга келади. Бинобарин, бериладиган ва бириктириб олинадиган электронларнинг сони инерт газлардаги каби атомларнинг барқарор системага ўтиши кераклиги билан белгиланади. Масалан, натрийда $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ электрон бор. У ташқи қаватдаги $3s$ электронини берса, ташқи қаватида 8, яъни $2s^2 2p^6$ электрон қолади. Хлорда эса $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ электрон бор, яъни хлорнинг ташқи электрон қавати 7 та электрондан — $3s^2 3p^5$ дан иборат. У натрийнинг электронини бириктириб олганида, унинг ташқи қаватидаги электронлар сони 8 тага етади. Демак, барқарор ҳолатга ўтиш учун Na битта электрон бериши, Cl эса битта электрон бириктириб олиши керак. Худди шунингдек, иккинчи группадаги металлар (Mg, Ca ва бошқалар) иккита электрон бериб, 2 та зарядли ионга ($Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$), учинчи группадаги Al эса учта электрон бериб, $Al^{3+}$ га айланганда, улар барқарор ҳолатга ўтади. Аксинча азот 3 та электрон, олтингугурт 2 та электрон қабул қилганда, улар барқарор ҳолатга ўтади.

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

Худди шунингдек, водород ўртача электроманфийдир. У электроманфийлиги ўзидан кичикроқ элементлар билан бирикиб мусбат валентли, электроманфийлиги катта бўлган элементлар билан бирикиб манфий валентли бўлиши мумкин. Масалан, водород фтор, хлор, кислород ва



8922

электроманфийлиги катта бошқа элементлар билан бирикканда, ўз электронини бериб, мусбат бир валентли ва аксинча, металлар билан бирикканда (NaH, SiH) электрон қабул қилиб манфий бир валентли бўлади. Шу сабабдан HCl, HBr электролизида катодда водород ажралиб чиқади, SiH электролизида эса анодда водород ажралиб чиқади.

Маълумки, IV, V, VI, VII группа элементларида энг юқори мусбат валентлик билан энг юқори манфий валентлик йиғиндиси 8 га тенг. Бунинг сабабини юқорида баён этилганлар асосида тушунтириш қийин эмас. Юқорида айтилганидек, шароитга қараб, элемент ташқи қаватидаги электронларнинг ҳаммасини эмас, балки бир қисмини бериши мумкин. Бундай вақтда элемент ўзгарувчан валентли бўлади. Ташқи қаватдаги *s* электрон ядрога *p* электрондан кўра мустаҳкамроқ боғланган бўлади ва шу сабабли маълум шароитда *p* электрон берилиб, *s* электрон қолиши мумкин. Масалан, олтингугурт ташқи қаватдаги $3s^23p^4$ электронларнинг ҳаммасини ёки фақат тўртта $3p$ электронини бериши ва шунга қараб 6 ёки 4 мусбат валентли бўлиши мумкин. Фосфор, теллур, миш‌як, сурьма каби элементларда ҳам худди шундай ҳолат кузатилади.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, гетерополяр бирикмаларнинг барча агрегат ҳолатларида ҳам атомлараро ион боғланиш сақланиб қолади. Масалан, NaCl бирикмаси газ, суюқлик ва қаттиқ ҳолатларининг ҳаммасида натрий ва хлор ионларидан иборат бўлади.

**Потенциал ўра.** Маълум системани ҳосил қилган массалар оралиғидаги масофа ўзгариши билан системанинг потенциал энергияси (энергия захираси) ҳам ўзгаради. Масалан, молекуладаги атомларнинг бир-бирига нисбатан силжиши натижасида молекулаларнинг потенциал энергияси ўзгаради. Шу билан бир қаторда, баъзан молекулалар деформацияланганда атомлар орасидаги масофа ўзгармасдан қолиши мумкин, бу вақтда ҳам деформацияланиш натижасида молекуланинг потенциал энергияси ўзгаради (масалан, юқори босим таъсирида). Потенциал ўра диаграммаси юқоридаги ҳолларда молекула потенциал энергиясининг ўзгаришини ифодалайди.

Атомлар бир-бирига яқинлашганда улар орасидаги тортишиш-итарилиш кучлари ўзгаради. Одатда, тортишиш кучи манфий, итарилиш кучи эса мусбат ишора билан белгиланади.

Масофа ўзгарганда тортишиш кучи итарилиш кучига қараганда камроқ ўзгаради. Натижада бу икки кучнинг йи-



ғиндиси (потенциал энергия) масофа ўзгариши билан ўзига хос тарзда ўзгаради. Бу ўзгариш расмда яхлит қора чизиқ билан кўрсатилган. Расмда абсциссалар ўқига атомлар орасидаги масофа, ординаталар ўқига эса молекуланинг потенциал энергияси $U(r)$ қўйилган, ординаталар ўқида нолдан юқоридаги қийматлар итарилиш энергиясини, нолдан пастдаги қийматлар тортишиш кучи энергиясини ифодалайди. Эгри чизиқ потенциал ўрани ҳосил қилганлиги расмдан кўриниб турибди. Ўранинг чап томонидаги энергия мусбат ишорали бўлиб, атомлар орасидаги масофа камайиши билан у асимптом ўқига яқинлашиб боради, яъни атомларнинг бир-бирини итариш кучи тез ортиб боради. Ўранинг ўнг томонидаги энергиянинг қиймати масофа чексиз ($r_\infty$)бўлганда эгри чизиқ абсцисса ўқига асимптота бўлиб кетади.

Энергиянинг $r_\infty$ даги қиймати нолга тенг деб қабул қилинган. Бошқача айтганда, бир-биридан чексиз узоқлашган атомлар бир-бирига таъсир қилмайди. Атомлар орасидаги масофа $r_0$ га тенг бўлганда, потенциал энергия масофа диаграммасида энг катта потенциал қийматли ўра ҳосил бўлади, бу пайтда молекуланинг потенциал энергияси эса минимум (Д) қийматга эга бўлади. Демак, термодинамика қонунига мувофиқ, бу вақтда молекула энг барқарор ҳолатда бўлади.

Агар молекулалар мувозанат ҳолатдан четга чиқса, ундаги атомлар тебранма ҳаракатга келади. Расмда ўрани кўндаланг кесиб ўтган чизиқлар ҳар хил квант сонли тебранма ҳаракат энергиясининг квант даражасини кўрсатади. Бу энергия даражалари ўрани тўлдиради, лекин ундан ошира олмайди. Тебранма ҳаракат энергияси потенциал эгри чизиғи билан учрашганда уни батамом потенциал энергияга айлантиради. Потенциал ўра ичида тебранма ҳаракат энергияси чизиғининг узунлиги тебраниш амплитудасига тенг бўлади. Амплитуда эса квант сони — *n* билан белгиланиб боради ва ўрага (абсциссалар ўқига) етганда тебраниш энергияси диссоциланиш энергияси (Д) га тенг бўлади. Бу энергия даражасида молекула атомларга диссоциланади.

**Ион боғ энергияси.** Газ ҳолидаги Cs ва Cl дан газ ҳолидаги CsCl ҳосил бўлганда Cs нинг ионланиш потенциали 3,89 эв/г · атом ва Cl нинг электронга мойиллиги 3,81 эв/г · атомга тенг бўлади. Демак, CsCl ҳосил бўлганда 3,89 − 3,58=1,58 эв иссиқлик (энергия) ютилади. Шундай қилиб, ион системасининг энергияси нейтрал система-

нинг энергия захирасидан кўп, яъни термодинамика принципига кўра, CsCl молекуласи Cs+0,5 $Cl_2$ системасига нисбатан беқарор бўлиши керак. Лекин бунда ҳосил бўлган ионлар бир-бири билан тортишади, бунда тортишиш кучи ҳосил бўлади. Бу куч системани барқарорловчи куч бўлиб, у Кулон қонунига мувофиқ системанинг потенциал энергиясини камайтиради:

$$U = \frac{N e^2 \cdot z_1 \cdot z_2}{r} = \frac{1{,}49}{r} \text{ эв/моль} \qquad (1.5)$$

Бу ерда: $N$ — Авогадро сони: $z_1$, $z_2$— ионлар заряди, $\bar{e}$ — электрон заряди, $r$ — ионлар орасидаги масофа. Демак, $r$ — 1,147·10 (114,7 Å) дан кам бўлганда, стабилловчи Кулон кучи CsCl системанинг ҳосил бўлишини таъминлайди, яъни бу масофада $U$=1,58 эв/ккал га тенг бўлади. NaCl учун $r$=10,6 Å га тенг.

Агар ионларни деформацияланмайдиган шарлар деб фараз қилинса (лекин бу аниқ эмас) улар ўртасидаги тортишиш кучи Кулон қонунига мувофиқ

$$f_m = -\frac{e_1 e_2}{r^2}$$

бўлади. Агар $e_1$=$e_2$ бўлса, $f_m = -\frac{e^2}{r^2}$ тортишиш энергияси

$U_m = -\frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r}$ бўлади.

Ионлар бир-бирига жуда яқинлашганда электрон қаватларнинг ва ядроларнинг бир-бирига таъсири натижасида ионлар ўртасидаги итарилиш кучи вужудга келади. Борн-Лондон назариясига мувофиқ, бу вақтда вужудга келган итарилиш энергияси

$$U_u = \frac{B}{r^n} \qquad (1.6)$$

бўлади. Бу ерда: $n$ — Борннинг итаришиш коэффициенти деб аталади, у 1 дан анча катта сон бўлиб, қиймати ионнинг табиатига боғлиқ. Масалан, He учун 5 га, Br учун 12 га тенг.

Итаришиш кучи

$$f_u = -\frac{dU_u}{dr} = \frac{nB}{r^{n+1}} \qquad (1.7)$$



$r_0$ — оралиқда (потенциал энергия масофа диаграммасининг энг чуқур нуқтасида) мувозанат қарор топиб, бу кучлар тенглашади:

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

бундан: $B = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n}$ келиб чиқади.

$B$ нинг бу қиймати (1.6) тенгламага қўйилса:

$$U = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n r_0^n} = \frac{e^2}{n r_0} \text{ бўлади.} \qquad (1.8)$$

Ионлар ўртасидаги ўзаро таъсир энергияси $U=U_m+U_n$ тенг бўлганлигидан (1,6) ва (1,8) тенгламалардан:

$$U = -\frac{e^2}{r^n} + \frac{e^2}{n r_0} = -\frac{e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (1.9)$$

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

$$U = -\frac{e^2 z_1 z_2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (1.10)$$

$z_1, z_2$ – ионлар заряди (валенти).

Газ ҳолидаги бир валентли атомлардан газ ҳолидаги ионли молекула ҳосил бўлганда ($A+B=A^+ \cdot B^-$) ажралиб чиқадиган энергия ионли молекуланинг ҳосил бўлиш энергиясига тенг. Буни қуйидаги тенглама шаклида ифодалаш мумкин:

$$E_{AB} = -\frac{e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + E_B - I_A \qquad (1.11)$$

$E_B$ $B$ нинг электронга мойиллиги; $I_A$–$A$ нинг ионланиш энергияси (1.11) тенгламанинг ўнг томони Маделунг коэффициентига ва Авогадро сонига кўпайтирилганда 1 моль ион бирикманинг атомлардан ҳосил бўлиш энергияси келиб чиқади:

$$E_B = -\frac{ANe^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + E_B - I_A$$

бу ерда: $N$ — Авогадро сони; A — Маделунг константаси; бу константа айни ионга унинг атрофида (иккинчи, учинчи ва ҳоказо координацион сфераларда) турадиган ионларнинг таъсирини ҳисобга олади. Масалан, NaCl учун Маделунг константаси 1,74756 га ва CsCl учун A=1,76267 га тенг.

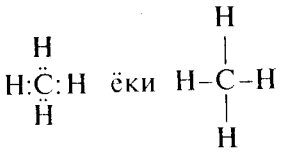
**Ковалент боғланиш.** Ўзаро бирикувчи элементлар атомларининг электроманфийлиги бир-бирига тенг ёки жуда яқин бўлганда, ковалент боғланиш вужудга келади. Бундай боғланиш $H_2$, $O_2$, $N_2$, $CH_4$ сингари молекулаларда мавжуд.

Ковалент боғланиш назариясини 1916 йилда Льюис таклиф этган. Бу назарияга кўра, ковалент боғланишнинг ҳосил бўлишида электрон бир атомдан иккинчи атомга ўтмайди, балки ўзаро таъсир этадиган иккала атомга тегишли бўлиб қолади. Бу боғланишни водород молекуласи мисолида кўриб чиқамиз.

Льюис ковалент боғланишни схема кўринишида қуйидагича таърифлайди: атом ядроси шу элементнинг символи билан, ташқи қаватдаги электронлар эса нуқталар билан ифодаланади. Шунга кўра, водород молекуласи қуйидагича ҳосил бўлади:

$$\dot{H} + \dot{H} = H:H$$

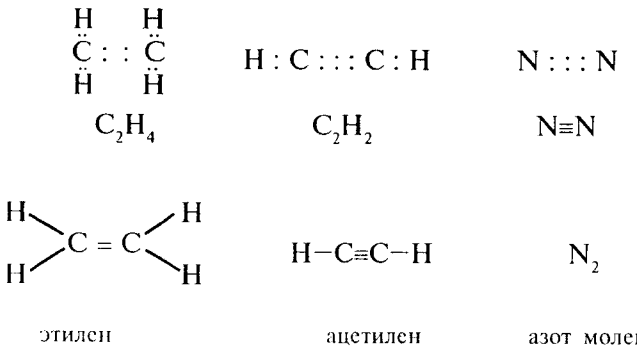
Бу боғланишнинг ҳосил бўлишида икки атомдаги электронлар иштирок этади. Яъни ҳар бир атом битта электронини «ўртага ташлайди» ва натижада, ҳосил бўлган электрон жуфти ҳар икки атом учун умумий бўлади, яъни атомлар атрофида эркин айланади ҳамда ядроларни ўзаро тортиб туради. Шундай қилиб, ҳар қайси атом атрофида иккита электрон бўлади, яъни электронлар инерт газдаги (масалан, гелийда) каби группаланиб, барқарор система вужудга келади. Бошқа молекулаларда эса баъзи атомлар атрофидаги электронлар сони 8 тага етади, натижада электронлар яна инерт газлардаги каби группаланади. Масалан, метан молекуласидаги боғлар қуйидагича ифодаланади:






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

Иккита атомни боғлайдиган электронлар жуфти сони иккита ёки учта бўлиши ҳам мумкин. Буни этилен, ацетилен ва азот молекуласидаги боғланишлар мисолида кўриш мумкин:




Кимёвий формуладаги валентлик ишораси — чизиқча билан ифодаланади ва у бир жуфт электронга тўғри келади.

Шундай қилиб, ковалент боғланишда ўзаро таъсир этаётган атомлар ташқи қаватдаги электронларнинг бир қисмини (ёки ҳаммасини) боғ ҳосил қилишга сарфлайди. Боғ ҳосил бўлишда иштирок этадиган бу электронлар ҳар икки атомнинг таъсирида бўлиб, маълум вақтда биринчи атом ва маълум вақтда иккинчи атом атрофида айланади, яъни маълум эҳтимоллик билан иккита атом атрофида ҳаракат қилади. Маълум вақтда эса иккита атомнинг ядроси орасида бўлиб, уларга бир вақтда тортилади, бу билан эса иккита атомни бир система қилиб боғлайди.

Ковалент боғланиш кўпроқ органик бирикмаларда учрайди. Бундай боғланишнинг табиатини фақат квант механика асосида изоҳлаб бериш мумкин.

**Валент боғланиш усули (ВБ).** Ковалент боғ ҳосил бўлишини квант механиканинг валент боғланиш (ВБ ёки электрон жуфтлар) усули орқали яхши тушуниш мумкин. Бу усул Гейтлер ва Лондон (1927) томонидан яратилиб, сўнгра Слейтер ва Полинг томонидан ривожлантирилган. Бу усул билан водород молекуласининг ҳосил бўлиши мисолида танишамиз. $H_2$ молекуласининг I,3-расмда схематравишда тасвирланган *а, в* ядроси ва 1,2 электронларнинг ўзаро таъсирланишини кузатайлик.

Бу системанинг потенциал энергияси $U$ қуйидаги тенгламадан топилади:

$$U = e^2\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{1,2}} - \frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} - \frac{1}{b_1} + \frac{1}{b_2}\right)\ldots \qquad (1.12)$$

бу ерда:

$a$ — ядро билан 1,2-электронлар тортишув энергияси: $-U_a = \frac{e^2}{a_1} + \frac{e^2}{a_2}$

$b$ — ядро билан 1,2-электронларнинг тортишув энергияси: $-U_b = \frac{e^2}{b_1} + \frac{e^2}{b_2}$

$e$ — ядро ва электронларнинг бир-бирини итариш энергияси: $+U_я = \frac{e^2}{R}$; $U_e = \frac{e^2}{r_{1,2}}$.

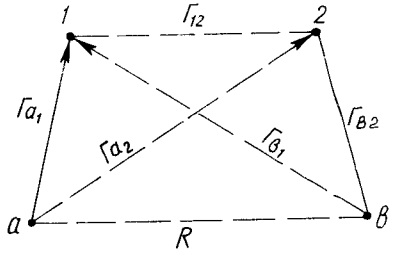
Умуман

$$U = -U_a - U_b + U_я + U_e$$

Юқоридаги тенгламалардан ва Шредингер тенгламаларидан фойдаланиб, тўлиқ энергиянинг минимум қийматини топиш мумкин эмас, чунки $\psi$ функцияси номаълумдир. Вазифа тўлқин функциясининг ифодасини топишдан иборат. Бунинг учун ВБ усулидан фойдаланамиз. Атомлар бир-биридан чексиз узоқлашган ($R\to\infty$) деб фараз қилайлик; бу вақтда ҳар қайси ядро фақат битта электрон билан боғланади; бинобарин, нормал ҳолдаги битта водород атомининг энергияси:

$$E_0 = -\frac{e^2}{2a_0} = -13{,}6 \text{ эв. га тенг.} \qquad (1.13)$$

Бунда, $a_0$ — ядро билан электрон орасидаги масофа. Икки атомдан иборат бундай молекуланинг нормал ҳолатдаги энергияси $E=2E_0$ бўлади. Бир-биридан шундай узоқлашган атомнинг тўлқин функцияси $\psi_a(1)$ ва $\psi_b(2)$ бўлсин; бу ишорада 1 рақами $\psi_a$ функциянинг $x, y, z$ аргументини, 2 рақами эса $\psi_b$




*1.3- расм.* $H_2$ молекуласидаги атомлар (Нб, Нв)нинг таъсири.



учун $x_2, y_2, z_2$ аргументни ифодалайди. Бундай ажралган ҳар қайси атомнинг тўлқин функцияси:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0 s}} N^{-} e^{r_0/a_0} \text{ бўлади.} \qquad (1.14)$$

Бу ерда: $s$ — электроннинг радиусли шар ичида бўлиш эҳтимоли; $a_0$ — энг кичик орбитал радиус (Бор радиуси).

Квант механика назариясига мувофиқ, бир-биридан узоқлашган (боғланмаган) бундай системанинг тўлқин функцияси $\psi$ қуйидагига тенг бўлади:

$$\psi_1 = \psi_a(1)\,\psi_b(2) \qquad (1.15)$$

Энди атомлар кимёвий боғ ҳосил қила оладиган даражада бир-бирига яқинлашсин, дейлик. Бундай ҳолда ҳар қайси электроннинг бирор ядрога боғланиши эҳтимоли бир хил бўлади, бошқача айтганда, электронлар ўз ўрнини алмаштириши мумкин, биринчи электрон *в* ядрога ва иккинчи электрон *а* ядрога тортилиши мумкин. Электронлар ўрин алмаша олиши мумкинлиги сабабли $H_2$ система учун яна 1 та тўлқин функциясини тузиш мумкин. Бу алмашинишдан кейинги ҳолат функцияси бўлади. Бунда системанинг тўлқин функцияси қуйидагича бўлади:

$$\psi_2 = \psi_a(2)\,\psi_b(1) \qquad (1.16)$$

Иккала электрон бир-биридан фарқ қилмаганлигидан $\psi_1$ ва $\psi_2$ ўрнига $\psi$ ни киритиш янада аниқроқ натижага олиб келади:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \qquad (1.17)$$

Бу ерда: $c_1$ ва $c_2$ турғун сонлар. $\psi$ — қиймати ёрдамида Шредингер тенгламасидан E — нинг тақрибий минимум қиймати топилади. $H_2$ молекуласи симметрик бўлганлиги учун вариация усули $c_1^2 = c_2^2$ ва $c_1 = \pm c_2$ эканлигини кўрсатади. Шундай қилиб:

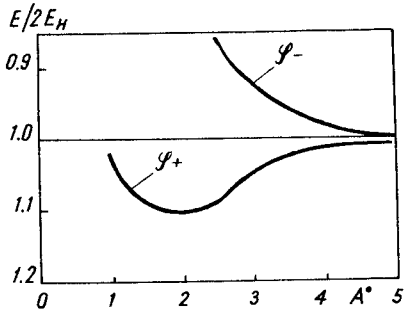
$$\psi = \psi_1 \pm \psi_2 \text{ га тенг.} \qquad (1.18)$$

Электронлар жой алмаштирганда ўз аломатини ўзгартирмайдиган $\psi_+$ функция

$$\psi_+ = \psi_1 + \psi_2 = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \qquad (1.19)$$

*симметрик функция*, ўз аломатини ўзгартирадиган $\psi_-$ — функция эса *антисимметрик функция* дейилади. $\psi_-$ — учун юқоридаги ифодани ёзиш мумкин:

$$\psi_- = \psi_1 - \psi_2 = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_e(2)\psi_b \quad (1)$$




*1.4- расм.* $H_2$ молекуласининг потенциали эгри чизиғи.

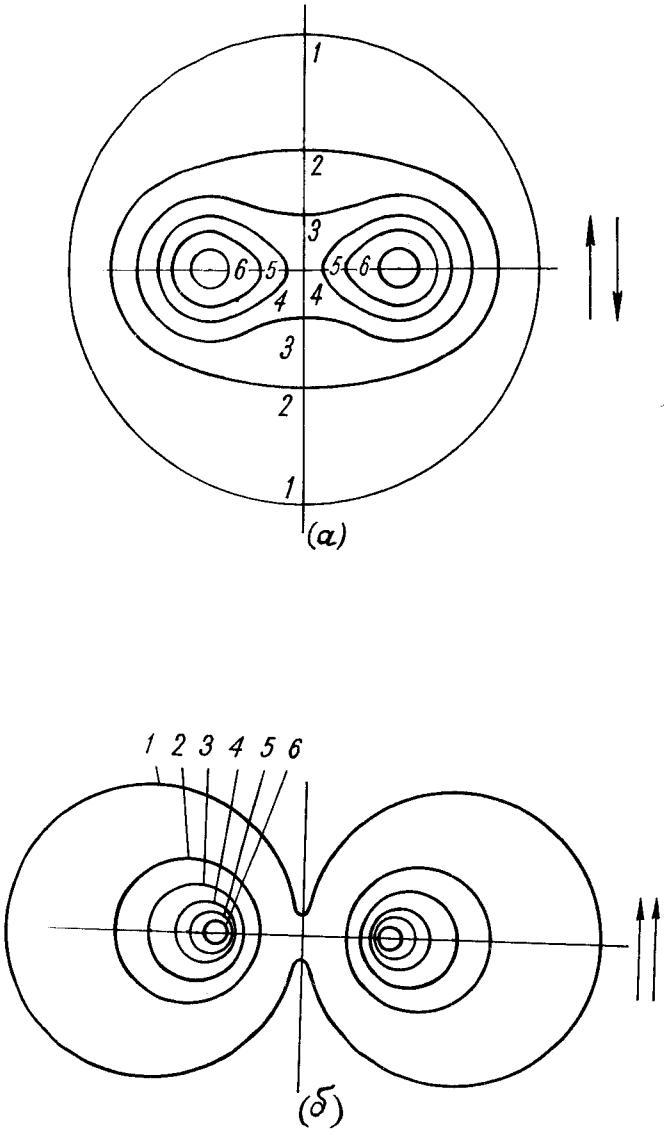
I.4-расмда атом ядролари ўртасидаги масофа ўзгариши билан молекуланинг потенциал энергияси ҳам ўзгариши тасвирланган. Расмдан кўриниб турибдики, фақат $\psi_+$ қийматида бўлганда E минимум қийматга эга бўлади. $\psi_+$ функциянинг қандай физик маъноси бор? Ҳар қайси электроннинг $\psi_+$ функцияси *n, l, m* квант сонларига боғлиқ, электронлар алмашганда симметрик функция ўзгармайди. Демак, электронлар бир-биридан фарқ қилмаслиги керак. Лекин бу Паули принципига зиддир. Иккинчидан, $\psi_+$ функцияни ҳисоблашда спин эътиборга олинмаган эди. Шунга кўра, ҳолати $\psi_+$ функция билан характерланадиган молекулада электрон спинлар антипараллел бўлиши керак. Аксинча $\psi_-$ функция эса параллел спинли электронларга мансуб. Шундай қилиб, турли спинли электронлар бир-бирига яқинлашишга, бир хил спинли электронлар эса бир-биридан узоқлашишга ҳаракат қилади. Бунга *спинлар корреляцияси* дейилади. Учинчидан, электронлар бир хил (манфий) зарядланганлиги учун бир-бирини итаради. Бунга *заряд корреляцияси* дейилади. Бу икки хил корреляциянинг комбинациясига *электронлар корреляцияси* дейилади.

Электр заряди зичлигининг молекула бўйлаб тақсимланишини ҳисоблаш шуни кўрсатадики, агар электронларнинг спини антипараллел бўлса, уларнинг тўлқинли функциялари бир-бирига қўшилади ва икки атом ядролари орасида электр зарядининг зичлиги ортади, яъни электрон булутлар бир-бирини қоплайди. Аксинча, электронларнинг спини параллел бўлса, икки ядро орасидаги электрон булутлар зичлиги камаяди ва кимёвий бирикма ҳосил бўлмайди.

I.5-расмда юқорида айтилган фикрлар схема равишда кўрсатилган. Ундаги рақамлар шартли равишда электронлар булутининг зичлигини кўрсатади.

Гейтлер ва Лондон юқорида баён этилган тақрибий усул ёрдамида водород молекуласининг энергияси, яъни $H_2$ —






*1.5- расм.* Параллел (а) ва антипараллел (б) спинларнинг электрон булути.

ҳосил бўлганда ажралган энергияни ва атомлар орасидаги мувозанат масофа учун қуйидаги қийматларни олдилар:

$$E=3{,}14\ эв;\ r_0=0{,}8669\ A^\circ.$$

Тажрибада эса:

$$E=4{,}746\ эв;\ r_0=0{,}741\ A^\circ.$$

эканлиги аниқланди.

1960 йилда Колос ва Рутан тўлқин функцияси учун анчагина мураккаб тенглама тузиб қуйидаги натижаларни олдилар:

$$E=4{,}7467\ эв\ \text{ва}\ r_0=0{,}7412\ A^\circ.$$

яъни натижа анча яхши.

Гейтлер ва Лондоннинг кимёвий боғ ҳосил бўлиш механизми тўғрисидаги валент боғланиш усулига асосланган тасаввурлар мураккаб молекулалардаги боғларнинг ҳосил бўлиш механизмини тушунтиришга асос бўлди. Бу тасаввурлар Слейтер ва Полингнинг электрон жуфти усули ёки валентликнинг спин назариясида ривожлантирилди. Бу усул *валент боғлар усули,* деб ҳам аталади. ВБ усулининг асосий қоидалари қуйидагилардан иборат:

1. Якка боғлар икки атомдаги қарама-қарши спинли электрон жуфтидан ҳосил бўлади. Бунда уларнинг электрон булути бир-бирини қоплайди ва бу жойда булут зичлиги ортади. Натижада системанинг потенциал энергияси камаяди, яъни боғ ҳосил бўлади. Электрон булутлар қанчалик кўп қопланса, ядрога тортилиш ҳам шунча кучли бўлади ва боғ мустаҳкам бўлади.

2. Бу боғлар тўлқинли функциянинг кўп қопланиш томонига йўналган бўлади.

3. Атомдаги бир-бирини кўп қоплайдиган орбиталларгина кучли кимёвий боғ ҳосил қилади.

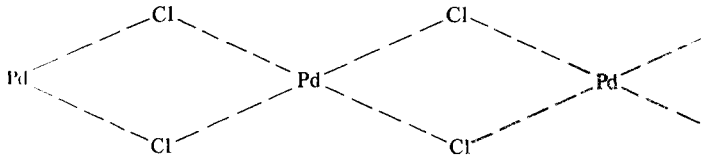
**Координацион боғланиш.** Координацион боғланиш кўпинча комплекс бирикмаларда учрайди. Координацион бирикмаларнинг хоссаларини квант механика ёрдамида изоҳлашда тўрт хил: валент боғланишлар (ВБ) назарияси, кристаллар майдони назарияси, лигандлар майдони ва молекуляр орбита (МО) назариясидан фойдаланилади. Булар ичида энг мукаммали МО назариясидир. Лекин бу ерда фақат ВБ назариясидан фойдаланамиз. Бу боғланиш ўз табиатига кўра ковалент боғланиш бўлиб, фақат ҳосил бўлиш механизми билан ундан фарқ қилади. Ковалент боғланишда электронлар жуфти иккита атом электронларидан ҳосил бўлади. Лекин координацион боғнинг ҳосил бўлишида фақат битта атомнинг электронлари иштирок этади, яъни боғ ҳосил қилувчи электронлар жуфтини битта атом беради. Электронини боғ ҳосил қилиш учун берган атом, *электрон жуфтлар донори* (лиганд) деб, бу электронлар эвазига боғланган иккинчи атом эса *электрон жуфтлар акцептори* деб аталади. Шу сабабдан координацион боғланиш яна *донор-акцептор* боғланиш деб ҳам аталади.

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

Аммиак водород иони билан бирикиб, аммоний ионини ҳосил қилганида, аммиак донор, водород иони эса акцептор бўлади. $[NH_3{\cdot}BF_3]$ комплекс бирикмаси ҳам шу йўсинда ҳосил бўлади.

Бунда ҳам аммиак донордир. Координацион бирикмаларда ҳамма боғлар бир хил ва ҳамма орбиталлар гибридланган бўлади. σ ёки π боғлар координацион боғлар бўлиши мумкин.

Донор акцептор боғланиш юзасидан кейинги йилларгача олиб борилган илмий ишлар бундай боғланишнинг кенг тарқалганлигини кўрсатди. Бу текширишлардан фарқ равишда ҳосил бўлишида иштирок этмаган («тақсимланмаган») электрон жуфтларигина эмас, балки иштирок этган «тақсимланган» электрон жуфтлари ҳам янги боғ ҳосил қилиши ва элемент бир неча валентли бўлиб, турли бирикмалар ҳосил қилиши мумкинлиги аниқланди. Масалан, хлор бир вақтда иккита атом билан боғланиши натижасида $AlCl_3$ нинг димери $Al_2Cl_6$ ни ва $PdCl_2$ полимерини ҳосил қилади.




Бундай бирикмалар «кўприкли» бирикмалар дейилади. Шу билан бирга, боғ ҳосил қилган электронлар жуфти фақат 2 та атом ядроси атрофида эмас, балки бир қанча атомлар ядроси атрофида ҳаракат қилиши мумкин, деб фараз қилинади.

**Қутбли боғланиш.** Қутбли боғланиш ўз табиати ва ҳосил бўлиш механизмига кўра ковалент боғланишнинг

бир кўринишидир. Ковалент боғланишда атомлар (элементлар)нинг электроманфийлиги тенг бўлганида (масалан, $H_2$, $O_2$, $Cl_2$ молекулаларида) электронлар жуфти икки атом ядросининг ўртасида бўлади. Агар элементларнинг электроманфийлиги бир-биридан ион боғланиш ҳосил қила оладиган даражада фарқ қилмасдан, фақат бироз фарқ қилса, электронлар жуфти нисбатан электроманфийроқ бўлган элементга томон силжиган бўлади. Масалан, хлор атоми водород атомига нисбатан электроманфийроқ бўлганлиги учун, улар маълум масофагача бир-бирига яқинлашади ва электронлар қайта группаланади, бу атомларни боғловчи боғнинг ҳосил бўлишида иштирок этган электронлар жуфти хлор атомига томон бироз силжиган бўлади. Бундай боғланиш шартли равишда қуйидагича ифодаланади: H→Cl (электрон жуфтининг қайси атомга томон силжиганлигини кўрсатади).

Шундай қилиб, қутбли боғланишда боғ ҳосил бўлишида иштирок этган электронлар жуфти, фақат иккала атом ядролари орасида симметрик тақсимланган (ковалент боғланишдаги каби) ёки атомлардан бирининг атрофидагина жойлашган (ион боғланишдаги каби) бўлмай, балки электронлар жуфти булути бутун система бўйлаб (иккала атом орасида) тақсимланади (лекин у бир атом атрофида иккинчисига нисбатан зичроқ бўлади), натижада бир атом бироз мусбат, иккинчиси эса бироз манфий зарядланиб қолади. Одатда, бу $H^{\delta+}Cl^{\delta-}$ кўринишида ёзилади. Бу ($\delta^+$, $\delta^-$ ишора) H ва Cl нинг тўлиқ эмас, балки бир қисм зарядга эга эканлигини кўрсатади. Атомларнинг қанчалик зарядланганлигини ҳисоблаш мумкин. Юқоридаги мисолда хлор манфий, водород эса мусбат зарядланган. Натижада ион боғланишдаги каби, иккита электрон майдони вужудга келади.

Ўзаро таъсир этадиган атомларнинг электроманфийлиги бир-биридан қанча кўп фарқ қилса, электрон жуфти ҳам шунча кўп силжиган бўлади. Масалан, электронлар жуфти HF да HCl дагидан кўра F — томон кўпроқ силжиган. Шуни ҳам таъкидлаб ўтиш керакки, муайян молекулада 100% ион боғ ёки 100% ковалент боғ бўлмайди. Аслида, бир молекулада турли хилдаги боғлар турли улушда



мавжуд бўлади. Масалан, нитробирикмада азот атоми билан бирга кислород атоми ўртасида ковалент, иккинчи кислород атоми билан қутбли боғ билан боғланган. Шундан келиб чиқиб, молекулада комбинациядан иборат боғлар мавжуд:

$$R - N\begin{matrix}=O\\ \\ -O^-\end{matrix}$$

Бундай боғ *семиполяр (ярим қутбланган) боғ* дейилади.

**Қутбли боғланиш ва молекулаларнинг қутблилиги.**

Қутбли боғланиш воситасида ҳосил бўлган молекулаларда электрон зарядининг тенг тақсимланмаслиги юқорида кўрсатилган. Молекуланинг бир қисмида мусбат, иккинчисида манфий заряд устун бўлади. Бундай молекулалар — қутбланган (поляр) молекулалар дейилади. Миқдор жиҳатдан тенг ва бир-биридан маълум *l* масофада турган $e^+$ ва $e^-$ қарама-қарши электр зарядларидан иборат система *диполь (икки қутбли) система* деб аталади. Бундай системада мусбат ва манфий зарядларнинг оғирлик марказлари бир-бирини қопламайди, балки бир-биридан маълум масофада бўлади. Бу зарядлар миқдорининг ҳар бирининг масофага кўпайтмаси диполь моменти деб аталади:

$$\mu = el \qquad (1.20)$$

Бу ерда $\mu$ — диполь моменти.

Қутбли боғланиш, яъни молекуланинг қутблилиги шу диполь моментининг қиймати билан ўлчанади. Дипол моменти нолдан катта бўлган молекулалар *қутбланган молекулалар* ёки *диполь молекулалар* ҳисобланади.

$3{,}33 \cdot 10^{-30}$ Ж ($10^{-18}$ — эл · ст) бирлик диполь моментини бирлиги қилиб қабул қилинган: бу бирлик *дебай* деб юритилади. Масалан, сувнинг диполь моменти $1{,}84 \cdot 10^{-18}$ эл · ст. бирлик, яъни 1,84 *Д* дир. Диполь момент вектро (маълум томонга йўналган) катталик бўлиб, шартли равишда мусбат заряддан манфий заряд томон йўналган деб қабул қилинган. Шу сабабли фақат қутбли боғ бўлган ҳар қандай молекула ҳам қутбланган молекула бўлавермайди. Молекуланинг диполь моментга эга бўлиш-бўлмаслиги тўғрисида хулоса

чиқариш учун унинг симметрия элементлари ҳам эътиборга олиниши керак.

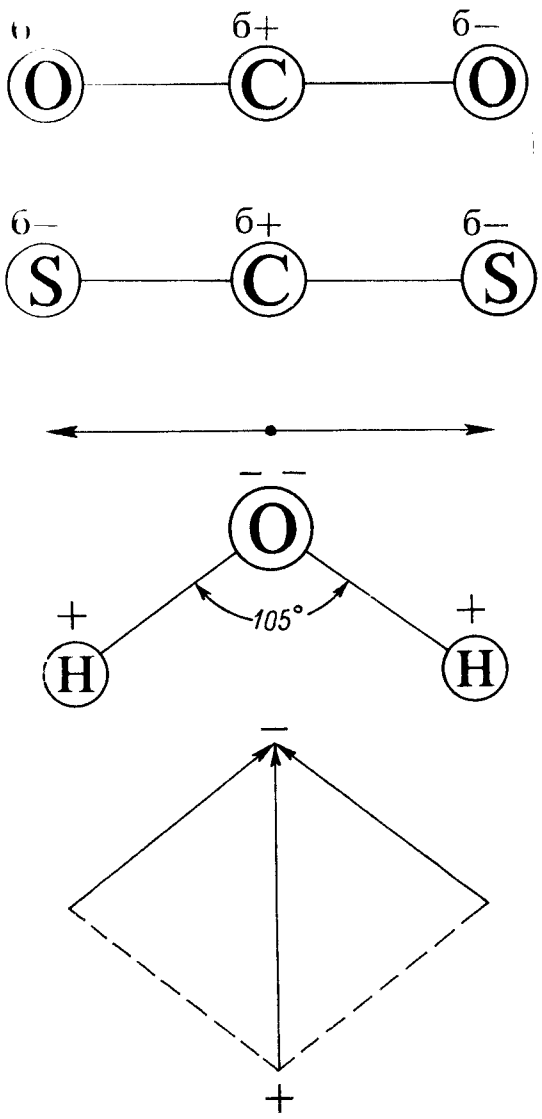
Икки атомли молекулаларда молекуланинг қутблилиги ундаги биргина боғланишнинг қутблилиги билан ўлчанади. Бир хил атомлардан иборат молекулаларда ($H_2$, $O_2$, $N_2$ ва бошқаларда) электр заряди бир текис тақсимланган, яъни $\mu=0$ бўлади. Турли атомлардан тузилган молекулаларда $\mu$ нинг қиймати нолдан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

Кўп атомли молекулаларда қутбли боғланиш бўлмаса, молекула ҳам қутбли бўлмайди. Агар молекулаларда биттагина боғланиш қутбли бўлиб, қолган боғланишлар қутбсиз бўлса, молекуланинг қутблилиги шу ягона қутбли боғланишнинг қутблилиги билан ўлчанади. Агар молекулада бир неча қутбли боғланиш мавжуд бўлса, молекуланинг диполь моменти шу боғланишлар диполь моментининг параллелограмм қоидаси асосида қўшилган йиғиндисига тенг бўлади. Масалан, $CO_2$ ва $CS_2$ бирикмаларида боғланишлар қутбли, лекин бир чизиқда симметрик жойлашган I.6 *а*-расмлар. Шунинг учун бу молекулаларнинг умумий диполь моменти нолга тенг ($\mu$-0) бўлади. Бу тажрибада тасдиқланган.

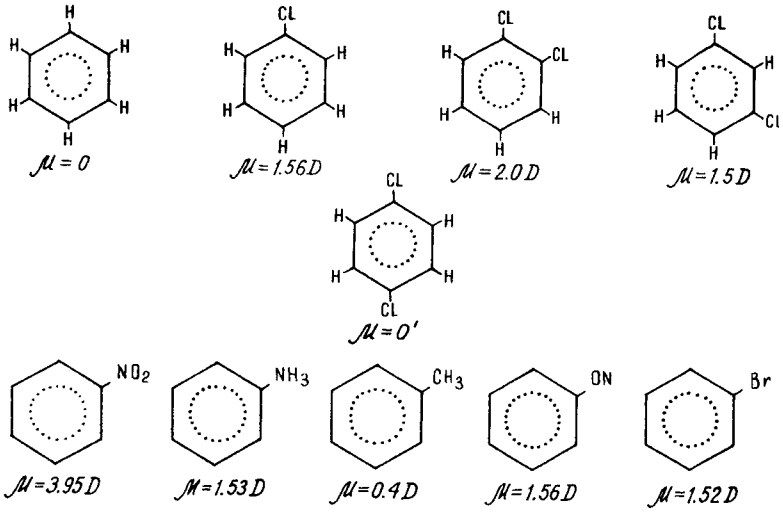
Кўпчилик ҳолларда боғларнинг моменти бир-бири билан тўла ейишиб кетмайди. Масалан, сув молекуласида водород билан кислород орасидаги боғланишлар қутбли боғланиш бўлиб, улар бир-бирига нисбатан ≈105° бурчак ҳосил қилади. Шунинг учун молекуланинг умумий диполь моменти ундаги айрим диполларнинг параллелограмм қоидаси асосида қўшилган йиғиндисига тенг бўлади (1.8 *б*-расм).

Агар молекулага бошқа атом ёки атомлар группасини (радикалларни) киритиш йўли билан унинг симметриклиги бузилса, молекуланинг қутблилиги ортади; асимметрия кучайган сари қутблилик ҳам орта боради. Бунга бензолнинг хлорли ҳосиласи мисол бўлади:






*1.8-расм. а* — $CO_2$ ва $CS_2$ молекулаларининг диполи (пастда вектор-нинг қўшилиши кўрсатилган), *б* — сув молекуласининг диполи.




Симметрик тузилган молекулада, диполь моментининг нолга тенглигини, асимметрик тузилган молекуланинг диполь моменти бўлиши мумкинлигини *транс* ва *цис*-изомерлар мисолида кўриш мумкин:




*транс-дихлорэтилен* μ=0



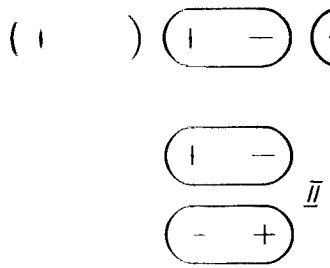

*цис-дихлорэтилен*
μ=1,89*D*

Юқорида баён этилган ҳолларда диполь момент қийматининг ортиши алмашинган группаларнинг табиатига (чунончи, унинг электрманфийлигига) ҳам боғлиқ.

Қутбланган молекулаларнинг диполига *туғма диполь* дейилади. Масалан, сув, спирт, галогенидлар қутбланган молекулалардир. Шунга кўра, уларнинг туғма диполи бор. Бензол углеводородининг туғма диполи йўқ. Қутбланмаган молекула (±) ва қутбланган молекула (+−) билан ишораланади.

Қутбланган молекулаларнинг бир қанча умумий хоссалари бор. Молекулада диполнинг мавжудлиги натижасида улар бир-бирига нисбатан маълум тартибда жойлашади. Бир молекуланинг мусбат қутби иккинчи молекуланинг манфий қутбига тортилиб, электростатика қоидаси асосида жойлашади (1.7-расм).





*1.7- расм.*

Молекулалар шундай жойлашганда система жуда барқарор бўлади, чунки улар қарама-қарши ишорали қутблари билан бир-бирини тортади ва улар орасида боғланиш ҳосил бўлади. Бу боғланишга *диполлараро боғланиш* дейилади. Диполлараро боғланиш системанинг потенциал энергиясини камайтиради. Улар диполлараро боғланиш кучли бўлса, молекулалар бир-бири билан бирикиб (комплекс ҳосил қилиш орқали) ассоциланиши мумкин.

Улар системада ион ва қутбли молекулалар мавжуд бўлса, улар орасида *ион-диполь* боғланиш ҳосил бўлиши мумкин. Бундай боғланиш электролитик диссоциланишда асосий роль ўйнайди.

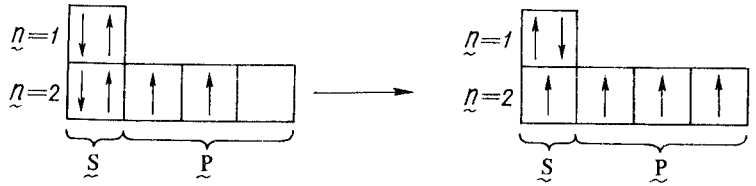
## ВАЛЕНТЛИК

**Валентлик тушунчаси** кимё фанига 1853 йилда Э. Франкланд томонидан киритилган. Валентлик маълум атомининг бошқа элемент атоми билан бирланиш ёки бирикмаларда бир-бирининг ўрнини эгаллаш хусусиятидир. Атом тузилиши аниқланганидан кейин, квант механика асосидагина валентлик тушунчасини ва унинг қонуниятини тушунтириш мумкинлигини англаб етилди. Коссель (1916 й.) назариясига биноан элементлар (ёки элементлар группаси) кимёвий реакцияга киришганда биттаси электрон беради, иккинчиси эса уни қабул қилади. Шунга кўра, валентлик сонини электрон қаватдаги электронлар сонини инерт газларнинг сонлари 8 (ёки 2) тага етказиш учун берилиши ёки қабул қилиниши керак бўлган электронлар сонига тенг. Ковалент боғ ҳосил бўлганида Коссель назарияси ноаниқ бўлиб қолди. Льюис бўйича, валентлик молекула ҳосил қилишда элемент атомларининг ковалент боғ ҳосил қилишга электрон жуфтларига берган электронлар сонига тенг. Коссель ва Льюис назарияси расмий бўлиб бир ёқламалиги туфайли ҳамма валентлик хилларини ўз ичига олмайди.

Валентлик тушунчаси 1927 йилда квант механика нуқтаи назаридан Гейтлер ва Лондон томонидан ойдинлаштирилди. Бу назарияга мувофиқ, *элементнинг валент-*

*лиги унинг атомидаги жуфтлашмаган (якка) электронлар сонига тенг.* Масалан, ишқорий металлар атомининг ташқи электрон қаватида битта *s* электрон бор бўлиб, улар бир валентлидир. Кислород атомининг ташқи қаватида 6 та электрон бор: булардан иккита *s* электрон ва иккита *p* электрон жуфтлашган, иккита *p* электрон эса жуфтлашмаган, шу сабабли, у икки валентли ҳисобланади.

Баъзан реакция жараёнида атомларда яккаланган электронлар ҳосил бўлади. Масалан, углерод атомида $1s^2 2s^2 2p^2$ электронлар бор. Хунд қоидасига мувофиқ, углерод атомида 2 та яккаланган *p* электронлар бор. Реакция вақтида $2s^2$ электрон яккаланиб, $2s\ 2p$ электронга айланади. Бунинг учун жуда кам энергия талаб қилинади. Лекин бу энергия яккаланган электронлар таъсири натижасида (боғ ҳосил қилганда) ажралган энергия ҳисобига ортиги би-




*1.8- расм.* Электронларнинг яккаланиш схемаси.

лан қопланади («Гибридланиш» темасига қаранг). Шундай қилиб, углерод атомида битта *s* ва жуфтланмаган 3 та *p* электрон бор. Демак, углерод 4 валентли бўлади. Қуйида электронларнинг яккаланиши схема тарзида кўрсатилган:

Баъзан атомларнинг ғалаёнланиб, бошқа валент ҳолатига ўтиши жараёни битта электронини бошқа атомга бериши ёки бошқа атомнинг битта электронини бирлаштириши билан борини мумкин. Масалан, азот атомининг ташқи қаватида $2s^2 2p^3$ электрон бор, *s*- электронлар жуфтлашган, *p*-электронлар жуфтланмаган. Битта *s*-электронни бошқа атомга бериб, мусбат зарядланади ва ташқи қаватида 4 та (битта *s*- ва 3 та *p*- электрон) якка электронга эга бўлади. Шундай қилиб, азот мусбат тўрт валентли бўлади.

**Гибридланиш.** Углерод атомининг ташқи қаватида $2s2p^3(2s2p_x2p_y2p_z)$ электронлар бор. Демак, $CH_4$ нинг валентлик боғини углерод таркибидаги битта *s*, 3 та *p* ва водороднинг битта *s* электронлари ташкил қилади. Демак, $CH_4$ молекуласида 3 та *s*—*p* боғ ва битта *s*—*s* боғ бўлиши ва улар бир-биридан фарқ қилиши керак. Ҳақиқатда эса метан молекуласидаги углероднинг ҳамма



водороднинг боғлари бир хил бўлиб, улар бир-биридан фарқ қилмайди, яъни $CH_4$ молекуласида 4 та водород бир хил хоссага эга. 3 валентли бор атомида битта *s*- ва 2 та *p*- электрон бор. 2 валентли бериллий ва симоб атомларида 2 та *s*- электрон ва битта *p*- электрон бор. Бу атомларнинг бирикмасида ҳам турли хилдаги валентлик боғлари бўлиши мумкин эди, лекин уларнинг бирикмаларида ҳам $BeCl_2$, $HgCl_2HgBr_2$, $HgI_2$ бир хил валентли боғлар ҳосил бўлади. Бу ҳолатнинг сабаби гибридланиш ҳақидаги тасаввурлар билан изоҳланади.

Бир энергия даражасида (бир хил «*n*» ли) жойлашган турли хил (*s*, *p*, *d*) электронлар бир-бирига таъсир этади, уларнинг электрон булутлари (ψ функциялар) бир-бирини қоплайди ва натижада «соф» *s*-, *p*-, *d*- орбиталлар ўрнига *гибридланган орбиталлар* (булутлар) вужудга келади. Бунинг натижасида боғланган атомларда, яъни молекуляр орбиталда электронлар «соф» *s*- ёки *p*- орбиталлар бўйлаб эмас, балки гибрид орбиталлар бўйлаб тақсимланади. Масалан, берилийнинг орбиталлик ҳолатида $1s^2 2s2p$ электронлари бор. $2s$ ва $2p$ электронларнинг спинлари бир хил бўлганлигидан, электронлар корреляциясига мувофиқ бир-бирини узоқроқда жойлашишга интилади. Лекин икки электрон фазонинг маълум жойида туриши, яъни уларнинг орбиталлари бир-бирини қоплаши эҳтимоли ҳам катта. Масалан ψ(*s*) ва ψ(*p*) функциялар бу ҳолни ўз ичига олади. Шунга кўра, бу система учун квант-механика назарияси асосида қуйидаги чизиқли комбинация тенгламасини оламиз:

$$\psi_1 = \psi(2s) + \psi(2p) \qquad (1.21)$$

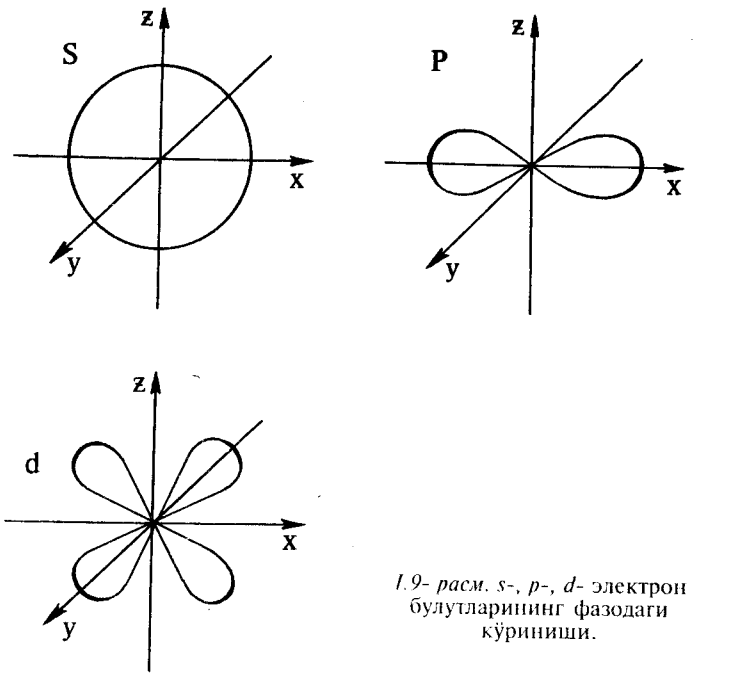
$$\psi_2 = \psi(2s) + \psi(2p) \qquad (1.22)$$

Хар ким тўлқинли функцияларнинг қўшилиши натижасида ҳосил бўлган кучайган $\psi_1$ функция ядронинг бир томонида айрим тўлқинли функцияларининг бир-бирини кучайтирувчи суперпозицияланган ҳолда ҳосил бўлган $\psi_2$ функция ядронинг иккинчи томонида маълум эҳтимоллик билан аниқланади.

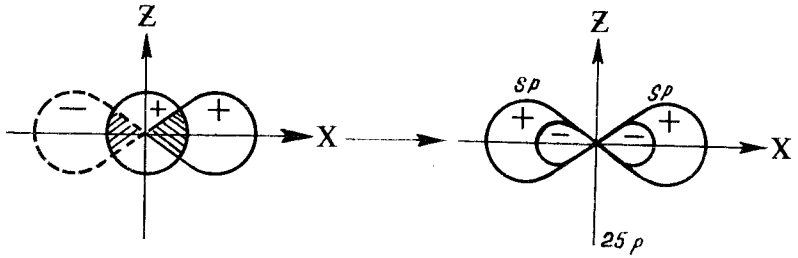
Шундай қилиб, битта *s*- ва *p*- орбиталдан 2 та гибрид орбиталлар ҳосил бўлади (*sp*- гибридланиш).

1.9- расмда айрим *s*, *p*, *d*- электронларнинг электрон булутлари шакли тасвирланган.

1.10- расмда булутларнинг (ψ- функцияларнинг) қопланиши (чап томонда) ва гибрид орбиталнинг шакли кўрсатилган.




*1.9- расм. s-, p-, d-* электрон булутларининг фазодаги кўриниши.




*1.10- расм. s, p-* гибридланиш.

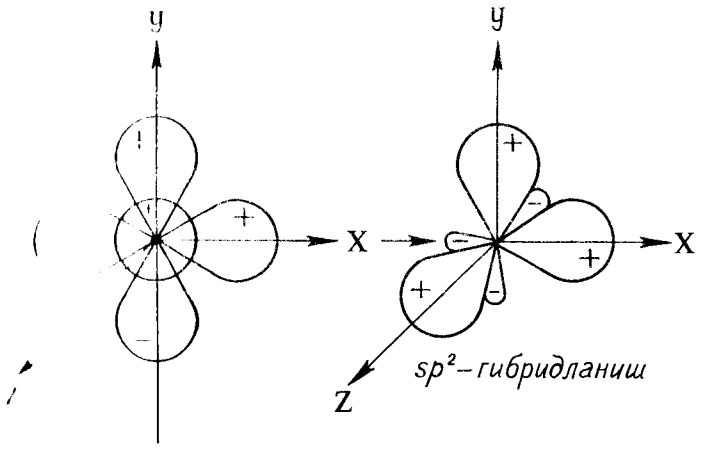
Расмда кўрсатилганидек, гибридланиш натижасида битта атомдаги электрон булутларининг ўзаро бир-бирини қоплаши анчагина камайди. $\psi_1$- ва $\psi_2$- орбиталларни ишғол қилган электронлар заряди кўпроқ ядронинг қарама-қарши томонида жойлашади ва, демак, уларнинг ўзаро таъсири минимум бўлади. Шундай қилиб, гибридланган орбиталлар валентлик ҳолатини яхши акс эттиради.

$BeCl_2$, $HgCl_2$, $CdCl_2$ молекулалари ҳосил бўлишида *sp*-гибридланиш содир бўлади. Be нинг электрон тузилиши $1s^22s^2$, валентлиги нол (0) га тенг. Be қўзғалган ҳолатда



$1s^22s^12p^1$ электрон тузилишига эга бўлиб, 2 валентликни намоён қилади. $BeCl_2$ молекуласи ҳосил бўлишида берилиллий орбитал *s-* ва битта *p-* электрон қатнашади. Ҳар қайси Cl атомидан эса битта *p-* электрон иштирок этади. Демак, Be—Cl боғи *s*—$p_x$ ва битта Be—Cl *p*—$p_x$ электронлардан иборат. Демак, иккала боғ ҳам бир хил бўлиши керак. Be нинг *s-* *p* электронлари гибридланиб, *sp-* гибридланган электронлар булутини беради. Натижада чекка Be—Cl боғ *sp*—$p_x$ электронлардан ҳосил бўлади (1.9-расм). Бу электрон булутлари координатларнинг X ўқи бўйича жойлашиши молекулада атомлар битта чизиқ бўйлаб жойлашишини ва четки боғ бир-бири билан 180° бурчак ташкил этишини Рентгенографик текширишлар $BeCl_2$ молекуласининг чизиқли молекула эканлигини тасдиқлади.

Бор атоми $1s^22s^22p$ электрон тузилишига эга, у қўзғалган ҳолатда $1s^12s^12p^2$ электрон 2*s*2*p* электронларга ажралади. Демак, бор валентлигини битта *s-* ва иккита *p-* электронни бериш Шунинг қилиб уч валентлик намоён бўлади. $BF_3$ молекуласи ҳосил бўлиш жараёнида B нинг битта *s-* ва иккита *p-* электрони, борнинг битта *s-* ва иккита *p* электрон булутлари гибридланишидан учта $sp^2$- гибрид орбитал ҳосил бўлади (1.11-расм, $sp^2$- гибридланиш). Бу гибридлар бир текисликда бир-бирига нисбатан 120° бурчак ҳосил қилиб жойлашади. Шунга кўра, $BF_3$ молекуласида атомлар бир текисликда 120° ли бурчак ҳосил қилиб жойлашади.




*1.11- расм. $sp^2$—* гибридланиш.

Углерод атомининг ташқи қаватида тўпланган иккита $2s^2$- электрон ва яккаланган иккита *p*-электрон бор. Углерод атоми қўзғалганда $2s^2$ электрон яккаланиб $2s2p$ электронларга ўтади. Натижада молекула ҳосил қилиш жараёнида углерод атомида яккаланган битта *s*- ва учта *p*- электронлар бор. Битта *s* ва учта *p*- электронлар $sp^3$- гибридланиб 4 та $sp^3$- гибрид электронларни ҳосил қилади.

Бу гибрид тетраэдр шаклида бўлади. Гибрид электронларнинг электрон булутлари ядронинг бир томонига бўртиб чиққанлиги сабабли электронлари булути бир-бирини кўпроқ қоплайди ва натижада боғ мустаҳкам бўлади.

## ВАЛЕНТЛИКЛАРНИНГ ЙЎНАЛИШИ

Боғ ҳосил қилувчи электроннинг турига қараб, валент кучлари фазода маълум томонга йўналган бўлади. Шу сабабдан, молекуладаги атомлар бир-бирига нисбатан маълум тартибда жойлашган бўлади. Вант-Гофф назариясига кўра, углерод атомининг тўртта валентлиги тетраэдр ҳосил қилади. Бу фактлар валентликларнинг йўналиши ҳақидаги тасаввурлар билан изоҳланади.

Кимёвий боғланишда боғ ҳосил қилувчи электронларнинг булутлари бир-бирини қоплайди. Қопланиш қанчалик тўлиқ бўлса, ядролар орасидаги электрон заряди шунча зич бўлади ва натижада атомлар бир-бирига кучлироқ тортилади ва бу ҳолда молекула минимум потенциал энергияга эга бўлади.

Атомларнинг валентлик боғ ҳосил қилувчи электронлари турли энергетик поғонада (орбиталларда) бўлиши ва бунинг натижасида уларнинг булути — заряди фазода турлича тақсимланиши мумкин. Электронларнинг булути доира шаклида бўлгани учун ҳамма йўналишнинг қиймати бир хил бўлади. Шу сабабдан, *s*—*s* боғланишда атомлар бир-бирига қайси томони билан яқинлашишидан қатъи назар, бирлашадилар, аммо *s*—*s* боғланишда валентлик йўналишга эга бўлмайди.

*p*-, *f*-, *d*-, *g*- электронларнинг ва гибридланган орбиталларнинг булути фазода турли йўналишда турлича тақсимланади. *s*- электроннинг орбиталари фазода юмалоқ шаклда, *p*- электронники гантель шаклида, *d*- электронники эса яна ҳам мураккаброқ шаклда бўлади (1.9-расм). Булутлар маълум ўқлар бўйлаб зичланади ва бу ўқлар Декарт координаталар системасининг ўқлари каби, бир-бирига нисбатан 90° бурчак ҳосил қилади.

Сув $H_2O$ молекуласини текширайлик. Сув молекуласи битта кислород ва иккита водород атомидан ташкил топ-



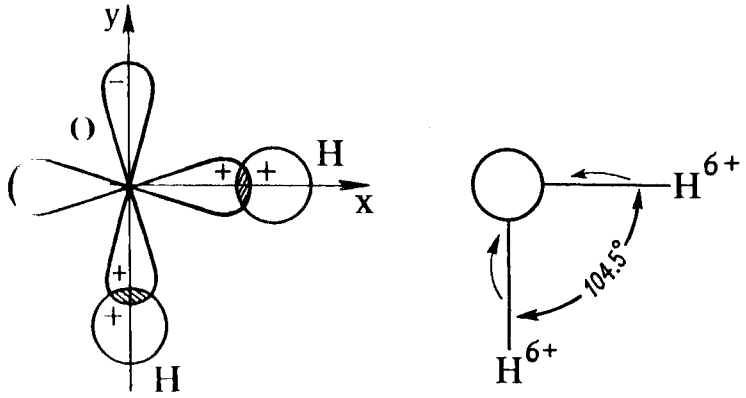
ган. Кислороднинг жуфтланмаган иккита *p*- электрони бир-бири билан бирига нисбатан 90° бурчак остида жойлашган. Водороднинг битта *s*- электрони бор. Бу атомлар яқинлашганда водород атомининг *s*- электрони кислород атомининг спини тескари (антипараллел) йўналган битта электрони билан қопланиб *sp* кимёвий боғ ҳосил қилади.



, *sp* боғлар ўртасидаги бурчак 90° бўлиши керак.

Тажрибада бу бурчак 104,5° га тенг (1.12-расм). Бунга сабаб, O—H қутбли боғ бўлиб, унда электронлар жуфти электроманфийлик кислород томон силжиган, натижада водород атоми бироз мусбат зарядланган бўлади $H_2^{\delta+}O^{\delta-}$. Бу эса протонлар бир-бирини итариб бурчакни кенгайтиради.

Азот атомида боғ ҳосил қилувчи 3 та *p*- орбитал бор, уларнинг булутлари бир-бирига нисбатан 90° бурчак остида жойлашган учта валентлик боғлар ҳосил қилиши мумкин. Шунга кўра, $NH_3$ молекуласи 90° бурчакли *s*—*p*- боғлар ҳосил қилиб (N—H), уч қиррали пирамида шаклида бўлади, унинг учида азот, асосларида эса водород атомлари жойлашади. Валент боғининг фазода маълум томонга йўналишига валентликнинг йўналиши дейилади.




*1.12 расм.* Сув молекуласидаги *sp* — *p* боғланиш.

Be $Cl_2$ молекуласида кимёвий боғнинг ҳосил бўлишини текширик. Бе нинг нормал ҳолатдаги электрон конфигурацияси $1s^22s^2$, яъни валентлик нолга (0) тенг. Бе қўзғалган ҳолатда $1s^22s2p$ электрон тузилишига эга бўлиб, 2 ва-

лентликни намоён қилади. Be нинг битта *s*, битта *p*- электронлари боғ ҳосил қилишда иштирок қилади ва уларнинг булутлари бир-бирига нисбатан 90° бурчак остида жойлашган. Демак, $Be\begin{matrix}Cl\\ \diagup\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix}$ бурчаги 90° бўлиши керак. Лекин тажрибада улар бир чизиқ бўйлаб, яъни 180° бурчак остида жойлашган. Бунга сабаб Be нинг *s, p*- электронлари гибридланиб, иккита *sp*- гибридланган электрон булутларини ҳосил қилади *s, p* → 2*sp,* бу гибридланган булутлар бир-бирига нисбатан 180° бурчак остида жойлашган. (Лекин, амалда бу бурчак 107,3° га тенг.)

Валентликларнинг йўналиши туфайли молекуладаги атомлар бир-бирига нисбатан маълум бурчак ҳосил қилиб жойлашади. Баъзан тажрибада аниқланган валентликлараро бурчак қиймати назарий аниқланган қийматдан фарқ қилади. Бунинг сабаби шундаки, валентликлараро бурчакнинг қийматига боғланишнинг қутблилиги ва атомларнинг катта кичиклиги таъсир этади.

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

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, валентлик йўналиши фақат ковалент ва қутбли боғланишлар учун хос. Ион боғланишда валентликнинг йўналиши бўлмайди.

### σ ВА π БОҒЛАНИШЛАР

Молекуланинг структура формуласини ёзганда атомлар орасидаги ковалент боғлар чизиқлар орқали кўрсатилади:

$$C-C,\ C=C,\ C\equiv C$$

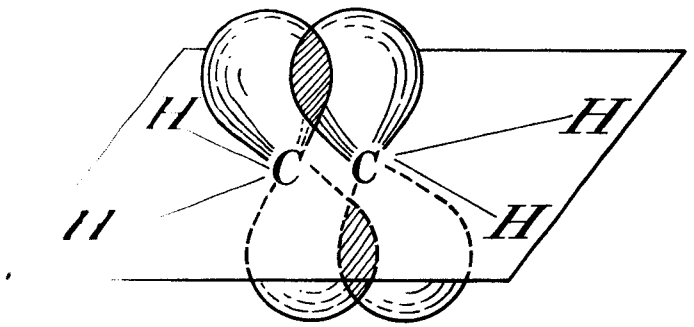
Ковалент боғлар икки хил бўлади:

1. σ (сигма) боғлар — 2-π (пи) ва σ -боғни ҳосил қилган электронлар булути атом ядроларини боғловчи чизиққа нисбатан симметрик жойлашган бўлади.

π- боғларни ҳосил қилган электронлар булути, атом ядросини боғловчи чизиққа нисбатан тик жойлашиб, бу чизиқнинг қарама-қарши икки (устки ва остки) томонида бир-бирини қоплаши натижасида ҳосил бўлади (1.13-расм).

Шу сабабдан π- боғини ҳосил қилиш учун, албатта *p*-электронлар қатнашиши керак. Атомдаги *p* -электронлар-






1.13-расм. π- электронлар булутини этилен молекуласида жойлашиши.

нинг бир қисми π- боғига сарф бўлиши натижасида гибридланишда қатнашадиган *p*- электронларнинг сони камаяди. Натижада гибридланиш хили ўзгаради. Доимо, биринчи (C — C) боғларда фақат σ- боғ ҳосил бўлади. π- боғланиш каррали (иккиламчи ёки учламчи) боғларда ҳосил бўлади.

Валентликларнинг йўналиши нуқтаи назаридан каррали (иккиламчи, учламчи) боғлар билан танишамиз. Маълумки, углерод атомлари ўзаро бирикканда C—C, C=C, C≡C боғланиш ёки азот атомлари N≡N боғланиш ҳосил қилади. C—C боғланишда боғ бир жуфт, C=C боғланишда иккита жуфт, C≡C боғланишда эса уч жуфт электрон иштирокида ҳосил бўлади. Бу электронлардан биттаси σ-боғланишни, қолганлари π- боғ ҳосил қилишда иштирок этади.

Углерод тўрт атом водород билан бирикиб, тўйинган бирикма ($CH_4$, $CCl_4$) ҳосил қилганда, валентлик иккала атом электронининг марказини бирлаштирувчи ўқ бўйлаб жойлашиб, валент боғ ҳосил қилган электрон булутлари ўзаро шу ўқда нисбатан симметрик равишда йўналади. Шунинг учун, C — C боғланишни ҳосил қилган бирикмаларда, электрон булутлари бир чизиқда жойлашган бўлади. Бу боғланиш, σ — *боғланиш (сигма боғланиш) дир.* σ-боғланишни ҳосил қилишда *s*- электронлари бор атомларда шу атомнинг 2 та ($H$, $Cl$) электрони *p*- электронлари бор атомларда ($Cl_2$, $N_2$ ва ҳ.к.) эса, уларнинг 2 та *p*- электрони ва ниҳоят, бир атомнинг *s*- электрони билан иккинчи атомнинг *s*- электрони ёки $sp^3$- гибридланган электронлар иштирокида ҳосил бўлиши мумкин. Умуман айтганда, якка боғ доим σ-боғ бўлади.

Энди C=C боғланиш билан танишайлик. C атомлари $sp^2$ гибридланади. $C_2H_4$ да ҳар қайси углерод атоми 3 та қўшни атом (2 та H ва битта C атоми) билан ўралади ва уларнинг ҳаммаси билан боғ ҳосил қилади. Лекин ҳар қайси углерод атомида биттадан жуфтланмаган гибридланмаган *p*-электрон ортиб қолади. Углерод атомлари орасидаги иккинчи боғ 2*p* электронлардан ҳосил бўлади. *p*- электронлар булути «8» шаклида бўлиб, иккинчи боғ σ боғга нисбатан тик жойлашади, яъни *p*- электронлар булути икки атом ядросини бирлаштирган ўққа нисбатан тик текисликда ҳаракат қилади. Бу π-*боғланишдир.* Квант механикага асосланиб ҳисоблаш боғланишнинг бундай йўналишида электронлар булути ўзаро мумкин қадар кўпроқ қопланишини кўрсатади.

C=C боғланишда битта σ- боғ, битта π- боғ, C≡C боғланишда битта σ - боғ ва 2 та π- боғ, ва ниҳоят, N≡N боғланишда битта σ- боғ, 2 та π- боғ бор. Умуман, атомлар орасидаги боғлар сони бирдан ортиқ бўлса, улардан биттаси σ- боғ, қолганлари π- боғ бўлади. Шуни ҳам айтиш керакки, σ- ва π- боғлар доим бир-бирига нисбатан тик жойлашган бўлади. 1.13-расмда $C_2H_4$ молекуласининг тузилиши схема равишда кўрсатилган.

π- боғланишда электронлар булути σ - боғланишдагига қараганда ўзаро камроқ қопланган бўлади. Шу сабабли σ-боғланиш π- боғланишдан кўра мустаҳкамроқдир. C−C боғнинг энергияси 59 ккал/моль га, C=C боғнинг энергияси 100 ккал/моль га тенг. Бинобарин π- боғнинг энергияси тахминан 40 ккал/моль га тенг. Демак, σ- боғ π- боғга нисбатан 1,5 марта мустаҳкамроқ экан. Шундай қилиб, C=C да иккита валент чизиқлари икки хил қийматлидир. $C_2H_4$ молекуласида 3 та $sp^2$- орбитал бир текисликда, бир-бирига нисбатан 120° бурчак ҳосил қилиб жойлашган. Шунга кўра $C_2H_4$ молекуласи битта текис юзада жойлашган. Битта π- боғ эса бу текисликка тик йўналган.

$C_2H_2$ молекуласида σ- боғлар икки *sp*- гибрид орбиталлар воситасида бир текисликда ўзаро 180° бурчак ҳосил қилиб жойлашган. Иккита π- боғ бир-бирига нисбатан тик жойлашган. Шу сабабдан таркибида углерод атоми бўлган молекуланинг фазода жойлашиши углерод атомини ўраб олган атомларнинг сони билан белгиланади. Углерод атоми тўртта водород ёки хлор атоми билан ўралганда, $CH_4$, $CCl_4$ молекуласи тетраэдр тузилишида бўлади. Агар углерод учта бошқа атом билан ўралган бўлса, улар бир текисликда жойлашади ($H_2C=CH_2$, RCOR ва ҳоказо), 2 та



[illegible] билан ўралганда эса атомлар битта тўғри чизиқда [illegible] масалан, ацетилен бирикмалари, KCN ва ҳоказо). [illegible] боғлар тўғрисида схематик тасаввур баён [illegible] Доимо σ , π– электронларнинг юзада эмас, балки [illegible] ҳаракатланишини назарда тутиш керак.

## МОЛЕКУЛЯР ОРБИТАЛЛАР УСУЛИ (МО)

[illegible] боғлар усули (ВБ) асосида Шредингер тенгла[illegible] [illegible], фақат водород атоми ва водород молекула[illegible] [illegible] жуда оддий системалар учунгина қаноатлантирарли натижа беради. Бошқа атом молекулалари учун Шредингер тенгламаси аниқ натижа бера олмади. Валент боғлар усули МО усулидан олдин кашф этилган, бу усул [illegible] тузилиши тўғрисида аниқ тасаввур беради.

[illegible] валент боғлар усули баъзи молекулалардаги боғларни тушунтириб бера олмади. Масалан, $H_2^+$ молекуласида битта электрон бўлганлигидан боғ ҳам битта электрон воситасида ҳосил бўлади. Баъзи молекулаларда жуфтланмаган электронлар бўлади. Бундай атом ёки атомлар группасига *радикал* дейилади. NO, $NO_2$, $ClO_2$, $O_2$ молекулаларида шундай жуфтлашмаган электронлар мавжудлиги аниқланган. Кислород атомининг ташқи қаватида 2*p* жуфтланмаган электрон бор, боғ ҳосил бўлганда бу электронлар жуфтланади. Кислород молекуласига жуфтлашган электрон қаердан келиб қолди, деган саволга электрон жуфти усули жавоб бера олмади.

[illegible] боғлар усулини мукаммаллаштириш устида олиб борилган ишлар натижасида валентлик (кимёвий боғ) соҳасида янги усул кашф этилди. Бу усул молекуляр орбиталлар (МО) усули бўлиб, кимёвий боғларни квант-механик жиҳатдан тушунтиришда ҳозирги мавжуд усулларнинг энг афзалини ҳисобланади. Бу усул 1930 йилларда Малликен, [illegible] ва бошқа олимлар томонидан ишлаб чиқилган. Бунга кўра бу усул устида қисқача тўхталиб ўтамиз.

Бу усулда ҳам худди атомдаги каби орбиталлар (энергетик поғоналар) бўлиб, молекуланинг ҳосил бўлишида электронлар маълум молекуляр орбиталларда жойлашади. Атомлардаги каби, МО да ҳам электронлар 4 та квант сонлари воситасида ифодаланади. ВБ да атом орбиталлари *l* нинг қийматларига *s, p, d* ҳарфлари билан ифодаланган эди. МО да [illegible] орбиталлардан ҳосил бўлган молекуляр орбиталлар σ, [illegible] ҳарфлари билан белгиланади.

ВБ усули бўйича атомлар кимёвий боғ ҳосил қилишга қарамасдан, улар молекулада бир қадар ўз индивидуаллигини сақлаб қолган атомлардан ташкил топган бўлади. МО усулида молекула ядро ва электронлардан ташкил топган деб қабул қилинади, яъни яхлит бир система деб қаралади.

Молекуляр орбиталлар ВБ усулида қабул қилинганидек, икки ядро эмас, балки мавжуд барча ядроларни ўз ичига олган умумлашган энергетик поғоналардир. Ҳамма электронлар бу умумлашган орбиталлар бўйича, энергия жиҳатидан афзаллик принципига (минимум энергияга эга бўлиш) ва Паулнинг монелик принципига, Хунд қоидасига риоя қилган ҳолда тақсимланган.

Молекуладаги барча электронлар бир-бири билан ўзаро таъсирда бўлганлигидан, уларни яхлит система деб қараш керак.

Молекула ҳосил қилаётган А ва В атомларининг тўлқин функциялари $\varphi_1$ ва $\varphi_2$ бўлса, уларнинг чизиқли комбинацияси молекулалар орбитали $\varphi$ ни ҳосил қилади:

$$\psi=c_1\varphi_1+c_2\varphi_2 \qquad (1.23)$$

$C_1$ ва $C_2$ атом орбиталларни молекулалар орбиталларга қўшган ҳиссасини кўрсатувчи коэффициентлар. $\psi$ функцияни Шредингер тенгламасига қўйиб, шу функцияга мос келган энергия Е топилади. $C_1$ ва $C_2$ ларнинг қийматларини аниқлаш қуйидаги натижага олиб келади:

$$C_1=\pm C_2$$

Демак, энергияси бир-бирига тенг бўлган иккита атом орбиталидан энергияси тенг бўлган икки молекуляр орбитал ($E_A$, $E_s$) ҳосил бўлади. Бу орбиталларга монан $\psi_A$, $\psi_s$ тўлқин функциялари бўлсин. Тўлқин функцияси $\psi_s$ бўлган молекуляр орбитал энергияси минимум бўлган асосий ҳолатга тўғри келади. $\psi_A$— эса энергияси юқори бўлган ҳолатга тўғри келади.

$\psi_s$— *боғловчи молекуляр орбитал* деб аталади. $\psi_s$ мос келган энергия алоҳида олинган атом орбиталларининг энергиясидан кичик бўлади.

$\psi_A$ ни эса *бўшатувчи молекуляр орбитал*, деб аталади. $\psi_s$ мос келган энергия алоҳида олинган атом орбиталларнинг энергиясидан катта бўлади, яъни система қарорсиз ҳолатга ўтади. Бўшаштирувчи орбиталларда электрон булутлар икки ядро орасида (параллел спинли электронлар синғари) зичланмайди ва шунга кўра, улар бир-бирини итаради. Боғ-



ловчи орбиталларда, аксинча, электрон булутларнинг зичлиги ошади (параллел спинли электронлар каби) икки ядро орасида катта бўлади ва ядролар бир-бирига тортилади. Бошқача қилиб айтганда бўшаштирувчи орбитал битта боғловчи орбиталнинг таъсирини йўқотади (ҳатто, унинг таъсири бироз кучлироқ бўлади). Боғловчи орбиталларда электрон атомдагига қараганда ядрога яқинроқ жойлашган бўлади, бўшаштирувчи орбиталларда эса аксинча. Электрон булутларининг тақсимланиши ҳам икки хил бўлади.

Агар атомларда $s$ — электронлар бўлса, боғловчи орбиталга

$$\varphi_s=\varphi_a(s)+\varphi_b(s) \qquad (1.24)$$

Бўшаштирувчи орбитал:

$$\varphi_A=\varphi_Q(s)-\varphi_b(s) \text{ бўлади} \qquad (1.25)$$

Бир хил фазода турган иккита электрон зарядларининг ўзаро комбинация натижасида боғловчи МО ва аксинча қарама қарши фазода турган икки электроннинг ўзаро таъсири натижасида бўшаштирувчи МО ҳосил бўлади. Бўшаштирувчи орбитал молекуланинг ўқига нисбатан симметрик, лекин молекуланинг марказига нисбатан антисимметрик бўлади. Ядро оралиғидаги фазода $\psi_s$ — орбитал фойдаланади, унинг қиймати алоҳида атом орбиталлар қийматидан катта бўлганлиги учун, бу орбитал боғловчи МО бўлади. Бундай орбитал учун электронларнинг ядролар орасида бўлиш эҳтимоллиги катта. Ядролар ўртасидаги манфий заряд, яъни электронлар мусбат зарядланган ядроларни ўзига тортиб, ядроларнинг ўзаро итариш кучини камайтиради ва молекуланинг ҳосил бўлишига олиб келади.

Берилган атомлардан ташкил топган молекулаларда боғловчи орбиталларнинг ошиши молекуланинг барқарор ҳолатини олиб келади. Боғловчи орбитал (электрон) билан бўшаштирувчи орбиталларнинг фарқи таъсирчан боғловчи электронлар дейилади. NO да таъсирчан электронларнинг сони 5 та, $NO_3^+$ да эса 6 га тенг. NO нинг диссоциланиш энергияси 149 ккал/моль га, $NO_3^+$ ники эса 251 ккал/моль га тенг.

Бу тасаввурни мисолда кўрайлик. $H_2^+$ молекуласининг ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$H[S]+H^+ \rightarrow H_2^+[\sigma/s]$$

Водороднинг битта $1s$ атом орбиталидан битта $1\sigma$ молекуляр боғланиш орбитали ҳосил бўлади.

$H_2$ молекуласи ҳам худди шу тариқа ҳосил бўлади:

$$H(1s)+H(1s)\rightarrow H_2(\sigma/s)^2$$

Иккала $1s$ электронлар боғловчи орбиталга жойлашиб, $1\sigma$ молекуляр орбитал ҳосил қилади. 2 та боғловчи электрон битта кимёвий боғга мос келади. Масалан, $He_2^+$ молекулаларининг тузилиши билан танишайлик. $He_2^+$ молекуласида 2 та $s$ электронни боғловчи $I\sigma$ орбиталга, биттаси эса бўшаштирувчи $I\sigma$ орбиталга жойлашади:

$$He(1s^2)+He^+(1s) \rightarrow He_2^+(\sigma/s)^2(\sigma/s)$$

Шундай қилиб, $He_2^+$ молекуласида 2 та боғловчи электрон ва битта бўшаштирувчи электрон бўлади. Демак, боғ бу молекула $H_2$ каби бўлмаса ҳам, бир қадар мустаҳкам бўлиши керак. Ҳақиқатан ҳам $He_2^+$ молекуласи мавжуд. $He_2^+$ боғининг энергияси 70 ккал/моль га; $H_2$ да 104 ккал/моль га тенг. Энди $He_2$ молекуласининг ҳосил бўлиши билан танишайлик:

$$He(1s^2)+He(1s^2) \rightarrow He_2\ (1\sigma 1s)^2(\sigma\neq 1s)^2$$

Юқорида айтилганидек, битта бўшаштирувчи орбитал битта боғловчи орбиталнинг таъсирини йўқотганлигидан Не молекуласи мавжуд эмас.

Кислород атомининг ташқи қаватида 6 та электрон бор, демак, унинг молекуласидаги 12 та электрон молекуляр орбиталларда қуйидагича жойлашган:

$$2O[1s^22s^22p_x2p_y2p_z]=O_2[\sigma 1s]^2(\sigma^*1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2$$

$$[\sigma 2p_x)^2(\pi\neq 2p_x)(\pi\neq 2p_y)(\pi^*p_xp_y)(\pi p_xp_y)]$$

$(\pi^*p_xp_y)$ бўшаштирувчи орбиталда 2 та электрон бор. Хунд қоидасига мувофиқ, булар якка электронлардир. $(\pi^*2p_x)$ ва $(\pi^*2p_y)$ бўшаштирувчи орбиталларда биттадан якка электрон жойлашган. Шундай қилиб, молекуляр орбитал усули кислород молекуласида қандай қилиб иккита жуфтлашмаган электрон мавжуд бўлишини, кислороднинг парамагнит хоссасини тушунтириб беради. 12 та электроннинг 4 таси бўшаштирувчи орбиталга ва 8 таси боғловчи орбиталга жойлашади: шундай қилиб, ортиқча боғловчи электронлар сони 4 га тенг бўлади. Кислород икки валентли, яъни қўш боғ ҳосил қилади.



Полинг ва унинг шогирдлари органик реакцияларни тушунтиришда молекулалар биологияси соҳаларида 1931 йилда Хюккель томонидан таклиф қилинган атом орбиталларининг чизиқли комбинациясидан иборат бўлган молекуляр орбиталлар усули кенг қўллана бошланди.

## МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ВА МАГНИТ ХОССАЛАРИ. ҚУТБЛАНИШ

Моддаларнинг тузилиши уларнинг электр ва магнит хоссаларига боғлиқ бўлади. Шунинг учун моддаларнинг электромагнит хоссаларини ўрганиш уларнинг тузилишини аниқлашда ва тузилишни хоссаларига қандай таъсир этишини билишда ёрдам беради. Моддаларнинг электромагнит хоссалари улардаги электронларнинг «хатти-ҳаракати»га боғлиқ. Кўпинча кимёвий реакциялар электромагнит майдонида ёки ёруғликда боради. Масалан, электролитик эритмаларда ионларнинг ҳосил қилган электр майдони кучи атом — молекулаларга таъсир этади. Шу сабабли моддаларнинг электромагнит хоссаларини ўрганиш алоҳида аҳамиятга эга. Қуйида моддаларнинг электр хоссалари устида қисқача тўхталиб ўтамиз.

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

Қутбланиш майдоннинг кучланишига пропорционалдир:

$$p=aE \qquad (1.26)$$

бу ерда $E$ — майдоннинг кучланиши; $p$ — индукцияланган диполь моменти; $a$ — қутбланувчанлик. (1.26)

тенгламадан $a$ нинг қийматини топиш мумкин: $[a] = \frac{p}{E} = \frac{[e][l]}{[E]} = \frac{[e][l]}{[e]}[l^2] = [l^3]$.

$a$ нинг қиймати сантиметр кубга, яъни ҳажм ўлчовига эга. Қутбланиш электр майдон таъсирида электрон булутининг силжишини, яъни электрон булути ишғол қилган янги ҳажмни кўрсатади. Шу сабабдан, қутбланишнинг миқдори молекула ҳажми чамасида $10^{-27}$ м$^3$ (А°$^3$=$10^{-24}$ см$^3$) бўлади.

Клаузиус-Мосотти диэлектрикларнинг қутбланиши учун (юқорида айтилганларга асосланиб) қуйидаги тенгламани чиқаради:

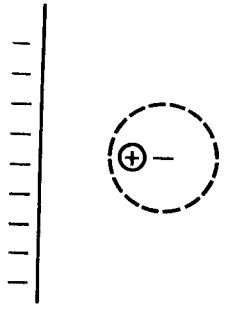
$$p = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \cdot \pi N_0 a \qquad (1.27)$$

бу ерда: $p$ — молекуланинг қутбланиши; $D$ — диэлектрик константа; $M$ — молекуляр масса; ρ — модданинг зичлиги; $N_0$ — Авогадро сони; $\pi$=3,14; $a$ — қутбланувчанлик $\frac{4}{3}\pi a$ шар шаклидаги молекуланинг $N_0$ марта кўпайтирилган ҳажми, яъни моляр ҳажм.

Қутбланиш уч хил — электрон қутбланиш ($p_э$), атом (ёки ядро) қутбланиш ($p_a$) ва ориентацион (мос жойланиш) қутбланиш ($p_0$) бўлади. Умумий қутбланиш ана шу қутбланишларнинг йиғиндисига тенг, яъни:

$$p = p_э + p_a + p_0$$

*Электрон қутбланиш* электронлар майдоннинг мусбат қутби томон силжишини ифодалайди. Қутбланиш натижасида ядро ва электрон бир-бирига нисбатан силжийди, атомда мусбат ва манфий зарядларнинг маркази бир-бирига тўғри келмай қолади. Бу ўзгариш 1.14-расмда водород атоми мисолида схема равишда кўрсатилган.



*1.14- расм.* Электрон қутбланиш.

Кимёвий боғ ҳосил қилган электронлар қутбланганда, боғ ҳам қутбланади. π боғ δ боғга нисбатан кучлироқ қутбланади. Боғ қутбланиши натижасида, бу электронлар орқали боғ-



ланган атомлар электр билан қисман зарядланади. Бу қуйидагича бўлади:

$$C^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-}$$

Стрелка қутбланишнинг йўналишини, яъни электронларнинг силжиш томонини кўрсатади. Оддий бирламчи боғларда сезиларли зарядланиш электроннинг 0,3 зарядидан ошмайди.

Электронлар силжишини фақат водород сингари оддий атомларгагина эмас, балки ҳар қандай мураккаб моддаларгаям содир бўлади. Лекин улар турлича силжийди. Электрон қанча бўш боғланган бўлса, шунча осон силжийди, яъни кўп қутбланади. Электронлар ядрофаол атомларда кучли қутбланади. Демак ташқи қаватдаги электронлар осон қутбланади. Бош квант соннинг бир хил қийматида $p$ электронлар $s$′ электронларга нисбатан осон қутбланади.

*Атом қутбланиш* атом ядросининг электр майдонида манфий қутб томон силжишини ифодалайди. Атом қутбланиш фақат молекула ва мураккаб ионларда содир бўлади.

Юқоридаги схема равишда кўрсатилганидек, молекуланинг турли қисмларидаги зарядланган атомлари (атомлар группаси) бир-бирига нисбатан силжиб, улар орасидаги масофа ўзгаради ва натижада молекуланинг қутблилиги ҳам ўзгаради. Қутбланмаган (тугма диполи бўлмаган) молекула қутбланган молекулага айланиши ҳам мумкин.

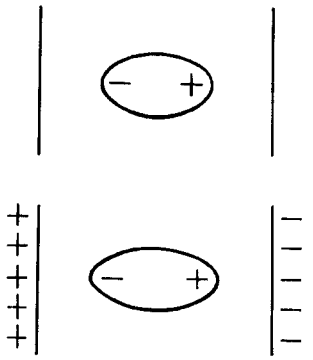
Электрон ва атом қутбланиш деформация билан содир бўлганлиги учун уларнинг йиғиндиси баъзан *деформацион (ёки индукцион) қутбланиш* деб ҳам аталади:

$$P_д = P_э + P_a$$

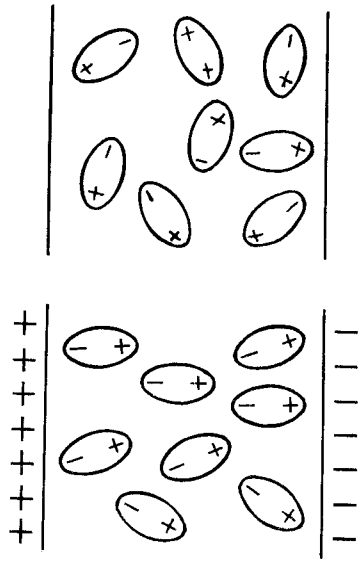
Ядро электронлардан оғир бўлганлиги учун атом қутбланиши электрон қутбланишидан анча кам бўлади.

*Ориентацион (мос жойланиш) қутбланиш* фақат қутбли молекулаларгагина содир бўлади. Майдон бўлмаганда бир-бирларига ҳаракатланган қутбли молекулалар майдонга киритилганда диэлектрофорда ҳаракатини давом эттириб, мусбат қутбга яқинлашган майдоннинг манфий қутби томон, манфий қутбга яқинлашганлари эса майдоннинг мусбат қутби томон йўналтирилади. Бундай қутбланиш 1.16-расмда кўрсатилган.

Қутбланган молекуланинг қутбланиши қутбланмаган (ёки қутбланмаган) молекуланинг қутбланишидан бир оз фарқ қилади. Иккита хил молекулада электрон қутбланиш



*I.15- расм.* Атом қутбланиш.



*I.16- расм.* Ориентацион қутбланиш.

ҳам, атом қутбланиш ҳам содир бўлади. Туғма диполи бор молекулаларда эса бу хил қутбланишлардан ташқари, майдон таъсирида ориентацион қутбланиш ҳам кузатилади. Ориентацион қутбланиш натижасида молекуланинг диполлари майдон кучланишига параллел жойлашади ва молекула минимум потенциал энергияга эга бўлади.

Юқорида келтирилган (1.27) тенгламага мувофиқ, деформацион қутбланиш температурага боғлиқ эмас. Ҳақиқатан ҳам, деформацион қутбланиш ва шу жумладан, туғма диполи бўлмаган молекулаларнинг қутбланиши температурага боғлиқ бўлмайди ва улар учун (1.27) тенгламани қўллаш мумкин. Лекин қутбли молекулаларда қутбланиш температуранинг ўзгариши билан ўзгаради. Температура кўтарилиши билан қутбланиш камаяди. (1.27) тенгламани бу хил қутбланишга қўллаб бўлмайди. Бу ҳолнинг сабаби қуйидагилардан иборат: температура кўтарилиши билан молекулаларнинг ҳаракати кучайиб ориентацияланиши қийинлашади. Натижада ориентацион қутбланиш камаяди ва қуйидаги тенгламага мувофиқ ҳисоблаб топилади:



$$P_0 = \frac{4}{9} \cdot \frac{\pi N_0}{kT} \mu^2 \ldots \qquad (1.28)$$

бу ерда $\mu$ — туғма диполь; $k$ — Больцман константаси, (1.28) тенгламадан ориентацион қутбланишнинг тақрибий қийматини ҳисоблаб чиқариш мумкин. Бу қиймат нормал температурада 10.26 м ($10^{-23}$ см$^3$) бўлади. Демак, ориентацион қутбланиш индукцион қутбланишдан бир даража катта экан.

Юқорида айтилганидек, умумий қутбланиш деформацион ва ориентацион қутбланишлар йиғиндисига тенг, яъни $P = P_0 + P_0$ бўлганлигидан қутбли молекулалар учун Клаузиус—Моссотти тенгламаси қуйидаги кўринишда бўлади

$$P = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{\mu}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_0 \left( a + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \qquad (1.29)$$

Бу тенгламадан фойдаланиб молекуланинг диполь моментини аниқлаш мумкин. Агар қуйидаги ишоралар киритилса

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

ва ориентация тенглама қуйидаги кўринишда бўлади:

$$Y = A + Bx$$

Тегишли ординаталар ўқига $Y$ ва абциссалар ўқига $X$ ларни қўйиб график $B = \frac{4\pi N_0 \mu^2}{k}$ бўлади. Бундан $\mu$ нинг қийматини топиш мумкин. Ординаталар ўқи кесишган нуқта $A$ га тенг. Бундан $A = \frac{4\pi N_0 a}{3}$ дан фойдаланиб $a$ нинг қийматларини топиш мумкин.

**Рефракция.** Юқорида моддалар статик электр майдон таъсирида қутбланганда, уларда содир бўладиган ўзгаришлар ҳақида тўхталинди. Моддадан электромагнит тебраниш ўтганда унинг ўзгарувчан электр майдон таъсирида содир бўладиган ўзгаришлар алоҳида аҳамиятга эга. Бундай электромагнит майдони сифатида ёруғлик тўлқинини олиш мумкин. Электромагнит назариясига асосан ёруғлик тўлқини узунлиги жуда катта бўлганда

$$n = \sqrt{D} \text{ ёки } n^2 = D \qquad (1.30)$$

бўлади, $n$— нурнинг синдириш кўрсаткичи. Бу ерда агар $D$ нинг бу қиймати Клаузиус-Мосотти тенгламасига қўйилса, қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{\mu}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_0 a \ldots \qquad (1.31)$$

***R* — рефракция,** деб аталади. Демак $n^2=D$ бўлганда, $P=R$ бўлиши керак. Бу тенглама фақат туғма диполи бўлмаган моддаларгагина хос. Қутбланган молекулалар учун $D>n^2$ ($D$ ва $n^2$ нинг қиймати майдон частотасига ҳам боғлиқ) ва $P>R$ бўлади.

Қутбланган молекулаларда $D$ нинг $n^2$ га, $P$ нинг $R$ га тенг бўлмаслиги сабаблари қуйидагилардир. Нурнинг электр майдони тез ўзгарувчан бўлиб, унинг ўзгариш тезлиги (частотаси) $4\cdot10$ сек$^{-1}$ га тенг (кўзга кўринадиган нур учун). Иссиқлик таъсирида молекулаларнинг тебраниш частотаси $10^{11}-10^{12}$ сек$^{-1}$ га тенг. Шундай қилиб молекуланинг туғма диполи нур майдонида қутбланишга улгура олмайди, яъни қутбланган молекула ўзгарувчан майдонда ориентацион қутбланишга учрамайди унинг диполи ўзгармасдан қолади. Шу сабабдан, ўзгарувчан майдонда қутбланмаган ва қутбланган молекула бир хилда кутбланади ва $P$ нинг қиймати молекула учун ҳам бир хил бўлади. Бундай ҳолда тенглама (1.31) ўз кучини сақлаб қолади.

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

$$P_э = R \qquad (1.32)$$

Молекуляр рефракция (ёки солиштирма рефракция) молекуладаги ҳамма электронларнинг қутбланишини кўрсатади. (1.31, 1.32) тенгламаларга мувофиқ, молекуляр рефракциянинг қиймати температурага ва босимга боғлиқ эмас. Шу билан бирга, унинг қиймати модданинг агрегат ҳолатига ҳам боғлиқ бўлмайди. Шундай қилиб, рефракция моддани характерловчи энг аҳамиятли физик константаларнинг биридир.

Рефракция аддитив хоссадир, молекуланинг рефракцияси шу молекулани ташкил қилган атомлар тузилиши ва таркибий қисмлари (боғ, халқалар) рефракциялар йиғиндисига тенг бўлади.



Рефракциянинг аддитивлигига индукцион эффект кам таъсир кўрсатади, лекин ёндош боғлар таъсир этади. Бу ҳолда кузатилган рефракция аддитивлик қоидасига мувофиқ ҳисобдан чиқилган рефракциядан ортиқ бўлади. Бу ҳодиса рефракция экзальтацияси дейилади.

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

**Ионларнинг қутбланиши.** Молекуладаги ионлар бир-бирини деформация қилади. Бир-бирига яқин турган, қарама-қарши ишорали зарядланган ионлар ўзаро қутбланади. Ионларда қутбланувчанлик ва қутбловчилик хоссаси бор.

*Қутбланувчанлик* электрон қавати тузилишининг хилига, ион зарядига ва ион радиусига боғлиқ. Асосан, ташқи қаватдаги электронлар қутбланади. Баравар зарядли ва бир хил радиусли ионларни қутбланувчанлик жиҳатидан бир-бири билан солиштирсак, қутбланиш инерт газ тузилишига эга бўлган ионларда минимал, сиртқи қават 18 та электрон бўлган ионларда эса максимал намоён бўлишини кўрамиз.

Ҳар қандай тўлмаган оралиқ металларнинг ионлари қутбланиш жиҳатидан ҳам оралиқ вазиятни эгаллайди. Даврий системада бир группага жойлашган ва демак, бир хил ташқи электрон қават тузилишига эга бўлган ионларнинг қутбланиши пастга борган сари группа ичида қутбланувчанлик ортиб боради. Агар элемент бир неча хил ион ҳосил қилса, ион заряди ортиши билан қутбланувчанлик камаяди. Чунки заряд ортиши билан радиус кичраяди ва натижада ядродан электронларнинг тортишуви кучаяди.

*Қутбловчилик* хусусияти ҳам электрон қаватининг тузилишига, ион зарядига ва радиусига боғлиқ. Бунда юқоридаги омилларнинг тескариси бўлади.

Шундай қилиб, анионларнинг қутбчилиги катта радиусли бўлади. Шунинг учун улар катионларга нисбатан кам қутбланиш таъсирини кўрсатади, шунга кўра, анионларда қутбланишни бир томонлама, яъни фақат қутбланувчанлик деб олиш мумкин, дейиш мумкин. Агар катион осон деформацияланувчи бўлса, бу ҳолда катионда ҳосил бўлган диполь анионга таъсир этиб, унинг қутбланиш хусусиятини оширади. Бунга *қўшимча қутбланиш эффекти* дейилади.

Қўшимча қутбланиш ва умуман қутбланишлар йиғиндисининг таъсирида электрон булутлари бир-бирини тортади, ядро эса бир-бирига тортилади, натижада диполнинг узун-

лиги қисқаради, ҳатто ядролар ўртасидаги оралиқлар ҳам қисқа бўлиб қолади. Бу ҳол водород бор молекулаларда яққол кўринади. Водород галогенидларда водород ионининг радиуси кичик бўлганлигидан уни эътиборга олмаса ҳам бўлади. Бунда водород билан галоген ўртасидаги оралиқ галогеннинг радиусига тенг бўлиши керак. Ваҳоланки, бундан кам бўлади. Масалан:

$$r_{Cl}=1{,}81\text{A}^\circ[1{,}81\cdot10^{-10}\text{M}]$$

$$d_{HCl}=1{,}28\text{A}^\circ[1{,}28\cdot10^{-10}\text{M}]$$

Бу водород иони (протон) анионнинг электрон қобиғи ичига кириб олиб, катта таъсир кўрсатади. Шундай қилиб, қутбланиш атомлараро масофани қисқартиради, натижада молекуланинг диполь моменти камаяди, ионли боғланиш қутбли-ковалент боғланишга айланади. Ион боғланишли молекулаларда қисман ковалент боғ мавжудлиги молекуланинг мустаҳкамлигини оширади. Шунга кўра, Борн тенгламаси (1.12) қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$E_{AD} = -\frac{e^2}{r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)+E_B-I_A+E_K \qquad (1.33)$$

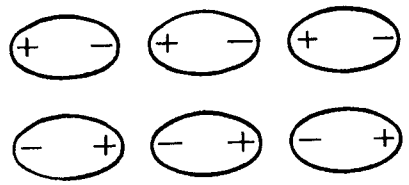
$E_в$ — қутбланиш мавжудлигида ионлар ўртасидаги тортишув эътиборга олинган миқдор.

## МОЛЕКУЛАЛАРАРО КУЧ

Маълумки, кимёвий жиҳатдан валентликлари тўйинган ва электронейтрал молекулалар бир-бирига яқин келганда, ўзаро тортишади. Демак, молекулаларни бир-бирига тортиб турадиган молекулалараро куч мавжуд экан. Бу куч таъсирида газлар суюқликка айланади, молекулалар бир-бирига тортилиб, мустаҳкам кристалл ҳосил қилади, бир молекула иккинчи молекула юзасига тортилиб, адсорбиланади, бир хил молекулалар бирлашиб ассоциланади ва ҳоказо. Молекулалараро куч Вандер-Ваальс тенгламасида эътиборга олинган ва $a/v^2$ га тенг. Шу сабабдан, молекулалараро куч Ван-дер-Ваальс кучи деб аталади. Узоқ вақтгача Ван-дер-Ваальс кучининг табиати номаълум бўлиб келди, кейинги вақтдагина бу кучнинг табиати ойдинлаштирилди. Бу куч ҳам атомлараро куч сингари, электр табиатига эга эканлиги аниқланди. Молекулалараро куч, асосан, уч хил кучдан (эффектдан) — ориентацион, индукцион ва дисперсион кучлардан иборат. Энди бу кучлар устида қисқача тўхталиб ўтамиз.



**Ориентацион куч.** Бу куч қутбланган молекулалар орасида вужудга келади. Қутбланган молекулалар бир-бирига нисбатан маълум тартиб билан жойлашади. Уларнинг қарама-қарши ишорали қутблари бир-бирига нисбатан вазиятга ўрнашади (1.17-расм). Натижада қарама-қарши ишорали қутблар электростатик куч (кулон кучи) билан бир-бирига тортилади. Диполлар орасидаги бундай куч ориентацион эффект (куч) деб аталади. Кизоми Ван-дер-Ваальс кучи ориентацион эффектдан иборат, деб фараз қилган эди. Шу сабабдан, бу куч Кизоми кучи деб ҳам аталади. Ориентацион кучнинг энергияси



*1.17- расм.* Қутбланган молекулалар диполларининг жойланиши.

$$U_0 = -\frac{2}{3}\cdot\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{kTr^6} \qquad (1.34)$$

бу ерда $\mu_1$, $\mu_2$ — бир-бирига таъсир этаётган молекулаларнинг туғма диполь моменти; $k$ — Больцман константаси; $r$ — молекулалар орасидаги масофа, $T$— абсолют температура.

Иссиқлик таъсиридаги ҳаракат қутбланган молекулаларнинг тартибли жойлашишига тўсқинлик қилганлиги-ган ориентацион куч температурага тескари пропорционал бўлади. Тенглама олдидаги минус (−) ишораси таъсир энергияси тортишиш энергияси эканлигини кўрсатади (итариш энергияси плюс «+» ишораси билан ифодаланади). Қутбланган молекулаларда молекулалараро тортишув кучи бўлганлигидан, молекулалараро тортишув кучи бу кучга қутбланмаган молекулаларга нисбатан юқори температурада суюқланади ва қайнайди.

**Индукцион куч.** Бу кучни Дебай кашф этган. Бир-бирига яқин келган молекулаларнинг бири қутбланган, иккинчиси қутбланмаган (туғма диполи бўлмаган) молекула деб фараз қилайлик. Бу вақтда туғма диполсиз молекула туғма диполли молекула таъсирида қутбланади. Натижада иккинчи молекулада индукцион диполь вужудга келади ва туғма диполь билан индукцион диполь тортишади. Шундай қилиб, бу молекулалар бир-бирини тортади. Бу тортишиш кучи *индукцион куч* дейилади. Унинг энергияси қутбли молекуланинг туғма диполи (μ) га ва туғма диполи бўлма-

ган молекуланинг қутбланувчанлиги ($a$) га пропорционал бўлади:

$$U_u = -\frac{a\mu^2}{r^6} \qquad (1.35)$$

**Дисперсион куч.** Туғма диполи бўлмаган молекулалар ҳам бир-бири билан тортишади, акс ҳолда, улар суюқликка айланмаслиги керак эди. Бундай молекулалар орасида ориентацион ва индукцион тортишиш кучлари бўлиши мумкин эмас. Улар дисперсион куч билан тортишиб туради.

Дисперсион кучнинг табиати схема равишда қуйидагича тушунтирилади. Бу кучнинг вужудга келишига асосий сабаб, электронлар ядро атрофида айрим вақтларда (бир онда) нотекис тақсимланишидир. Масалан, водород атомини олсак, унинг ягона электрони ядронинг гоҳ бир томонида, гоҳ иккинчи томонида бўлиши мумкин. Натижада бир онли диполь вужудга келади. Шунинг учун электрик симметрик молекулаларда (водород атомининг) ўртача бир онли диполь моменти нолга тенг бўлсада, бир онли диполь қўшни молекулаларга таъсир қилиб уни индукциялайди. Масалан, аргон атоми ядроси атрофида 18 та электрон айланиб юради. Бир пайтда бу электронларнинг ярми ядронинг бир томонида, ярми иккинчи томонда айланиб юриши эҳтимолдан узоқ, шунинг учун аргоннинг бир онли диполь моменти нолга тенг бўлиши мумкин эмас. Шундай қилиб, аргон диполь моментининг қиймати ва йўналиши ҳар онда турлича бўлади. Лекин электронларнинг узоқ вақт мобайнида ядронинг турли томонларида гуруҳланиш эҳтимоллиги ўзаро тенглир. Шунга кўра, аргоннинг диполь моменти нолга тенг дейилади. Тажрибада ана шу ўртача диполь ўлчанади.

Атом ёки молекулаларда маълум вақтда вужудга келадиган диполь момент *флуктацион диполь моменти* дейилади. Юқорида келтирилган мисолимизда аргоннинг маълум вақтда ҳосил бўладиган, яъни флуктацион диполь атом атрофида электрон майдонни вужудга келтиради. Бу майдон қўшни атомга таъсир этиб, унинг зарядини силжитади ва натижада аргон билан бу атом орасида тортишиш содир бўлади.

Бу ҳодисанинг сабабини қуйидагича тушунтириш тўғрироқ бўлади. Таъсир қилувчи атом ёки молекулани гармоник осциллятор деб қараш мумкин. Бу ҳолда атом ёки



молекуладаги электронларни мувозанат ҳолати чегарасида тебранма ҳаракатда тебранаётган заррачалар деб қараш мумкин. Бу зарралар доимий тебраниб турганлигидан, атомнинг ҳар онидаги ўртача диполь моменти нолга тенг бўлса ҳам, онли диполь моменти нолга тенг бўлмайди. Шунинг учун нополяр молекулалар (атом ёки молекулалар) бир-бирига тортилади. Бундай тортишиш кучи *дисперсион куч* дейилади. Бу кучни квант механика тасаввури ёрдамида дастлаб Лондон қуйидаги думалоқ симметрик тузилишдаги молекулалар учун қуйидаги тенглама билан ҳисоблаб чиқарган эди:

$$U_D = -\frac{3}{2}\cdot\frac{I_1\cdot I_2}{I_1+I_2}\cdot\frac{a_1a_2}{r^6} \qquad (1.36)$$

Бу ерда, $I_1$ $I_2$ — биринчи ва иккинчи атомнинг тахминий ионланиш потенциалларига тенг. ($I=h\nu_0$). $a_1$, $a_2$ — уларнинг қутбланувчанлиги, $r$ — молекулалар ядроси ўртасидаги масофа.

Шундай бир хил атомдан иборат молекула учун:

$$U_D = -\frac{3}{4}\cdot\frac{h\nu_0 a^2}{r^6} \qquad (1.37)$$

асосий ҳолдаги тебраниш энергиясига мос тебраниш частотаси.

Шундай қилиб, туғма диполи бор молекула билан туғма диполи йўқ молекула орасидаги тортишиш кучи ориентацион, индукцион ва дисперсион кучлар йиғиндисига тенг

$$U = U_u + U_u + U_D = -\frac{1}{r^6}\left[\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4}h\nu a^2\right] = -\frac{n}{r^6} \qquad (1.38)$$

Демак, молекулалараро куч молекулалар орасидаги масофанинг олтинчи даражасига пропорционал равишда камаяди. Молекулалараро куч кимёвий кучга нисбатан анчагина кичик, тахминан бир неча ккал-моль атрофида бўлади. Индукцион куч ҳам кичик бўлиб, Ван-дер-Ваальс кучининг ҳаммасининг 5% ини ташкил этади. Туғма диполь моменти кичик, ёйилган молекулалар (CO, HJ) да ориентацион куч жуда кичик, кучли қутбланган молекулаларда эса бирмунча катталроқ қийматга эга бўлади ва Ван-дер-Ваальс кучининг асосини ташкил қилади. Қутбланмаган молекулаларда Ван-дер-Ваальс кучининг асосий қисмини дисперсион куч ташкил этади. Умуман, юқоридаги уч хил асосий кучдан бошқа кучлар ҳам бор. Лекин уларнинг

қиймати жуда кичик бўлганлиги учун улар устида тўхталмаймиз.

Бир-бирига таъсир этувчи молекулалар ўзаро жуда яқинлашганда улар орасида итаришиш кучи пайдо бўлади.

Молекулалар ўртасидаги итаришиш энергияси $U_{ит}$ тахминан

$$U_{ит} = \frac{m}{r^{12}}$$

га тенг.

Бу ерда: $m$ — итаришиш константаси (мусбат қийматли миқдор). Бу тенгламадан кўриниб турибдики, бу энергия масофанинг 12-даражаси билан ўзгаради, яъни бу энергия жуда кичик масофадагина мавжуд бўлади, масофа катталашиши билан катта тезликда камая боради.

Молекулалар орасидаги таъсир кучи тортишиш ва итаришиш кучлари йиғиндисига тенг:

$$U = U_{торт.} + U_{итар.} = -\frac{n}{r^6} + \frac{m}{r^{12}} \qquad (1.39)$$

Бу Леннард-Жонсон тенгламасидир.

**Водород боғланиш.** 1887 йилда М. А. Ильинский кислород ёки азот билан бириккан водород бошқа атом билан ҳам бирика олишини, яъни водородда асосий валентликдан ташқари, қўшимча валентлик ҳам борлигини айтди ва бу ҳодисани назарий жиҳатдан асослаб берди. Водород боғи воситасида икки молекула ва улардаги атомлар бир-бири билан боғланиши мумкин.

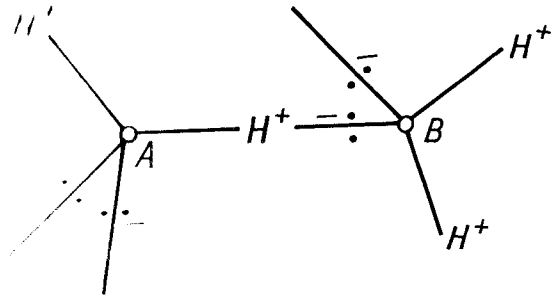
Водород боғи фақат биргина водород атомига мансуб бўлиб, бу хил боғ бошқа атомларда бўлмайди. Водород атомининг бошқа элементлардан фарқи шундаки, унда битта — ягона электрон бор. Водород ўзининг шу ягона электронини боғ ҳосил қилишга бериб, электронсиз ядро (протон $H^+$)га айланиб қолади. Бу протоннинг диаметри бошқа атомларнинг диаметридан бир неча маротаба кичик, демак, юзадаги электр потенциали жуда кучли, атрофида электрон қатлами бўлмаганлигидан, у бошқа атом ёки ионга яқинлашганда итаришмайди ва аксинча тортишади ва ҳатто бошқа атом ёки молекуланинг электрон қаватлари ичига кириб кетади. Масалан, сувда водород иони $H^+$ ҳолида мустақил бўлмай, сув молекуласи билан бирикиб *гидроксоний иони* $H_3O^+$ ва $H_2O...H^+...H_2O$ ($H_5O_2$) бирикмасини ҳосил қилади. $NH_3$ билан бирикиб $NH_4^+$ ҳосил қилади ва ҳоказо. Водород кучли электроманфий элементларнинг (F>O>N>Cl ва ҳоказо) атоми билан бирлашиб қутб-



ли боғ ҳосил қилганда, водород атоми бир оз мусбат зарядланган $H^{\delta+}$ бўлади. Бундай ҳолларда унга бошқа электроманфий атом ядросидан боғ вужудга келади. Масалан, карбон (II) оксиди молекуласи боғ ҳосил қилса ва бу молекуланинг таркибига электроманфий атом бўлса, водород боғ ҳосил қилади. Водород боғининг энергияси, уни қанчалик мусбат зарядланганлигига қараб, $H^+$ ҳолида кучли, масалан, HF да HCl ёки HBr га қараганда кучлироқ бўлади. Умуман, водород боғи энергияси 20—30 кЖ/моль га тенг бўлади (кимёвий боғлар энергияси 100—400 кЖ/моль бўлади).

Водород боғининг ҳосил бўлиш механизмини Н. Д. Соколовнинг механика назарияси асосида изоҳлаб берган. Бу ҳодисани сув мисолида кўрайлик. Сув молекуласида кислород атоми тетраэдр шаклида жойлашган бўлиб, унинг уч учида иккита водород атоми бўлади. Бу орбиталларнинг иккитаси О—Н боғни ҳосил қилиш учун сарфланади (электрон жуфтлар боғланган), қолган иккита орбитал эса тақсимланмаган жуфт электрон билан банд бўлади. Бу жойда манфий заряд тўпланади, яъни, атомлараро диполь: $H^+ \rightarrow O^-$: (1.18 расм).

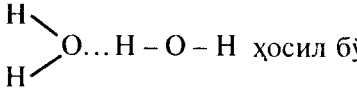
Натижада ($H^+$, $O^-$) диполнинг қарама-қарши қутблари орасида электростатик тортишиш — диполлараро торти-




[illegible] молекулалари орасида водород боғининг ҳосил бўлиши.

[illegible]. Шу билан бир вақтда $O_A$—H диполи [illegible] тақсимланмаган жуфт электронларни қутблайди, [illegible] жуфт электронлар $O_A$ билан боғланган H ва [illegible] орасида бўлинади, яъни $O_A$ атомдаги H билан [illegible] орасида ковалент боғ ҳосил бўлади. Булардан ташқари водород боғида Ван-дер-Ваальс тортишиш кучи [illegible] деб фараз қилинади. Бу учта тортишиш [illegible] боғида иштирок этган электронлар жуф-

ти ва $O_в$ даги бўлинмаган электронлар жуфтининг итаришиши билан мувозанатда туради. Натижада 20 кЖ/моль энергияли водород боғи бор дегидрол ($H_2O_2$)



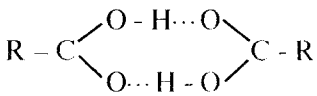
ҳосил бўлади.

$H_2F_2$, $H_2F^-$, $HCl_2^-$ ларнинг мавжудлиги водород боғининг борлиги билан тушунтирилади. Суюқ водород фторид $H_2F_2$(HF) молекула ҳолида бўлади. Сувда эриганда $H^+$ ва $HF_2^-$ ион ҳолда бўлади. $HF_2^-$ анион молекуласи қуйидагича ҳосил бўлади; битта фтор атоми водород билан кучли қутбли боғ ҳосил қилади (деярли водород электронини ўзига бирлаштириб, Н атомини $H^+$ га айлантиради ва бу $H^+$ иони $F^-$ иони деярли кучли тортиб туради, шу йўсинда водород боғи вужудга келади:

$$F^-...H^+-F^-, \text{ умуман } X^-...H^+-X^-$$

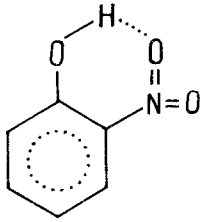
нуқтали чизиқ ишораси (...) водород, чизиқ ишораси (–) қутбли (ёки ион боғ). Бу хил боғланишга *водородли кўприк* дейилади.

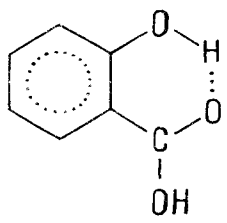
Карбон кислоталарнинг икки молекуласи водород боғи орқали бирлашиб ассоциланади:



Бу формуладаги пунктир чизиқлар водород боғини ифодалайди.

*о*- нитрофенол хоссалари жиҳатидан *п*- нитрофенол ва *м*- нитрофенолдан фарқ қилади. Бу моддаларнинг хоссаларини текшириш *о*- нитрофенол молекуласида ички водород боғланишнинг мавжудлигини ва бунинг натижасида қўшимча ҳалқа ҳосил бўлишини тасдиқлайди:







Бу ерда водород боғланиш нуқталар билан кўрсатилган. *о*- ва *м*- нитрофенолларда эса нитрогруппа билан гидроксил группа бир биридан узоқ масофада туради, шунинг учун улар молекулалараро водород боғланиш ҳосил қилади. Водород боғланиш туфайли салицил кислота ва унинг эфирлари молекуласида ҳам қўшимча ҳалқа ҳосил бўлади.

Водород боғланишини ҳар хил агрегат ҳолатидаги моддаларда кўрсатиш мумкин.

Суюқ ҳолатдаги водород боғининг мавжудлиги сув ва муз физик-кимёвий хоссаларини белгилашда катта аҳамиятга эга. Юқорида айтилганидек, муз кристалларида ҳар бир кислороднинг тетраэдрида, у бошқа тўрт кислород билан ўралган, буларнинг ўртасида 4 водород атоми жойлашган, булардан иккитаси кислород билан $r = 0,99$ A° узунликдаги қутбли боғ ҳосил қилган, қолган иккитаси $r = 1,76$ A° узунликдаги водород боғини ҳосил қилган. Бундай мураккаб тузилиш натижасида музнинг зичлиги кичик ва у ғовакли бўлади. Муз эриганда водород боғи қисман узилади ва молекулалар бир оз яқинлашади, шунга кўра сув музга нисбатан зич (оғир) ҳисобланади. Сув иситилганда у кенгаяди, яъни ҳажми ортади ва водород боғи узилади, ҳажми кичиклашади. Шуларга биноан сувнинг зичлиги — 4°C да максимумдан ўтади.

## МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

Молекулаларнинг тузилиши кимёвий ва физик усуллар билан аниқланади. Кимёвий усулда аниқлаш анализ ва органик кимё курсларида аниқ баён этилади. Кимёвий усулнинг бир оз ноқулай томони шундаки, у узоқ вақт кўп меҳнатни ва кўп миқдорда модда сарфлашни талаб этади.

Олдинги пайтларда молекулаларнинг тузилиши, асосан, физик усулларда аниқланадиган бўлди. Бундай усуллар анализ усулларига қараганда, кам вақт ва кам модда талаб қилиши билан ажралиб туради. Физик усуллар бир неча хил бўлиб, улар асосан, икки группага бўлинади: 1) молекулаларнинг тузилишини уларнинг аддитив хоссалари (моляр сиқилиш, парахор, молекуляр рефракция) асосида аниқлаш усуллари; 2) молекулаларнинг тузилишини уларнинг оптик, электромагнит ва бошқа физик хоссалари асосида аниқлаш усуллари. Бундарсликда фақат кўп қўлланиладиган усуллар ҳақида тасаввур бериш билан чекланилади.

**Диполь момент.** Диполь моментини ўлчаш орқали молекуланинг катта-кичиклигини, валентликлараро бурчакларни, зарядниng молекула ичида тақсимланишини аниқлаш ва бу маълумотларга асосланиб, кимёвий боғнинг турлари ҳақида фикр юритиш мумкин.

Масалан, диметил эфир $(CH_3)_2O$ молекуласида $CH_3$ ва O группаси бир чизиқда — $CH_3–O–CH_3$ ёки маълум бурчак остида жойлашишини кўриш мумкин. Тажрибада аниқланган диполь момент $\mu=1{,}3$ *D* га тенг. Агар улар бир чизиқ бўйлаб жойлашса $\mu=0$ бўлар эди. Ҳисоблашлар валентликлараро бурчак 111° эканлигини кўрсатди. $CO_2$ молекуласида $\mu=0$ га тенг. Демак, боғланишлар бир чизиқ бўйлаб O=C=O шаклида жойлашган. C–O боғ қутбли боғ бўлгани учун электрон зарядининг бир томонига силжиганини кўрсатади:

$$O^{\delta-}=C^{\delta+}=O^{\delta-}$$
$$\leftarrow \quad \rightarrow$$

Стрелкалар қутбланиш (диполь) йўналишини, $\delta+$, $\delta-$ ортиқча зарядни кўрсатади. $\delta-=0{,}4$ га, яъни кислород атомидаги заряд электрон, зарядининг 40% ига тенг.

**Молекулаларнинг спектри.** Юқорида атомнинг тузилиши билан танишганимизда атом спектрининг ҳосил бўлиши у маълум қонуният билан жойлашган айрим чизиқлар сериясидан иборат эканлигини кўрган эдик. Молекула ҳам, атом каби электронларнинг бир энергия поғонасидан иккинчисига ўтиши натижасида унда энергиянинг ўзгаришига олиб келадиган бир қанча жараёнларнинг содир бўлиши сабабли, унинг спектри ҳам анча мураккаб бўлади.

Молекула ва унинг атомлари (атом группалари) айланма ҳамда тебранма ҳаракат қилиши мумкин. Шунга кўра, тебранма ва айланма ҳаракат спектрлари ҳосил бўлади. Ҳар қайси атом группаларининг ўзига хос тебранма ва айланма ҳаракат спектри бор. Энергиянинг ўзгариши билан борадиган жараёнлар кўп бўлгани учун молекуланинг спектри айрим чизиқлардан эмас, балки бир қанча йўллардан иборат бўлади.

*Айланма ҳаракат спектри* узоқ инфрақизил ва микротўлқин соҳаларини, яъни $\lambda=0{,}3–6\cdot10^{-4}$ м ва $\nu=1\cdot10^{9}–5\cdot10^{11}$ $см^{-1}$ ни ўз ичига олади. Айланма ҳаракат энергиясини ядро ёки нур майдонида диполь моменти бўлган молекулаларгина ютиши мумкин. Айланма ҳаракат спектри ёрдамида ядролараро масофани (валент узунлигини) катта аниқлик билан топиш мумкин.



Квант механика ҳисоблашларидан икки атомли молекуланинг оғирлик марказидан ўтган ўқ атрофидаги айланма ҳаракатининг энергияси учун қуйидаги ифода олинади:

$$E_{айл}=hB_oI_o(I_o+I) \qquad (1.40)$$

*h* — Планк доимийси, $I_0$ — инерция моменти. Иккинчи томондан $E_{айл}=h\nu$ бўлгани учун:

$$\nu=\frac{h}{4\pi^2I_0}(I+1)$$

бўлади.

Чегарали ҳаракат спектридаги қўшни ютилиш юзаларининг тебранишлар фарқи:

$$\Delta\nu=\frac{h}{8\pi^2B_0}(I+1-I) \qquad (1.41)$$

ёки

$$\Delta\nu=\frac{h}{8\pi^2B_0} \qquad (1.42)$$

бўлади. (1.41) ва (1.42) тенгламаларни биргаликда ечиб *r* ни аниқлаш мумкин.

**Тебранма ҳаракат спектри.** Тебранма ҳаракатдаги энергиянинг ўзгариши айланма ҳаракатдагига қараганда тахминан 10 марта кўп бўлади. Бу энергия ўзгаришлари яқинроқ инфрақизил соҳага тўғри келади. Тебранма ҳаракат доимо бир қаторда, айланма ҳаракат ҳам содир бўлади. Шунга кўра, соф тебранма ҳаракат спектрини ҳосил қилиб бўлмайди, яъни бунда тебранма-айланма ҳаракат спектри ҳосил бўлади. Тебранма ҳаракат спектри ёрдамида атомнинг молекуладаги тебранма частотасини ва молекуланинг диссоциланиш энергиясини аниқлаш мумкин.

Молекулада тебранма ҳаракат хиллари кўп бўлади. Икки атомнинг уларни бирлаштирувчи чизиқ бўйлаб мустақил равишда частотаси бу ҳаракатларнинг ичида энг оддийси ҳисобланади. Бу частотанинг кучайиши молекуланинг диссоциланишига сабаб бўлади.

Агар молекуланинг тебранма ҳаракат энергияси оширилса борилса, молекула диссоциаланиши мумкин. Агар молекулага берилаётган энергия диссоциаланиш энергиясидан катта бўлса, узлуксиз спектр ҳосил бўлади, чунки ортиқча энергия атомларнинг илгарилама ҳаракатини тезлашишига сарф бўлади, бу ҳаракат квантланмагандир. Демак, маълум тўлқин узунлигида узлукли спектр тугаб, тўлқин

узунлиги яна оширилса узлуксиз спектр бошланади, бу чегарада диссоциаланиш энергияси ҳосил бўлади.

**Инфрақизил спектр (ИҚС).** Ҳозир бизда инфрақизил спектр олиш учун ИҚС-21, ИҚС-24 ва ИR-20 маркали спектрографлардан фойдаланилади. Бу спектрографлар ёрдамида тебранма-айланма ҳаракат спектри олинади. Фақат қутбланган ёки тебранма ҳаракат натижасида диполга эга бўлиши мумкин бўлган моддаларнинг ИҚ-спектрини олиш мумкин. Ютилган энергия ($I$) нинг тўлқин узунлигига $\lambda$ (ёки частотага $\nu$) боғланиши текширилади. Шундай қилиб $\nu_{айл}$ — айланма, $\nu_{теб.}$ — тебранма ҳаракат спектри олинади.

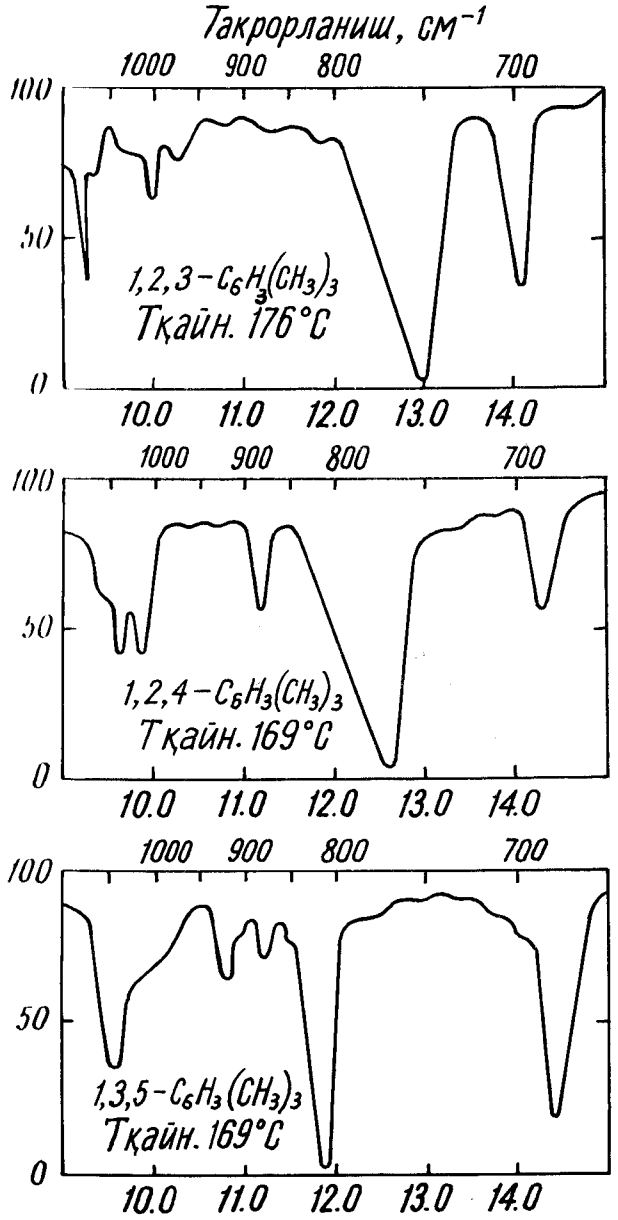
ИҚ — спектрни текшириш шуни кўрсатдики, ҳар қайси атом группаси қайси молекулада бўлмасин бир хил ютилиш частотасига эга экан. Бу миқдор *характеристик частота* дейилади. Масалан, барча алифатик кетонлар учун характеристик частотаси 1710 $см^{-1}$ га тенг, С—Н боғники 3683 $см^{-1}$ га тенг ва ҳоказо. Кимёга оид маълумотномаларда ҳар қайси боғ ва функционал группанинг характеристик частотаси берилган бўлади.

ИҚ — спектрларнинг характеристик частотасини таққослаш моддаларни бир-биридан фарқ қилиш, уларнинг тозалигини аниқлаш ва миқдорий анализ қилишга имкон беради. Баъзан моддаларнинг кимёвий хоссаларига, чунончи қайнаш ёки музлаш температурасига қараб уларни бир-биридан фарқ қилиб бўлмайди. ИҚ — спектр ёрдамида буни жуда осон ва тез билиб олиш мумкин. Масалан, 1.19-расмда мисол тариқасида триметилбензолни *о, m, n* — изомерларининг ИҚ — спектрлари келтирилган.

ИҚ — спектр ёрдамида водород боғининг мавжудлигини, молекулалараро ва ички молекуляр таъсир натижасида юз берадиган ўзгаришларни, масалан, валентликлараро бурчакларнинг ўзгаришини, бир боғнинг йўқолиб, бошқа боғ ҳосил бўлишини ва шунга ўхшаш ўзгаришларни аниқлаш мумкин. Бу усул полимер моддаларнинг физик ва кимёвий хоссаларини, ҳамда уларнинг таркибини ўрганишда кенг қўлланилади.

**Нурнинг комбинацион ёйилиши (НКЁ).** Моддалар барча агрегат ҳолатларида нурни ўзига ютиши ва чиқариши билан бир қаторда, уни ёйиши ҳам мумкин. Агар ёйилиш жараёнида нурнинг частотаси ўзгармаса, уни *оддий ёйилиш* дейилади. Лекин частота ўзгариши ҳам мумкин. Бу ҳодиса деярли бир вақтда ҳинд олими Раман, рус олимлари Мандельштам ва Ландсберглар томонидан кашф






*1.19- расм.* Инфрақизил спектрлар.

этилган. Бу ҳодиса *Раман эффекти* ҳам дейилади. Спектрда моддага йўналтирилган нурнинг частотаси ν га хос бўлган чизиқдан бошқа бу чизиқнинг икки томонидан, яъни $\nu-\nu_к$, $\nu+\nu_к$ частоталарни акс эттирадиган қатор қўш чизиқлар пайдо бўлади. Бу чизиқларнинг вужудга келишига сабаб фотон hν молекула билан ноэластик тўқнашиши натижасида икки хил ҳодисанинг содир бўлишидир: 1) бир қисм молекула нормал энергия даражасидан юқорирофига ўтади, берилган нурнинг бир қисм энергиясини молекулага ютилиши натижасида спектрда дастлабки нур частотасидан кичикроқ частотага эга бўлган, яъни $\nu-\nu_к$ частотасига хос чизиқлар ҳосил бўлади; 2) фотон қўзғалган молекуладан ўзига қўшимча энергия олиши мумкин. Бу спектрда дастлабки нурникидан каттароқ частотага эга бўлган, яъни $\nu+\nu_к$ га хос чизиқлар пайдо бўлади.

НКЁ спектрида ҳам молекуладаги айланма-тебранма ҳаракатлар акс этади. Бу усулни диполь моменти бўлмайдиган моддаларга нисбатан ҳам қўллаш мумкин. Чунки ИҚС да кўринмайдиган характерли чизиқлар НКЁ — спектрида кўриниши мумкин. Бу усул билан молекуланинг энергия ҳолатини характерлайдиган маълумотлар (масалан, энтропия, иссиқлик сиғими, боғ энергияси ва бошқалар)ни аниқлаш мумкин.

## АТОМ ВА МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ МАГНИТ ХОССАЛАРИ

## РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

Моддалар магнит майдонига киритилганда икки хил ўзгариш юз беради. Агар модданинг магнит майдонига кўрсатган қаршилиги (магнитланиши) вакуумдагига нисбатан катта бўлса, у магнит майдонига тортилмайди ва эркин бўлади. Бундай моддалар майдонга тик равишда жойлашишга интилади ва улар *диамагнит моддалар* дейилади. Улар магнит *m* майдони томон тортилмайди. Баъзи моддалар ўзидан магнит майдонининг куч чизиқларини яхши ўтказади, бундай моддалар майдонга тортилади ва майдоннинг куч чизиқлари бўйлаб жойлашишга интилади. Бундай моддалар *парамагнит моддалар* дейилади. Маълумки, ҳаракатланаётган зарядланган ҳар қандай заррача электр токи ҳосил қилади: демак, шу билан магнит майдони ҳам ҳосил бўлади. Худди шундай электрон ҳам орбита бўйлаб (*m* — магнит квант сони билан характерланади) ва спин бўйлаб ўз ўқи атрофида ҳаракатланганда юқоридаги ҳодиса юз беради.



Атом, ион ёки молекуланинг тўла магнит моменти орбитал ва спин моментларнинг вектор қоидаси бўйича йиғиндисига тенг. Орбитал моментлар бир-бири билан ёки қўшни атомларнинг қўзғатувчиси таъсирида ейишиб кетади. Агар молекуладаги ҳамма электронлар жуфтлашган бўлса, унинг магнит моменти йиғиндиси нолга тенг бўлади. Диамагнит моддаларнинг магнит моменти йиғиндиси ҳам нолга тенг бўлади. Парамагнит моддаларнинг магнит моменти нолдан фарқ қилади. Демак, якка электрони бўлган моддалар парамагнит моддалардир. Масалан, кислород молекуласида иккита жуфтлашмаган электрон бор. Агар кучли магнитнинг бир қутби суюқ кислородга яқинлаштирилса, у магнитга томон тортилади.

Парамагнит моддалар магнит майдонига киритилганда, уларнинг магнит моменти ўзгаради: 1) ташқи майдоннинг кучланиш чизиқлари томон ёки 2) бошқа томонга йўналган бўлиши мумкин. Биринчи ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш учун, яъни тўпланмаган электрон орқали магнит майдоннинг ўзаро таъсир энергияси:

$$\Delta E=h\nu=MHg \qquad (1.43)$$

талаб қилинади. Бу ерда: H — майдон кучланиши, M — Бор магнетони; $\mu=\frac{eh}{4\pi MC}=9{,}2731\cdot10^{-28}$ Ж/г·с га тенг бўлиб, атом магнетизмида бирлик сифатида қабул қилинган, *g* — жуфтланмаган электроннинг магнит квант сони, ν — юқори частотали майдон частотаси.

Парамагнит хоссага эга моддаларда электронлар бир магнит энергетика поғонасидан иккинчи магнит энергетика поғонасига ўтишда нурланиш энергияси ютилиши ни 1944 йилда биринчи марта Е. К. Завойский кузатган эди. Бу ҳодисаларда ютиладиган нурнинг частотаси радиотўлқинлари қиймати оралиғида бўлади. Шунга кўра, бу ҳодисага асосланган усуллар — *электрон парамагнит резонанс (ЭПР)* ва *ядро магнит резонанси* (ЯМР) *усуллари радиоспектроскопик усуллар* деб, аталади.

Текширилаётган модда ўзгарувчан магнит майдонга жойлаштирилади ва бу майдонга клистрон (генератор) ёрдамида маълум частотада тик ҳолатда радиотўлқин берилади. Магнит майдоннинг кучланиши H аста-секин ошира борилади. Юқоридаги тенгламага мувофиқ:

$$\nu=\frac{MgH}{h} \qquad (1.44)$$

Бунда тенгламанинг ўнг томони қиймати орта боради. H — маълум қийматга етганида тенгламанинг чап томони ν га тенглашади, яъни тенглама шарти бажарилади. Бунда магнитланган модда радиотўлқин (энергия) ютади. Бу ҳодиса $I-H$ диаграммасида максимум ёки ЭПР сигнали шаклида намоён бўлади ($I$ — радиотўлқиннинг ютилиш интенсивлиги). Одатда $\frac{\partial IH}{dH}$ диаграмма қўлланилади.

ЭПР спектрини кузатиш, парамагнит молекула ва радикалларда спин ва умумий заряд зичлигининг молекула бўйлаб тақсимланиши, ковалентлик даражаси, диполь момент, турли молекуляр орбиталлар энергияси ва ҳоказолар тўғрисида маълумот беради.

**ЯМР — ядро магнит резонанси.** Маълумки, ядро нуклонлардан иборат. Нуклонларнинг спини бор, улар $+\frac{1}{2}$ ва $-\frac{1}{2}$ қийматга эга бўлади. Агар ядрода нуклонлар сони жуфт бўлса ($C^{12}$, $O^{16}$, $S^{32}$) умумий спин квант сони нолга тенг бўлади. Айтайлик улар тоқ сонли бўлса ($F^{19}$, $C^{13}$), умумий спин $+\frac{1}{2}$ ёки $-\frac{1}{2}$ қийматга эга бўлади. Шунга кўра, ядрода мусбат заряд ҳам турлича тақсимланади. Зарядли ядро ўз ўқи атрофида айланганда, парамагнит моддалар сингари, магнит моментига эга бўлади. Радио нурланиш берилганда энергия ютиб, бир магнит энергетик поғонадан иккинчисига ўтади. Бунда ҳам ЭПР даги ҳодиса кузатилади.

ЯМР усули энг қулай бўлиб, моддаларнинг умумий тузилишини чуқур ўрганишга ёрдам беради.

II БОБ

# КИМЁВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА

## ТЕРМОДИНАМИКА ҚОНУНЛАРИ

### ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ БИРИНЧИ БОШ ҚОНУНИ

Юқорида баён этганимиздек термодинамика кимёвий жараёнларни ўрганишдаги асосий усуллардан бири бўлганлиги учун, умумий термодинамиканинг қонунларини, унда қабул қилинган баъзи бир тушунча ва атамаларни қисқача эслатиб ўтамиз. Умумий термодинамика уч бўлимдан иборат бўлиб, бу бўлимлар турлича аталади. Ҳар бир бўлимнинг шоҳ қонуни (термодинамиканинг I, II ва III қонуни) ва ўзига хос постулати мавжуд (1, 2 ва 3 постулат). Бир бўлимнинг қонуни (постулати)ни бошқа бўлимнинг қонун ва постулатларидан келтириб чиқариш мумкин эмас. Жумладан, ҳар бир бўлимнинг ўзига хос бош қонуни бўлиб, уларни I, II, III бош қонунлар дейилади. Биз ҳам шу атамани қўллаймиз.

I, II бош қонун (классик термодинамика) мантиқий назария асосида эмас, балки инсониятнинг кўп асрлар давомидаги кузатишлари ва тажрибалари асосида яратилган.

**Биринчи қонун** 1842 йилда Р. Мейер, **иккинчи қонун** (биринчисидан аввал) 1824 йилда С. Карно ва **учинчи қонун** 1912 йилда Нернст томонидан кашф этилган ва таърифланган.

Энди умумий термодинамиканинг баъзи тушунча ва атамаларини эслатиб ўтамиз.

*Система* шартли равишда ташқи муҳитдан фикран ёки амалда ажратилган, бир-бири билан доимий таъсирда бўлган модда ёки моддалар гуруҳидир.

*Изолирланган система* (холис, ажратилган) бошқа системалар билан энергия ва модда алмашинмайдиган, демак, турғун энергия ва ҳажмга эга бўлган система тушунилади.

*Системанинг ҳолати* маълум системани характерлайдиган физик ва кимёвий хоссалар тўпламидир. Хоссалар икки хил — экстенсив ва интенсив бўлиши мумкин. Экстенсив хоссаларга системанинг массасига боғлиқ бўлган хоссалар — оғирлик, масса, системанинг ҳажми ва бошқалар киради. Интенсив хоссаларга эса қиймати системанинг массасига боғлиқ бўлмаган хоссалар — температура, босим, моляль ҳажм, солиштирма ҳажм киради.

*Системанинг термодинамик ҳолати* термодинамик параметрларнинг қиймати билан ифодаланади. Термодинамик параметрлар — температура, ҳажм, босим ва концентрация.

Термодинамик параметрнинг ўзгариши билан борадиган жараёнга термодинамик жараён дейилади.

## ИЧКИ ЭНЕРГИЯ

Юқорида кимёвий энергияни энергиянинг бошқа хилларига айланишини баён этган эдик. Кимёвий энергиянинг бошқа хил энергияларга айланган миқдори ички энергиянинг ўзгаришига тенг бўлади, яъни кимёвий энергия ички энергиянинг миқдори билан ўлчанади.

Модда ва системанинг кўп хоссалари уларнинг ички энергиясига боғлиқ. *Системанинг ички энергияси, уни ташкил этган ҳамма таркибий бўлакларнинг бир-бирига таъсири потенциал энергияси билан уларнинг ҳаракат кинетик энергиялари йиғиндисига тенг.* Демак, *системанинг ички энергияси* молекулаларнинг илгариланма ва айланма ҳаракат энергияларидан, молекулалардаги атом ва атом группаларининг тебранма ҳаракат энергиясидан, атомлардаги электронларнинг айланма ҳаракат энергиясидан, молекулалараро таъсир энергиясидан, ядродаги мавжуд энергиядан ва шу хилдаги бошқа энергиялардан ташкил топган бўлади. Фақат яхлит жисмнинг кинетик ва потенциал энергиялари ички энергияга кирмайди. Демак, ички энергия модданинг энергия заҳирасини кўрсатади.

I ва II бош қонунлардан фойдаланиб, маълум ҳолатда турган система ички энергиясининг мутлақ (абсолют) қийматини ўлчашни билмаймиз. Фақатгина маълум жараёндаги ўзгаришни (қанчага кўпайди ёки қанчага камайди) ҳисоблаб топамиз. Масалан, система 1-ҳолатдан 2-ҳолатга келганда қанча миқдорга ўзгаришини биламиз, лекин 1-ҳолатда (бошланғич ҳолат) қанча ва 2-ҳолатда (охирги ҳолат) қанча энергия бирлигига эга бўлишини билмаймиз.



Маълум жараёнда, қийматнинг ўзгариши системанинг бошланғич ва охирги ҳолатига боғлиқ бўлиб, жараённинг борган йўлига (жараённинг бориш шароитига) боғлиқ бўлмаган физик ва кимёвий катталикларга *тўлиқ функциялар* дейилади. Қийматнинг ўзгариши системанинг бошланғич ва охирги ҳолатидан ташқари, жараённинг борган йўлига боғлиқ бўлган физик кимёвий катталиклар *нотўлиқ* функциялар дейилади. Тўлиқ функциялар интегралланади, лекин нотўлиқ функциялар умумий ҳолда интегралланмайди. Агар нотўлиқ функцияларнинг ўзгаришида жараён йўли маълум бўлса (изотермик, изобарик, изохорик ва ҳоказо) у ҳолда нотўлиқ функция тўлиқ функция хоссасига эга бўлади ва интегралланади.

*Тўлиқ функциялар ҳолат функциясидир.* Маълум ҳолатга, бу ҳолатга қандай ўзгаришлар натижасида келгани ва умуман шу ҳолатга келишдан олдин қандай ўзгаришларга учраганлигига қарамасдан функция шу ҳолатга мос қийматга эга бўлади.

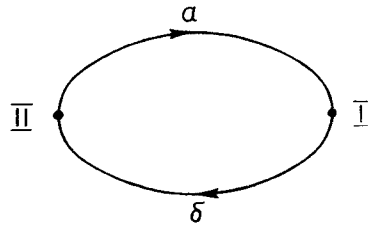
*Ички энергия тўлиқ функция бўлиб, у ҳолат функцияси ҳисобланади.* Бу I бош қонуннинг асосий таърифларидан биридир.

Агар системанинг ички энергияси ўзгариши жараённинг борган йўлига боғлиқ бўлса, масалан, 1-ҳолатдан 2-ҳолатга (II.1-расм) *а* йўли билан қайтиб, 2 дан 1 (бошланғич) ҳолатга «в» йўли билан борса ва йўлларда ички энергия ўзгаришлари ҳар хил бўлса, система олдинги ҳолатга қайтиб келганда, унинг энергияси жараёндан илгаригига нисбатан кўп ёки кам бўлиши мумкин. Бу жараённи бир неча бор қайтариб йўқ ердан энергия вужудга келтириш мумкин. Бу эса умумий қонун — энергиянинг сақланиш қонунига зиддир.

Бундан яна бир хулоса чиқади: Изолирланган системада борадиган ҳар қандай жараён натижасида системанинг ички энергияси ўзгармайди (одатда ички энергияни «U» — ҳарфи билан белгиланади):

$$U=\text{const};\ dU=0$$

Идеал газлар ички энергияси қийматининг ўзгариши фақат температурага боғлиқ бўлиб, системанинг ҳажми ва босимига боғлиқ эмас:




*II.1-расм.* Қайтар жараён.

$$U=\varphi(T);\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T=0 \qquad \text{(II.1)}$$

Эквивалентлик (тенглик) қонуни турли жараёнда энергиянинг бир тури бошқасига айланади. Ички двигатель дастгоҳларида иссиқлик энергияси механик ишга, ишқаланишда, аксинча, механик энергия иссиқлик энергиясига айланади. Кимёвий жараёнларда кимёвий энергия, яъни ички энергия бошқа хил энергияга айланади. Масалан, иссиқлик чиқади, нурланади, электр энергия вужудга келади, иш бажарилади ва ҳоказо. Бу жараёнларнинг тескариси содир бўлиши мумкин. Турли хил энергиялар кимёвий энергияларга айланади, яъни бу энергиялар таъсирида кимёвий жараёнлар содир бўлади.

Термодинамиканинг I бош қонуни турли энергиялар ўртасидаги миқдорий боғланишни ўрганди ва эквивалент (тенглик) қонунида бу боғланишни белгилади. Биринчи бош қонун бўйича жараённинг бориш шароитига, унда қандай жисм ёки моддалар иштирок этишига қарамасдан, энергиянинг маълум миқдордаги бир тури доимо энергиянинг маълум миқдордаги бошқа турига айланади (эквивалентлик қонуни). Масалан, қандай бўлмасин бирор жараёнда иссиқлик ишга айланаётган бўлса, доим 1 ккал иссиқлик 426,88 кг/м ишга айланади (иссиқликнинг механик эквиваленти) ва аксинча, бир килограмметр (бу 1 ккал иссиқлик энергияси 426,88 килограмметр механик энергияга тенг демакдир). Бу коэффициентларнинг сон қиймати фақат иссиқлик билан иш қайси ўлчов бирлигида олинганлигига боғлиқ. *Эквивалентлик қонуни* — I бош қонуннинг асосий қонунидир.

Демак, энергия бир турдан бошқа бир турга маълум эквивалентлик (тенг қийматлик) билан ўтади.

Агарда бу тенглик, яъни иссиқликнинг механик эквивалентининг сон қиймати жараённинг табиатига ва унда иштирок қилган модда жисмларга боғлиқ бўлганда эди, жараённи турлича ўтказиб ёки турли модда — жисмлар қўллаб, масалан, 1 ккал иссиқдан турли миқдорда механик энергия олиш мумкин бўлар эди. Яъни йўқ ердан энергия ҳосил қилиш мумкин бўлар эди. Бу эса умумий қонун — энергиянинг сақланиш қонунига зиддир.

Эквивалентлик қонуни, изолирланган системада ички энергиянинг доимийлик қонуни ва I бош қонуннинг бошқача таърифланган қонунларидан, инсониятнинг асрлар



давомида кузатиши-тажрибасига асосланган постулат — ҳеч қаердан энергия олмасдан даврий равишда ишловчи дастгоҳ — *биринчи тип абадий двигателни* ясаш мумкин эмаслиги келиб чиқади. Бу биринчи бош қонуннинг асосий постулатидир.

## иш

Турли энергия хиллари турли жараён ва шароитда ишга айланиши, яъни иш бажариши мумкин. Биз фақат, ташқи таъсирлар (энергиялар) таъсирида газларнинг кенгайиши ёки торайиши жараёнида бажарадиган иш тўғрисидагина баҳс юритамиз.

Газ кенгайганда, система иш бажаради, аксинча, газ сиқилганда система устидан иш бажарилади. Системанинг бажарган иши мусбат (+) ва система устидан бажарилаётган иш манфий (—) ишора билан белгиланади.

Иш (А) жараённинг бориш шароитига қараб турли қийматга эга бўлади. Масалан, агар жараён система ҳажмининг кенгайиши (ёки торайиши) билан бораётган бўлса ва бошқа хил фойдали иш бажармаса:

$$dA=PdV \qquad \text{(II.2)}$$

$$A=\int_{V_1}^{V_2} PdV \qquad \text{(II.3)}$$

бўлади. Бу тенгламани интеграллаш учун босимнинг ҳажмга боғланишини, яъни ҳолат тенгламасини билиш керак. Агар система идеал газ бўлса: $PV=nRT$, демак, $p=\frac{nRT}{V}$ ($n$ — моль сони).

а) изотермик жараён (T=const) учун;

$$A=\int_{V_1}^{V_2} PdV=nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}=nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(II.4)}$$

б) изобарик (p=const) жараён учун;

$$A=p(V_2-V_1) \qquad \text{(II.5)}$$

в) адиабатик (Q=const) жараён учун

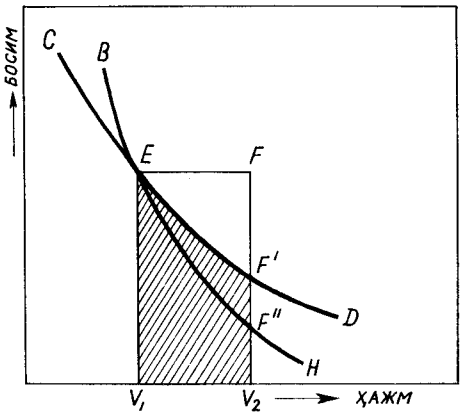
$\Delta U=nC_v(T_2-T_1)$ бўлганлиги сабабли бу шароитда, иш фақат ички энергия ҳисобига бажарилади, яъни $\Delta U=A$ бўлади. У ҳолда

$$A=nC_v(T_1-T_2)\ \text{бўлади.} \qquad (II.6)$$

$V_1EF'V_2$ — юза изотермик, $V_1EFV_2$ — юза изобарик, $V_1EF''V_2$ — юза адиабатик жараёнда бажарилган ишлардир.

д) изохорик (V=const) жараёнда иш бажарилмайди, чунки,

$$A=pdV;\ dV=0,\ dA=0 \text{ га тенг бўлади.}$$




*II.2-расм.* Идеал газ кенгайганда бажарган иш.

Турли шароитда ҳажм кенгайишида бажарилган ишларнинг график ифодаси II.2-расмда тасвирланган.

Умуман $\int ydx$ интегралини умумий равишда интеграллаб бўлмайди. Икки ҳолда интеграллаш мумкин: а) агар $y$=const бўлса, унда $y\int dx$ бўлади, б) $y=\varphi(x)$, яъни $y$ нинг $x$ га боғланиши маълум бўлса.

## I БОШ ҚОНУННИНГ МАТЕМАТИК ИФОДАСИ

Термодинамиканинг I бош қонунига мувофиқ, системага иссиқлик (Q) берилса, у системанинг ички энергиясини (U) оширишга ва фойдали иш бажаришга сарф бўлади:

$$Q=\Delta U+A \qquad (II.7)$$

ёки

$$\Delta U=Q-A \qquad (II.8)$$

яъни ички энергия системага ташқаридан иссиқлик берилганда ёки олинганда ва система устидан иш бажарилганда (ёки система иш бажарганда) ўзгаради. Юқорида ички энергиянинг ўзгаришини бевосита ўлчаш мумкин эмаслиги баён этилган эди. Берилган (олинган) иссиқ ва бажарилган ишлар йиғиндисини ўлчаб ички энергиянинг ўзгариши аниқланади.



Юқорида $\Delta U$ — тўлиқ функция эканлиги баён этилган. Иссиқлик ва иш (А) нотўлиқ функциялардир. Мисол: система бошланғич ҳолат $T_0V_0$ дан $T_0$ да (бошланғич ҳолат $T_0$, $V_0$) $2V_0$ гача кенгайсин. Охирги ҳолат ($T_1$, $2V_0$) га икки йўл билан эришиш мумкин. Идиш икки бўлакдан иборат бўлиб ҳар қайси бўлакнинг ҳажми $V_0$ га тенг бўлсин. Ўртадаги девор идеал бўлиб, сурилганда ишқаланиш содир бўлмасин.

а) идишнинг бир бўлагида газ $T_0$ — температура $V_0$ — ҳажмни ишғол қилиб турган газ, иккинчи бўлак вакуум (гази бўшатилган) бўлсин. Девор йўқотилганда, газ кенгайиб $2V_0$ ҳажмни ишғол қилади ва кенгайишда қаршиликка учрамагандан иш бажарилмайди $A$=0; кенгайиш натижасида газ $T_1$ гача совисин, яъни температура $\Delta T_1=T_0-T_1$ пасайсин, энди бу газни $T_0$ гача иситиш учун $Q_1$ — иссиқлик талаб қилинсин.

б) иккинчи йўл: деворга тош қўйилиб сурилганда қаршиликка учрасин. Яна газ кенгайиб $2V_2$ — ҳажмни ишғол қилганда, бу жараёнда қаршиликни енгиш учун $A_2$ — иш сарф бўлади. Ички энергиянинг бир қисми иш бажаришга сарф бўлганлигидан, биринчи йўлга қараганда газ кўпроқ совийди — $T_2$ гача; $\Delta T_1=T_0-T_2$.

Демак, $\Delta T_2>T_1$. Газни $T_2$ дан $T_0$ гача иситиш учун кўпроқ иссиқлик — $Q_2$ сарф бўлади. Демак, $Q_2>Q_1$. Шундай қилиб иккала йўлда ҳам бошланғич ва охирги ҳолат бир хил бўлади.

$W_0T_0 \rightarrow T_02V_0$, лекин $A$, Q лар ҳар хил қийматлидир.

Одатда бажарилган иш ва сарф қилинган иссиқлик дифференциал ҳолда берилади:

$$\delta Q=dU+\delta A \qquad (II.9)$$

$d$ — тўлиқ функциянинг, $\delta$ — нотўлиқ функциянинг чексиз кичик ўзгариши. Демак, иссиқлик ва иш нотўлиқ функциялардир, лекин уларнинг йиғиндиси тўлиқ функциядир. Агар иш фақатгина газнинг кенгайиши (торайиши) жараёнида бажарилган иш бўлса, (II.3, II.9) тенгламалардан:

$$\delta Q=dU+PdV \qquad (II.10)$$

(II.9, II.10) тенгламаларга мувофиқ, системага ташқаридан берилган иссиқлик, унинг ички энергиясини оширишга ва системанинг иш бажаришига сарфланади.

(II.7, II.8, II.9) ва (II.10) тенгламалар термодинамиканинг I бош қонунининг математик ифодасидир.

I бош қонунни — ички энергиянинг ҳолат функцияси эканлигини, изолирланган система ички энергиясининг ўзгармаслигини, эквивалентлик қонунини, I хил абадий двигателнинг яратиш мумкин эмаслигини — умумий қонун бўлмиш энергиянинг сақланиш қонунидан ва аксинча I бош қонуннинг қонун-постулатидан энергиянинг сақланиш қонунини мантиқий келтириб чиқариш мумкин, шунга кўра I бош қонун энергиянинг сақланиш қонунининг хусусий кўринишидир ва унинг миқдори ифодасидир.

## ТЕРМОКИМЁ

Кўпчилик реакциялар иссиқлик чиқиши билан (экзотермик реакциялар), баъзан иссиқлик ютилиши билан боради (эндотермик реакциялар). Чиқарилган иссиқлик манфий (—), ютилган иссиқлик мусбат (+) ишора билан белгиланади. Иссиқликни эътиборга олганда реакция қуйидагича ёзилади:

$A+B=C-Q$ экзотермик реакция,

$A+B=C+Q$ эндотермик реакция.

Кимёвий энергияни иссиқлик энергиясига ва аксинча, иссиқлик энергиясини кимёвий энергияга айланиш жараёни термодинамиканинг I бош қонунига бўйсунади. Шунга кўра, термокимё бобида I бош қонунни кимёвий реакцияга қўлланиши баҳс этилади.

## ИССИҚЛИК ЭФФЕКТИ

Турли жараёнларда, шу жумладан, кимёвий жараёнларда ажраладиган ёки ютиладиган иссиқликка реакциянинг *иссиқлик эффекти* дейилади. Иссиқлик нотўлиқ функция бўлганлигидан иссиқлик эффектининг қиймати жараённинг бориш шароитига боғлиқ.

а) ***изохорик*** ($V$=const) жараёндаги иссиқлик эффекти $Q_V$ биринчи бош қонуннинг асосий тенгламасига мувофиқ, $d\delta Q=dU+PdV$ ва шартимиз бўйича $V$=const; $dV=0$ бўлганлигидан

$$dQ_V=dU \text{ бўлади.} \qquad (II.11)$$

Демак, изохорик жараёнларда реакциянинг иссиқлик эффекти ички энергиянинг ўзгаришига тенг. $U$ — тўлиқ функция бўлганлигидан; бу ҳолда $Q_V$ ҳам тўлиқ функция-



дир, яъни изохорик жараёнларда иссиқлик эффектининг қиймати жараённинг бориш йўлига боғлиқ эмас.

б) ***изобарик*** ($P$=const) жараёндаги иссиқлик эффекти $Q_p$ (II.12) тенглама бўйича интегралланса:

$$Qp=(U_2-U_1)+P(V_2-V_1)=(U_2+PV_2)-(U_1+PV_1)$$

агар $H=U+PV$ деб ишораланса, унда ($H$ — энтальпия дейилади):

$$Qp=H_2-H_1=\Delta H \text{ бўлади.} \qquad (II.12)$$

$U$, $P$, $V$ — ҳолат функцияси бўлганлигидан $\Delta H$ — ҳам ҳолат функцияси — энергия ўлчамидир. У системанинг ички энергияси билан ҳажмий энергия ($PV$) лар йиғиндиси бўлиб, у системанинг тўлиқ энергияси ҳисобланади. $H$ изобарик жараёнда система энергия захирасини ўзгаришини характерлайди.

Изобарик жараёнда иссиқлик эффекти ($Qp$) система энтальпиясининг ўзгаришига тенг. Изохорик шароитда борадиган жараёнларда системанинг энергия захираси (запасининг ўзгариши ички энергиянинг ўзгаришига ($\Delta U$), изобарик равишда борадиган жараёнларда энтальпиянинг ўзгаришига ($\Delta H$) тенг

$$H=U+PV \qquad (II.13)$$

ва

$$\Delta H=\Delta U+P\Delta V \qquad (II.14)$$

Идеал газлар учун, $P\Delta V=nRT$ бўлганлигидан:

$$\Delta H=\Delta U+\Delta nR\Delta T \qquad (II.15)$$

$\Delta n$ моль лар сони (реакция натижасида ўзгаради — реакция натижасида моль сонларининг кўпайиши ёки камайишига қараб мусбат ёки манфий бўлиши мумкин).

$$\Delta n=(\Sigma n)_{\text{маҳсулот}}-(\Sigma n)_{\text{даст}}.$$

Агар система иш бажарса, $dH>dU$ бўлади, агар системага устидан иш бажарилса $dH<dU$ бўлади ва иш бажарилмаса $dH=dU$ бўлади. $dH=dU+\Delta nRT$ да $\Delta\leqslant 0$ бўлиши мумкин, шунга кўра $dH\leqslant dU$ бўлади. Масалан:

а) реакция натижасида молекулалар сони ўзгармаган реакцияларда $H_2+I_2=2HI$ да $\Delta n=0$ га тенг, демак, $dH=dU$;

б) молекулаларнинг диссоциаланиш реакцияларида: $PCl_5$ $Cl_2+PCl_3$, $N_2O_4=2NO_2$ каби реакцияларда $\Delta n>0$, демак, $dH>dU$.

в) $3H_2+N_2=2NH_3$, $2SO_2+O_2=2SO_3$ каби реакцияларда $\Delta H<0$ (манфий қиймат)га тенг, демак, бу хил реакцияларда система устидан иш бажарилади. Шунга кўра, $\Delta H<dU$ бўлади.

## СТАНДАРТ ИССИҚЛИК ЭФФЕКТЛАРИ

Стандарт иссиқлик эффектлари ички энергия ва энтальпиянинг мутлақ қийматини ўлчаш ва ҳисоблаш мумкин эмаслигини ва шу сабабдан фақат уларни маълум жараёндаги ўзгаришини ўлчаш ва ҳисоблаш мумкинлиги юқорида баён этилди. Одатда бу ўзгариш маълум температурада, уларнинг мутлақ $T=0$ қийматига нисбатан ($U_T-U_0$) ёки $T=298{,}16$°K(25°C) қийматига нисбатан ($U_T-T_{298,16}$) ҳисобланади. Одатда, $T=298{,}16$°K — нисбатан ўзгариши олинади.

Турли термокимёвий ҳисоблар учун турли иссиқлик эффектлари бир хил шароитга мосланган бўлиши керак (298,2°K, 25°C ва $P=1$ атм ана шундай шароит сифатида қабул қилинган). Бу шароитдаги иссиқлик эффектлари (ички энергия, энтальпия) *стандарт иссиқлик эффектлари* дейилади, $\Delta H^\circ$ 298 ва $\Delta U^\circ$ 298 кўринишида берилади ҳамда 1 моль тоза моддага нисбатан ҳисобланган бўлади. Бу қийматлар баъзи моддалар учун маълумотномаларда берилган. Агар маълумотнома жадвалларида керакли маълумот бўлмаса, уларни турли усуллар билан турли аниқликда ҳисоблаб топиш мумкин.

## ГЕСС ҚОНУНИ

Гесс қонуни термокимёнинг асосий қонуни бўлиб, иссиқлик эффектларининг ($\Delta U$, $\Delta H$) тўлиқ функциялилигига асосланган.

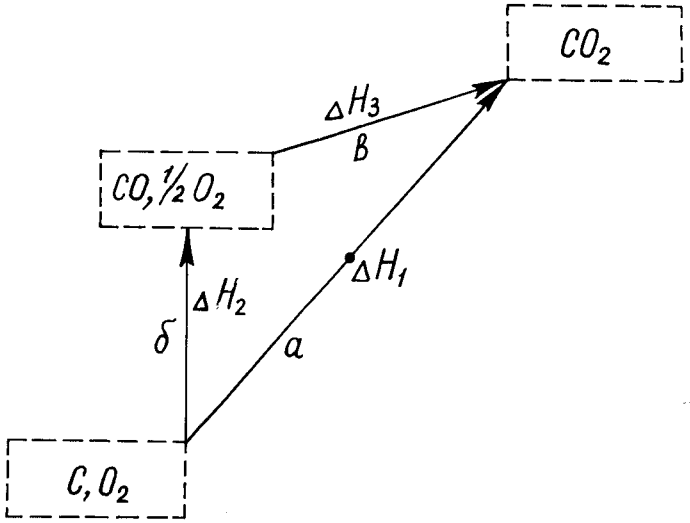
Гесс қонунини қуйидагича таърифлаш мумкин: *кимёвий реакцияларнинг турғун ҳажм ва турғун босимдаги иссиқлик эффекти системанинг бошлангич ва охирги ҳолатига боғлиқ бўлиб, жараённинг бориш йўлига, қандай оралиқ босқичлар орқали борганлигига боғлиқ эмас.*

**1-мисол.** $CO_2$ гази C, $O_2$ дан икки йўл билан (II.3-расм): бевосита ва CO орқали ҳосил бўлиши мумкин. Гесс қонунига мувофиқ, $\Delta H_1=\Delta H_2+\Delta H_3$, ҳақиқатан ҳам:

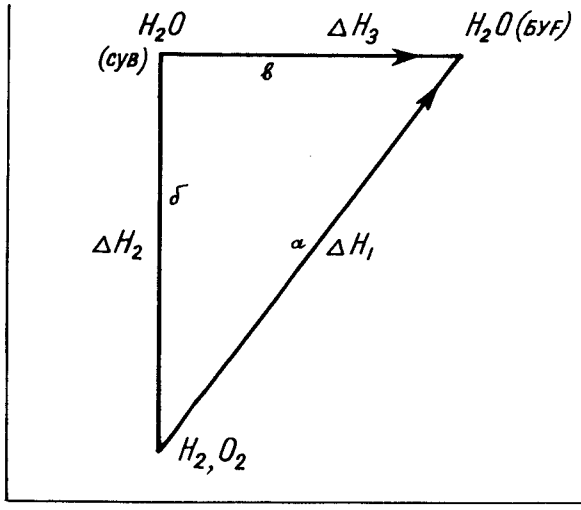
а) $C+O_2=CO_2-\Delta H_1$

б) $C+{}^1/_2O_2=CO_2-\Delta H_2$






*II.3-расм.* $CO_2$нинг ҳосил бўлиши.




*II.4-расм.* Сувнинг ҳосил бўлиши.

в) $CO+{}^{1}/_{2}O_2=CO_2-\Delta H_3$

*б* ва *в* тенгламалар алгебраик қўшилса, *а* тенглама келиб чиқади. Демак, $\Delta H_1=\Delta H_2+\Delta H_3$ бўлади. Тажрибада $\Delta H_1=393{,}10^2$ кЖ/моль (—94,0 ккал/моль), $\Delta H_2=-1{,}11\cdot10$ кЖ/моль (—26,6 ккал/моль), $\Delta H_3=282\cdot10^2$ кЖ/моль (—67,6 ккал/моль) га тенг.

**2-мисол.** $H_2$, $O_2$ аралашмаси (бошланғич ҳолат) $H_2O$ буғини икки хил йўл билан ҳосил қилиш мумкин (II.4-расм).

*а* — тўғридан-тўғри бевосита буғ ҳосил қилиш ва *б* — олдин сув ва *в* — сувнинг буғланиши орқали. Бунда ҳам $\Delta H_1=\Delta H_2+\Delta H_3$.

**3-мисол.** Углеродни ёниб $CO_2$ ни ҳосил қилиши. Графит ва олмос ёниб бир хил модда — $CO_2$ ҳосил қилади. Система икки бошланғич ҳолатдан битта охирги ҳолатга келади (II.5-расм). С (графит) → С (олмос)$+\Delta H_3$, бу иссиқлик эффектни бевосита ўлчаш мумкин эмас. Гесс қонунидан фойдаланиб, графитни олмосга ўтишидаги иссиқлик эффектини $\Delta H_2$ ҳисоблаш мумкин.

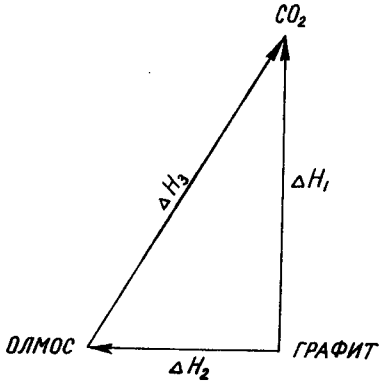
$$\Delta H_1=\Delta H_2+\Delta H_3$$

$$\Delta H_2=\Delta H_1-\Delta H_3=-2{,}058\cdot10^8-(-3{,}955\cdot10^8)=1{,}897 \text{ кЖ/моль}$$

$$\Delta H_2=\Delta H_1-\Delta H_3=-93{,}997-(-94{,}450)=0{,}453 \text{ ккал/моль}$$

$\Delta H_1$ — графитни, $\Delta H_3$ — олмоснинг $CO_2$ ҳосил қилиш иссиқлик эффекти.

$\Delta H_2$ — графитни олмосга ўтиш иссиқлик эффекти (бу ерда: — $3{,}955\cdot10^8$ графитнинг ёниш иссиқлиги, $2{,}058\cdot10^8$ олмоснинг ёниш иссиқлиги).



*II.5-расм.* Углероднинг оксидланиши.

Шундай қилиб, графитнинг олмосга ўтиши иссиқликнинг ютилиши билан борадиган жараёндир.

Гесс қонунидан фойдаланиб, иссиқлик эффекти номаълум бўлган ёки ўлчаш қийин бўлган жараёнларнинг иссиқлик эффектини ҳисоблаб топиш мумкин.



## ИССИҚЛИК СИҒИМИ

Иссиқлик сиғими иссиқлик эффекти билан бир қаторда кимёвий жараёнларни ҳаракатлантирувчи катталикдир. *Бир бирлик массадан иборат системанинг температурасини бир градусга ошириш учун сарф бўлган иссиқлик миқдорига иссиқлик сиғими* дейилади. *с* — солиштирма иссиқлик сиғими 1 кг ёки 1 г моддани, *С* — бир моль моддани, $C_V$ турғун ҳажмда бир моль модданинг, $C_p$ — турғун босимда 1 моль модда температурасини бир градусга иситиш учун талаб қилинган иссиқ миқдори (Ж ёки кал).

Иситиш жараёни турғун ҳажмда олиб борилганда, I бош қонуннинг асосий тенгламасига мувофиқ:

$$\delta Q=dU+PdV,\ V=\text{const};\ dV=0 \text{ бўлганда } dQ=dU$$

Демак, системага берилган иссиқлик фақатгина системанинг ички энергиясини оширишга сарф бўлади. Иситиш турғун босимда олиб борилганда эса иссиқлик системанинг ички энергиясини оширишдан ташқари иш бажаришга ҳам сарф бўлади. Шунга кўра, $C_P>C_V$ бўлади.

Қаттиқ ва суюқ ҳолдаги моддаларда, температура ўзгариши билан уларнинг ҳажми кам ўзгаради. Шунга кўра, $C_V$, $C_p$ ўртасидаги фарқ кам бўлади. Шунга кўра, моддаларнинг бу ҳолатларида, тақрибий ҳисобларда $C_p$, $C_V$ — ўртасидаги фарқни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Лекин моддаларнинг газ ҳолатида бу фарқни эътиборга олиш керак.

Идеал газлар учун (I.15, I.16) тенгламадан

$$H=U+PV=U+RT$$

тенгламасини Т бўйича дифференциалланса:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+R$$

$U=C_VdT$, $dH=C_pdT$, $dT=CdT$ бўлганидан (II.16)

бундан: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=C_V$, $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{C_p}=C_p$.

Бу қийматларни юқоридаги тенгламага қўйилса:

$$C_p=C_V+R \text{ ва } C_p-C_V=R \qquad \text{(II.17)}$$

Идеал газлар учун:

$C_p-C_V=R=8{,}314$ Ж/моль·град (1,987 кал/моль · град)

Реал газлар учун бу фарқ R — қийматидан бир озгина кўпроқ бўлади, лекин ноаниқ ҳисобларда буни эътиборга олмаса ҳам бўлади.

### ЎРТАЧА ВА ЧИН ИССИҚЛИК СИҒИМИ

Ўртача ва чин иссиқлик сиғими температурага боғлиқ. Қандай бўлмасин бирор моддани, масалан, 10 дан 11°С гача ёки 100 дан 101°С гача иситиш учун турли миқдорда иссиқлик керак бўлади. Шунга кўра, чин ва ўртача иссиқлик сиғими тушунчалари киритилган.

Модда $T_1$ дан $T_2$ гача иситилганда сарфланган иссиқлик миқдорининг (Q) температуранинг ўзгаришига нисбати *ўртача иссиқлик сиғими* (*c*) дейилади. Ўртача иссиқлик сиғими:

$$c = \frac{Q}{m(T_2-T_1)};\ C_V = \frac{Q_V}{n(T_2-T_1)} = \frac{dU}{n(T_2-T_1)} \qquad (II.18)$$

$$Cp = \frac{Q_p}{m(T_2-T_1)} = \frac{\Delta H}{n(T_2-T_1)} \text{ га тенг} \qquad (II.19)$$

$m$ — модданинг массаси; $n$ — моль сони

ва $Q=mc(T_2-T_1);\ Q_V=nC_V(T_2-T_1);\ Qp=nCp(T_2-T_1)$

Демак, $T_1-T_2$ чегарасида иссиқлик сиғими температурага боғлиқ бўлмасдан, ўртача $C$, $C_V$, $Cp$ қийматга эга.

Системанинг температурасини чексиз кам ўзгартириши ($dT$) учун керак бўладиган иссиқлик миқдорининг шу температура миқдорига нисбати *чин (ҳақиқий) иссиқлик сиғими* ($C$, $C_V$, $Cp$) дейилади, яъни:

$$\overline{C} = \frac{dQ}{mdT};\ C_V = \left[\frac{dQ_V}{dT}\right]_V;\ Cp = \left[\frac{dQp}{dT}\right]_p$$

ва $dQ=mCdT;\ dQ_V=nC_VdT;\ dQp=nCpdT,$

$$Q=m\int_{T_1}^{T_2} CdT;\ Q_V=n\int_{T_1}^{T_2} C_VdT;\ Qp=n\int_{T_1}^{T_2} CpdT \qquad (II.20)$$

келиб чиқади. (II.19) ва (II.20) тенгламаларни бир-бирига тенглаштириб, қуйидаги тенгламани оламиз:

$$\bar{c}\,(T_2-T_1)=\int_{T_1}^{T_2} CdT$$



бундан: $c=\frac{1}{T_2-T_1}\int_{T_1}^{T_2} CdT$ (II.21)

ва $c = \frac{d}{dT}\left[c-(T_2-T_1)\right]$ келиб чиқади. (II.22)

Бу тенгламалар ўртача ва чин иссиқлик сиғимлари орасидаги боғланишни ифодалайди. Улардан фойдаланиб, $\bar{c}$ дан $c$ ни ва, аксинча, $c$ дан $e$ ни ҳисоблаб чиқариш мумкин. Тенглама (II.20) дан

$$dQ=mcdT;\ dQ_V=dU=nC_VdT;\ dQp=dU=nCpdT$$

ёки интеграл кўринишда:

$$Q=m\int_{T_1}^{T_2} CdT;\ Q_V=n\int_{T_1}^{T_2} C_VdT;\ Qp=n\int_{T_1}^{T_2} CpdT$$

Бу тенгламалардан кўрамизки, иссиқлик сиғими билан температура орасидаги боғланишни ечиш учун чин иссиқлик сиғимининг температура билан ўзгариши маълум бўлиши керак. Одатда, бу боғланиш кўп ҳадли эмпирик формула кўринишида берилади:

$$c=a+bT+dT^2+...$$

$$\bar{c}=a_1+b_1T+d_1T^2+... \qquad (II.23)$$

Кўп моддалар учун $a$, $b$, ...ларнинг қиймати маълумотномалар жадвалида берилган.

### ГАЗ ВА ҚАТТИҚ МОДДАЛАРНИНГ ИССИҚЛИК СИҒИМИ

Иссиқлик сиғимининг температурага боғлиқлигини идеал газлар ва кристалл моддалар учун, молекуляр-кинетик ва квант механика назариялари ёрдамида баъзи бир тахминларга йўл қўйган ҳолда Планк, Эйнштейн, Дебай томонидан назарий ҳисоблаш усули ишлаб чиқилган (бу боғланиш тенгламалар орқали тасвирланади).

Классик молекуляр-кинетик назарияга мувофиқ 1 моль идеал газ учун ўртача илгарилама ҳаракат кинетик энергияси $E_u$:

$$E_u = -\frac{3}{2}RT \qquad (II.24)$$

$R$ — универсал газ доимийси, $T$ — абсолют температура, $E$ — фақат температурага боғлиқ (босим, ҳажм ва газларнинг табиатига боғлиқ эмас). Иссиқлик сиғими:

$$C_v = \left(\frac{dEu}{dT}\right) = -\frac{3}{2} \cdot R = \text{const} \qquad \text{(II.25)}$$

Атом ёки молекулага берилган иссиқлик уларнинг турли хил ҳаракатларини, яъни илгарилама, айланма ва тебранма ҳаракатларини кучайтиришга сарфланади:

$$C_v = Cu + Ca + Cm$$

*Cu, Ca, Cm* — шу хил ҳаракатлар билан боғлиқ иссиқлик сиғимлари. Электроннинг ҳаяжонланишига сарфланадиган иссиқликни ташкил этувчи иссиқлик сиғими (II.25) да эътиборга олингани йўқ, бу ҳодиса фақат жуда юқори температурада содир бўлади.

Молекуланинг мураккаб ҳаракати бир-бири билан боғланмаган мустақил ҳаракатларга бўлиниши мумкин. Мана шундай мустақил ҳаракатлар сонига *эркин ҳаракат даражаси* дейилади. Масалан, илгарилама ҳаракат бир-бирига тик бўлган 3 та координата ўқлари бўйича ажралиши мумкин. Демак, илгарилама ҳаракат 3 та эркинлик даражасига эга. Бир атомли молекулалар фақат илгарилама ҳаракатга эга бўлганлигидан уларнинг эркинлик даражаси 3 га тенг, атомнинг ўз ўқи атрофида айланиши жуда ҳам кам энергия талаб қилганидан, у ҳисобга олинмайди.

Кўп атомли молекулаларда илгарилама ҳаракат билан бир қаторда айланма ҳаракат ҳам мавжуд. Айланма ҳаракатни ҳам бир-бирига тик 3 та координата ўқлари бўйлаб ажратиш мумкин. Шунга кўра, бир чизиқ бўйлаб жойлашмаган кўп атомли молекулалар 6 та эркинлик даражасига эга бўлиши керак. Лекин бир чизиқ бўйлаб жойлашган кўп атомли молекулада атомларни бирлаштирган ўқ атрофида айланиши жуда кам энергия талаб қилганидан у ҳисобга олинмайди. Шундай қилиб, бу хилдаги молекула 5 та эркинлик даражасига эга.

Газ заррачаларининг (атом, молекула) тўхтовсиз хаотик (тартибсиз) тўқнашиши натижасида, уларнинг энергияси баравар ошади, шу сабабдан молекуляр-кинетик назарияга мувофиқ, *системага берилган энергия ҳаракатнинг турига қарамасдан, ҳаракатнинг эркинлик даражалари бўйича бир текис тақсимланади.*

(II.25) тенглама ва энергиянинг эркинлик даражалари бўйича текис тақсимланиш принципига асосан, бир моль газда битта эркинлик даражасига $\frac{3}{2} R \frac{1}{3} = \frac{1}{2} R$ иссиқлик сиғими тўғри келади.



Шундай қилиб, бир чизиқ бўйлаб жойлашмаган кўп атомли молекулалар учун моляр иссиқлик сиғими:

$$C_V = 6 \cdot \frac{1}{2} R + C_T = 3R + C_m \text{ га тенг.}$$

Бу ерда: $C_T$ — иссиқлик сиғимининг молекуладаги атомларнинг тебранма ҳаракати билан боғланган улуши.

Тўғри чизиқ бўйлаб жойлашган молекулалар учун:

$$C_v = \frac{5}{2} R + C_m$$

Молекуладаги атомларнинг тебранма ҳаракатига мансуб энергия эркинлик даражалари бўйича тенг тақсимланиш принципига эмас, балки квант механика қонунига бўйсунади. $C_T$ нинг қийматини квант механика асосида Эйнштейн ҳисоблаб топган:

$$C_T = \frac{3}{R} \sum_{1}^{m} \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \cdot e^{\theta/T}}{\left(e^{\theta/T} - 1\right)^2}$$

$\theta = \frac{h\nu}{k}$ — характеристик температура; $\nu$ — айни тебранма эркинлик даражасига мансуб тебраниш частотаси; $h$ — Планк доимийси; $k$ — Больцман доимийси; $k = \frac{R}{N_0}$, $N_0$ — Авогадро сони; $m$ — тебранма эркин ҳаракатлар сони; $n$ — молекуладаги атомлар сони. Бир чизиқ бўйлаб жойлашмаган молекулалар учун:

$$m = 3n - 6.$$

Бир чизиқ бўйлаб жойлашган молекулалар учун:

$$m = 3n - 5.$$

Молекулада ҳар қайси тебранма ҳаракат ўзининг эркинлик даражасига мансуб бўлиб, $\nu$ спектроскопик усул билан топилади, бунга мансуб $\theta$ эса маълумотномаларда берилади.

Юқорида баён этилганларга асосланиб, иссиқлик сиғимини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Маълумки, Дюлонг — Пти қоидасига мувофиқ, юқори температурада бир атомли кристалл қаттиқ моддаларнинг турғун ҳажмдаги атом иссиқлик сиғими тахминан 25,2 кЖ·гр/моль≈(6 кал/град·моль) ва температура абсолют

нолга яқинлашганда нольга тенг, яъни $T \to 0$, $C_v \to 0$ дир.

Эйнштейннинг қаттиқ моддаларга тааллуқли тенгламасидан буни яхши тушуниш мумкин. Бу тенглама бўйича ҳақиқатан ҳам температура ошиши билан $\frac{\theta}{T} \to 0$ яқинлашади ва демак, $C_m \to 0$ яқинлашади. Юқорида келтирилган $C_V = 3R + C_T$ тенгламага мувофиқ $3R - U$, яъни 6 ккал/град. моль га яқинлашади. Аксинча, температура пасайган сари $\frac{Q}{T} \to \infty$ ва $C_V \to 0$ бўлади.

Эйнштейн яратган қаттиқ моддаларнинг иссиқлик сиғими назарияси кейинчалик Дебай томонидан ривожлантирилди.

Атомли кристалларнинг иссиқлик сиғимини Дебай тенгламасидан фойдаланиб ҳисоблаш мумкин. Эйнштейн тенгламаси асосида кристалл моддалар учун ҳисоблаб топилган иссиқлик сиғимининг паст температурадаги қиймати тажрибада топилган қийматдан бир оз фарқ қилди. Бу камчилик Дебай томонидан йўқотилди. Бир бўғиндаги атом тебраниш қўшни бўғиндаги атом тебранишига таъсир қилади, шунга кўра, Дебай функцияси қаттиқ моддада ҳар хил қийматга эга бўлган ($\nu = 0 \to \nu = \infty$) тебраниш частотаси бўлиши мумкин деб, иссиқлик сиғимини температурага қараб ўзгаришини тасвирловчи анча мураккаб тенгламани берди:

$$C_V = C_D(X);\ X = \frac{\theta}{T}.$$

Бунда $\theta = h\nu m/K$ — маълум қаттиқ модданинг характеристик температураси.

$C_D(X)$ Дебай функцияси бўлиб, маълумотномаларда $X = \theta_1 / T$ нинг турли температурадаги қиймати берилган.

## КИРХГОФ ҚОНУНИ

Реакция олиб борилаётган температура ўзгариши билан иссиқлик эффектининг қиймати ҳам ўзгаради, яъни $\Delta H = \varphi(T^\circ)$. Бу қонун шу ўзгаришни миқдорий жиҳатдан ифодалайди. Масалан, ўзгармас босимда қуйидаги реакция бораётган бўлсин:

$$aA + bB + \ldots = dД + gG + \ldots$$

$a, b, d, g$ — стехиометрик коэффициентлар. Бу реакцияда энтальпиянинг ўзгариши:



$$\Delta H = \Sigma \Delta H_{маҳс} - \Sigma \Delta H_{даст} = (dHD + gHG) \ldots - (aH_a + bH_b + \ldots) \quad (II.26)$$

бўлади. $\Delta H = \varphi(T)$ ифодасини топиш учун тенглама Т бўйича дифференциалланади:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \left(d\frac{\Delta HD}{dT} + g\frac{d\Delta HG}{dT}\right) - \left(a\frac{d\Delta H}{dT} + б\frac{d\Delta Hb}{dT}\right).$$

Маълумки:

$$Cp = \left(\frac{dH}{dT}\right)p$$

Демак:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = (dCp,\ D + gCG,\ G + \ldots) -$$

$$-(aCp,\ A + бCp,\ b + \ldots) = \Delta Cp \text{ бўлади.}$$

Бу ерда: $\Delta Cp$ — маҳсулотлар иссиқлик сиғимининг йиғиндиси билан дастлабки моддаларнинг иссиқлик сиғими йиғиндиси фарқи.

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta CpdT:$$

ва

$$\Delta H = \Delta Hi + \int_{T_1}^{T_p} \Delta CpdT \quad (II.27)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta CpdT \quad (II.28)$$

бунда, $\Delta H_2$, $\Delta H_1$ лар $T_2$ ва $T_1$ даги энтальпия ўзгаришлари.

Агар кимёвий жараён изохорик шароитда бўлса: $\Delta U_2 = \Delta U_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT$ ва умуман,

$$Q_2 = Q_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad (II.29)$$

Бу *Кирхгоф қонуни тенгламасидир.*

(II.12) ва (II.13) тенгламаларни ечиш учун иссиқлик сиғимларининг температурага боғлиқлиги маълум бўлиши керак.

Катта аниқлик зарур бўлмаганда бу интегрални тақрибий счиш мумкин. Биринчи тахминда $\Delta Cp = 0$ деб қабул қилиш мумкин, яъни дастлабки моддалар иссиқлик сиғимининг йиғиндиси маҳсулотлар иссиқлик сиғимининг йиғиндисига тенг, деб тахмин қилинганда:

$$\Delta H_2=\Delta H_1 \text{ бўлади.} \qquad \text{(II.30)}$$

Иккинчи тахминга кўра, $\Delta Cp = \text{const}$ деб олинади, яъни иссиқлик сиғими температурага боғлиқ ҳолда ўзгармайди, дейилади. Бу тахмин биринчи тахминга нисбатан камроқ ноаниқликка олиб келади. Бу ерда $\Delta Cp$ ни турғун сон сифатида қабул қилиниши мумкин:

$$\Delta H_2=\Delta H_1+\Delta Cp(T_2-T_1). \qquad \text{(II.31)}$$

Термокимёвий ҳисоботларда T1 даги $\Delta H_1$ ўрнида стандарт қийматлар $\Delta H^0_{298}$ олинади:

$$\Delta H_T=\Delta H^0_{298}+\int_{298}^{T}\Delta Cp dT \qquad \text{(II.32)}$$

$\Delta H_T$ эса T — температурадаги энтальпиянинг ўзгариши. $\Delta H_{298}=(\Sigma\Delta H^0_{298})$ маҳсулотлар — $(\Sigma\Delta H^0_{298})$ дастлабки моддалар. Агар аниқ ҳисоблаш керак бўлса $\Delta Cp=\varphi(T)$ ни эътиборга олиш керак. Маълумотлардан (II.25) тенгламадаги *a, b* қийматларини олиб интеграл йиғилади.

Реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг $\Delta H^0_{298}$ қийматини ва $\Delta Cp = \varphi(T)$ боғланишнинг эмперик тенгламасидаги (II.28) *a, b, d*... ларнинг қийматини (маълумотномалардан) топиб интегралланади.

## ИССИҚЛИК ЭФФЕКТИ ТУРЛАРИ

Кимёвий реакциялар учун уч хил иссиқлик эффекти ифодаси бор: а) реакция иссиқлиги; б) молекуланинг ҳосил бўлиш иссиқлиги; в) ёниш иссиқлиги.

*Реакция иссиқлик* эффекти — $(\Delta Hp)$ — *маълум реакцияда ажралган (ё ютилган) иссиқлик,* масалан,

$$SO_3(г)+H_2O(с)=H_2SO_4(с)-(\Delta Hp)$$

*г* — газ, *с* — суюқлик, *қ* — қаттиқ ҳолатлар.

## МОЛЕКУЛАНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШ ИССИҚЛИК ЭФФЕКТИ

$(\Delta H_{х.б})$ — 1 моль молекула оддий моддалардан ҳосил бўлганда ажралган (ёки ютилган) иссиқлик. Масалан,

$$H_2+S+2O_2=H_2SO_4-\Delta H_x$$
$$S+3O_2=SO_3-\Delta H_2$$
$$H_2+{}^1/_2O_2=H_2O-\Delta H_3$$



$\Delta H_1$, $\Delta H_2$, $\Delta H_3$ — сульфат кислота, олтингугурт (IV)-оксид ва $H_2O$ нинг ҳосил бўлиш иссиқлик эффекти.

Оддий модда молекула ($H_2$, $O_2$, $N_2$ ва ҳоказо)ларининг ҳосил бўлиш эффекти нолга тенг деб қабул қилинган. Оддий модда стандарт шароитда ($T$=293°$K$; $P$=1 атм) барқарор агрегат ҳолатда олинади.

*Ёниш иссиқлиги* $(\Delta H_ё)$ — 1 моль модда тўла ёнганда (юқори оксидлар ҳосил қилиш билан) ажралган иссиқликдир. Масалан,

$$C_2H_5OH+3O_2=2CO_2+3H_2O-\Delta H_ё$$

*Реакциянинг иссиқлик эффектини* $(\Delta H_р)$ — *кимёвий реакцияларда ажралган (ёки ютилган) иссиқликни ва умуман, турли жараёнлар — эриш, буғланиш, кристалланиш ва ҳокаларнинг иссиқлик эффектини* маълум маълумотлар асосида Гесс қонунига мувофиқ ҳисоблаб топиш мумкин.

Баён этилган иссиқлик эффектлари орасида реакциянинг иссиқлик эффекти амалий аҳамиятга эгадир. Ёниш иссиқлиги эса ёқилғи моддалар (нефть маҳсулотлари, кўмир ва ҳоказо) учун аҳамиятлидир. Маълумки реакциялар сони маълум моддаларга нисбатан бир неча бор кўп. Масалан, H ва C ўзаро жуда кўп бирикма ҳосил қилишини биласиз. Шунга кўра, ҳамма реакцияларнинг иссиқлик эффектини маълумотномаларда келтириш жуда катта ҳажмни олади. Баъзи реакцияларнинг иссиқлик эффектини тажрибада аниқ ўлчаш жуда қийин ёки ўлчаш мумкин бўлмайди. Шунга кўра, реакциянинг иссиқлик эффектини молекуланинг ҳосил бўлиш иссиқлик эффекти ёки ёниш иссиқлик эффектларидан фойдаланиб Гесс қонуни асосида ҳисоблаш мумкин. Кўп моддалар учун молекуланинг ҳосил бўлиш ва ёниш иссиқлик эффекти қийматлари стандарт шароитда маълумотнома жадвалларида берилган.

$SO_3+H_2O=H_2SO_4$ реакциясининг иссиқлик эффектини ҳосил бўлиши иссиқлигидан фойдаланиб ҳисоблайлик:

$$SO_3+H_2O=H_2SO_4=\Delta Hp \quad (а)$$
$$S+1{,}5O_2=SO_3-\Delta H_1 \quad (б)$$
$$H_2+0{,}5O_2=H_2O-\Delta H_2 \quad (в)$$
$$H_2+S+2O_2=H_2SO_4-\Delta H_3 \quad (г)$$

$\Delta H_1$, $\Delta H_2$, $\Delta H_3$ — ҳосил бўлиш иссиқлиги.

Агар *г* — тенгламадан (б+в) тенгламаларни айирсак, *а* тенглама келиб чиқади, демак:

$$\Delta Hp=\Delta H_3-(\Delta H_1+\Delta H_2),$$

яъни:

$$\Delta H=\Sigma\Delta H_{х.б}$$

$H_х$ — ҳосил бўлиш иссиқликлари.

Демак, кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффекти, маҳсулотлар ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисидан дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликларининг йиғиндисини айириб ташланганига тенг:

$$\Delta Hp=\Sigma(n\Delta H_{х.б})_{маҳс.}-\Sigma(n\Delta H_{х.б})_{даст.} \qquad (II.33)$$

$n\Delta H_{х.б}$ — маҳсулот ва дастлабки моддаларнинг стехиометрик коэффициенти ва ҳосил бўлиш иссиқликлари.

Реакциянинг иссиқлик эффектини ёниш иссиқлик эффектидан ҳам ҳисоблаб чиқариш мумкин:

$$\Delta H_p=(\Sigma_{n}\Delta Hё)_{даст.}-(\Sigma_{n}\Delta Hё)_{маҳс.}$$

Реакцияда иштирок қилган моддаларнинг ёниш иссиқлик эффектлари маълумотномалардан олинади:

$$C_2H_4+H_2O=C_2H_5OH-\Delta Hp \qquad (а)$$

$$C_2H_4+3O_2=2CO_2+2H_2O-\Delta H_1 \qquad (б)$$

$$H_2O+O_2=-\Delta H_2=O \qquad (в)$$

$$C_2H_5OH+3O_2=2CO_2+3H_2O-\Delta H_3 \qquad (г)$$

*«б+в»* реакциядан *«г»* — реакция олинса *«а»* реакция келиб чиқади. Демак:

$$\Delta H_р=\Delta H_1+O-\Delta H_3$$

Демак, реакциянинг иссиқлик эффекти, дастлабки моддаларнинг ёниш иссиқлигидан маҳсулотларнинг ёниш иссиқликлари эффектлари йиғиндисини айирмасига тенг:

$$\Delta H_p=\Sigma(n\Delta H_ё)_{даст.}-\Sigma(n\Delta H_ё)_{маҳс.} \qquad (II.34)$$

Мисол:

$$N_2+3H_2=2NH_3-\Delta Hp \ldots (а)$$

$$N_2+2{,}5O_2=N_2O_5-\Delta H_1 \ldots (б)$$

$$H_2+1{,}5O_2=H_2O-\Delta H_2 \ldots (в)$$

$$2NH_3+2O_2=0{,}5N_2O_5-3-H_2O-\Delta H_3 \ (г)$$



Демак,

$$\Delta H_p=(\Delta H_1+3\Delta H_2)-2\Delta H_3$$

*Молекуланинг ҳосил бўлиш ва ёниш иссиқлилигини тақрибий ҳисоблаб топиш.* Агар керакли модданинг ҳосил бўлиш иссиқлиги маълумотномада берилган бўлмаса, уни бир неча хил усулларда турлича аниқликда тақрибий ҳисоблаб топиш мумкин.

Газсимон (ёки буғ ҳолидаги) органик моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини боғ энергиялари орқали ҳисоблаш мумкин. Бу усулда, икки атом ўртасидаги боғ энергиси, масалан, C—C, C=C, C≡C, C—O, C—H ва бошқа органик моддаларда бир хил қийматли деб фараз қилинади. Газсимон органик моддаларнинг ҳосил бўлиш энергиясини қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблаш мумкин:

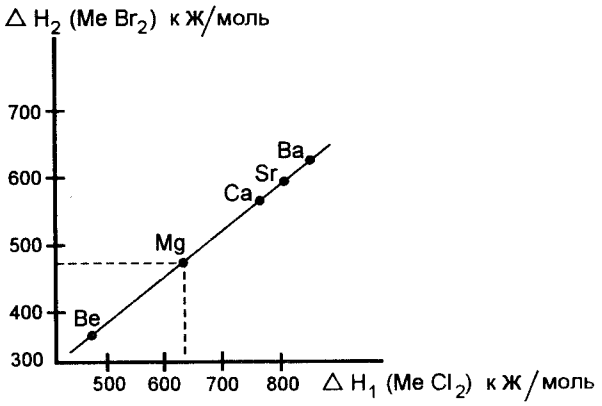
$$\Delta H_х=(\Sigma n\varepsilon)_{даст.}+n_с Q^с_{ҳайд.}+\Sigma(n\varepsilon)_{маҳсул.} \qquad (II.35)$$

$\Delta H_{ҳ.б.}$ — ҳосил бўлиш иссиқлиги, $(\Sigma n\varepsilon)_{даст}$, $(\Sigma n\varepsilon)_{маҳсул.}$ — дастлабки ва маҳсулот таркибидаги мавжуд боғларнинг ўртача энергияси, $n_с Q^с_{ҳайд}$ $n$ — моль углерод (графит)нинг сублимация иссиқлиги, моддаларнинг тузилиши эътиборга олинмайдиган бу усул анчагина ноаниқдир. Бу усул билан алифатик ва ароматик карбонводородларнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини аниқлаш мумкин.

Ўхшаш моддалар учун, ҳосил бўлиш иссиқлигини ва умуман, термодинамик катталикларни солиштирма усулда ҳисоблаш мумкин. Икки қатор ўхшаш моддаларда термодинамик катталиклар бир хилда ўзгариши қоидасидан фойдаланилади. Мисол тариқасида, бериллий, кальций, стронций, магний, барийларнинг хлорид ва бромидларини олайлик. Бу икки қаторда хлорид ва бромид ҳосил бўлиш иссиқлиги бир металл бромиддан иккинчи металл бромидга ва бир металл хлориддан иккинчи металл хлоридга ўтганда бир хил қийматга ўзгаради. Яъни ҳосил бўлиш иссиқлигининг ўзгариши қуйидаги тенглама бўйича боради:

$$\Delta H_{Br}=a\Delta H_{Cl}+b$$

$\Delta H_{Br}$, $\Delta H_{Cl}$ — бромид ва хлоридга мансуб. a, b — тўғри чизиқлар (тажрибадан олинган натижага кўра a=1,10; b=192). Демак, керакли бирикманинг ҳосил бўлиш иссиқлигини шу тенглама асосида ҳисоблаш мумкин ёки график (II.6-расм усулидан фойдаланиш мумкин. Координаталарнинг, абсцисса ўқига $\Delta H_{Cl}$ ни ва ордината ўқига $\Delta H_{Br}$ қўйилса, шу катталиклар бир тўғри чизиқда жойлашади:




*II.6-расм.* Ўхшаш моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги.

## ЭРИШ ИССИҚЛИК ЭФФЕКТИ

Эриш иссиқлик эффекти турли эриш жараёнида суюқ моддалар бир-бирига аралашганда, қаттиқ модда ёки газлар суюқликда эриганда, маълум концентрациядаги эритма суюлтирилганда ёки концентрацияланганда иссиқлик ажралади ёки ютилади. Бу хилдаги эриш иссиқлик эффектлари бевосита калориметрларда ўлчанади ёки ҳисоблаб топилади. Эриш жараёни турғун температура ва босимда боради, деб фараз қилинади.

Маълум концентрациядаги эритмани уч усул билан тайёрлаш мумкин: а) соф эрувчи ва эритувчини маълум нисбатда аралаштириб, б) суюлтирилган эритмани концентрлаб — эритмага эрувчи қўшиб, в) концентрланган эритмани суюлтириб эритмага эритувчи қўшиб. Бу жараёнларнинг ҳаммасида ҳам иссиқлик ажралади ёки ютилади. Бу иссиқликка *эриш эффекти* дейилади. Кристалл (қаттиқ) модда суюқ эритувчидаги эриш иссиқлик эффектини, Q эриш жараёнида содир бўладиган икки жараённинг иссиқлик эффектлари йиғиндиси деб тасаввур қилиш мумкин:

$$Q=Q_1+Q_2 \qquad (II.36)$$

$Q_1$ — кристалл панжарани бузиш учун сарфланган энергия (иссиқлик), $Q_2$ — эрувчи билан эритувчи физик-кимёвий таъсирланганда ажралган иссиқлик. Бу иссиқликларнинг нисбатига қараб эриш жараёнида иссиқлик ажралиши ёки ютилиши мумкин. Кўп ҳолларда қаттиқ моддалар эриганда $Q_1>Q_2$ бўлади ва иссиқлик ютилади — эритмл совийди. Агар эритувчи сув бўлса ва эрувчи сув билан гидратлар ҳосил қилса $Q_1>Q_2$ бўлиши мумкин ва эриш жараёнида иссиқлик ажралади.



Бу иссиқлик (Q) суюлтириш ёки концентрлаш билан ўзгариб, бу жараёнда $Q_1>Q_2$ ва $Q_2>Q_1$ бўлиши мумкин.

*Интеграл эриш иссиқлик эффекти* $Q_u$ — 1 моль эрувчи модда — $n$ моль тоза эритувчида эриб, $m$ — концентрацияли эритма ҳосил қилганда ажралган ёки ютилган иссиқлик миқдоридир.

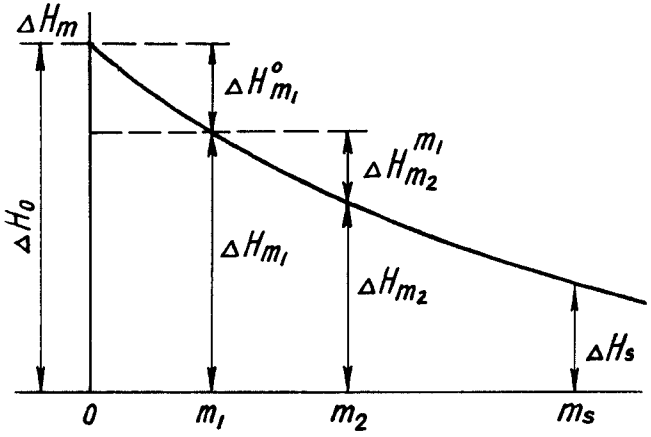
$Q_u$ нинг қиймати 1 моль модда неча моль $n$ эритувчида эришига боғлиқ, яъни, масалан, 1 моль $CuCl_2\cdot 2H_2O$ турли миқдордаги сувда эриганда $Q_u$ нинг қиймати қуйидагича ўзгаради:

$$Q_u=800-5023\,\frac{n-10}{n+11{,}24}\ \text{ккал}.$$

Бу эмпирик тенгламадан кўриниб турибдики, 1 моль $CuCl_2\cdot 2H_2O$ тузи 10 моль сувда эриганда, яъни $n=10$ бўлганда $3{,}34\cdot 10^3$ Ж (800 кал) иссиқлик ютилади. Чексиз миқдордаги $n\to\infty$ сувда $1{,}765\cdot 10^4$ Ж (4223 кал) иссиқлик ажралиб чиқади. Бир моль туз 14 моль ($n=14$) сувда эриганда иссиқлик ажралмайди ҳам, ютилмайди ҳам, демак, $Q_u=0$.

Эриш жараёни турғун босимда борганлигидан (II.12) тенгламага мувофиқ: $Q_u=\Delta Hm$ га тенг.

Қаттиқ моддаларнинг иссиқлик ютиш билан борадиган эриш жараёни II.7-расмда тасвирланган: эритувчи миқдо-




*II.7-расм.* Эриш иссиқлиги.

рининг ўзгаришига қараб (яъни қандай концентрацияли эритма ҳосил бўлишига қараб), интеграл эриш иссиқлик эффектининг ўзгариши $\Delta Hm_1$, $\Delta Hm_2$, $\Delta Hm_3$... тасвирланган.

$\Delta H_y$ — бир моль модда чексиз катта ҳажмдаги эритувчида эригандаги, $\Delta H_S$ — бир моль модда тўйинган эритма ҳосил бўладиган миқдордаги эритувчида эригандаги интеграл эриш иссиқлик эффектларидир. $\Delta H_0$ биринчи, $\Delta H_3$ охирги ёки тўлиқ интеграл иссиқлик эффектларидир. Бир моль эрувчи модда $n$ — моль эритувчида эриганда ажралган (ютилган) иссиқлик миқдори (баъзи моддалар учун) маълумотнома жадвалларида берилган.

## КОНЦЕНТРЛАШ ПАРЦИАЛ ЭРИШ ИССИҚЛИГИ

Эритма концентрланганда, яъни унга эрувчи модда қўшилганда иссиқлик эффекти ҳосил бўлади. *Бир моль эрувчи модда, маълум концентрацияли жуда катта ҳажмдаги эритмада эриганда ажралган (ёки ютилган) иссиқлик концентрлаш парциал ёки дифференциал эриш иссиқлик эффекти* ($\Delta H_Д$) дейилади. Эритма $m_1$ дан $m_2$ гача концентрлангандаги иссиқлик эффектининг ўзгариши:

$$\Delta H_{m_2}^{m_1} = \Delta H m_1 - \Delta H m_2 = \Delta H_Д \text{ га тенг.}$$

Умуман:

$$\Delta H_Д = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}\right)_{T, p, n} \qquad (II.37)$$

Бу ерда: $n_2$ — эрувчининг ва $n_1$ — эритувчининг моль миқдори.

*Суюлтириш парциал эриш иссиқлиги* эритмани суюлтириш, яъни маълум концентрацияли эритмага эритувчи қўшиш, суюлтириш ҳам иссиқлик эффектининг ўзгариши — иссиқлик ажралиши ёки ютилиши билан боради. *Маълум концентрацияли эритмага бир моль эритувчи қўшилганда ажралган (ёки ютилган) иссиқлик суюлтиришни парциал ёки дифференциал иссиқлиги* ($\Delta H_c$) дейилади. II.7-расмда $\Delta H^0_m$ бир моль эриган модда тутган эритма чексиз суюлтирилгандаги иссиқлик эффекти кўрсатилган. Агар олдинги эритманинг концентрацияси $m_1$ га тенг бўлса, бу иссиқлик:

$$\Delta H_{m_1}^{0} = \Delta H_0 - \Delta H m_1 \text{ га тенг бўлади.}$$

Умуман:



$$\Delta H_c = \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2} \qquad (II.38)$$

$\Delta H_Д$, $\Delta H_c$ — ўртасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$\Delta H_Д = \Delta H_m - n\Delta H_c \qquad (II.39)$$

Газлар суюқликда эригандаги эриш иссиқлик эффектини бу жараёнда содир бўладиган икки жараён иссиқлик эффектларининг йиғиндиси деб тасвирлаш мумкин:

$$Q = (+Q_1) + (+Q_2)$$

$Q_1$ — газ суюқликда эриганда суюқлик ҳажмини олиб кетувчи суюқланади, бу жараёнда иссиқлик ажралади, $Q_2$ — газ эрувчи билан физик кимёвий таъсирланганда ажралган иссиқлик. Шунга кўра, газлар суюқликда эриганда доимо иссиқлик ажралади.

Суюқлик суюқликда аралашганда (эриганда) ҳам иссиқлик эффекти содир бўлади. Бунда суюлтириш жараёни боради, агар улар бир-бири билан физик-кимёвий таъсирланмаса, эриш иссиқлиги суюлтириш иссиқлигидан иборат бўлади ва одатда, бу иссиқлик жуда кичик бўлади. Агарда улар физик-кимёвий таъсирланса ёки янги фазалар ҳосил бўлса (масалан, чўкма тушса) бу иссиқлик суюқланиш иссиқлигига қўшилади ва эриш иссиқлигининг қиймати сезиларли даражада бўлади.

III БОБ

# ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ ИККИНЧИ БОШ ҚОНУНИ

Биринчи бош қонунга мувофиқ турли жараёнларда энергиянинг бир тури бошқа турга айланиши, энергиянинг сақланиш қонуни чегарасида эквивалентлик қонунига бўйсунган ҳолда содир бўлади. Лекин биринчи бош қонундан фойдаланиб, маълум жараённинг айни шароитда содир бўлиш-бўлмаслигини ва бу жараённинг давом этиш чегарасини олдиндан айтиб бўлмайди. Биринчи қонунга асосан, фақат жараён содир бўлган тақдирда, энергиянинг қайси тури ва қанчаси бошқа тур энергиянинг қанчасига айланишини айта оламиз, холос. Кимё қоидаларига риоя қилиб ёзилган барча кимёвий реакциялар амалда содир бўлавермайди. Мисол учун, маълум шароитда реакция A+B=C+Д ўнгдан чапга ёки чапдан ўнгга борадими? Бу саволга биринчи бош қонун жавоб бера олмайди. Масалан, $3H_2+N_2=2NH_3$ эквимолекуляр нисбатда олинган бўлсин. Реакция икки томонга бориши мумкин: бу I бош қонунга зидлик қилмайди. Агар реакция паст босимда ва юқори температурада ўтказилса жуда кам миқдорда $NH_3$ ҳосил бўлади, яъни реакциянинг унуми жуда кам бўлади. Иккинчи бош қонун реакциянинг унумини ошириш усуллари ва бунинг учун реакцияни қандай шароитда олиб бориш кераклигини назарий кўрсатиб беради.

Табиатда шундай жараёнлар борки, улар бир томонга боради: I бош қонунга зид бўлмасада, тескари томонга бормайди. Масалан, аккумуляторга уланган симни термостатдаги суюқликка тушириб, уни иситиш мумкин. Лекин бу жараённинг тескарисини амалга ошириш мумкин эмас, яъни суюқликдан уни иситиш учун кетган иссиқликни олиб, аккумуляторни зарядлаш мумкин эмас. *I* — баландликда маълум потенциалга эга бўлган тошни сувга (ёки ерга) тушириб, уни иситиш мумкин, лекин бунда суюқ-



лик олган иссиқлигини олиб тошни аввалги баландлигига кўтариш мумкин эмас ва ҳоказо. Нима учун бир жараён мумкин-у, бошқаси мумкин эмас? Жараёнларни атрофлича, тўлиқ ўрганишда I бош қонун етарли эмас. Бу эса, янги қонунга мурожаат қилиш кераклигини тақозо қилади. Мана шундай янги қонун — термодинамиканинг иккинчи қонундир.

Иккинчи қонуннинг асосий вазифаси жараённинг йўналишини ва бориш чегарасини олдиндан назарий, яъни тажрибага ўтказмасдан айтиб беришдан иборатдир.

Агар бирор жараённинг ташқи белгиларига қараб, у қайси жараёнга мансублиги аниқланса, термодинамиканинг иккинчи бош қонуннидан фойдаланиб, жараённинг қайси томонга йўналишини олдиндан айтиш мумкин. Буни аниқлашда *термодинамик функциялар* деб аталган катталиклар — *Гельмгольц функцияси, Гиббс функцияси, кимёвий потенциал* қийматларининг ўзгаришидан фойдаланилади. Бу функцияларнинг ўзгариши кимёвий мувозанатнинг қандай шароитда қарор топишини кўрсатади, яъни мувозанатнинг термодинамик шартларини аниқлаб беради. Шунга кўра, термодинамиканинг II бош қонуни асосан, юқорида номлари келтирилган функцияларнинг турли жараёнларда ўзгаришини ўрганади. Шунга кўра, термодинамик жараёнларнинг баъзи хиллари билан таништирамиз.

## ТЕРМОДИНАМИК ЖАРАЁНЛАР

Термодинамик жараёнлар бир неча синфга бўлинади: Уч ича борувчи, ўз-ўзича бормайдиган, мувозанат-номувозанат, термодинамик қайтар-қайтмас жараёнлар ва ҳоказо.

**Ўз-ўзича борувчи ва ўз-ўзича бормайдиган жараёнлар.**

Табиатда мавжуд жараёнлар маълум томонга йўналган бўлиб, уларни «орқасига» қайтариш учун энергия сарфлаш керак бўлади. Масалан, доим иссиқлик иссиқ жисмдан совуқ жисмга ўзича ўтади, турли босимдаги газлар ўз босимини тенглаштиришга интилади, ишқаланиш жараёнларида иш иссиқликка айланади, электр юқори потенциалдан паст потенциал томон ўтади, идишларга солинган суюқликнинг сирти тенглашади, турли босимдаги газлар юқори босимдан паст босим томон, яъни босимлар тенглашиш томонига боради ва ҳоказо. Бу хилдаги жараёнлар маълум тезлик билан мувозанат томон ҳаракат қилади. Улар *«ўз-ўзича» борадиган ёки мусбат жараёнлар* дейилади. Бу хил жараёнларда система иш бажаради, яъни энергия ажралади.

Лекин юқоридаги жараёнлар тескари йўналишда бориши ҳам мумкин. Бундай жараёнлар кўп. Масалан, иссиқликни совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўтказиб (масалан, музлатгичларда) иссиқликни ишга айлантириш мумкин. Бу хилдаги жараёнлар энергетика саноатида кенг қўлланилади. Лекин бу хилдаги жараёнлар «ўз-ўзича» бормайди, уларнинг бориши учун системага ташқаридан қўшимча энергия бериш, яъни энергия сарфлаш керак бўлади. Улар *ўз-ўзича бормайдиган ёки манфий жараёнлар* дейилади.

*Ўз-ўзича бормайдиган жараёнларнинг содир бўлиши учун улар ўз-ўзича борадиган жараёнлар билан биргаликда олиб борилиши керак.* Масалан, ўз-ўзича бормайдиган иссиқликнинг ишга айланиш жараёни ўз-ўзича содир бўладиган иссиқликнинг иссиқ жисмдан совуқ жисмга ўтиш жараёни билан биргаликда олиб борилади. Шундай қилиб, *ўз-ўзича бормайдиган жараёнларнинг бориши учун компенсация зарур, яъни улар ўз-ўзича борадиган жараёнлар билан бирлаштирилиши, ташқаридан энергия сарф қилиниши керак.*

## ТЕРМОДИНАМИК ҚАЙТАР ЖАРАЁНЛАР

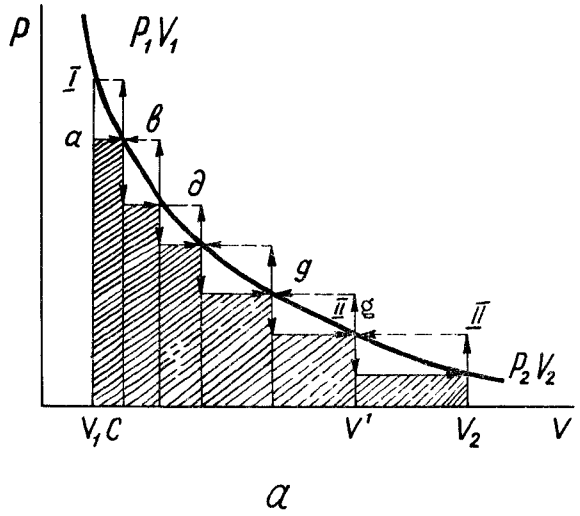
Физик кимё фанига идеал газ, идеал эритма тушунчалари киритилган. Термодинамикада ҳам идеал жараён тушунчаси ишлатилади. Бу *термодинамик қайтар жараён* (ТҚЖ) деб аталади.

Идеал ҳолат тушунчасини қўллаш ва уларнинг қонуниятларини ўрганиш амалий ва назарий аҳамиятга эгадир. Назарий аҳамияти шундан иборатки, идеал ҳолат реал ҳолат қонунларини аниқлашга ёрдам беради. Масалан, идеал газларнинг ҳолат тенгламаси — Клапейрон-Менделеев тенгламаси — $PV=nRT$ асосида реал газларнинг ҳолат тенгламаси — Ван-дер-Ваальс тенгламаси келтириб чиқарилган. Амалий аҳамияти — баъзан, маълум шароитда реал ҳолат идеал ҳолатга яқинлашади (масалан, сийраклашган газлар), аниқ ҳисоблаш талаб қилинмаганда эса реал ҳолатга идеал ҳолатнинг оддий қонунларини қўллаш мумкин. Шундай қилиб, «идеал» тушунчасининг киритилиши бир қанча афзалликларга эга. ТҚЖ идеал бўлиб, ҳақиқатда у табиатда учрамайдиган жараён, лекин унга маълум аниқлик билан ёндошиш мумкин. *Агар жараённи фақат тўғри томонга эмас, балки тескари томонга ҳам олиб бориш мумкин бўлса ва бу вақтда фақат системагина эмас, балки атрофдаги муҳит ҳам ўзининг олдинги ҳолатига қайтса, бундай жараёнга термодинамик қайтар жараён деб аталади. Яъни бу жараёндан сўнг ундан дунёда ҳеч қандай ном-нишон қолмаслиги шарт.*

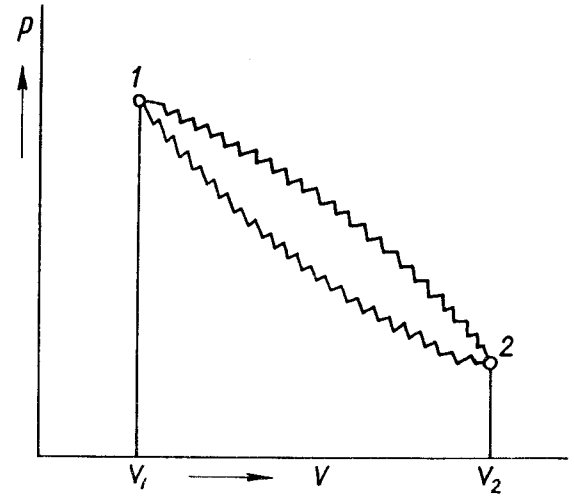


Мисол тариқасида, идеал газнинг изотермик равишда кенгайиб, сўнг сиқилиб олдинги ҳолатига қайтишини кузатайлик. Газ поршенли идишда (фараз қилайлик) бўлиб, поршен идеал, яъни оғирлиги йўқ ва ишқаланишга учрамайдиган бўлсин. Унинг кенгайиши ва сиқилиши III.1-расмда график шаклида тасвирланган. Эгри чизиқ газнинг мувозанат ҳолатига мансуб ёки узлуксиз мувозанат ҳолатлари бирлаштирилган, яъни мувозанатда маълум ҳажмга маълум босим тўғри келади (Бойл-Мариотт қонуни бўйича):

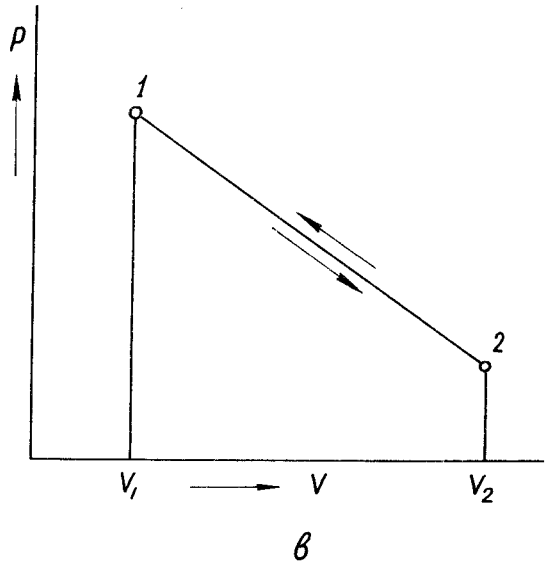
1. Системанинг дастлабки ҳолатида газнинг ҳажми $V_1$, босими $P_1$ га тенг (III.1,*а*-расм), II ҳолатида $V_2$, $P_2$ га тенг. Газни сиқилиш ва кенгайишини бир неча босқичда олиб борайлик. Поршен устига газ босими билан мувозанатда турган кичик тошлар қўйилган бўлсин. Агар битта кичик тош олинса, газни босиб турган босим бирданига камаяди; бу чоғда босим (фараз қилайлик), *а* нуқтагача камайсин, сўнгра, газ шу босимда секин кенгайиб, *в* нуқтага хос ҳажмни эгаллайди ва яна мувозанат ҳолатига келади. Бу вақтда газнинг ташқи босимга қарши бажарган иши катакланган —*a b c V* квадрат юзасига тенг бўлади.




*а*




*б*




*в*

*III.1-расм.* Термодинамик қайтар ва мувозанат жараёни: *а)* қайтмас; *б)* қайтар; *в)* мувозанат жараёнлар.



Поршен устидаги тошчаларни шу йўсинда бирин-кетин олиб, II ҳолатига келайлик. Демак, газ I ҳолатдан II ҳолатга ўтганда, унинг бажарган иши мувозанат чизиғи остидаги катакланган юза $-\square\ a\ b\ V_2\ V_1$ га тенг бўлади.

Энди худди шу йўсинда газни сиқайлик. Бунинг учун поршен устига кичик тошлар қўйиб борамиз. Бу жараёнда газ устидан иш бажаради. II нуқтада поршенга кичик бир тош қўйилганда, унинг босими бирданига $h$ гача ортгач ва сўнгра секин-аста бу янги босимга тўғри келадиган ҳажмга етгунча, яъни газ $g$ нуқтасигача сиқилади. Бу жараёнда муҳитнинг бажарган иши $hg$ чизиғидан абсцисса ўқигача бўлган, яъни $\square\ hgV_1V_2$ юзага тенг бўлади.

Шу йўсинда газ I ҳолатгача сиқилади. Система I ҳолатга келганда бажарилган иш II $hg$ дb $V_1V_2$ I квадрат юзасига тенг бўлади. Шундай қилиб, сиқилиш жараёнида система устидан бажарилган иш кенгайиш жараёнида система бажарган ишдан кўра кўп бўлади. Бу фарқ оқ рангдаги квадратлар йиғиндисига тенг. Демак, система ўзининг илгариги I ҳолатига қайтиб келади, лекин атроф-муҳит қайтмайди, бажарилган ишлар фарқи, сарфланган энергия фарқи атрофда қолади (атроф совийди). Шунга кўра, бу жараён ТҚЖ эмас, балки қайтмас жараён бўлади.

Агар тошлар жуда кичик (чексиз кичик) бўлса (III.1,*б*-расм), поғоналар ҳам кичрайиб, мувозанат чизиғига яқинлашади, бажарилган ишлар фарқи ҳам камайиб боради. Шундай қилиб, жараённи қайтар жараёнга яқинлаштириш мумкин (жуда секин тезликда боради). Жараён қанча кўп босқичда олиб борилса, у қайтар жараёнга шунча яқинлашади. Агар жараён бир йўлдан бориб, шу йўлдан қайтса (III.1,*в*-расм) жараён қайтар бўлади.

Мувозанат ҳолатдан чексиз кичик фарқ қилган ҳолатга — *квазистатик* ҳолат дейилади. Квазистатик ҳолатда чексиз кичик ўзгариш шу жараённи тўғри ва тескари томонга боришига олиб келиши мумкин. Жараён термодинамик қайтар бўлади.

Шундай қилиб, *жараён термодинамик қайтар бўлиши учун:* а) *жараён бир йўлдан бориб, шу йўлдан қайтиши;* б) *жараённинг ҳамма босқичи қайтар бўлиши;* в) *жараённинг ҳамма босқичи мувозанат ҳолатидан чексиз кичик фарқ қилиши;* д) *қарама-қарши кучларнинг фарқи чексиз кичик бўлиши керак.*

***Ўлчаб бўладиган тезликда борадиган жараён термодинамик қайтмас бўлади.***

Кимёвий жараёнларни термодинамик қайтар равишда олиб бориш усуллари билан танишайлик.

$$H_2+J_2 \rightleftarrows 2HJ$$

Реакция мувозанатда турган бўлсин. Реакцияни чапдан ўнгга олиб бориш учун системага $H_2$, $J_2$ (ёки биттасини)-ни қўшиш ёки системадан HJ ни четлатиш керак. Ўнгдан чапга силжитиш учун эса бу тадбирнинг тескарисини қилиш керак. Жараён термодинамик қайтар бўлиши учун қўшиладиган ёки олинадиган моддаларнинг миқдори ҳар гал мувозанат концентрациядан (мувозанат ҳолат қарор топган пайтдаги концентрациядан) чексиз кам фарқ қилиши керак.

**Мувозанат ва номувозанат жараёнлар.** Номувозанат жараён системанинг ичида боради. Агарда, системанинг ҳолатини белгиловчи параметрлар — температура, босим, концентрация ва умуман интенсив хоссалар (системанинг массасига боғлиқ бўлмаган хоссалар) системанинг турли жойларида (қисмларида) турлича бўлса, бу параметрлар, масса ва энергиянинг тенглашишига интилиб, мувозанат томон ҳаракат қилади. Бу хил жараён изолирланган системада боради. Бунга ўз-ўзига борувчи жараёнлар мисол бўла олади.

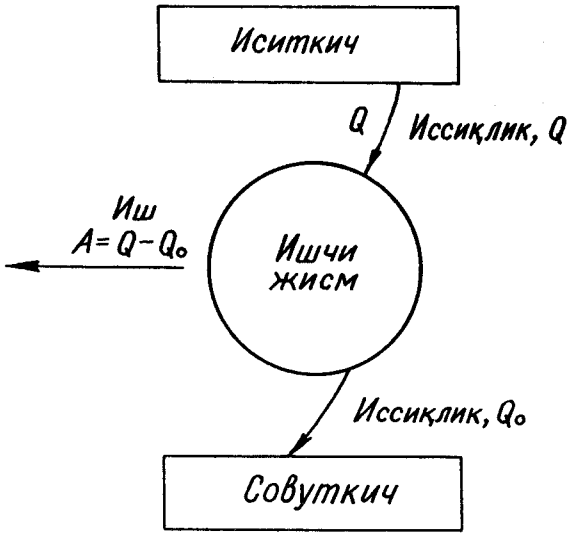
Номувозанат жараён система билан ташқи таъсир ўртасида боради — системанинг ҳолатини белгиловчи ташқи таъсирлар ўзгарган вақтда содир бўлади. Ташқи таъсир ўзгарганда, система шу таъсирга мос равишда мувозанат ҳолатига келади, демак, ҳар қайси вақтда системанинг параметрлари ташқи таъсир билан мувозанатда туради. Агар ташқи таъсирнинг ўзгариши тўхтатилса, шу он системадаги мувозанат жараёни ҳам тўхтайди. Бу хил жараёнлар қайтар ва ноқайтар бориши мумкин.

Иккинчи бош қонун бир неча хил постулатлар ёрдамида таърифланади. Бу постулатларнинг ҳаммаси бир хил натижага олиб келади. Хоҳлаган постулатдан бошқа постулатларни мантиқий келтириб чиқариш мумкин.

Амалиётда кўп амалга ошириладиган энергетик ўзгаришларни бўлиши, яъни иссиқликни ишга айланиш жараёни Клаузиус постулати асосида амалга ошади. *Клаузиус постулатига мувофиқ— иссиқлик иссиқ жисмдан совуқ жисмга ўз-ўзича ўтади.* «ўз-ўзича» сўзи тескари жараённинг қандайдир шароитда, ўз-ўзича бўлмаса ҳам содир бўлиши мумкинлиги маъносини беради. Агар шу сўз бўлмаганда эди, фақат шу жараён содир бўлади, тескари жараён



ҳеч қачон содир бўлмайди, деган маъно чиқарди. Иссиқлик манбаининг ўзида иссиқлик ишга айланмайди. Бунинг учун иссиқликни иссиқлик манбаидан олиб, ишга айлантирадиган ишчи жисм бўлиши керак. Масалан, иссиқлик газга (ишчи жисм) берилса, у кенгайиб иш бажаради. Давомли иш қилиш учун газни узлуксиз кенгайтириш керак, лекин бу мумкин эмас. Демак, газ яна кенгайиб иш бажариши учун у сиқилиши керак, яъни ишчи жисм даврий равишда кенгайиб-сиқилиб ўзгариши керак. Агар газ бирор температурада кенгайтирилса ва натижада иш бажарса, у яна шу температурада сиқилиши, кенгайтирилганда бажарилган ишга тенг иш сарфланиши керак. Демак, ҳеч қандай фойдали иш бажарилмайди. Фойдали иш бажарилиши учун сиқилишда сарфланган иш газнинг кенгайиб бажарган ишидан кам бўлиши керак. Бунинг учун сиқилиш жараёнини кенгайишдагига нисбатан пастроқ температурада олиб бориш керак. Демак, ишчи жисм совитилиши керак, яъни иссиқлик манбаининг иссиқлигини ишга айлантириш учун совиткич ҳам бўлиши шарт. Бу III.2-расмда схема равишда тасвирланган.




*III.2-расм.* Иссиқликнинг ишга айланиши.

Бундай ҳолда Клаузиус постулатига мувофиқ, иссиқлик манбадан ўз-ўзича совуткичга ўтаверади. Шундай қилиб, иссиқлик манбаидан олинган Q иссиқликнинг ҳаммаси ишга айланмайди, унинг бир қисми иссиқ ҳолида $Q_0$ совиткичга берилади, $A=Q-Q_0$ қисми эса ишга айланади. Иссиқликнинг ишга айланган қисмини $Q$ га нисбати $\eta = \frac{Q-Q_0}{Q}$ *фойдали иш коэффициентидир.*

Бу жараёнда манбанинг температураси пасайиб совуткичнинг температураси кўтарилади ва манбанинг температураси совуткичнинг температурасига тенглашганда иссиқликнинг ўтиши ва демак, иш бажарилиш жараёни тўхтайди. Ҳамма иссиқликни олиш учун совуткични *абсолют нолгача* совитиш керак, лекин бу мумкин эмас. Шундай қилиб, *иссиқлик манбаининг ҳамма иссиқлик захирасини олиш мумкин эмас, ҳамда манбадан олинган иссиқликнинг ҳаммасини ишга айлантириш мумкин эмас.* Фақат иситгичдан иссиқлик олиб, циклик равишда ишлайдиган, шунингдек, уни эквивалент миқдорда тўла ишга айлантира оладиган машина яратиш мумкин эмас (Кельвин—Томсон постулати). Иссиқлик манбаидан иссиқлик олиш жараённи исталганча қайтариб, иссиқлик манбаидан олинган ҳамма иссиқликни тўлиқ ишга айлантира оладиган двигатель *икки жинсли абадий двигатель* (Перпетуум мобиль) дейилади (совиткич бўлмагандагина бунга эришиш мумкин). Шунга кўра, икки жинсли абадий двигатель совуткичсиз ишлайдиган машина бўлиши мумкин. Иккинчи қонуннинг яна бошқа постулатига мувофиқ, *икки жинсли абадий двигатель яратиш мумкин эмас.* Иш тўлиқ иссиқликка айланади, лекин иссиқлик ишга тўлиқ айланмайди. Лекин бундан иссиқликни ишга айлантириш мумкин эмас, деган хулоса чиқмайди. Бу хилдаги жараён табиатда ва саноатда кенг тарқалган.

Иш иссиқликка айланганда, жараён фақат биргина жисмнинг иссиқлик қабул қилувчи жисм термодинамик ҳолатининг ўзгариши билангина чегараланади (масалан, ишқаланиш билан иситилганда). Аксинча, иссиқлик ишга айланганда, иссиқлик манбаининг совиши билан бир қаторда, албатта, яна битта ёки бир қанча жисмнинг термодинамик ҳолати ўзгаради. Термодинамикада ишчи жисмнинг ёки бу жараёнга жалб этилган бошқа жисмларнинг термодинамик ҳолатининг ўзгариши *компенсация* дейилади. Шунга кўра, иккинчи бош қонуннинг яна бир постулатига мувофиқ, *компенсациясиз иссиқликни ишга айлантириб бўлмайди.* Юқоридаги мисолда, газ кенгайиб сиқишиши жараёнида иш бажарилганда газ (ишчи жисмнинг) ҳолати жараёндан олдинги ҳолатига қайтади, лекин қандай бўлмасин бошқа бир жисмнинг ҳолати ўзгаради. Бу мисолда ўзгарувчан шундай бошқа жисм совуткичдир. Худди шу йўсинда II бош қонуннинг яна бир постулати агар мураккаб жараён бўлса, унинг ягона натижаси иссиқликни ишга айланишидан иборат бўлган жараён бўлиши мумкин эмас.



Атроф муҳит — ҳаво, денгиз сувлари, ер битмас-туганмас иссиқлик захирасига эга. Агар шу иссиқлик манбаларидан иссиқликни ишга айлантирилса, биринчи жинсли абадий двигатель бўлмаса ҳам, ўшандай аҳамиятга эга бўлар эди, чунки иссиқлик манбалари текинга тушаяпти. Бу жараён I бош қонунга зид келмайди. Лекин мумкин эмас, юқорида баён этилган, тошни атрофдан иссиқлик олиб баландликка кўтариши мумкин эмасдек, бу манбалардан иссиқни шундай олиш мумкин эмас, бунинг учун совиткич керак бўлади, бундай совуткич эса йўқ.

Клаузиус постулати қуйидагича ҳам таърифланади: *Циклик равишда ишловчи ускунани — иссиқликни совиткичдан олиш, ва уни иситкичга узатиш билан ишлайдиган машина қуриш мумкин эмас.* Аммо иссиқликни совуқ жисмдан ҳам олиш мумкин (масалан, музлаткич). Лекин бу жараён ўз-ўзича бормайди. Юқори температурали иситкич билан $T_2$ температурали совиткич ўртасида икки хил машина параллел ишлаётган бўлсин. Фараз қилайлик, улардан биринчиси совиткичдан $Q_2$ иссиқлик олиб, уни иситгичга узатаётган бўлсин. Лекин бу иккинчи бош қонуннинг асосий постулатига зид, бу жараённинг бориши учун компенсация-энергия керак, биринчи машина бу энергияни иккинчи машинанинг бажарган ишидан олади ва иккинчи машинани бажарган иши биринчи машинанинг бажарган ишидан кам бўлмаслиги шарт. Иккинчи иссиқлик машинаси эса иситкичдан $Q_1$ иссиқлик олиб, унинг бир қисми $Q_2$ совиткичга бериб, $Q_1-Q_2=\Delta Q$ ҳисобига иш бажараётган бўлсин. Юзаки қараганда, иссиқлик совиткичдан олинганга ўхшаб кўринса ҳам, лекин бу жараёнлар йиғиндисида $Q_1$ иссиқлик иситкичдан олинаяпти ва $Q_2$ иссиқлик совиткичга берилаяпти, шунинг ҳисобига эса иш бажарилаяпти.

Юқорида баён этилганлардан кўриниб турибдики, агар иш иссиқликка айланса $A \rightarrow Q$ бўлади, лекин иссиқликни

қайтадан тўлиқ ишга айлантириш мумкин эмас. Бу икки йўналиш бир хил қийматга эга эмас. Яъни А→Q жараёнини, Q→А жараёнига нисбатан устун (зидлироқ) дейиш мумкин. Демак, А→Q жараён билан боғланган ҳар қандай жараён термодинамик қайтмас жараёндир, чунки қайтадан ҳамма иссиқни ишга айлантириб бўлмайди.

## КАРНО ЦИКЛИ

II бош қонун 1824 йилда С. Карно томонидан очилган ва Карно цикли билан боғланган. Шунга кўра, бу цикл амалий ҳамда тарихий аҳамиятга эгадир. Карно циклида, ўз-ўзича бормайдиган жараёнларнинг бориши учун уларни ўз-ўзича борувчи жараён билан қўшиб биргаликда олиб бориш кераклиги яққол кўрсатилган. Карно циклида, ўз-ўзича бормайдиган — иссиқликни ишга айланиш жараёни ўз-ўзича борувчи жараённи иссиқликнинг иссиқ жисмдан совуқ жисмга ўз-ўзича ўтиш жараёни билан қўшиб биргаликда олиб борганда амалга ошиши мумкинлиги кўрсатилган. Шу билан бирга техникада амалий аҳамиятга эга бўлган фойдали иш коэффициенти (η) нинг нималарга боғлиқлиги ва уни ошириш усуллари кўрсатилган.

Карно цикли $T_1$ — температурали иссиқлик манбаи ва $T_2$ — температурали совиткич резервуаридан иборат. Улар жуда катта ҳажмда бўлиб, иситкичдан иссиқлик олинганда ва совиткичга иссиқлик берилганда, уларнинг температураси деярли ўзгармайди. Ҳамма жараёнлар квазистатик мувозанат ҳолатидан чексиз кичик фарқ қиладиган ҳолатда босқичлаб олиб борилади. Булар эса ҳамма жараённи термодинамик қайтар равишда олиб боришни таъмин қилади. Карно цикли айланма жараён бўлиб, жараёндан сўнг система ва ташқи муҳит ўзининг олдинги ҳолатига қайтади. Икки резервуар ўртасида ишчи жисм-идеал газ ўрнатилган, газ кенгайган-қисилганда поршен идеал ҳолатда ҳаракат қилади. Карно цикли III,3-расмда тасвирланган.

Карно циклида иш бажариш циклик, яъни айланма жараён натижасида амалга оширилади. Бу цикл биринкетин борадиган тўртта қайтар жараёндан иборат:

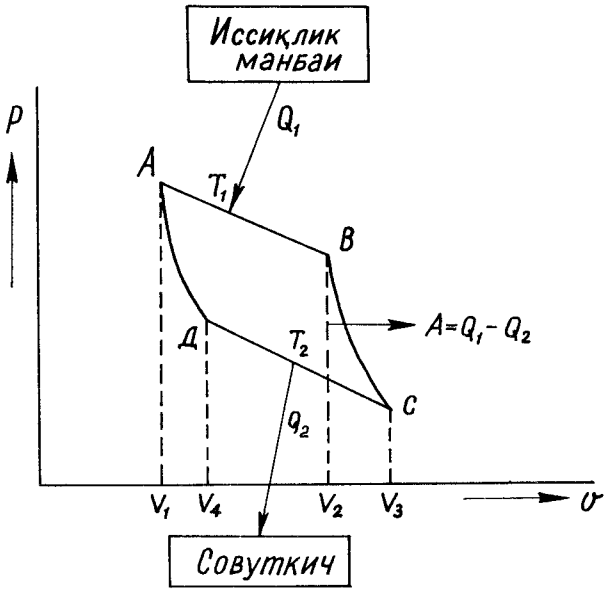
а) газнинг изотермик кенгайиши — АВ изотермаси;

б) газнинг адиабатик кенгайиб, совиши — ВС адиабатаси;

в) газнинг изотермик сиқилиши — СД изотермаси;

д) газнинг адиабатик сиқилиб, исиши — ДК адиабатаси;






*III.3-расм.* Карно цикли.

а) 1 моль идеал газ иссиқлик манбаидан Q иссиқлик олиб, $T_1$ температурада $V_1$ дан $V_2$ гача $AB$ изотерма бўйлаб қайтар тарзда кенгайсин; бунда система бажарган иш $A_1$ бўлсин, системанинг бажарган иши плюс (+), система устидан бажарилган иш минус (—) ишора билан белгиланади:

$$A_1 = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(III.1)}$$

Бу иш миқдори АВ $V_2V_1$А квадрат юзасига тенг бўлади.

б) биринчи жараён натижасида В нуқтага келган газни иссиқлик манбаидан ажратиб, адиабатик равишда (яъни $Q=Const$) $V_3$ гача кенгайтирамиз. Бу кенгайишда система иссиқлик манбаидан ажратилмаганлиги сабабли, ўзининг ички энергияси ҳисобига иш бажаради:

$$A_2 = -dU = C_V(T_1 - T_2) \qquad \text{(III.2)}$$

Бу иш миқдори ВС $V_3V_2$ В квадрат юзага тенг бўлади.

в) система $T_2$ да СД изотермаси бўйлаб $V_3$ дан $V_4$ гача сиқилганида, система устидан бажарилган иш қуйидагига тенг бўлади:

$$-A_3 = RT^2 \ln \frac{V_3}{V_4} \qquad \text{(III.3)}$$

иш миқдори СД $V_4$, $V_3$ квадрат юзага тенг.

г) циклнинг охирида идеал газ $V_4$ дан дастлабки ҳажми $V_1$ гача ДА бўйлаб адиабатик сиқилганида бажарилган иш:

$$A_4=\Delta U=C_V(T_1-T_2) \qquad \text{(III.4)}$$

Бу иш АД $V_4$, $V_1$, А квадрат юзага тенг бўлади.

Агар $Q_1$ — иссиқликдан олинган ва $Q_2$ — совутгичга берилган иссиқлик бўлса, умумий бажарилган иш:

$$A=Q_1-Q_2=A_1+A_2+A_3+A_4$$

$A_2$ билан $A_4$ нинг қиймати тенг, лекин ишораси қарама-қарши бўлганлигидан

$$A=Q_1-Q_2=A_4+A_3=RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}-RT_2\ln\frac{V_3}{V_4} \qquad \text{(III.5)}$$

ВС ва ДС адиабатик жараёнларга Пуассон формуласи тадбиқ этилса: ВС жараён учун: $T_1V_2^{k-1}=T_2V_3^{k-1}$

ДА жараён учун: $T_1V_1^{k-1}=T_2V_4^{k-1}$

бўлади; уларни бир-бирига бўлиб, $k-1$ даражали илдизни олсак, $\frac{V_2}{V_1}=\frac{V_3}{V_4}$ бўлади. Буни (III.5) тенгламага қўйсак,

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

Бу иш АВСД квадрат юзасига тенг бўлади.

Бу тенгламанинг ўнг томонини $Q_1$ га, чап томонини унга тенг бўлган $RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}$ га бўлсак:

$$\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{T_1-T_2}{T_1} \text{ бўлади.} \qquad \text{(III.6)}$$

$Q_1-Q_2$ айирма иситгичдан олинган иссиқликнинг ишга айланган қисмини ифодалайди, унинг $Q_1$ га нисбати *фойдали иш коэффициенти* (ФИК) дир:

$$\eta=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{T_1-T_2}{T_2} \text{ бўлади.} \qquad \text{(III.7)}$$

Шундай қилиб *ФИК иситкич ва совуткичнинг температуралари айирмасига боғлиқ бўлиб, жисм қандай материалдан ташкил топганлигига ва унинг табиатига боғлиқ эмас*



*(Карно-Клаузиус назарияси)*. Иссиқликнинг ишга айланиш имконияти тенглама (III.7) билан чегараланган бўлиб, $\eta$ доимо бирдан кичик бўлади ва қайтар равишда ишловчи ҳар қандай машинанинг фойдали иш коэффициенти (III.7) тенгламадан кўп, яъни Карно цикли фойдали иш коэффициентидан кўп бўлиши мумкин эмас (*Карно қонуни*).

Бир хил температура чегарасида $(T_1-T_2)$ қайтар ва ноқайтар ишловчи машиналар бўлса, доимо ноқайтар ишловчи машинанинг ФИК ҳамиша кам бўлади. Машинанинг ишлаш жараёнида, қандай бўлмасин ноқайтар жараён борса, масалан, ишқаланиш натижасида иш иссиқликка айланса у ФИКнинг камайишига олиб келади. III.1-расмдан ҳам кўриниб турибдики, жараён қайтар жараёнга яқинлашган сари кўп иш бажарилади (чизиқлардан пастки юза). Шундай қилиб, қайтар равишда ишловчи машинанинг ФИК энг кўп бўлади ва максимум иш бажарилади, бу ишга $A_{мак}$ — максимум иш дейилади.

## ЭНТРОПИЯ

(III.6) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{T_1-T_2}{T_1};\ 1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1};\ \frac{Q_2}{Q_1}=\frac{T_2}{T_1}$$

ёки

$$\frac{Q_1}{T_1}=\frac{Q_2}{T_2};\quad \frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}=0 \qquad \text{(III.8)}$$

Олинган ёки берилган иссиқликнинг шу иссиқлик манбаи температурасига нисбати $Q/T$ га *келтирилган иссиқлик* дейилади.

$Q_1$ билан $Q_2$ тенг бўлмаса ҳам, $Q_1/T_1$ ва $Q_2/T_2$ нинг ўзаро тенглиги (III.8) тенгламадан кўриниб турибди. Шундай қилиб, $Q/T$ йўлга боғлиқ эмас, яъни тўлиқ функциялардир.

Агар Карно цикли бир қанча кичик цикллардан ташкил топган деб фараз қилинса, бунда биринчи циклнинг совиткичи иккинчи циклнинг иссиқлик манбаи бўлиб, бу манба олган иссиқликнинг ҳаммасини иккинчи циклга берса, иккинчи циклнинг совиткичи учинчи циклнинг иссиқлик манбаи бўлади ва ҳоказо, у ҳолда (III.8) тенгламани қуйидаги шаклда ёзиш мумкин бўлади:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_2}{T_2} - \frac{\delta Q_3}{T_3} + \ldots = 0$$

ёки

$$\Sigma \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad \text{(III.9)}$$

ёки

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$\oint$ — ишораси ёпиқ контур бўйича олинган интегрални ифодалайди. Математика назариясига мувофиқ, агар ёпиқ контур бўйича олинган интеграл нолга тенг бўлса, шундай бир функция борки, унинг тўла дифференциали интеграл остидаги ифодага тенг бўлади. Бу функция $S$ билан белгиланади. Бу функцияни Клаузиус *энтропия деб атаган*. $S$ нинг тўла дифференциали

$$ds\,\frac{\delta Q}{T} \text{ бўлади.} \qquad \text{(III.10)}$$

Энтропия қиймати Ж/кмоль·град $\left(\frac{\text{кал}}{\text{моль·град}}\right)$ билан ифодаланади.

*Энтропия ҳам, худди системанинг ички энергияси сингари системанинг ҳолат функцияси (тўлиқ функция) бўлиб, унинг ўзгариши фақат системанинг дастлабки ва охирги ҳолатига боғлиқ, жараённинг йўлига боғлиқ эмас.* Шунга кўра, система 1-ҳолатдан 2-ҳолатга келса, энтропиянинг ўзгариши

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 \qquad \text{(III.11)}$$

билан ифодаланади. 1909 йилда грек математиги Каратеодор энтропиянинг ҳақиқатда ҳам мавжудлигини исботлади ва термодинамиканинг II бош қонунини ҳеч қандай фаразсиз математик усуллар билан таърифлади.

Энтропия модданинг миқдорига боғлиқ, демак, экстенсив миқдордир. *Энтропия аддитив (йиғинди) миқдордир,* яъни система энтропияси уни ташкил этган таркибий қисмлар энтропияси йиғиндисига тенг; унинг ўзгариши эса айрим бўлаклар энтропияси ўзгариши йиғиндисига тенг; мураккаб жараён энтропиясининг ўзгариши жараённи ташкил этувчи айрим жараёнлар энтропияларининг ўзгаришлари йиғиндисига тенг.



## ИККИНЧИ БОШ ҚОНУННИНГ АСОСИЙ ТЕНГЛАМАСИ

Юқорида баён этилганидек, энтропиянинг қиймати иситкичдан олинган (ёки совиткичга берилган) иссиқлик миқдорига ва бу жараён қайси температурада борганлигига боғлиқ, яъни $S=\varphi(Q, T)$ Бу боғланиш турли жараёнлар учун турли кўринишда ифодаланади. Карно циклига кўра қайтар жараёнларда бу боғланиш

$$ds\,\frac{\delta Q}{T} \qquad \text{(III.12)}$$

ёки

$$\delta Q = TdS \qquad \text{(III.13)}$$

шаклида ифодаланади.
(III.7) тенгламадан

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1}$$

Ноқайтар жараёнларда иссиқлик манбаидан олинган иссиқликнинг қайтар жараёнга нисбатан камроқ қисми ишга айланганлигидан, яъни қайтар бўлганидан,

$$\left(\frac{Q_1 - Q_2}{T}\right)_{\text{қайтар}} > \left(\frac{Q_1 - Q_2}{T}\right)_{\text{қайтмас}} \qquad \text{(III.12a)}$$

$$\delta Q_{\text{қайтар}} > \delta Q_{\text{қайтмас}} \qquad \text{(III.13)}$$

Демак (III.12) ва (III.13) тенгламалардан ҳар қандай ноқайтар жараён учун:

$$ds > \frac{dQ}{T} \qquad \text{(III.14)}$$

ёки

$$TdS > \mathrm{d}Q \qquad \text{(III.15)}$$

бўлади.

(III.12) ва (III.14) тенгламаларни бирлаштириб қуйидагича ёзиш мумкин:

$$ds \geq \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{(III.16)}$$

ва

$$TdS \geq \delta Q \qquad \text{(III.17)}$$

Тенглик ишораси (=) қайтар ва тенгсизлик ишораси ($\gtrless$) қайтмас, ўз-ўзича борадиган жараёнларга мансуб. Бу

(III.16) (III.17) *тенгламалар иккинчи бош қонуннинг асосий тенгламаси бўлиб, унинг математик ифодасидир.* Бу (III.17) тенгламанинг қиймати биринчи қонуннинг асосий тенгламалари (II.9 ва II.10) га қўйилса, *биринчи ва иккинчи бош қонуннинг умумлашган тенгламаси келиб чиқади:*

$$TdS \geq dU+\delta A$$
$$TdS \geq dU+PdV \qquad \text{(III.18)}$$

Умуман, жараённинг бажарган иши фойдали ишдан ва кенгайиши механик ишдан иборат бўлиши мумкин:

$$\delta A=\delta A'+PdV$$

Бу ерда: $A'$ — фойдали иш, $PdV$ — кенгайишнинг механик иши. (III.18) тенгламадан:

$$\delta A \leq TdS-dU \qquad \text{(III.19)}$$

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, бир хил иситкич ва совиткич орасида қайтар ва қайтмас равишда ишлайдиган машина ишласа, қайтар ишловчи машина кўп иш бажаради ва бу иш *максимум иш* — $A_{max}$ дейилади. Шунга кўра, машинанинг ФИК ни ошириш учун, мумкин қадар қайтар тарзда ишлатишга интилиш керак. А қ а й т м а с ишловчи машинанинг бажарган иши бўлса:

$$\alpha=\frac{A}{A_{max.}} \leq 1 \qquad \text{(III.20)}$$

$\alpha$ — қайтарлик даражаси. $\alpha$ — қанча катта бўлса, қайтарлик даражаси шунча юқори бўлади ва $\alpha$ 1 га яқинланади.

## ЖАРАЁНЛАРНИНГ ЙЎНАЛИШИ ВА МУВОЗАНАТНИНГ ШАРТИ

Изолирланган системада жараённинг қайси томонга йўналишини ва қайси шароитда мувозанат қарор топишини энтропиянинг ўзгаришидан билиш мумкин. Изолирланган система атрофдан энергия олмайди ва бермайди, яъни бу хил алмашиниш бўлмайди. Шунга кўра, изолирланган системада $U$=const, $du$=0 ва $V$=const бўлади.

(III.16) ва (III.17) тенгламалар изолирланган системага нисбатан қўлланилса ва бу системада Q=const эканлиги кўзда тутилса, тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$ds \geq 0;\ S_2-S_1 \geq 0 \qquad \text{(III.21)}$$



*Изолирланган системанинг энтропияси ўзгармайди (ёки ортади).* Демак, қайтар жараёнларда:

$$dS=0 \text{ ёки } \Delta S=0 \qquad \text{(III.22)}$$

Демак, *изолирланган системада қайтар жараён борганда энтропия ўзгармайди.* Қайтмас жараён борганда (III.21) тенгламага мувофиқ:

$$dS>0 \text{ ёки } \Delta S>0 \text{ бўлади} \qquad \text{(III.23)}$$

*Ўз-ўзича борадиган барча жараёнлар қайтмас бўлганлигидан система энтропияси ортади.* Буни қуйидагича таърифлаш мумкин: *изолирланган системада жараённинг икки томонга бориши мумкин бўлса, фақат системанинг энтропияси ортади ва ўз-ўзича борадиган жараёнлар содир бўлади, яъни система энтропиясини оширадиган жараёнларгина ўз-ўзича бориши мумкин.* Агар энтропия камайса $\Delta S<0$ жараён бормайди.

Қайтмас жараёнда энтропиянинг ўзгаришини кузатайлик: $T_A$ ва $T_B$ температурали икки жисм — А, В берилган бўлсин. Фараз қилайлик, А дан В га Q миқдорда иссиқлик ўтсин. Маълумки, бу жараён қайтмас жараён, «1» ишора системанинг бошланғич, «2» ишора системанинг сўнгги ҳолатини ифодаласин, А ва В моддаларда энтропиянинг ўзгариши:

$$S_{A_2}-S_{A_1}=-\frac{Q}{T_A};\quad S_{B_2}-S_{B_1}=+\frac{Q}{T_B}$$

Энтропиянинг умумий ўзгариши — $\Delta S_T$ ўзгаришлар индексига тенг:

$$\Delta S=(S_{A,2}-S_{A,1})+(S_{B,2}-S_{B,1})=-\frac{Q}{T_A}+\frac{Q}{T_B}=\frac{Q(T_A-T_B)}{T_A\cdot T_B}$$

Шартимиз бўйича, $T_A>T_B$; демак, $\Delta S$ нолдан катта бўлади, яъни:

$$\Delta S>0;\quad (S_2-S_1)>0 \qquad \text{(III.24)}$$

*Изолирланган системада жараён бориши билан унинг энтропияси ҳам орта боради, шу билан бир қаторда у мувозанат ҳолатига яқинлаша боради. Энтропия максимал қийматга етганда, мувозанат қарор топади.* Шундай қилиб, *изолирланган системада борадиган жараёнларда термодинамик мувозанат шартини қуйидагича ёзиш мумкин:*

$$dS=0;\quad d^2S<0 \qquad \text{(III.25)}$$

Агар иш иссиқликка айланса, II қонун бўйича, бу иссиқликни қайтадан тўлиқ ишга айлантириб бўлмайди, натижада энергиянинг иш бажариш хусусияти пасаяди, шу маънода энергия қадрсизланади. Иккинчи томондан, жараён қайтмас бўлганлигидан бу вақтда энтропия ортади. Шундай қилиб, *энтропиянинг ортиши энергиянинг қадрсизланиши ўлчови сифатида хизмат қилади.*

## ТУРЛИ ЖАРАЁНЛАРДА ЭНТРОПИЯНИНГ ЎЗГАРИШИ

Табиатдаги барча реал жараёнлар қайтмас жараёнлар эканлиги юқорида қайд қилинди. Қайтмас жараёнларда энтропиянинг ўзгариши (III.14) ва (III.15) тенгламалар билан ифодаланади. Лекин бу тенгламалар тенгсиз бўлганлигидан улардан фойдаланиб, энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаб чиқариш мумкин эмас. Иккинчидан, энтропия ҳолат функцияси бўлиб, унинг ўзгариши жараённинг қайтар ёки қайтмас тарзда боришига боғлиқ эмас, яъни бу икки хил жараёнда энтропиянинг ўзгариши бир хил.

Фақат $\Delta Q_{қайтар} > Q_{қайтмас}$ ва $A_{қайтар} > A_{қайтмас}$ бўлганлигидан $ds > \frac{dQ}{T}$ бўлади. Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблашда (III.12) ва (III.13) дан фойдаланилади:

$$\delta Q = TdS \qquad \text{(III.26)}$$

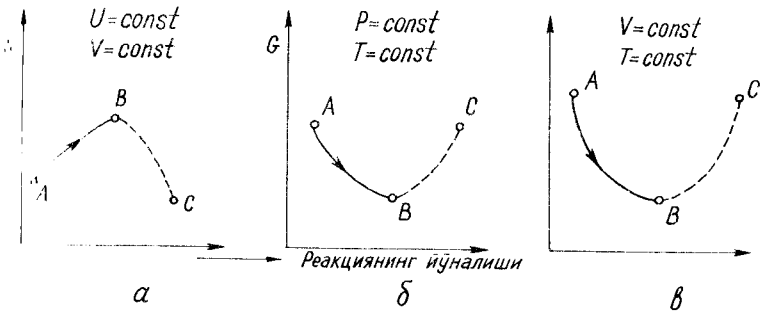
Бунинг учун бу тенгламани икки ҳолат учун интеграллаш керак:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{(III.27)}$$

$S_1$, $S_2$ — энтропиянинг дастлабки ва сўнгги ҳолатдаги қиймати. Шу усулдан фойдаланиб, баъзи жараёнларда энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаймиз.

Изотермик жараён ($T$=const, III.4-расм). Бу хил жараёнларга моддаларнинг фаза ўзгариши, яъни бир агрегат ҳолатдан иккинчи агрегат ҳолатга, бир кристалл шаклидан иккинчисига ўтиши каби жараёнлар мисол бўлади. Бу жараёнларда Т турғун бўлганлигидан (III.27) тенгламадаги Т ни интегралнинг ташқарисига чиқариб, жараённинг йўналиши маълум бўлганлигидан (изотермик жараён) $\delta Q \to \delta Q$ ни оламиз: Q — тўла функция хоссасига эга, $\delta Q$ — ни интеграллаш мумкин:






*III.4 расм.* Энтропияни изотермик *(а)*, изобарик *(б)*, изохорик *(в)* жараёнларнинг боришидаги ўзгариши. АВ ўз-ўзича борувчи ва ВС ўз-ўзича бормайдиган қайтмас жараёнлар, В — мувозанат ҳолати.

$$ds = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_1}\int_1^2 \delta Q = \frac{Q_T}{T}; \qquad S = \frac{Q_T}{T} \qquad \text{(III.28)}$$

$Q_1$ — жараённинг иссиқлик эффекти (яширин ўтиш иссиқлиги). Агар жараён турғун босимда борса:

$$Q_T = \Delta H$$

Демак,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \qquad \text{(III.29)}$$

Т — ўтиш температураси.

Модда юқори температурали ҳолатда бўлса, унинг энтропияси катта бўлади. Масалан, бир моль сувнинг энтропияси бир моль музнинг энтропиясидан $22{,}01 \cdot 10^6$ Ж (5,256 кал) ортиқ.

*Ис и т и ш.* Моддаларни турғун босимда (изобарик) ёки турғун ҳажмда (изохорик) қиздириш мумкин.

Турғун босимда $n$ — моль моддани $dT$ — температурача қиздириш учун кетган иссиқлик:

$$\delta Q = nCpdT \qquad \text{(III.30)}$$

Q нинг бу қиймати (III.27) тенгламага қўйилса:

$$dS = n\int_{T_1}^{T_2} \frac{CpdT}{T}$$

Бу интегрални ечиш учун $C_p$ нинг температурага боғлиқ ҳолда ўзгаришини билиш керак. Лекин катта аниқлик талаб қилинмаганда ёки температураларнинг кичик оралиғида $Cp$=const деб қабул қилиш мумкин: У ҳолда:

$$\Delta S = n\int_{T_1}^{T_2} CpdT = nCp\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nCp\ln\frac{T_2}{T_1}$$ бўлади. (III.31)

Шунингдек, агар жараён изохорик бўлса:

$$\Delta S = nC_V \ln\frac{T_2}{T_1}$$ (III.32)

(III.31) ва (III.32) тенгламалардан маълум бўлишича, қиздирилганда моддаларнинг энтропияси ортар экан.

*Модда ҳолатининг ўзгариши.* Газларнинг температураси, ҳажми ва босими ўзгарганда энтропияси ҳам ўзгаради. Идеал газ ҳолатларининг ўзгаришини кузатайлик. I ва II бош қонуннинг мувозанат жараёнлари учун умумлашган тенгламаси (III.18) дан

$$TdS=dU+pdV$$

ёки

$$ds = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$$

лардан фойдаланамиз: $dU=nC_vdT$; $p=\frac{nRT}{V}$ қиймат юқоридаги тенгламага қўйилса идеал газлар учун қуйидагича бўлади:

$$ds = nC_V\frac{dT}{T} + \frac{nR}{V}dV$$

Бу ерда: $C_V$=const, яъни $C_V$ температурага қараб ўзгармайди деб фараз қилиб, тенглама интегралланса,

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_V \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$ (III.33)

ҳосил бўлади.

Агар $T_1=T_2$ бўлса, яъни газнинг $V_1$ дан $V_2$ гача кенгайиши изотермик борса, $\ln\frac{T_2}{T_1}=0$ бўлганлигидан

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$ (III.34)

Демак, газ кенгайганда унинг энтропияси ортар экан.



Икки ҳолат тенгламалари $P_1V_1=RT_1$ ва $P_2V_2=RT_2$ дан, идеал газлар учун $\frac{V_2}{V_1}=\frac{T_2P_1}{T_1P_2}$ бўлганлигидан, $V_2/V$ нинг қиймати (III.33) тенгламага қўйилса:

$$\Delta S = nC_V\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1} = nC_V\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{T_2P_1}{T_1P_2} =$$

$$= nC_V\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{P_1}{P_2} = n(C_V+R)\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = nCp\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{P_1}{P_2}$$

Агар $T_2=T_1$ бўлса,

$$\Delta S = nR\ln\frac{P_1}{P_2}$$ бўлади. (III.35)

Демак, газнинг босими ортиши билан унинг энтропияси камаяр экан.

Газнинг турли ҳажм ва босимдаги энтропиясини қуйидагича ҳисоблаш мумкин.

Идеал газлар қонунига мувофиқ $\frac{T_2}{T_1}=\frac{P_2V_2}{P_1V_1}$ ва $\frac{T_2}{T_1}$ нинг бу қиймати (III.33) тенгламага қўйилса:

$$\Delta S = nC_V\ln\frac{P_2V_2}{P_1V_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1} = nC_V\ln\frac{P_2}{P_1} + nC_V\ln\frac{V_2}{V_1} +$$

$$+ nR\ln\frac{V_2}{V_1} = nC_V\ln\frac{P_2}{P_1} + n(C_V+R)\ln\frac{P_2}{P_1} =$$

$$= nC_V\ln\frac{P_2}{P_1} + nCp\ln\frac{V_2}{V_1}$$ (III.36)

Газларнинг аралашиши — диффузия. Икки хил газ девор (поршень) билан ажралган бўлсин, биринчи газдан $n_1$ моль (ҳажми $V_1$) ва иккинчисидан $n_2$ моль олайлик (ҳажми $V_2$). Девордаги тешик орқали газлар бир-бирида диффузиялансин. Маълум вақт ўтгандан сўнг бутун ҳажмда ($V_1+V_2$) иккала газ бир текисда тарқалсин. Бу жараён турғун температура ва турғун босимда борсин. Бу жараён натижасида биринчи газ $V_1$ дан ($V_1+V_2$) гача, иккинчи газ эса $V_2$ дан ($V_1+V_2$) гача кенгаяди. (III.34) тенгламага мувофиқ биринчи газ энтропиясининг ўзгариши:

$$\Delta S_1 = n_1R\ln\frac{V_1+V_2}{V_1}$$

Иккинчи газ энтропиясининг ўзгариши:

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_2}$$ бўлади.

Энтропиянинг умумий ўзгариши:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_2} \qquad \text{(III.37)}$$

Агар $N_1$, $N_2$ газларнинг моль нисбатлари бўлса ва

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} = \frac{V_1}{V_1+V_2} \text{ ва } N_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{V_2}{V_1+V_2}.$$

бу қийматлар (III.37) тенгламага қўйилса:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2)$$

Агар энтропиянинг ўзгариши бир моль газлар аралашмасидан ҳосил бўлган газлар аралашмасига нисбатан ҳисобланса:

$$\Delta S = -R\left(\frac{n_1}{n_1+n_2}\ln N_1 + \frac{n_2}{n_1+n_2}\ln N_2\right)$$

ёки

$$\Delta S = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) \qquad \text{(III.37,а)}$$

Бу жараёнда система энтропиясининг ортиши юқоридаги тенгламалардан кўриниб турибди.

## ГИББС ЭНЕРГИЯСИ. ГЕЛЬМГОЛЬЦ ЭНЕРГИЯСИ (изотермик потенциаллар)

Изолирланган системада жараённинг йўналишини ва мувозанатнинг қарор топиш шартини энтропия қийматларининг ўзгариши ифодалайди. Изолирланмаган системада турғун температурада борадиган жараёнларда бу вазифани Гиббс энергияси (функцияси) ва Гельмгольц энергияси (функцияси) бажаради (1960 йил). Бу иккала функция — 1960 йилгача *изотермик потенциаллар* деб, Гельмгольц энергияси — изохорик потенциал ёки эркин энергия, Гиббс энергияси — изобарик потенциал ёки термодинамик потенциал деб, юритиларди. Ҳозир ҳам «изотермик потенциал» атамаси ишлатиб турилади. Гельмгольц ва Гиббс энергиялари ҳолат функцияси, яъни тўлиқ функ-



ция бўлганлигидан Гельмгольц функцияси, Гиббс функцияси деб ҳам аталади.

Кўп жараёнлар изотермик-изохорик равишда — турғун температура ва турғун ҳажмда ($T$=Const, $V$=Const) ёки изотермик-изобарик равишда — турғун температура ва турғун босимда ($T$=Const, $P$=Const) боради. Шунга кўра, изотермик-изохорик жараёнларда Гельмгольц функцияси, изотермик-изобарик жараёнларда Гиббс функцияси қўлланилади. Гельмгольц энергияси (функцияси) одатда, F ҳарфи билан белгиланади. Гиббс энергияси (функцияси кўпинча) G (баъзан $z$ ва Ф) ҳарфи билан белгиланади.

*Изотермик-изохорик жараёнларда унинг йўналишини ва мувозанат шартини Гельмгольц энергияси қиймати, изотермик-изобарик жараёнларда Гиббс энергияси қийматининг ўзгариши ифодалайди.*

Гельмгольц функцияси. Изотермик-изохорик жараёнларга I ва II қонунларнинг асосий тенгламасини татбиқ этамиз:

$$TdS \geq dU + \delta A$$

ёки

$$\delta A \leq TdS - dU$$

Система I ҳолатдан II ҳолатга келганда, бу функциялар қийматининг ўзгаришини аниқлаш учун юқоридаги ифодани T=Const ҳолда интеграллаш керак:

$$\int_1^2 \delta A \leq T\int_1^2 dS - \int_1^2 dU$$

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

ёки

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

Агар

$$F = U - TS \qquad \text{(III.38)}$$

деб қабул қилинса:

$$A \leq F_1 - F_2 = \Delta F \qquad \text{(III.39)}$$

$F$ — Гельмгольц функцияси.

Шундай қилиб, изотермик-изохорик жараёнда бажарилган иш Гельмгольц функциясининг камайишига тенг ёки ундан кичик бўлади.

Агар жараён қайтар бўлса, максимал иш — $A_{max}$ бажарилади ва у Гельмгольц функциясининг камайишига тенг бўлади:

$$A_{max} = -\Delta F \qquad \text{(III.40)}$$

Агар жараён қайтар бўлмаса, бажарилган иш Гельмгольц функциясининг камайишидан кам бўлади:

$$A < -\Delta F \qquad \text{(III.41)}$$

(III.38) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$U = F + TS \qquad \text{(III.42)}$$

Системанинг ички энергиясини икки энергия йиғиндисидан — Гельмгольц функциясининг $F$ ва боғланган энергия $TS$ дан иборат деб қараш мумкин. (III.38,39) тенгламалардан: $A = -\Delta F = -\Delta(U - TS)$. Бу тенгламага мувофиқ, F ички энергиянинг ишга айланиши мумкин бўлган, $TS$ ишга айланиши мумкин бўлмаган қисмидир ва у фақат иссиқликка айланади.

Агар системага ташқаридан фақат босим таъсир этаётган бўлса:

$$\delta A = PdV$$

Бу вақтда:

$$TdS \geq dU + PdV \qquad \text{(III.43)}$$

Бундан:

$$du \leq Tds - PdV$$

Иккинчи томондан $F = U - TS$

Бу тенгламалар дифференциалланса:

$$dF \leq dU - SdT - TdS$$

Бу тенгламага (III.43) тенгламадан $dU$ нинг қиймати олиб қўйилса:

$$dF \leq -SdT - PdV \qquad \text{(III.44)}$$

қайтар жараён учун:

$$dF = -SdT - PdV \qquad \text{(III.45)}$$

Демак: $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$; $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$ ва изотермик-изохорик шароитда ($T$=Const, $V$=Const) $dT$=0, $dV$=0 бўлганлигидан:



$$dF = 0$$

Изохорик ва қайтмас жараёнлар учун:

$$dF < -SdT - PdV$$

Изотермик-изохорик шароитда:

$$dF < 0 \qquad \text{(III.46)}$$

Умуман,

$$dF \leq 0 \qquad \text{(III.47)}$$

Бундан маълумки, *турғун температура ва турғун ҳажмда қайтар жараён борганда Гельмгольц функциясининг қиймати ўзгармайди — қайтмас, ўз-ўзича борадиган жараён содир бўлганда Гельмгольц функциясининг қиймати камаяди, яъни бу шароитда жараён Гельмгольц функцияси камаядиган йўналишда боради. Гельмгольц функциясининг қиймати минимумга етганда, мувозанат қарор топади. Демак, мувозанат шартининг математик ифодаси қуйидагича бўлади:*

$$dF = 0 \quad dF > 0 \qquad \text{(III.48)}$$

Гиббс функцияси. Турғун температура ва турғун босимда борадиган жараёнларнинг йўналишини ва мувозанат шартини Гиббс функцияси (G) қийматининг ўзгаришни ифодалайди. Кенгайиш ва механик иш билан бир қаторда, ишнинг бошқа хиллари ҳам ҳисобга олинганда умумий бажарилган иш:

$$\delta A = \delta A' + PdV$$

$A'$ — фойдали иш. Ишнинг бу қиймати (III.18) тенгламага қўйилса:

$$\delta A' \leq TdS - dU - PdV$$

ва бу тенглама интегралланса:

$$A' \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1)$$

ёки

$$A' \leq (U_1 - TS_1 + PV_1) - (U_2 - TS_2 + PV_2)$$

Агар: $G = U - TS + PV$ деб белгиласак, G — Гиббс энергияси бўлади. Юқоридаги тенгламадан:

$$A' \leq -\Delta G$$

изотермик-изобарик шароитда борадиган қайтар жараён учун:

$A_{max.} = -\Delta G$ келиб чиқади. (III.49)

Бунда максимал фойдали иш Гиббс функциясининг камайишига тенг. Гиббс функцияси таърифига мувофиқ:

$$G=U-PV+TS=H-TS=F+PV \qquad \text{(III.50)}$$

Демак, (III.50) тенгламадан:

$$H=G+TS$$

келиб чиқади. Бу тенгламадан $G$ — изотермик-изобарик жараёнларда система энергияси захирасининг ишга айланиши мумкин бўлган қисми.

Агар (III.50) тенглама дифференциалланса:

$$dG=dU-TdS-SdT+PdV+VdP$$

Агар (III.18) тенгламага мувофиқ, $dU \leq SdT-PdV$ эканлиги эътиборга олинса ва $dU$ нинг қиймати юқоридаги тенгламага қўйилса:

$$dG \leq -SdT+VdP \qquad \text{(III.51)}$$

Қайтар жараён учун:

$$dG=-SdT+VdP \qquad \text{(III.52)}$$

Қайтмас жараён учун:

$$dG<-SdT+VdP \qquad \text{(III.53)}$$

Агар жараён изотермик-изобарик равишда борса $dT=0$, $dP=0$ бўлади ва (III.51) тенглама қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$dG \leq 0 \qquad \text{(III.54)}$$

Демак, *ўз-ўзича борадиган жараёнларда Гиббс функциясининг қиймати камаяди, яъни жараён Гиббс функциясининг камайиши томон боради. Гиббс функцияси минимум қийматга эга бўлганда, мувозанат қарор топади.*

Термодинамик мувозанатнинг шарти қуйидагича:

$$dG=0;\ d^2G>0 \qquad \text{(III.55)}$$

Шундай қилиб, $S$, $F$, $G$ — ларнинг жараёнларда ўзгариши III.4-расмда ифодаланган.



## ТЕРМОДИНАМИК ФУНКЦИЯЛАРНИНГ ҚИЙМАТИ

Маълумки, $dU=C_VdT$, яъни ички энергиянинг қиймати температурага боғлиқ, шунга кўра, бир моль идеал газнинг ички энергияси:

$$U_T=U_0+\int_0^T C_VdT \qquad \textbf{(III.56)}$$

Бир моль идеал газнинг энтальпияси:

$$dH_T=CpdT \text{ ва } H_T=H_0+\int_0^T CpdT \qquad \text{(III.56a)}$$

Бир моль идеал газнинг Гельмгольц функцияси қиймати (III.45) тенгламани турғун температурада интеграллаш йўли билан топилади:

$$dF=-SdT-PdV$$

$T$=Const; $dT=0$ бўлганда,

$$dF = -pdV = -\frac{RT}{V}dV$$

ёки

$$F=F_0 \cdot RT\ln V=F_0+RT\ln C$$

$$F=F_0+RT\ln N \qquad \text{(III.57)}$$

Бир моль идеал газнинг Гиббс функцияси (III.53) тенгламани турғун температурада интеграллаш йўли билан топилади:

$$dG=-SdT+VdP$$

ёки $T$=Const; $dT=0$ бўлганлигидан,

$$dG = VdP = \frac{RT}{P}dP$$

Демак:

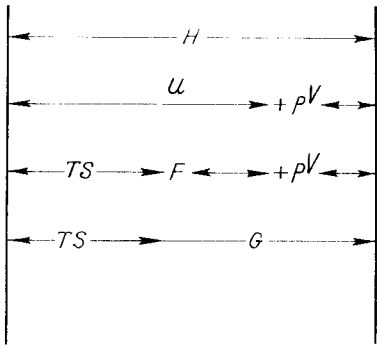
$$G=G_0+RT\ln P \qquad \text{(III.58)}$$

(III.56—III.58) тенгламалардаги $U_0$, $H_0$, $F_0$, $G_0$ — интеграллаш доимийлари фақат температурага боғлиқ бўлган константаликлардир. Уларнинг қиймати номаълум (бу тўғрида IV бобда баҳс юритилади) бўлганлигидан $U$, $H$, $F$, $G$ лар ҳолатининг мутлақ қиймати ҳам номаълумдир.

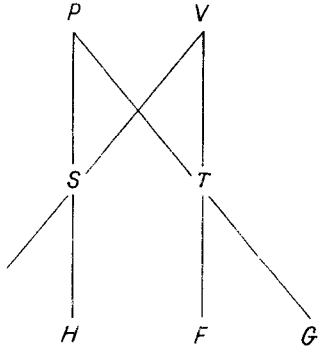
Юқорида идеал газларнинг термодинамик потенциалларини аниқлашда ҳолат ва Менделеев—Клапейрон тенгламаларидан фойдаланилди. Худди шу тарзда мавжуд газлар термодинамик потенциаллар қийматини топиш учун, уларнинг ҳолат тенгламасидан, масалан, Ван-дер-Ваальс тенгламасидан фойдаланилади.

## ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИЯЛАР

*Характеристик функциялар* термодинамик функциялар бўлиб, уларнинг ўзи ёки ҳосилалари системаларнинг термодинамик хоссалари ($T$, $V$, $\alpha$, $\beta$ ва ҳоказолар) ва ҳолат тенгламаларини ифодалаши мумкин. $U$, $H$, $F$, $G$ характеристик функциялар жумласига киради. Юқорида $U=\varphi(S,V)$; $H=\varphi(S,P)$; $F=\varphi(T,V)$; $G=\varphi(T,P)$ билан танишдик. Термодинамик функциялар ўртасидаги боғланиш III.5-расмда берилган.




*III.5-расм.* Термодинамик функцияларнинг ўзаро боғлиқлиги.




*III.6-расм.* Термодинамик функцияларнинг табиий ўзгарувчан параметрлар билан боғланиши.

$T$, $P$, $V$, $S$ лар мустақил ўзгарувчан катталиклар (параметрлар) бўлиб, табиий ўзгарувчилар деб аталади. Термодинамик функциялар билан табиий ўзгарувчилар ўртасидаги боғланиш III.6-расмда ва (III.59) тенгламада берилган.

Бу боғланишларнинг аналитик ифодаси қуйидагича:



$$\left.\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dH &= TdS + VdP \\ dF &= -SdT - PdV \\ dG &= -SdT + VdP \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III.59)}$$

$S$ нинг ўзгаришини бевосита кузатиб бориш мумкин бўлмаганлигидан $U$ ва $H$ жараённинг йўналиши ва мувозанат шартини кўрсатувчи критерий (белгиловчи катталик) бўлиб ҳисобланади, шунинг учун характеристик функция сифатида кам қўлланилади. Бу мақсадлар учун асосан $F$, $G$ дан фойдаланилади. Мисол тариқасида $\Delta G$ нинг ўзгариши билан танишайлик:

$$dG=-SdT+VdP$$

$P$ Const бўлганда, $dP=0$ бўлади ва юқоридаги тенгламадан:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \Delta S \qquad \text{(III.60)}$$

$T$ Const бўлганда, $dT=0$ бўлади ва (III.52) тенгламадан

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad \text{(III.61)}$$

келиб чиқади. Шу тариқа моддаларнинг турли хоссаларини ифодалайдиган миқдорлар: $C_V$, $C_p$, $\alpha=\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (изобарик кенгайиш коэффициенти) ва $\beta=\frac{1}{P_0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ (изохорик кенгайиш коэффициенти) сингари миқдорларни топиш мумкин.

Моддаларнинг ҳолат тенгламаларини топишда, характеристик функциялардан фойдаланиш, бошқа усулларга нисбатан мукаммалроқдир. Масалан, идеал газлар учун (III.58) тенгламага мувофиқ:

$$G=G_0+RT\ln P$$

ва

$$dG = RTd\ln P = RT\frac{dP}{P}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}$$

га тенг. $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ нинг бу қиймати (III.61) тенгламага қўйилса, идеал газларнинг ҳолат тенгламаси $PV=RT$ олинади.

Бу натижаларни *H, U, F* лардан фойдаланиб ҳам ҳосил қилиш мумкин.

## ГИББС-ГЕЛЬМГОЛЬЦ ТЕНГЛАМАСИ

$G=H-TS$ тенгламага (III.60) тенгламадан $S$ нинг қиймати олиб қўйилса,

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

келиб чиқади. Икки ҳолат учун бу тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(III.62)}$$

$A_{max.}=-\Delta G$; $\Delta Q_p=\Delta H$ бўлганлигидан;

$$A_{max.} = Q_P + T\left(\frac{\partial A_{max}}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(III.63)}$$

Агар $F$ дан фойдаланилса:

$$A_{max.} = Q_V + T\left(\frac{\partial A_{max}}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(III.64)}$$

Умуман, бу тенглама қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$A_{max.} = Q + T\left(\frac{\partial A_{max}}{\partial T}\right) \qquad \text{(III.65)}$$

*Бу 62—65 тенгламалар Гиббс-Гельмгольц тенгламасидир.* Бу тенглама баъзан I ва II бош қонунларниуи бирлашган тенгламаси деб ҳам юритилади. Бу тенглама реакция иссиқлиги (ички энергия ёки энтальпия) билан бажарилган максимал иш орасидаги боғланишни ифодалайди. Бу тенгламадан фойдаланиб, максимал ишнинг (ёки Гиббс функциясининг қийматини) ва бу қийматларнинг температурага боғлиқ ҳолда ўзгаришини билган ҳолда иссиқлик эффекти (ёки ички энергия, энтальпия ўзгариши) қийматларини ҳисоблаш мумкин ва аксинча, Q нинг қий-



-ятини билган ҳолда максимал ишнинг қийматини топиш мумкин. Лекин бунинг учун тенгламани интеграллаш керак. шунда қуйидаги тенглама олинади:

$$\frac{A}{T} = \int \frac{Q}{T^2} dT + C \qquad \text{(III.66)}$$

Демак, Q дан A ни ҳисоблаш учун Q нинг температурага боғлиқ ҳолда ўзгаришини ва интеграллаш доимийсини билиш керак. Бу константанинг қиймати тўғрисида кейинроқ тўхталамиз (IV бобга қаранг).

## КИМЁВИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Юқорида (III.59) тенгламада келтирилган термодинамик функцияларнинг, масалан, $F$ ва $G$ ларнинг қиймати бир моль ёки бир грамм модда учун ҳисобланади. Бундай ҳолда $G$ нинг ўзгариши фақат T,P га боғлиқ. Агар жараён давомида системада ёки фазаларда моддаларнинг массаси (ёки концентрацияси) ўзгарса, изотермик потенциалларнинг қиймати ҳам ўзгаради, яъни:

$$F=\varphi(T, V, n_1, n_2 \ldots n_i)$$
$$G=\varphi(T, P, n_1, n_2 \ldots n_2) \qquad \text{(III.66a)}$$

$n_1, n_2 \ldots n_i$ лар 1,2 .....$n$ компонентларнинг системадаги (ёки фазадаги) моль сони. Масалан, барча кимёвий жараёнларда дастлабки олинган моддаларнинг миқдори камаяди ва аксинча, маҳсулотларнинг миқдори ортади. Моддаларнинг бир агрегат ҳолатдан иккинчисига ўтишида фазаларда уларнинг миқдори ўзгаради ва ҳоказо.

Гиббс функциясининг тўла дифференциали (III.66) тенгламага мувофиқ:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)^{dT}_{p,n_1,n_2\ldots n_i} + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)^{dP}_{T,n_1\ldots n_i} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)^{dn_1\ldots}_{T,p,n_2\ldots n_i} + \\ +\ldots\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)^{dn_i}_{T,p,n_1\ldots n_{i-1}} \qquad \text{(III.67)}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)^{dn_i}_{T,p,n_1\ldots n_{i-1}} \qquad \text{(III.68)}$$

$\mu_i$ — $i$ компонентнинг кимёвий потенциали. Шунда қилиб, *бирор компонентнинг кимёвий потенциали ўзгарм температура, босим ва бу компонентдан бошқа барча ком понентларнинг миқдори ўзгармасдан қолгандаги, муайян мо данинг моль сони бир бирликка ўзгаргандаги Гиббс функци синиг ўзгаришига тенгдир**.

Соф модданинг кимёвий потенциали шу модданин Гиббс функциясига тенг:

$$\mu_i = G_i \qquad \text{(III.69}$$

Фақат Гиббс функцияси эмас, балки бошқа характе ристик функцияларнинг ($U$, $H$, $F$) компонентлар бўйич ҳосилаларига ҳам кимёвий потенциал, деб қараш мумкин *Кимёвий потенциал аҳамиятга эга катталик бўлиб, систе мада (ёки фазаларда) компонентлар миқдори (концентрация) нинг ўзгариши билан борадиган жараёнларнинг йўналишин ва мувозанат шартини ифодалайди.*

(III.67) ва (III.68) тенгламалардан:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,m_1\ldots m_i}^{dT} + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,m_1\ldots m_i}^{dP} + \sum_1^{m_i} \mu_i dn_i \qquad \text{(III.70}$$

келиб чиқади. Агар жараён ўзгармас температура ва босимда борса,

$$dT=0;\ \ dP=0$$

бўлади ва (III.70) тенгламага кўра

$$dG=\Sigma\mu_i dn_i \qquad \text{(III.71)}$$

шаклда ёзилади.

Мувозанат қарор топганда dG=0 бўлганлигидан мувозанат ҳолатида:

$$\Sigma\mu_i dn_i=0 \qquad \text{(III.72)}$$

Бу тенглама *изотермик-изобарик равишда моддаларнинг моль сони ўзгариши билан борадиган жараёнларнинг умумий мувозанат шартидир.* Бу тенгламага мувофиқ, *жараён айрим моддалар кимёвий потенциалининг тенглашиши томонига йўналади ва кимёвий потенциаллар тенглашганда му-*

* Аниқроғи, маълум компонентнинг 1 моль миқдорини шундай катта ҳажмга қўшиш керакки, шу вақтда системанинг таркиби амалда ўзгармасдан қолсин.



*возанат қарор топади:* агар $\mu_i$ ва $\mu'_i$ бирор $i$ модданинг икки фазадаги кимёвий потенциали бўлса, мувозанат учун

$$\mu_i=\mu'_i$$

шарт. Масалан, сув буғланганда, сувнинг суюқлик ва буғдаги кимёвий потенциали тенглашгунча буғланиш (суюқликнинг) давом этади. Қандай бўлмасин, бирор тузнинг тўйинган эритмасининг чўкма ва эритмадаги кимёвий потенциали тенглашгунча давом этади.

**Кимёвий потенциалнинг қаймати.** Агар (III.50) тенгламага мувофиқ турғун температурада

$$dG=VdP \qquad \text{(III.73)}$$

(III.73) тенгламаларда соф модда учун

$$d\mu=VdP;\ \mu=c+\int VdP \qquad \text{(III.74)}$$

ёзилади.

Бу ерда $V$ — бир моль газнинг ҳажми; $c$ — интеграллаш доимийси. У босимга боғлиқ эмас, балки маълум бир газ учун температурага боғлиқ бўлган катталик.

Идеал газлар учун (III.79) тенгламадан:

$$d\mu = VdP = \frac{RT}{P}dP = RTdlnP \qquad \text{(III.75)}$$

ёки

$$\mu=\mu_0+RTlnP \qquad \text{(III.76)}$$

келиб чиқади. Бу ерда, $\mu_0$ — стандарт кимёвий потенциал (газнинг $P$=1 атм.даги кимёвий потенциали). Газнинг босими $P_1$ дан $P_2$ атмосферагача ўзгарганда, кимёвий потенциалнинг ўзгариши

$$\Delta\mu=\mu_2-\mu_1=RTln\frac{P_2}{P_1} \qquad \text{(III.77)}$$

га тенг. Агар газлар аралашмаси мавжуд бўлса ва уларда $\mu_i$ газнинг аралашмадаги кимёвий потенциали бўлса, $\mu_i$ — қиймати газнинг парциал босими Pi га боғлиқ бўлади:

$$d\mu_i=RTdlnP;\ \mu_i=\mu_{0,i}+RTlnP_i \qquad \text{(III.78)}$$

$$d\mu_i=RTdlnV;\ i=\mu_{0,i}+RTlnN \qquad \text{(III.79)}$$

Мавжуд газларнинг кимёвий потенциали қийматини аниқлаш учун (II.74) тенгламадаги $V$ — ҳажм ўрнига унинг

қийматини мавжуд газларнинг ҳолат тенгламасидан топиб қўйиш керак.

## УЧУВЧАНЛИК (ФУГИТИВЛИК)

Олдинги бўлимларда айтилганидек, мавжуд (реал) газлар термодинамик потенциаллари $U$, $H$, $F$, Q қийматларини топишда уларнинг ҳолат тенгламасидан фойдаланилганда, анчагина мураккаб тенгламалар ҳосил қилинган, яъни бу усул анчагина мураккаблик қилган. Бу усул ўрнига Льюис бошқа бир содда усулни таклиф этган. Бу усулда мавжуд газларга (мавжуд системаларга) мансуб термодинамик тенгламалар, идеал газлар учун чиқарилган оддий кўринишини (ҳолатини) сақлаб қолади. Маълумки, мавжуд газларнинг идеал газлардан асосий фарқи уларнинг молекулалари орасидаги тортишиш (ўзаро таъсир) кучининг мавжудлигидадир. Демак, идеал газларда P босим, асосан, молекулаларнинг сонига ва ҳаракат тезлигига боғлиқ. Мавжуд газларнинг босими, булардан ташқари, молекулалар орасидаги тортишиш кучига ҳам боғлиқ. *Льюис мавжуд газлар учун босим ўрнига заррачалар орасидаги тортишиш кучини ўз ичига олган катталик — $f$ учувчанлик (ёки фугитивлик)ни қўллашни таклиф этади.* Учувчанликнинг ўлчами босимнинг ўлчами билан бир хил. Шунга кўра, масалан, мавжуд газларнинг термодинамик функциялари, масалан, $G$, $\mu$ учун қуйидаги ифода олинади:

$$G=G_0+RT\ln f;\ \Delta G=G_2-G_1=RT\ln\frac{f_2}{f_1}$$

$$\mu=\mu_0+RT\ln f;\ d\mu=RTd\ln f$$

$$\Delta\mu=\mu_2-\mu_1=RT\ln\frac{f_2}{f_1} \qquad \text{(III.80)}$$

Бунда, $G_0$, $\mu_0$ — мавжуд газларнинг стандарт потенциали. Демак, барча термодинамик тенгламаларда мавжуд газлар учун P ўрнига $f$ ни қўйиш керак. Учувчанликнинг босимга нисбатига *учувчанлик коэффициенти* $\gamma$ дейилади:

$$\gamma=\frac{f}{P};\quad f=\gamma P \qquad \text{(III.81)}$$

$f$ — атм. босимидаги идеал газ стандарт сифатида қабул қилинган:

$f=P=1$. Мавжуд газларнинг босими камайган сари P билан f орасидаги фарқ ҳам камая боради:



$\lim P\approx 0$; $\lim\gamma=1$ ва $P=f$ бўлади.

Вакуумда мавжуд газлар учун $f$ ўрнига $P$ ни қўллаш унча катта хатоликка олиб келмайди.

*Учувчанликни ва учувчанлик коэффициентини ҳисоблаш.*

(III.74) ва (III.80) тенгламалардан:

$$\left.\begin{aligned} d\mu &= VdP \\ d\mu &= RT\ln d\ln f \end{aligned}\right\} d\ln f=\frac{1}{RT}VdP \qquad \text{(III.82)}$$

ҳосил бўлади. (III.82) тенглама интегралланса:

$$\ln\frac{f_2}{f_1}=\frac{1}{RT}\int_{P_1}^{P_2}VdP \qquad \text{(III.83)}$$

келиб чиқади. Мавжуд газлар ҳажмининг босимга боғлиқ ҳолда ўзгаришини бевосита ўлчаб, маълум температура ва босимда бу газлар ҳажмининг идеал газлар ҳажмидан қанча фарқ қилиши ($\alpha$) ни топамиз:

$$\alpha=\frac{RT}{P}-V$$

$V=\frac{RT}{P}$ — Клапейрон тенгламасига мувофиқ идеал газнинг ҳажмига тенг. Бу тенгламадан V ни топиб, (III.83) тенгламага қўйилади ва тенглама интегралланади:

$$\ln\frac{f_2}{f_1}=\ln\frac{P_2}{P_1}-\frac{1}{RT}\int_1^2\alpha dP$$

$P_1$ — шу қадар кичик миқдорда олинадики, P=f тенг бўлсин, сўнг «1» индексини туширсак:

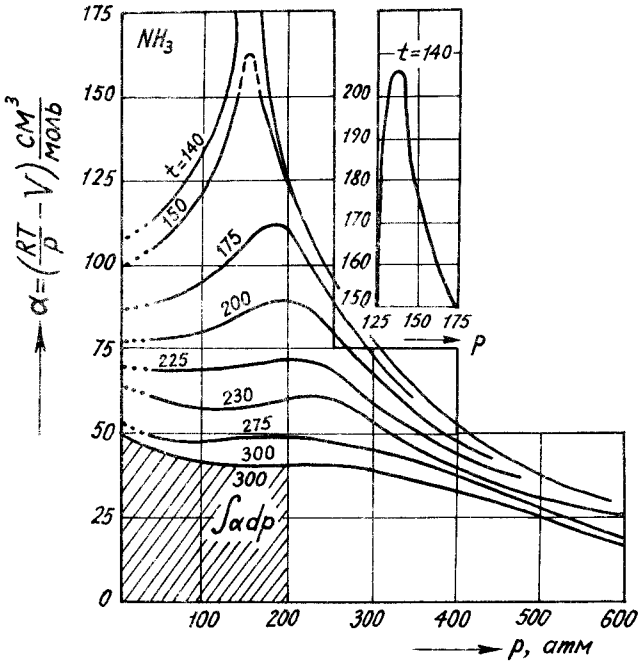
$$\ln f=\ln P-\frac{1}{RT}\int_{P\to 0}^{P}\alpha dP \qquad \text{(III.84)}$$

ёки

$$\ln\frac{f}{P}=-\frac{1}{RT}\int_{P\to 0}^{P}\alpha dP$$

ва

$$\gamma=e^{-\frac{1}{RT}\int_{P\to 0}^{P}\alpha dP} \qquad \text{(III.85)}$$




*III.7-расм.* $NH_3$ гази учун α нинг босим остида ўзгариши.

ҳосил қиламиз. III.7-расмда α — нинг босимга боғлиқ ҳолда ўзгариши кўрсатилган. $P=0$ маълум босимгача бўлган юзанинг интеграл қийматини ифодалайди. Расмдаги $\alpha=\varphi(P)$ максимумдан ўтади, демак, паст босимда $f<P$, юқори босимда $f>P$ бўлади.

α—ни осонгина тахминий ҳисоблаш мумкин. Агар босим катта бўлмаган чегарада α=const деб қабул қилинса, (III.85) тенгламадан

$$\ln f = \ln P - \frac{\alpha P}{RT}$$

ёки

$$\ln\gamma = \ln\frac{f}{P} = -\frac{\alpha P}{RT};\ \gamma = e^{-\frac{\alpha P}{RT}} \qquad \text{(III.86)}$$

келиб чиқади. γ ва $P$ нинг кичик қийматида даражали функция қаторларга ажратилса ва биринчи катталик билан чекланилса:

$$\gamma = 1 - \frac{\alpha P}{RT} = \frac{P}{RT}\left(\frac{RT}{P} - \alpha\right) = \frac{PV}{RT}\cdot\frac{P}{P_{ид.}} \qquad \text{(III.87)}$$



Бу ерда: $P_{ид}$ — идеал газнинг босими, яъни шу газнинг мутлақ температурада $V$ ҳажмни ишғол қилгандаги босими.

Ушбу тахминий ҳисоблашнинг яна бир усули монанд ҳолатлар қоидасига асосланган. Шунга мувофиқ, газлар параметрининг уларнинг критик қиймати нисбатига *келтирилган параметрлар* дейилади.

$$\tau = \frac{T}{T_к};\quad \pi = \frac{P}{P_к};\quad r = \frac{V}{V_к} \qquad \text{(III.88)}$$

$T_к$, $P_к$, $V_к$ — критик температура, критик босим ва критик ҳажм, τ, π, $r$ — келтирилган температура, келтирилган босим ва келтирилган ҳажм. Монанд ҳолатлар қоидасига мувофиқ, агар қандайдир икки хил газнинг келтирилган иккита параметри ўзаро тенг бўлса, улар келтирилган учинчи параметри ҳам тенг бўлади. Бу ҳолда газлар бир хил хоссага эга бўлади. Жумладан, агар икки хил газнинг τ ва π лари тенг бўлса, учувчанлик коэффициенти γ ҳам тенг бўлади:

$$\gamma = \varphi(\pi, \tau)$$

Бу усулда учувчанлик коэффициенти турли τ даги lgγ—π боғланиш чизиғи ёрдамида топилади.

## КЛАУЗИУС-КЛАПЕЙРОН ТЕНГЛАМАСИ

Бу тенглама буғ босимининг температура таъсирида ўзгаришини ва бир фазадан ўтишда температура (музлаш, қайнаш, ҳайдалиш, қаттиқ моддаларнинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш ва ҳоказо) босимга боғлиқ ҳолда ўзгаришини ифодалайди.

Агар бирор тоза модда бир агрегат ҳолатдан иккинчи агрегат ҳолатга ёки бир шаклдан иккинчи шаклга ўтаётган жараён термодинамик қайтар бўлса, бу молданинг икки ҳолатдаги кимёвий потенциали (III.52) ва (III.69) тенгламаларга мувофиқ қуйидагича бўлади:

$$d\mu^{(1)} = -S^{(1)}dT + V^{(1)}dP$$

$$d\mu^{(2)} = -S^{(2)}dT + V^{(2)}dP$$

1 ва 2 фазаларнинг тартиб сони. Фазалар мувозанатда бўлганда:

$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$$

ва демак:

$$[S^{(2)}-S^{(1)}]dT=[V^{(2)}-V^{(1)}]dP \qquad \text{(III.89)}$$

ва

$$\frac{\Delta S}{\Delta V}=\frac{\Delta P}{dT} \qquad \text{(III.90)}$$

фазовий ўзгаришлар изотермик равишда борганлигидан (III.29) тенгламага мувофиқ:

$$\Delta S=\frac{\Delta H}{T} \qquad \text{(III.91)}$$

бўлади. Бу ерда: $\Delta H$ — моляр буғланиш иссиқлиги: $T$ — буғланиш температураси. (III.90) ва (III.91) тенгламалардан:

$$\Delta H=T\frac{dP}{dT}\Delta V \qquad \text{(III.92)}$$

ёки

$$\Delta H=T\frac{dP}{dT}(V_2-V_1) \qquad \text{(III.93)}$$

келиб чиқади. *Бу тенглама Клаузиус-Клапейрон тенгламасидир.*

$V_2$ юқори ва $V_1$ паст температурадаги ҳолатга мансуб солиштирма ҳажм. (III.93) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{dT}{dP}=\frac{T(V_2-V_1)}{\Delta H} \qquad \text{(III.94)}$$

Демак, бу тенглама бир агрегат ҳолатдан бошқа агрегат ҳолатга ўтиш температураларини (суюқланиш, қайнаш, ҳайдаш температуралари), аллотропик ўтиш температураси босим билан ўзгаришини миқдорий ифода қилади.

Демак, $\frac{dT}{dP}$ аломати $V_2-V_1$ билан боғланади. Масалан, буғланиш жараёнида $\Delta H$ — моляр буғланиш иссиқлиги, $V_2$ — буғнинг ва $V_1$ — суюқликнинг ҳажми, $V_2>V_1$ ва $(V_2-V_1)>0$, ёки $\frac{dT}{dP}>0$ бўлади, яъни босим ортиши билан қайнаш температураси ҳам ортади. Суюқланиш жараёнида $\Delta H$ — моляр суюқланиш иссиқлиги, $V_2$ — суюқликнинг ва $V_1$ — қаттиқ модданинг ҳажми. Аксари $V_2>V_1$ яъни $(V_2-V_1)>0$ ва $\frac{dT}{dP}>0$. Лекин баъзан сув, висмут каби моддаларда ано-



малъ ҳолатлар ҳам учрайди. Масалан, сув учун $V_1>V_2$, яъни музнинг солиштирма ҳажми сувнинг солиштирма ҳажмидан катта ва шунга кўра $(V_2-V_1)<0$ ва демак $\frac{dT}{dP}<0$, яъни босим ортиши билан суюқланиш температураси пасаяди.

Критик температурадан узоқда, буғнинг солиштирма ҳажми ($V_б$) суюқлик ҳажмидан $V_с$ кўп марта катта бўлади, яъни $V_б \gg V_с$. Масалан, нормал шароитда 18 г сувнинг ҳажми 18 $см^3$ бўлса, 18 г буғнинг ҳажми 22,4 литрга тенг. Шунга кўра, $V_б-V_с \simeq V_б$ қабул қилиб, (III.93) тенгламада

$$\Delta H=T\frac{dP}{dT}V_б \qquad \text{(III.95)}$$

деб қабул қилиш мумкин.

$V_б$ — буғнинг ҳажми. Агар буғ идеал газлар қонунига бўйсунади деб фараз қилинса, $V=\frac{RT}{P}$ бўлади. $V$ — нинг бу қиймати III.94 тенгламага қўйилса:

$$\Delta H=RT^2\frac{dP}{P}dT \qquad \text{(III.96)}$$

ва бу тенглама интегралланса (Н — температура таъсирида ўзгармайди деб фараз қилинса):

$$\ln P=B^1-\frac{\Delta H}{RT} \qquad \text{(III.97)}$$

$$\lg P=B-\frac{\Delta H}{2{,}3RT} \qquad \text{(III.98)}$$

*Бу Клаузиус-Клапейроннинг тақрибий тенгламаси бўлиб, буғнинг босими температурага боғлиқ ҳолда ўзгаришини миқдорий жиҳатдан ифода этади.* Бу тенгламага мувофиқ, ординаталар ўқига $\lg P$, абсциссалар ўқига $\frac{1}{T}$ қийматлар қўйилса, тўғри чизиқ ҳосил қилинади. Бу чизиқда

$$\operatorname{tg}\alpha=\frac{\Delta H}{2{,}3R} \quad \text{ва} \quad \Delta H=2{,}3R\operatorname{tg}\alpha \qquad \text{(III.99)}$$

бўлганлигидан, температура ўзгариши билан буғ босимининг нақадар кескин ёки суст ўзгариши моляр ўтиш иссиқлик қийматига боғлиқ бўлади. Бундан ташқари, $\operatorname{tg}\alpha$ орқали моляр буғланиш иссиқлик $\Delta H$ қийматини ҳисоблаб топиш мумкин.

## ҚАЙТМАС ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Юқорида кўрилдики, қайтар жараёнларга мансуб математик ифодаларда бараварлик аломати (=), қайтмас жараёнларда нотенглик аломати (≷) мавжуд. Шунга кўра, II бош қонуннинг термодинамик параметрларини қайтмас жараёнларни ҳисоблашда қўллаб бўлмайди. Бу имкониятни қайтмас (ностационар) жараёнлар термодинамикаси яратади. Биз бу соҳа тўғрисида қисқача маълумот бериш билан чегараланамиз.

Классик термодинамика, унинг I ва II бош қонунлари, асосан, қайтар ёки мувозанат ҳолатдаги жараёнларни ўрганиш билан шуғулланади. Лекин табиатда кўпчилик жараёнлар баъзан очиқ системалар деб ҳам аталади. Мувозанат (қайтар) жараёнларнинг бориш тезлиги чексиз кичик бўлганлигидан, классик термодинамикада жараённинг боришига вақтнинг таъсири текширилган эмас. Номувозанат ситемалардаги жараён ўлчаш мумкин бўлган аниқ тезлик билан содир бўлади. Шунга кўра жараённинг боришига вақтнинг таъсирини ўрганиш асосий вазифалардан биридир.

Қайтмас жараёнлар бир неча синфга бўлинади. Қайтмас жараёнлар турли оқимлар пайдо бўлиши натижасида вужудга келади. *Системада интенсив хоссаларнинг ҳамма жойда бир хил бўлмаслиги (градиентининг мавжудлиги) натижасида турли оқимлар ҳосил бўлади.* Масалан, системанинг турли жойида температуранинг турлича бўлиши, яъни температура градиентининг мавжудлиги табиатда иссиқлик оқимини юзага чиқаради. Агар металл симнинг бир учи қиздирилиб, иккинчи учи совитилса, сим бўйлаб иссиқлик оқими ўта бошлайди. Системанинг икки жойида моддалар концентрацияси ҳар хил бўлса, яъни концентрация градиенти мавжуд бўлса, модда бир жойдан иккинчи жойга кела бошлайди — диффузион оқим вужудга келади. Потенциаллар градиенти борлиги натижасида термоэлектр оқими ҳосил бўлади ва ҳоказо. Оқимларнинг пайдо бўлишига температуралар фарқи — градиенти, концентрациялар фарқи, потенциаллар фарқи, кимёвий мойилликлар фарқи сингари омиллар сабаб бўлиши мумкин. Улар қайтмас жараёнларда *куч (ёки термодинамик куч)* деб аталади. Бу кучлар таъсирида турли оқимлар — иссиқлик оқими, моддалар оқими (диффузия), электр оқими, кимёвий оқим (реакция) вужудга келади.

Агар юқоридаги оқимлар тезлиги турғун бўлса, исталган нуқтада модда (жисм) нинг ҳолати вақтга боғлиқ



бўлмайди. Агар металл парчасининг бир учига иссиқлик оқими бир хил тезликда берилиб, иккинчи учидан турғун ҳолатда олиниб турилса, металлнинг ҳамма нуқталарида ўзгармас температура қарор топиши мумкин. Бундай шароитда, системанинг ҳолати вақт ўтиши билан ўзгармай қолади. Лекин бу жараённи (ҳолатни) қайтар жараён ёки ҳолат мувозанатда деб бўлмайди. Оқим мавжудлиги туфайли бу жараён қайтар жараёндан фарқ қилади. Иккинчи томондан, стационар жараёнда вақт маълум роль ўйнайди, чунки вақт фактори жараён тезлиги билан ниқобланган. Жараён тезлиги доимий бўлганлигидан гўё вақтнинг таъсири йўқдек бўлиб кўринади. Бундай жараёнлар *стационар жараёнлар* деб аталади. Биологик объектлар ҳам стационар жараёнлар жумласига киради.

## ОНЗАГЕР НАЗАРИЯСИ

Онзагер назарияси қайтмас жараёнлар термодинамикасининг умумлашган асосий қонуни бўлиб, у статистика усули воситасида келтириб чиқарилган ва математик жиҳатдан исботланган. Лекин шунга қарамасдан, у одатда, постулат сифатида қабул қилинади.

Тажрибада ва кузатишлар натижасида оқим интенсивлиги (сурати ёки миқдори) билан бу оқимни вужудга келтирган кучлар катталиги орасида маълум боғланиш борлиги аниқланган. Агар система номувозанат ҳолатдан кўп фарқ қилмаса ва битта оқим мавжуд бўлиб, унинг ҳосил бўлишига бир хил куч сабаб бўлган бўлса, бу кучнинг ўзгариши билан оқимнинг интенсивлиги орасида тўғри чизиқ қонуни шаклида ифодаланадиган боғланиш ҳосил қилади. Агар оқим интенсивлиги $L_i$ ва бу оқимга сабабчи куч $X_i$ билан ифодаланса:

$$L_i = X_i L_i \qquad \text{(III.100)}$$

бўлади. Бу ерда $L_i$ — *феномен ёки кинетик коэффициент* деб аталади. Бу коэффициент тажрибада бевосита ўлчанади.

Ҳақиқатда ҳам, Фурье қонунига мувофиқ, жисмнинг иссиқлик ўтказиши (оқим) температура градиентига пропорционал бўлиб, температура градиенти ўзгариши билан иссиқлик оқими ҳам тўғри чизиқ қонуни бўйича ўзгаради. Шунингдек, Фик қонунига мувофиқ, диффузия тезлиги (оқим) концентрациялар градиентига пропорционал бўлади. Ом қонунига мувофиқ эса оқиб ўтган электр

миқдори (оқим) потенциаллар градиентига пропорционал бўлади ва ҳоказо. Фик ва Ом қонунлари тўғри чизиқ тенгламаларига бўйсунади.

Онзагер назарияси системанинг стационар ҳаракатида куч билан жараён тезлиги орасидаги боғланишни ифодалайди, уни ҳар қандай стационар жараён учун жорий қилиш мумкин. *Онзагернинг биринчи қонунига мувофиқ, турли хил жараёнлар (оқимлар) тезлиги билан термодинамик куч орасида тўғри чизиқ қонуни ҳукм суради.* Онзагер назарияси жараён қайтарликдан кам фарқ қиладиган ҳоллар учун тааллуқлидир.

Баъзан юқорида баҳс этилган жараёнларнинг бир нечтаси энг оддий ҳолда, иккитаси бир вақтда бориши мумкин. Улар бир-бирига таъсир этиб, бирлашган, қўш эффектни вужудга келтиради. Фараз қилайлик, моддалар концентрацияси системанинг ҳамма жойида бир хил бўлгани ҳолда температура градиенти мавжуд бўлсин. Температура градиенти таъсирида иссиқлик оқими вужудга келади ва уни модда ташийди, натижада модда оқими — диффузия вужудга келади. Бинобарин диффузия билан иссиқлик ўтказиш (икки оқим) бир вақтда боради ва термодиффузия ҳодисаси (Соре эффекти) содир бўлади. Бу жараёнда диффузия оқими натижасида концентрация градиенти вужудга келади. Шундай қилиб, температура градиенти концентрация градиентини вужудга келтиради. Лекин вужудга келган концентрацион фарқ жараённи тескари томон йўналтиришга интилади. Шундай қилиб, дастлабки куч температура градиенти ва янги вужудга келган куч — концентрация градиент қарама-қарши томонга йўналган бўлади.

Баъзан юқоридаги жараённинг акси содир бўлади, яъни концентрация градиенти температура градиентини вужудга келтиради, яъни диффузия оқими иссиқлик оқимини вужудга келтириб, бу оқим бир вақтда боради (Дюфор эффекти). Шунингдек, иссиқ ўтказиш билан электр ўтказиш ҳам бир вақтда бориши мумкин (Пельт эффекти) ва ҳоказо.

Демак, *қандай бўлмасин бирор оқим икки куч — $X_1$ ва $X_2$ сабабли вужудга келса, Онзагер назариясига мувофиқ, муайян оқим билан кучлар орасидаги боғланиш мавжуд бўлади:*

$$I_i=L_{1,1}X_{1,1}+L_{1,2}X_{1,2} \qquad \text{(III.101)}$$

Масалан, диффузия оқими $I_1$, концентрация градиенти $X_{1,1}$ ва температура градиенти $X_{1,2}$ таъсирида вужудга



келиши мумкин. $L_{1,1}L_{1,2}$ — тегишли феномен коэффициентлардир. Умуман қандай бўлмасин бир оқим бир неча кучнинг таъсирида, вужудга келса:

$$J_i=\sum_{n=1}^{n} L_{i,k}\cdot X_k (n=1,\ 2,\ 3\ldots n) \qquad \text{(III.102)}$$

Улар бир-бири билан боғланган икки $J_1$, $J_2$ оқим борлигини (масалан, Дюфор эффекти), Онзагер қонунига мувофиқ

$$J_1=L_{1,1}X_{1,1}+L_{1,2}\cdot X_{1,2}$$

$$J_2=L_{2,1}X_{2,1}+L_{2,2}\cdot X_{2,2} \qquad \text{(III.103)}$$

Фараз қилайлик, температура градиенти таъсирида концентрация градиенти вужудга келиб, натижада иссиқлик ва диффузия оқими ҳосил бўлсин.

$J_1$ — иссиқлик оқими ва $L_2$ — диффузия оқими бўлса, $X_1$ — иссиқлик оқимини вужудга келтирган асосий сабаб (куч) температура градиенти, $X_2$ — диффузия оқимини вужудга келтирган асосий куч — концентрацион градиентдир. Маълум оқимни вужудга келтирувчи асосий куч бу оқим билан интенсивлиги орасидаги боғланишни ифодаловчи феномен коэффициентлар — $L_{1,1}L_{1,2}$ *хусусий коэффициентлар* дейилади. $L_{1,2}X_{1,2}$ — концентрация градиенти билан иссиқлик оқими орасидаги боғланишни; $L_{2,1}X_{2,1}$ температура градиенти билан диффузия оқими орасидаги боғланишни ифодалайди. $L_{1,2}$ ва $L_{2,1}$ *ўзаро боғловчи коэффициентлар* деб аталади.

*Онзагернинг иккинчи қонуни* ўзаро боғланиш тенгламасининг ҳоли билан юритилади ва бу қонун қайтмас жараёнларнинг энг асосий қонуни ҳисобланади. *Бу қонунга мувофиқ, ўзаро боғловчи коэффициентлар бир-бирига тенг бўлади*, яъни:

$$L_{1,2}=L_{2,1} \qquad \text{(III.104)}$$

Умуман, агар $X_k$ куч билан $L_i$ оқими орасида боғланиш мавжуд бўлса, бу боғланишнинг акси ҳам мавжуд бўлади, яъни $X_i$ куч билан $J_k$ оқими орасида ҳам боғланиш мавжуд бўлади:

$$L_{i,k}=L_{k,i} \qquad \text{(III.105)}$$

Шундай қилиб, бу тенглама биргаликда борадиган икки ҳодиса орасидаги боғланишни ифодалайди. Бу боғланиш

бир вақтда борадиган икки ҳодисанинг биргалашиши натижасида ҳосил бўлади.

## КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАРДА ЭНТРОПИЯНИНГ ВУЖУДГА КЕЛИШИ

II қонуннинг асосий қоидасига мувофиқ:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{(III.106)}$$

Тенглик белгиси қайтар жараёнларга, тенгсизлик белгиси қайтмас жараёнларга мансуб. Клаузиус бу тенгламани қайтмас жараёнлар учун қуйидагича ўзгартирди:

$$ds = \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q'}{T} \quad \text{ёки} \quad ds = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \qquad \text{(III.107)}$$

$\delta Q'$ — *компенсацияланмаган иссиқлик* деб аталади. $\delta Q'$ системага берилган ёки система томонидан чиқарилган иссиқлик ҳақиқий иссиқлик бўлмасдан, (III.115) тенгламада тенглик жорий бўлиши учун $\delta Q$ га мувозанат ҳолатда ютилиши керак бўлган қўшимча иссиқликдир. (III.106) тенгламага кўра, қайтар жараёнлар учун $\delta Q'=0$, қайтмас жараёнлар учун:

$$\delta Q'>0 \qquad \text{(III.108)}$$

Демак, $\delta Q'$ доимо мусбат белгига эга бўлиб, системани қайтмасликка олиб келади, у система ичида борадиган қайтмас жараён натижасида вужудга келади.

(III.106) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$ds=d_mS+d_nS \qquad \text{(III.109)}$$

Бунда: $d_mS=\frac{\delta Q}{T}$; $d_nS=\frac{\delta Q'}{T}$ $d_mS$ — ташқи энтропия, $d_nS$ — ички энтропия деб аталади, яъни системага иссиқлик берилиши ёки ундан иссиқлик олиниши натижасида энтропияни ўзгариши $d_nS$ — жараённинг ноқайтарлиги натижасида система ичида рўй берган энтропия ўзгаришидир. Юқоридаги (III.108, III.109) тенгламалардан

$$d_nS'-\frac{\delta Q}{T}>0 \qquad \text{(III.110)}$$

Бу тенглама компенсацияланмаган иссиқлик $\delta Q'$ — ни системада қайтмас жараён бориши натижасида *энтропия вужудга келиши* ($d_nS$) билан боғлайди. Баъзан бу миқдор *энтропия кўпайтмаси* деб ҳам аталади. (III.109) тенгламадан:

$$\delta Q'=Td_nS'>0 \qquad \text{(III.111)}$$

Шундай қилиб, компенсацияланмаган иссиқлик ички энтропия билан абсолют температура кўпайтмасига тенг бўлади.

**Қайтмас** жараёнларнинг қайтар жараёнлардан яна бир фарқи шундаки, улар ўлчаш мумкин бўлган аниқ тезлик билан боради, қайтар жараёнларда вақт эътиборга олинмаган бўлса, қайтмас жараёнларда эътиборга олинади ва термодинамик функцияларнинг вақт билан ўзгариши аниқланади.

Агар $d_nS$ энтропия $dt$ вақтда вужудга келса:

$$\sigma=\frac{d_nS}{dt}>0 \qquad \text{(III.112)}$$

$\sigma$ — энтропиянинг вужудга келиш тезлиги. Юқорида айтилган **қайтмас** жараёнлар термодинамикасидаги асосий вазифалардан бири термодинамик функцияларнинг ўзгариш тезлигини аниқлашдан иборат.

Агар система изолирланган бўлса, яъни $U$=const, $V$=const, ташқи энтропиянинг ўзгариши нолга тенг $d_mS=0$ бўлади, демак, умумий энтропиянинг ўзгариши ички энтропия ўзгаришига тенг.

$$d_{U,V}S=d_nS\geq 0 \qquad \text{(III.113)}$$

Гермодинамика I, II қонунларининг умумлашган тенгламаси III.18 дан

$$\delta Q=dU+PdV=TdS-\delta Q'$$

ёки

$$dU=TdS-dQ'-PdV$$

келиб чиқади.

Агар $S,V$=const бўлса:

$$dU_{S,V}=-\delta Q'<0 \qquad \text{(III.114)}$$

Демак, $S,V$=const бўлганда, компенсацияланмаган иссиқлик ички энергиянинг камайишига тенг. $\delta Q'$ миқдори

қайтмас жараёнларга мансуб бўлганлигидан ички энергиянинг камайиш миқдори жараённинг қанчалик қайтмаслигини ифодалайди.

Шу йўсинда $H$, $F$, $G$ — лар учун қуйидаги ифодалар топилади:

$$H=U+PV$$

$$dH=dU+PdV+VdP=TdS-PdV-\delta Q'+$$
$$+PdV+VdP=TdS-\delta Q'+VdP$$

$P$, $S$=const бўлганда

$$dH_{S,P}=-\delta Q'<0 \qquad \text{(III.115)}$$

$$F=U-TS;\quad dF=dU-TdS-SdT=$$
$$=TdS-PdV-\delta Q'+TdS+SdT=SdT-PdV-\delta Q'$$

$$dF_{T,V}=-\delta Q'<0 \qquad \text{(III.116)}$$

$$G=H-TS;\quad dG=dH-TdS-SdT=-TdS-\delta Q'-TdS-$$
$$-SdT+VdP=VdP-\delta Q'-SdT$$

$$\alpha G_{T,P}=-\delta Q'<0 \qquad \text{(III.117)}$$

Демак, қайтмас жараёнда компенсацияланмаган иссиқликнинг ($\delta Q'$) ўзгариши тегишли шароитда термодинамик функциялар ($U$, $H$, $F$, $G$) ўзгаришининг камайишига тенг. Шундай қилиб, $\delta Q'$—қийматини аниқлагандан сўнг термодинамиканинг Ибош қонунини қайтар жараёнга мансуб тенгламаларини қайтмас жараёнларда қўллаш имкониятини беради.

## КАЙТАР ВА ҚАЙТМАС ЖАРАЁНЛАРДА ЭНТРОПИЯНИНГ ЎЗГАРИШИ

Одатда, турли жараёнларни ўрганишда изолирланган системаларга хос хусусиятлардан фойдаланилади. Изолирланган системаларнинг ҳолатини энтропия жуда содда равишда ифодалайди. Масалан, изолирланган системада қайтар жараён борса, энтропия ўзгармайди ($dS$=0), агар қайтмас жараён борса, энтропия ортади ($dS$>0).

Стационар жараёнларда энтропиянинг ўзгаришини шу асосда кўриб чиқамиз. Фараз қилайлик, адиабатик изолирланган система мавжуд бўлсин. Бу системанинг ҳолати маълум $A_1$, $A_2$...$A_n$ параметрлар (масалан, температура, босим, концентрация ва ҳоказолар) билан ифодалансин. $A_1$, $A_2$ ... $A_n$ лар система мувозанатда бўлгандаги бу параметрларнинг қиймати $\alpha_i=A_i-\mathring{A}_i$ бўлсин деб ифодаласак (i=1, 2, 3, 4, ... $n$), $\alpha_i$ маълум параметрлар маълум ҳолатда мувозанатдаги қийматдан қанча фарқ қилишини кўрсатади.

Вақт ўтиши билан кучларнинг миқдори ва демак, оқимларнинг интенсивлиги ҳам ўзгаради. Онзагернинг биринчи қонунига мувофиқ:

$$\Delta S=\sum_i^n J_i X_i \qquad \text{(III.118)}$$

Бу тенгламага мувофиқ, энтропиянинг қиймати оқим ва кучларнинг қийматига боғлиқ, вақт ўтиши билан, юқоридаги таъкидлангандек, кучлар миқдори ўзгаради ва демак, энтропия ҳам ўзгаради.

Агар бирор газ (ёки газлар аралашмаси) иккита айрим идишда сақланса ва уларнинг температураси турлича бўлса, бу идишлар ингичка найча билан бир-бирига туташтирилганда газ бир идишдан иккинчи идишга ўта бошлайди. Бу жараёнда энтропиянинг ўзгариши температура ва концентрация градиенти натижасида вужудга келган иссиқлик ва диффузия оқимларига боғлиқ бўлади:

$$\Delta S=L_{иссиқ.}\cdot X_{темп.}+J_{диф.}\cdot X_{конц.} \qquad \text{(III.119)}$$

ёки навбатида

$$J_{иссиқ.}=L_{1,1}\cdot X_{темп.}+J_{1,2}\cdot X_{конц.}$$

$$J_{диф.}=L_{2,1}\cdot X_{темп.}+J_{2,2}\cdot X_{конц.} \qquad \text{(III.120)}$$

Агар $J_{иссиқ.}$, $J_{диф.}$ нинг бу қийматлари юқоридаги (III.119) тенгламага қўйилса ва Онзагернинг иккинчи қонуни, яъни $J_{1,2}=J_{2,1}$ эътиборга олинса:

$$\Delta S=J_{1,1}X^2_{темп.}+2J_{2,1}X_{темп.}\cdot X_{конц}+J_{2,2}X^2_{конц.} \qquad \text{(III.121)}$$

Ўзгармас температура градиентида ($X_{темп.}$=const) энтропиянинг концентрацион куч билан ўзгариши:

$$\left(\frac{\partial\Delta S}{dX_{конц.}}\right)=2/J_{2,1}X_{темп.}+J_{2,1}X_{конц.}=2J_{диф.} \qquad \text{(III.122)}$$

Системадаги жараён стационар равишда борганида $J_{диф.}$=0. Демак, жараён стационар равишда борганида:

$$J_{\text{конц.}}=0 \quad \text{ва} \quad \frac{\partial \Delta S}{\partial X_{\text{конц.}}}=0 \qquad \text{(III.123)}$$

яъни стационар ҳолатда энтропия минимум қийматга эга бўлади.

Юқорида баён этилган жараёнда системанинг ички энтропияси $d_{\text{и}}S$ ҳам вақт ўтиши билан ўзгаради. (III.121) тенгламага мувофиқ, энтропиянинг вақт бўйича ўзгариши:

$$\frac{dn\Delta S}{dt}=[J_{\text{иссиқ}}X_{\text{темп.}}+J_{\text{конц.}}\cdot X_{\text{конц}}]>0 \qquad \text{(III.124)}$$

чунки стационар жараёнлардан бошқа ҳамма жараёнларда dnS доим катта бўлади. Худди юқоридагидек, $L_{\text{иссиқ}}$, $L_{\text{диф}}$ қийматлари Онзагер тенгламасидан олиб қўйилса:

$$\frac{dnS}{dt}=J_{1,1}X^2_{\text{темп}}+2J_{2,1}X_{\text{темп}}\cdot X_{\text{конц}}+J_{1,2}X^2_{\text{конц.}} \qquad \text{(III.125)}$$

Бу тенглама ёрдамида ички энтропиянинг вақт билан ўзгаришини, яъни ўзгариш тезлигини аниқлаш мумкин. Натижада (III.109) тенгламага мувофиқ, қайтмас жараёнларда умумий энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаб топиш мумкин.

## II БОШ ҚОНУННИНГ СТАТИСТИК ТАБИАТИ

### ЭНТРОПИЯ ВА ЭҲТИМОЛЛИК

Термодинамиканинг асосий потенциалларини ифодалайдиган параметрлар — температура ва босим жуда кўп сондаги заррачаларнинг хоссаларига боғлиқ равишда ўзгаради. Масалан, газлардан иборат системанинг температураси молекулаларнинг кинетик энергиясига, бинобарин уларнинг ҳаракат тезлигига боғлиқ. Лекин айрим молекулаларнинг тезлиги жуда катта, баъзиларининг тезлиги эса, аксинча, жуда кичик бўлиши мумкин. Лекин кузатилган температура кўп сондаги молекулаларнинг ўртача тезлиги билан ўлчанади. Агар молекулаларнинг сони кам бўлса, бунда ўртача тезлик ўз маъносини йўқотади.

Шунингдек, газлар босими ҳам жуда кўп сондаги молекулаларнинг идиш деворига урилиш импульси билан ўлчанади. Бунда учта координата ўқи бўйича ҳаракатланувчи молекулаларнинг сони тенг, яъни ҳар қайси йўналишда умумий молекулаларнинг $^1/_3$ қисми ҳаракатланади деб фараз қилинади. Кам сондаги молекулага бу тўғри



...ланиши мумкин. Агар система 3 молекуладан иборат ...са, шу молекулаларнинг (уччаласининг) бир томонга ...ланиш эҳтимоллиги анча катта, лекин бир миллиард молекула бўлса, ҳамма молекулаларнинг бир томонга ...ланиши эҳтимолдан узоқ бўлади. Ана шу баён этилган асосланган ҳолда *температура ва босим статистик табиатга эга* дейилади, яъни температура, босим тушунчалари фақат жуда кўп сондаги заррачалардан иборат системалар учун хосдир.

Термодинамиканинг иккинчи бош қонунига мувофиқ, ...ган системада барча қайтмас жараёнларда энтропия ошади. Иккинчи томондан, шу шароитда система ...роқ кам ҳолатдан эҳтимоли кўп ҳолатга ўтади. Масалан, молекулаларининг идиш ҳажмининг бир чеккасида ...ланиб туриш эҳтимоллиги кам ҳодиса, лекин бу молекулаларнинг идиш ҳажмига бир текис тарқалиши эҳтимоллилиги ...ча сабабдир. Шундай қилиб, қайтмас жараёнларда энтропия ортади ва система эҳтимоллилиги кам ҳолатдан ...моллилиги кўп ҳолатга ўтади. Бу уйғунликдан, энтропия билан эҳтимоллик орасида маълум боғланиш мавжудлигини кўриш мумкин, яъни:

$$s=\varphi(W)$$

W — эҳтимоллик.

Бу боғланишнинг аналитик кўринишини Больцман аниқлаган ва бу боғланиш изолирланган системада ўз-ўзича борадиган жараёнлар содир бўлаётганда нима учун энтропия ортишини изоҳлаб беради.

Эҳтимоллик назарияси фақат кўп сондаги таркибий заррачалардан иборат системалар ёки кўп марта қайтариладиган жараёнлар учун қўлланилиши мумкин. Шунга кўра, эҳтимоллик билан боғланган температура, босим ва *энтропиялар статистик табиатга эга*, яъни кўп сонли заррачалардан иборат системаларга мансуб. Шунга кўра, *термодинамиканинг II бош қонуни ҳам статистик табиатга эга ва унинг қўлланилиши ҳам унинг статистик табиати билан чегараланади.* Биринчи бош қонун ҳамма жойда ва ҳар қандай системага қўлланилаверади, яъни у универсалдир. *Иккинчи бош қонун эса фақат статистик системалар учун қўлланиши мумкин.*

Агар система икки бўлакдан иборат бўлса, бўлакларнинг энтропияси $S_1$, $S_2$ ва мавжуд бўлиш эҳтимоллиги $W_1$, $W_2$ бўлса, системанинг энтропияси уни ташкил этган

бўлаклар энтропиясининг йиғиндисига, эҳтимоллиги эса бўлаклар эҳтимоллигининг кўпайтмасига тенг, яъни:

$$S=S_1+S_2; \quad W=W_1\cdot W_2$$

$$S_1=\varphi(W_1); \quad S_2=\varphi(W_2); \quad S=\varphi(W)=\varphi(W_1\cdot W_2)$$

ва

$$\varphi(W)=\varphi(W_1\cdot W_2)=\ln\varphi(W_1)+\ln\varphi(W_2)$$

бўлганлигидан, бу тенгламаларнинг йиғиндиси қуйидагича бўлади:

$$S=k\ln W \qquad \text{(III.126)}$$

Бу тенглама *Больцман тенгламаси* дейилади. Бунда:

$k=\frac{R}{N}=1{,}38\cdot10^{-23}$ Ж/град.$=3{,}277\cdot10^{-24}$ кал/град — Больцман доимийси, $R$ — универсал газ доимийси, $N$ — Авагадро сони, $W$ — термодинамик эҳтимоллик.

(III.126) тенгламадаги $W$ — термодинамик эҳтимолликнинг маъносини мисоллар билан тушунтирайлик. Бунинг учун аввало системанинг макроҳолати ва микроҳолати деган тушунчалар билан танишамиз. *Макроҳолат* деганда, системанинг барча кичик бўлакларидаги зичлик, энергия ва бошқа параметрларнинг, яъни муайян катталикларнинг айни ҳолатдаги қийматларини тушуниш керак. *Микроҳолат,* деб ҳар қайси молекуланинг фазадаги жойи ва тезлиги аниқ ёки деярли аниқ берилган ҳолатга айтилади. Макро ва микроҳолатга турлича тушунча берилган. Қуйида биз Больцман таърифига асосланамиз.

Термодинамик эҳтимоллик айни макроҳолатга мувофиқ келадиган (макроҳолат амалга ошиши мумкин бўлган) микроҳолатлар сонига тенг. Масалан, номерланган 4 та шар (1, 2, 3, 4) берилган бўлиб, уларнинг икки катакда тақсимланишини кўриб чиқайлик. Бу тақсимланиш 4 хил бўлиши мумкин (5а-жадвал).

Демак, 4 та шар иккита катакда 5 хил тақсимланиши мумкин, демак, 5 та макроҳолат мавжуд. Энди ҳар қайси макроҳолатни кўриб чиқайлик. Ҳар қайси макроҳолат бир неча хил тақсимланишда амалга ошиши мумкин. Масалан, 3- ва 4-макроҳолатларни кўрайлик (5б-жадвал).



*5а-жадвал*

| Катакдаги шарлар сони (макроҳолат) | | Микроҳолатлар сони |
|---|---|---|
| 1-катакда | 2-катакда | |
| 0 | 4 | 1 |
| 4 | 0 | 1 |
| 3 | 1 | 4 |
| 2 | 2 | 6 |
| 1 | 3 | 4 |

*5б-жадвал*

| 3-макроҳолат | | 4-макроҳолат | |
|---|---|---|---|
| 1-катакда 3 та шар | 2-катакда битта шар | 1-катакда 2 та шар | 2-катакда 2 та шар |
| 1, 2, 3 сонли шарлар | 4-сонли шар | 1,2 | 3,4 |
| 1, 2, 4 | 3 | 1,3 | 2,4 |
| 1, 3, 4 | 2 | 1,4 | 2,3 |
| 2, 3, 4 | 1 | 3,4 | 1,2 |
| | | 2,4 | 1,3 |
| | | 2,3 | 1,4 |

Демак, 3-макроҳолатга 4 та микроҳолат, 4-макроҳолатга 6 та микроҳолат мувофиқ келади; бинобарин, 3-макроҳолат 4 та микроҳолат натижасида, 4-макроҳолатда эса 6 та микроҳолат натижасида амалга ошиши мумкин. Жадвалда ҳар қайси макроҳолатга мос келган микроҳолатлар сони айни макроҳолатларнинг термодинамик эҳтимоллик-лар қийматини ифодалайди.

Маълум макроҳолатга тўғри келган микроҳолатларнинг сонини термодинамик эҳтимоллик ($W$) кўрсатади, $W$ нинг қиймати қанча катта бўлса, системанинг шу ҳолати шунчалик кўп эҳтимолликга эга бўлади. Демак, 4-макроҳолат бошқа макроҳолатларга нисбатан кўпроқ эҳтимолли ҳолат эканлигини кўрамиз. Агар системадаги молекулаларнинг умумий сони N ва $N_1$, $N_2$, $N_3$... ҳар қайси катакдаги ўрин алмашадиган молекулаларнинг сони бўлса, термодинамик эҳтимоллик қуйидаги формулага мувофиқ ҳисобланади:

$$W=\frac{N!}{N_1!N_2!\ldots} \qquad \text{(III.127)}$$

Масалан, I-макроҳолатда: $W_1 = \frac{4!}{4!0!} = 1$ (чунки 0!=1 бўлади).

$$W_2 = \frac{4!}{4!0!} = 1;\ W_3 = \frac{4!}{3!1!} = 4;\ W_4 = \frac{4!}{2!2!} = 6;\ W_6 = \frac{4!}{1!3!} = 4$$

Демак, 4-ҳолат энг эҳтимолли ҳолат экан.

Молекулалар фазода турган жойи ва энергия захираси билан бир-биридан фарқ қилади. Шунга кўра, газларнинг ҳолатини таърифлаганда, уни фазода жойланиши билан бир қаторда, уларни импульс p=mv эга эканлиги, яъни импульс бўйича тақсимланишини ҳам эътиборга олиш керак.

Бир атомли газнинг эркинлик даражаси сони $n$=3 га тенг. Шунга кўра, унинг ҳолати 6 ўқли координатадаги жой билан белгиланади: $x$, $y$, $z$ координаталарнинг фазодаги жойлашишини ва $P_x$, $P_y$, $P_z$ координаталар импульсини белгилайди. Бу хил 6 ўқли координат *фазавий фазо* (фазовое пространство) деб аталади. Фазо бир қанча ячейкаларга бўлинган бўлади ($V=d_x, d_y, d_z, dp_x, dp_y, dp_z$). Маълум T, P да (макроҳолат) молекулалар бу ячейкалар бўйича бир неча хил турга тақсимланиши мумкин (микроҳолат).

Эҳтимоллик назариясига мувофиқ, турли эҳтимоллик билан 5 та макроҳолат мавжуд бўлиши мумкин; бундан фақат 4 макроҳолат мавжуд бўлиб, бошқа ҳолатлар мавжуд бўлмайди деган хулоса чиқмайди. Масалан, икки бўлакдан иборат яшчик бўлиб, биттасига $N_0$ (Авогадро сони) тенг молекула бўлса, уларнинг ўртасидаги деворни олиб ташланганда, барча молекула қандай бўлмасин бир вақтда идишнинг бир бўлагида қолиши мумкин, лекин бунда эҳтимоллик жуда кичик, яъни $\frac{1}{2N_0}$ га тенг бўлади.

Шунга кўра II бош қонун мутлақ (абсолют) бўлмасдан, маълум эҳтимоллик билан боғланган, II бош қонун бўйича «мумкин эмас» деган иборани тасдиқлаш нотўғри, маълум эҳтимоллик билан улар ҳам содир бўлиши мумкин.



IV БОБ

# ТЕРМОДИНАМИКАНИНГ III БОШ ҚОНУНИ

Баъзи бир ҳисоблашларда, масалан, мувозанат константасининг қийматини назарий ҳисобланда, термодинамик функцияларнинг ($H$, $S$, $U$, $F$, $G$) мутлақ қийматини билиш керак бўлади. Термодинамиканинг I ва II бош қонунлари фақат бу фукнцияларнинг маълум жараёнда ўзгаришини аниқлашга имкон беради. I ва II бош қонунлардан фойдаланиб термодинамик функцияларнинг мутлақ қийматини ҳисоблаб топиш мумкин эмас. III бош қонун (ва постулат)дан фойдаланиб термодинамик функцияларнинг абсолют қийматларини топиш мумкин бўлади. Масалан энтальпия ($H$) ва энтропия ($S$) функцияларнинг абсолют қийматини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин

$$H=H_0-H_x \qquad S=S_0+S_x$$

$H$, $S$ — абсолют қийматлар.

$H_0$, $S_0$ — абсолют ноль температура T=0 даги қиймат, $H_x$, $S_x$ — маълум температурадаги қиймат билан абсолют нолдаги қийматнинг фарқи.

Бу тенгламалардан:

$$G=(H_0+H_x)-T(S_0+S_x)$$

ёки $H_0$, $S_0$ температурага боғлиқ бўлмаган катталик

$$dG=dH_x-TdS_x-(S_0+S_x)dT$$

Шундай қилиб, бу катталикларнинг абсолют қийматини ҳисоблаш учун уларнинг $T$=0 даги абсолют нолдаги қийматини билиш керак.

I ва II бош қонунда турли функцияларнинг температурага боғлиқ ҳолда ўзгариши интеграл тарзида берилган, масалан:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT; \quad \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT; \; U = \int_{T_1}^{T_2} Cv dT; \; H = \int_{T_1}^{T_2} Cp dT.$$

ва ҳоказо. Функцияларнинг маълум температурадаги қийматини топиш учун уларнинг бошқа бир температурадаги қийматини билиш керак. Бу эса ноқулай бўлиб, ҳар доим интегралларни ечишга имкон беравермайди. Агар бу интегралларда интегралнинг пастки чегараси T=0 (абсолют ноль) бўлса, интеграллаш константаси шу функциянинг T=0 даги қиймати бўлиб, у турғун сон бўлар эди. Функциянинг T=0 даги қийматини билиш юқорида баён этилган ноқулайликдан қутқарар эди.

## НЕРНСТ–ПЛАНК ПОСТУЛАТЛАРИ

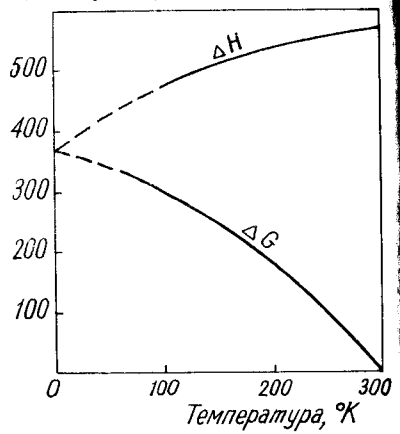
Бу назариядан олинган натижа ва хулосаларни термодинамиканинг I ва II бош қонунидан келтириб чиқариб бўлмайди, шунга кўра баъзан бу назария термодинамиканинг III бош қонуни деб ҳам аталади. Бу назария натижасида термодинамик функцияларнинг абсолют қийматини ҳисоблашга имкон яратилди (IV.1-расм):

$$Q = -\Delta H$$

билан $A = -\Delta G$ нинг температура билан ўзгариши Гиббс–Гельмгольц тенгламаси

$$\frac{A}{T} = \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + C$$

ва тажриба натижаси асосида, интеграл константа «С»нинг қийматига қараб, маълум температурада $\Delta G$ (ёки $A$) бир неча қийматга эга бўлиши мумкин (нуқтали эгри чизиқлар). Демак, бу ҳолда Гиббс–Гельмгольц тенгламасини интеграллаш ягона аниқ жавобга олиб келмайди.




*IV.1-расм.* $\Delta H$, $\Delta G$ ларни температурага боғлиқ ҳолда ўзгариши

Бу муаммолар Нернст-Планк постулатлари ёрдамида ечилади. Абсолют температурага яқин температурада тажрибаларни давом эттириш мумкин эмас. Бу температуралар чегарасида температура ўзгариши билан $\Delta H$, $\Delta G$ қандай ўзгаришини тўғрисида фақат фараз қилиш мумкин. Нернст бу тўғрида шундай деган: температура пасайган сари $\Delta H$ ва $\Delta G$ нинг қийматлари бир-бирига яқинлашиб боради ва абсолют нолда улар бир хил қийматга эга бўлади ва абсолют нолда $\Delta H$ ва $\Delta G$ ўзгариш чизиқлари битта уринмага эга бўлади ва бу уринма T ўқига параллел бўлади (Нернст постулати).

Бу назариянинг математик ифодаси қуйидагича:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{T\to 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T\to 0} \qquad \text{(IV.1)}$$

$T \to 0$ абсолют нольга яқинлашиш ишорасидир. (III.60) тенгламага мувофиқ:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -S, \quad \text{демак} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) = -\Delta S \qquad \text{(IV.2)}$$

(IV.1) ва (IV.2) тенгламалардан:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T\to 0} = -(\Delta S)_{T\to 0} = 0 \qquad \text{(IV.3)}$$

Бу (IV.3) тенглама бўйича, *абсолют нолда конденсатланган системаларда борадиган жараёнларда энтропия ўзгармайди.*

Шуларга асосланган ҳолда, юқоридаги мулоҳазани давом эттириб Планк *«Абсолют нолда конденсатланган системада реакцияга киришувчи моддаларнинг энтропияси нолга тенг бўлади»* — деб айтган.

$$\lim S_{T\to 0} = 0 \qquad \text{(IV.4)}$$

Бу ҳолат аниқлаштирилиб қуйидагича таърифланади: *«Абсолют нолда ҳар қандай элемент ёки бирикманинг тўғри ташкил топган соф ҳолдаги кристалининг энтропияси нолга тенг, модданинг бошқа ҳамма ҳолатлардаги энтропияси эса нолдан каттадир»* (Планк постулати).

«Бошқа ҳолатлар» тўғри ташкил топмаган кристалл, шишасимон ҳолат, суюқ, газ ҳолатдаги эритма ва аралашмалардир. Бу ҳолатлардаги моддаларнинг абсолют нолдаги энтропияси ноллан катта бўлади.

## ЭНТРОПИЯНИНГ АБСОЛЮТ ҚИЙМАТИ

Планк постулатидан фойдаланиб, моддалар термодинамик функцияларининг турли ҳолат ва турли температурага боғлиқ ҳолда ўзгаришини, бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтгандаги яширин иссиқлик эффекти (суюқланиш, буғланиш, полиморф ўзгариш ва ҳоказо иссиқликлари) қийматларини билиш керак бўлади. Агар модда Т — температурада абсолют нолдаги кристалл шаклда бўлса $S$=0 бўлганлигидан:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \qquad \text{(IV.5)}$$

Бунда, $C_p$ — кристалл шаклдаги шу моддани иссиқлик сиғими.

Агар модда $T$ — температурага келишдан олдин бошқа кристалл шаклга ўтган бўлса:

$$S_T = \int_0^{Tn} \frac{C_p dT}{T} + \frac{L_n}{T_n} + \int_{T_n}^{T} \frac{C'_p dT}{dT} \qquad \text{(IV.6)}$$

Бу тенгламада $\int_0^{T_n} \frac{C_p}{T} dT$ модда абсолют ноль температурада бир шаклдан иккинчи шаклга ўтиш температурасигача қиздирилганда, $\frac{L}{T_n}$ — ўтиш температураси $T_n$ да изотермик, бир шаклдан иккинчи шаклга ўтганда ($L_n$ — моляр ўтиш иссиқлиги), $\int_{T_к}^{T} \frac{C'p}{T} dT$ эса $T_n$ температурада турган иккинчи шаклдан кристалл $T_n$ дан Т температурагача қиздирилгандаги энтропия ўзгариши.

Шунингдек, модда $T'$ температурада газ ҳолатда бўлса, унинг энтропияси:

$$S = \int_0^{Tn} \frac{Cp}{T} dT + \frac{L_n}{T_n} + \int_{Tn}^{Tc} \frac{C'p}{T} dT + \frac{Lc}{T} + \int_{T_c}^{T_б} \frac{C''_p}{T} dT + \frac{L_б}{T_б} +$$

$$+ \int_{T}^{T_б} \frac{C'''_p}{T} dT \qquad \text{(IV.7)}$$



Бу тенгламада: $C_p$, $C'_p$, $C''_p$, $C'''_p$ — тўғри ташкил топган кристаллнинг, нотўғри ташкил топган кристаллнинг, суюқлик ва газсимон моддаларнинг иссиқлик сиғими; $T_n$, $T_c$, $T_б$ — тўғри ташкил топган кристаллнинг, нотўғри ташкил топган кристаллга (2 шаклга) ўтиш, суюқланиш ва буғланиш абсолют температуралари.

Моддаларнинг ҳар қандай ҳолат ва температурадаги энтропиясининг абсолют қиймати маълум бўлса, термодинамиканинг тегишли тенгламаларидан фойдаланиб $F$, $G$ қийматларини ҳисоблаш мумкин.

## АБСОЛЮТ НОЛЬ ТЕМПЕРАТУРАНИ ОЛИШ МУМКИН ЭМАСЛИГИ ПОСТУЛАТИ

Абсолют ноль температурада

$$S = \int_0^T \frac{SQ}{T} = \int_0^T \frac{Cp}{T} dT$$

ва III бош қонунга мувофиқ:

$$\lim(s)_{T\to 0} = \lim \int_{T_0} C_p dT = \lim \int_0 C_v dT = 0$$

Бу тенгламалардан абсолют ноль температурада бир жинсли конденсатланган модданинг иссиқлик сиғими $C_v$, $C_p$ нольга тенг:

$$\lim(C_v)_{T\to 0} = \lim(C_p)_{T\to 0} = 0$$

Худди шундай ҳажмни термик коэффициенти $\alpha$=0, яъни

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$$

босимнинг термик коэффициенти $P$=0, яъни

$$\lim_{T=0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0$$

моддаларнинг бир агрегат ҳолатдан бошқа агрегат ҳолатга ўтиши яширин иссиқликлари ҳам $\lim(L)_{T\to 0} = 0$ ва ҳоказо.

Шундай қилиб абсолют ноль температурада ҳамма моддалар бир хил хоссага эга бўладилар, демак моддалар ўзларига хос хоссаларини йўқотадилар, моддани хоссасиз тасаввур қилиш мумкин эмас.

Карно циклида совитгичларнинг температураси $T=0$ га бўлса, иситкичдан олинган иссиқликнинг ҳаммасини ишга айлантириш мумкин бўлар эди. Бу эса II бош қонунга зиддир.

Юқорида баён этилганларга асосланган ҳолда III бош қонуннинг *постулати* қуйидагича таърифланади: *ҳар қандай моддани абсолют нолгача совутиш мумкин эмас, яъни абсолют ноль температурага эришиш мумкин эмас.*

V БОБ

# КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТ

Ҳамма кимёвий реакциялар тўлиқ боришига, яъни — унумига қараб икки синфга бўлинади — бир томонлама ва иккинчи томонлама борувчи реакциялар. Бир томонлама борувчи реакцияларда жараён фақат бир томонга — маҳсулотнинг ҳосил бўлиш томонигагина боради ва дастлабки олинган моддаларнинг ҳаммаси маҳсулотга айланади, яъни реакция маҳсулоти 100% га тенг бўлади.

Икки томонлама борувчи реакцияларда, бир вақтнинг ўзида реакция икки томонга боради — дастлабки моддалардан маҳсулот ва маҳсулотлардан дастлабки моддалар ҳосил бўлиши мумкин. Бу типдаги реакциялар қайтар реакциялар дейилади ва бу хил реакцияларда дастлабки олинган моддаларнинг бир қисмигина маҳсулотга айланади, демак реакция унуми 100 фоиздан кам бўлади.

Бу бобда фақат қайтар реакциялар устидагина, яъни реакция унумини кўрсатувчи катталикларнинг ифодаси, реакция унумига таъсир қилувчи омиллар (факторлар), реакция унумини ошириш чораларида ва қайтар реакцияга хос бўлган бошқа муаммолар ҳақида сўз юритилади.

## МУВОЗАНАТ КОНСТАНТАСИ

Реакция унумини мувозанат константаси (K) деб аталган катталик билан қайд этилади. Системанинг табиатига қараб бу катталикнинг ифодаси турли хил кўринишда бўлади:

а) система гомоген бўлиб, у суюқликлардан иборат бўлса, мувозанат константаси, одатда $K_c$ билан ифодаланади.

б) Система фақат газлардан иборат бўлса, мувозанат константаси, $K_p$ — билан ифода этилади.

Кўпгина реакциялар бир хил шароитда қарама-қарши икки томонга боради: дастлабки моддалардан турли маҳсулотлар ва маҳсулотлардан дастлабки моддалар ҳосил бўлади. Реакция давом этган сари, дастлабки моддаларнинг концентрацияси узлуксиз пасая боради, натижада массалар таъсири қонунига мувофиқ, тўғри реакциянинг тезлиги ҳам камайиб боради, маҳсулотлар концентрацияси эса аксинча орта боради, натижада тескари реакциянинг тезлиги ҳам ошади. Ниҳоят шундай бир пайт келадики, бу вақтдан бошлаб *тўғри реакциянинг тезлиги* тескари *реакциянинг тезлигига тенглашади: бу вақтда мувозанат қарор топади.* Дастлабки моддаларнинг ва маҳсулотларнинг концентрацияси ўзгаришдан тўхтайди. Олинган моддаларнинг бир қисми реакцияга киришмасдан қолади. Мувозанат қарор топган вақтда моддалар концентрацияси *мувозанат концентрация* ёки парциал босим дейилади. Газ аралашмасида айрим газларнинг босими, маълум модданинг парциал босими дейилади. *Кимёвий мувозанат ҳолати, мувозанат константаси катталиги билан* ифодаланади.

Агар система фақат суюқликлардан иборат бўлса, яъни дастлабки моддалар ва маҳсулотлар суюқлик бўлса, демак система гомоген бўлса, массалар таъсири қонунига биноан

$$\vec{v} = k_1 c_1 c_3, \quad \overleftarrow{v} = k_2 c_2 c_4 \qquad (V.1)$$

«*c*» даги тоқ 1,3 ишора дастлабки, жуфт 2,4 ишора маҳсулотлар учун мансуб, $\vec{v}$, $\overleftarrow{v}$ — тўғри ва тескари йўналишда борадиган реакцияларнинг (моддалар маълум концентрациясидаги) кузатилган тезликлари, $k_1$, $k_2$ тўғри ва тескари реакцияларнинг тезлик константаси (солиштирма тезлик), яъни реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари бирга тенг бўлгандаги тезлик. Мувозанат қарор топганда

$$\vec{v} = \overleftarrow{v} \quad \text{ва } k_1 c_1 c_3 \ldots = k_2 c_2 c_4 \ldots$$

ва

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_2 c_4 \ldots}{c_1 c_3 \ldots} = k \qquad (V.2)$$

Энди бу тенгламалардаги концентрациялар мувозанат концентрацияларидир, $K_1$, $K_2$ — лар моддаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлмасдан, аксинча моддаларнинг табиати ва температурасига боғлиқ. Шунга кўра $k_1/k_2 = K$ катталиги ҳам маълум реакцияларда фақат температурагагина боғлиқ. *Бу катталик (K) мувозанат константаси* дейилади. Шундай қилиб концентрациялар орқали ифодаланган ($K_c$) мувозанат константаси:

$$K_c = \frac{C_2 \cdot C_4}{C_1 \cdot C_3} \qquad (V.3)$$

Агар система фақат газлардан иборат бўлса, яъни дастлабки моддалар ва маҳсулотлар газ бўлса, яъни гомоген система бўлса, концентрациялар ўрнига реагентларнинг парциал босими қўйилади, босимлар орқали ифода қилинган мувозанат константаси ($K_p$)

$$K_p = \frac{P_2 P_4}{P_1 P_3} \qquad (V.4)$$

$P$ — мувозанат парциал босимлари $aA + bB \rightleftarrows dD + gG$ реакцияси учун:

$$K_c = \frac{C_D^d C_G^g}{C_A^a C_B^b} \qquad (V.5)$$

$$K_p = \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \qquad (V.6)$$

$a$, $b$, $d$, $g$ лар стехиометрик коэффициентлари $A$, $B$, $D$, $G$ моддаларни мувозанат константаси ифодасини умумлашган ҳолда, термодинамика тенгламаларидан фойдаланиб келтириб чиқариш мумкин. Бу моддаларнинг мувозанатдаги кимёвий потенциалини $\mu_A$, $\mu_B$, $\mu_D$, $\mu_G$ билан белгиласак, (III.72) тенгламага мувофиқ, мувозанат шарти:

$$\sum \mu_i \cdot dn_i = (d\mu_D + g\mu_G) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0 \qquad (V.7)$$

Агар газлар идеал газлар қонунига бўйсунади, деб фараз қилсак ва $\mu$ ларнинг қийматини $\mu = \mu^\circ + RT\ln P_i$ (III, 81 тенгламадан) қўйилса:

$$d\mu_{0,D} + g\mu_{0,G} - a\mu_{0,A} - b\mu_{0,b} +$$
$$+ RT(d \ln P_D + g \ln P_G - a \ln P_a - b \ln P_b) = 0$$

ски

$$\ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} = -\frac{1}{RT}(d \ln \mu_{0,D} + g\mu_{0,G} - a \ln \mu_{0,A} - b \ln \mu_{0,B}) =$$

$$= -\frac{1}{RT} \sum \mu_{0,i} \qquad (V.8)$$

Бу тенгламанинг ўнг томонидаги катталиклар $\sum \mu_{0,i}$ — маълум температурадаги турғун катталиклардир. Уларнинг қиймати маълум моддалар учунгина фақат температурага боғлиқ бўлади. Бу турғун катталикни $\ln Kp$ деб белгиласак:

$$\sum \mu_{0,i} = -RT \ln Kp \qquad (V.9)$$

бўлади ва

$$\ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} = \ln K_p$$

ёки

$$Kp = \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \qquad (V.10)$$

$Kp$ — мувозанат константаси деб аталади. (IV.10) тенгламадаги парциал босимлар, мувозанат парциал босимларидир. Агар босимлар ўрнига $P=cRT$ тенглама бўйича уларнинг қиймати қўйилса:

$$Kp = \frac{(C_D RT)^d (C_G RT)^g}{(C_A RT)^a (C_B RT)^b} = \frac{C_D^d C_G^g}{C_A^a C_B^b} \cdot (RT)^{(d+g)-(a+b)}$$

Бу тенгламадаги

$$K_c = \frac{C_D^d \cdot C_G^g}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

Демак, $Kp$ ва $Kc$ ўртасидаги боғланиш:

$$Kp = Kc(RT)^{\Delta n} \qquad (V.11)$$

$\Delta n$— маҳсулотларнинг стехиометрик коэффициентларининг йиғиндисидан дастлабки моддаларнинг стехиометрик коэффициентларининг айирмаси:

$$\Delta n = (d+g) - (a+b)$$



Агар $\Delta n=0$ бўлса, масалан:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$
$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

реакциялар учун $\Delta n=2-2=0$

$$Kp = K_0(RT)^0;\ Kp = Kc$$

Агар $\Delta n>0$ бўлса, масалан:

$$\left.\begin{array}{l} 2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2 \\ 2SO_2 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2 \end{array}\right\} \text{учун} \quad \Delta n = 3-2 = 1$$

$$K_p = K_c(RT)^1 = K_c RT$$

Агар $\Delta n<0$ бўлса, масалан:

$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$ ёки $3/2\ H_2 + 1/2\ N_2 = NH_3$, бунда

$\Delta n = 1-(3/2+1/2) = 1-2 = -1$

ва $Kp = Kc(RT)^{-1} = \frac{Kc}{RT}$

Мувозанат константа моль нисбати $N$ орқали ифодаланиши мумкин ($K_N$). Концентрация турлича ифодаланиши мумкин. Шулардан бири моль нисбати ифодасидир, бу хил ифодада, бошқа хил концентрация ифодаларидек эрувчи - эритувчи тушунчалари бўлмайди, балки 1, 2, 3... ва ҳоказо компонентлар (таркибий қисмлар) тушунчаси ишлатилади. Масалан, система (эритма) икки модда (компонент)дан иборат бўлса, 1-моддадан $n_1$, иккинчи моддадан $n_2$ моль бўлса, 1-модданинг моль нисбати $N_1$:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

2-модданинг моль нисбати $N_2$:

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

Умуман, 1, 2, 3 ... модда бўлса, $i$— модданинг моль нисбати

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \qquad (V.12)$$

ва доимо $\sum N_i = 1$ бўлади. (V.13)

Юқоридаги реакция учун:

$$K_N = \frac{N_D^d N_G^g}{N_A^a N_B^b} \quad (V.14)$$

*Kp* нинг қиймати умуман босимга боғлиқ эмас, лекин $K_N$ нинг қиймати умумий босимга боғлиқдир:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} p \quad (V.15)$$

(V, 6, 13) ва (V, 14) тенгламалардан:

$$K_p = K_N P^{\Delta n} \ldots \quad (V.16)$$

*C, P, N* лар орқали ифода қилинган мувозанат константаси $K_c$, $K_p$, $K_N$ идеал системалар ва ўта суюлтирилган эритмалар (сийракланган газлар аралашмаси) учунгина мансубдир. Мавжуд (реал) системалар — реал эритмалар, реал газлар учун бу тенгламалардан аниқ натижалар олиб бўлмайди, реал эритма учун $K_c$ қиймати концентрация С ларга, $K_p$ нинг қиймати босимга боғлиқ бўлади.

Реал газлар учун босим (Р) ўрнига учувчанлик (*A*) қўлланилиши кераклигини кўриб ўтган эдик. Худди шундай мулоҳазаларга кўра реал аралашма ва эритмаларда ҳам концентрация ифодалари ўрнига термодинамик активлик ифодаси (*a*) қўлланилиши керак:

$$a = \gamma c$$

Бунда: *a* — термодинамик активлик: γ — термодинамик активлик коэффициенти; *c* — концентрация. Кучли суюлтирилган эритмалар ва идеал эритмаларда $c = \gamma = 1$ бўлади. Шунга кўра, реал системалар учун мувозанат константаси ифодаси қуйидагича бўлади:

$$K_a = \frac{a_D^d a_G^g}{a_A^a a_B^b}; \quad K_p = \frac{f_D^d f_G^g}{f_A^a f_B^b} \quad (V.17)$$

## ГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛИ КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР МУВОЗАНАТИ

Юқорида баён этилган системалар (газлар аралашмаси ёки суюқликлар — эритмалар) гомоген система деб фараз қилинади. Баъзан реакцияда иштирок этадиган моддалар турли агрегат ҳолатда, яъни система гетероген бўлиши мумкин. Масалан, системада газлар билан бир вақтда суюқлик ёки қаттиқ ҳолдаги модда мавжуд бўлсин. Бу вақтда реакция газ фазасида боради, яъни суюқ ва қаттиқ моддаларнинг буғларигина реакцияга киришади. Маълумки, муайян модданинг буғ босими модданинг миқдорига боғлиқ бўлмасдан, фақат температурага боғлиқ ва маълум температурада турғун катталик бўлади. Шунга кўра, реакциянинг боришига қарамасдан суюқ ва қаттиқ моддаларнинг парциал босими реакция давомида ва мувозанатда турғун катталик бўлиб қолади ва муайян моддаларнинг туйинган буғ босимига тенг бўлади: $aA+bB \rightleftarrows dD+gG$ реакцияда В қаттиқ модда бўлсин. Бу реакция учун:

$$K'_p = \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \quad (V.18)$$

Бу тенгламада $P_в$ — турғун катталик бўлгани учун уни тенгламанинг чап томонига ўтказайлик, яъни $K'_p P_B = \text{const} = K_p$ бўлсин ($K'_p$ — ҳам турғун катталик). Шундай қилиб,

$$K_p = \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a} \quad (V.19)$$

Гетероген системаларда конденсатланган, яъни суюқ ва қаттиқ моддаларнинг парциал босими (ёки концентрацияси) мувозанат константаси ифодасига кирмайди.

Масалан, $FeO+CO \rightleftarrows FeO+CO_2$ учун $K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ бўлади.

$NH_4Cl_{(к)} \rightleftarrows NH_{3(г)}+HCl_{(г)}$ учун $K_p = P_{NH_3} \cdot P_{HCl}$ бўлади.

Кальций карбонатнинг термик диссоциацияланиши: $CaCO_3 \rightleftarrows CaO+CO_2$ учун $K_p = P_{CO_2}$ бўлади. Демак, ҳар қайси температура учун $P_{CO_2}$ катталиги турғун қиймат бўлиб, у системадаги кальций карбонат ва оҳакнинг миқдорига боғлиқ эмас. Бу мувозанат босим — модданинг диссоциланиш босими дейилади. Ана шундай, яъни маҳсулотларидан бири газсимон модда бўлган реакциялар кўп учрайди. Кристаллогидрат, аммиак баъзи бир оксидлар, сульфидлар ва ҳоказоларнинг диссоциаланиши бунга мисол бўлади. Агар реакция маҳсулотлари дастлабки моддалар билан суюқ ёки қаттиқ эритма ҳосил қилмаса, *диссоциаланиш босими фақат температурага боғлиқ бўлиб, системадаги кон-*

*денсатланган моддалар миқдорига боғлиқ бўлмайди.* Лекин моддаларнинг тузилишига — кристалл шаклига, сиртининг табиатига ҳам боғлиқ бўлади.

Сув иситилганда қайнаш жараёнини кўз олдимизга келтирсак, иситилган сари унинг буғланиши кучаяди, буғ босими эса ошади. 373,16°K (100°C) дан пастда сув-буғи мувозанатда бўлади, сув тўла буғланмайди. 373,16°K да сувнинг буғ босими атмосфера босимига тенглашади ва сув қайнай бошлайди ва шу температура (қайнаш температурасида) сув тўлиқ буғга айланади. Худди шу ҳол $CaCO_3$ да ҳам содир бўлади.

Диссоциланишнинг бориши учун модданинг диссоциланиш босими қиймати атмосфера босимидан кам бўлмаслиги шарт. Масалан, $CaCO_3$ парчаланганда $P_{CO_2}$ қиймати 880°C дагина атмосфера босимига етади. Демак, 880°C дан паст температурада $CaCO_3$ тўлиқ парчаланмайди. Агар қандайдир бирор гетероген реакция маълум температура ва босимда ўз-ўзича борса, бу жараён дастлабки моддалардан биттаси тўлиқ тугагунча давом этади. Шунга кўра, жараён бир қанча босқичда борса, у диссоциаланиш босқичларини босиб ўтади. Масалан, мис (II)-сульфатнинг $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuSO_4 \cdot 4H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ кристаллгидратлари мавжуд. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ нинг сувсизланиши бирин-кетин ўтадиган қуйидаги босқичлардан иборат:

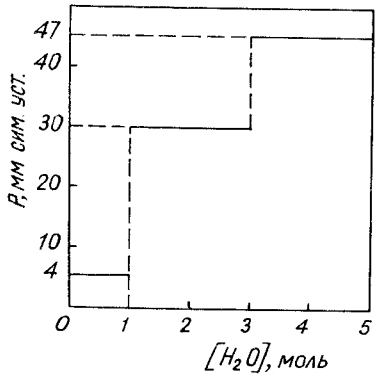
а) $CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O$

б) $CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O$

в) $CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O$

Бу жараён 50°C да олиб борилади (сув буғи узлуксиз равишда реакция зонасидан узоқлаштириб турилади) Р — уч дискрет қийматида боради (V,1-расм).

*а, б, в,* реакцияларнинг ҳар бири маълум босимда бориши расмдан кўриниб турибди. Масалан, (*а*) реакцияда туздаги кристаллгидрат суви 3 моль га тушгунча диссоциланиш




*V.1-расм.* Парциал моляр катталикларни аниқлаш.



ўтгармас (47 мм симоб устунига тенг) босимда боради ва ҳоказо.

## МУВОЗАНАТ КОНСТАНТАСИНИНГ ДИССОЦИАЛАНИШ ДАРАЖАСИ ОРҚАЛИ ИФОДАЛАНИШИ

Диссоциаланиш (парчаланиш) реакцияларининг, айниқса, гомоген (газ) системада мувозанат константасининг диссоциаланиш даражаси орқали ифодалаш қабул қилинган. Диссоциаланиш даражаси ($\alpha$)

$$\alpha = \frac{\text{диссоциаланган молекулалар моляр сони}}{\text{молекулаларнинг (моляр) умумий сони}}$$

Қуйидаги реакциянинг боришини фараз қилайлик:

$$A \rightleftarrows B + D.$$

$C_0$ — А модданинг бошланғич концентрацияси. Бир моль А модда тўла диссоциаланганда бир моль В ва бир моль Д ҳосил бўлади. Бир моль А — моддадан $\alpha$ қисми дисоциаланганда $\alpha$ мольда В ва D ҳосил бўлади. $C_0$ моль А — модда тўла диссоциаланганда ($\alpha$=1), $C_0$ моль В ва $C_0$ моль *D* модда ҳосил бўлади. $C_0$ моль моддани $\alpha$ қисми диссоциаланганда $C_0$ $\alpha$ дан В ва D ҳосил бўлади:

$t$ =0 вақтда $\underset{C_0}{A} \rightleftarrows \underset{0}{B} + \underset{0}{D}$ — реакция бошланишидан олдин

$t = \infty$ вақтда $C_0 - C_0\alpha$, $C_0(1-\alpha)$, $C_0\alpha C_0\alpha$ — мувозанат қарор топганда.

Бу реакция учун

$$K_c = \frac{C_B C_D}{C_A} = \frac{C_0\alpha \cdot C_0\alpha}{C_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C_0 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{v}$$

Бу тенгламада $C_A$, $C_B$, $C_D$ моддаларнинг мувозанат концентрацияси, $C_0\alpha$ В ва D моддаларнинг, $C_0(1-\alpha)$ А — модданинг мувозанат концентрацияси, $V = \frac{1}{c}$ *суюлтириш* деб аталади, бир моль эрувчи модда тутган эритманинг ҳажми ($м^3$, л) ни кўрсатади: $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ реакцияси учун

$$K_p = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} \qquad (V.20)$$

моддаларнинг мувозанат парциал босимини топамиз. $t=0$

$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ реакция бошида $t=\infty$ $\begin{matrix} n_0 - n_0\alpha \\ n_0(1-\alpha) \end{matrix}$ $2n_0\alpha$ мувозанат қарор топганда $N_2O_4$ — дан тўла бир моль, диссоциаланишда икки моль $NO_2$ ҳосил бўлади.

$\alpha$ — қисми диссоциаланганда $\alpha$ моль, $n_0$ диссоциаланганда $2n_0\alpha$ моль $NO_2$ ҳосил бўлади. Мувозанат ҳолатидаги аралашмада умумий моллар сони:

$$\sum n = (n_0 - n_0\alpha) + 2n_0\alpha = n_0 + n_0\alpha = n_0(1+\alpha)$$ бўлади.

Дальтоннинг парциал босимлар қонунига биноан:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2};\quad \frac{P_i}{\sum P_i} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$ ва $$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i}\sum P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P$$

$P_i$, $n_i$ — $i$ та модданинг парциал босими ва моль сони; $\Sigma P_i$, $\Sigma n_i$ — парциал босимлар йиғиндиси (яъни умумий босим $P$) ва системадаги моддаларнинг умумий моль сони. Демак,

$$P_{N_2O_4} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} P = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P$$

$$P_{NO_2} = \frac{2n_0}{n_0(1+\alpha)} P = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P$$

парциал босимларнинг бу қийматларини (V.20) тенгламага қўйилса

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2 p^2}{(1+\alpha)^2} \cdot \frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)P} = \frac{4\alpha^2 P}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P$$

2 моль сувнинг диссоциаланишини кўрайлик

$$2H_2O(г) \rightleftarrows 2H_2(г) + O_2(г)$$

$t=0$ 2 моль 0 0 реакция бошида:

$t=\infty$ $\begin{matrix} 2-2\alpha \\ 2(1-\alpha) \end{matrix}$ $2\alpha$ $\alpha$ мувозанат қарор топганда.

Бу реакция учун $K_p = \frac{P_{H_2}^2 P_{O_2}}{P_{H_2O}^2}$. Парциал босимларни ҳисоблаймиз:

$$\sum n = (2-2\alpha) + 2\alpha + \alpha = 2 + \alpha$$



$$P_{H_2O} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} P;\quad P_{H_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} P;\quad P_{O_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} P$$

ва

$$K_P = \frac{P_{H_2}^2 P_{O_2}}{P_{H_2O}^2} = \frac{\alpha^3 P}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}$$

Мувозанат константаси ифодалари тенгламаларидан кўриниб турибдики, суратда маҳсулотларнинг, махражда эса дастлабки моддаларнинг мувозанат концентрациялари кўпайтмаси берилган. Шунга кўра, К — *қиймати реакция маҳсулотлари унумини, яъни мувозанат қарор топганда дастлабки моддаларнинг қанчаси маҳсулотга айланганлигини кўрсатади. Шунинг учун К нинг қийматини билиш кимёгарлар учун катта амалий аҳамиятга эга.*

Кимёвий қайтар реакцияларда қайси моддаларни дастлабки ва қайси моддаларни маҳсулот сифатида қабул қилишга қараб, мувозанат константасининг сон қиймати ҳам турлича бўлади. Масалан, аммиакни синтез қилиш реакциясининг мувозанат ҳолатини $3H_2+N_2 \rightleftarrows 2NH_3$ икки хил шаклда ёзиш мумкин:

$$3H_2+N_2 \rightleftarrows 2NH_3+\Delta H \qquad (а)$$

$$2NH_3 \rightleftarrows 3H_2+N_2+\Delta H \qquad (б)$$

«*а*» реакцияда $H_2$, $N_2$ — дастлабки моддалар, $NH_3$ — маҳсулот; *б* — реакцияда, аксинча $NH_3$ — дастлабки модда, $H_2$, $N_2$ маҳсулот. Демак, бу реакцияларнинг $K_p$ қиймати ҳар хил бўлади. Лекин ҳақиқатда иккаласи ҳам битта реакция бўлгани учун $K_p$ битта қийматга эга бўлиши керак. Шунга кўра, қайси моддалар дастлабки ва қайси моддалар маҳсулотлигини аниқлашда, қуйидаги қоида қабул қилинган. Реакция экзотермик равишда ёзилади. Масалан, юқоридаги мисолимизда «*а*» реакцияда иссиқлик ажралади — экзотермик равишда боради, аксинча *б* — реакцияда иссиқлик ютилади — эндотермик равишда боради. Юқоридаги қоидага кўра, реакцияни «а» шаклда ёзиш керак. Бу ҳолда $H_2$, $N_2$ дастлабки моддалар ва $NH_3$ маҳсулот бўлади. Жадвалларда $K$ нинг қийматини белгилашда шу қоидага эътибор берилган.

**Мувозанат константасини бир моль маҳсулотнинг ҳосил бўлишига қараб ҳисоблаш керак, масалан:**

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3,\quad K'_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}},$$

$$\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 = NH_3 \qquad K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} \cdot P_{N_2}^{1/2}}$$

$K'_p$ ва $K_p$ турли қийматга эга бўлиб, у $K_p = \sqrt{K'_p}$ га тенг.

### Системанинг мувозанат ҳолатдаги таркибини аниқлаш

Агар мувозанат константасининг қиймати ва дастлабки олинган моддаларнинг миқдори маълум бўлса, мувозанат ҳолатидаги системанинг таркибини ҳисоблаб аниқлаш мумкин. Бунинг учун, мувозанат концентрацияларини аниқлаш керак бўлади. Бу хил ҳисоблар, мувозанат ҳолатидаги таркибни аниқлаш билан бир қаторда, реакциянинг унумини, яъни дастлабки моддаларнинг қанчаси маҳсулотга айланганлигини кўрсатади.

Мисол тариқасида қуйидаги реакцияни кўрайлик:

$$A + B \rightleftarrows C$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $t = 0$ | $a$ | $b$ | 0 моль |
| $t_{мув.}$ | $(a-x)$ | $(b-x)$ | $x$ моль |

яъни $x$ моль $C$ ҳосил бўлганда, дастлабки моддаларнинг реакцияга киришмай қолган миқдори $(a-x)$ ва $(b-x)$ моль бўлади. Демак, $x$, $(a-x)$, $(b-x)$ — мувозанат концентрациялари.

$$K_c = \frac{x}{(a-x)(b-x)}$$

ва

$$x^2(K_c a + K_c b + 1)x + K_c ab = 0$$

Бу тенглама «$x$» га нисбатан ечилади. Шундай қилиб, $x_1(a-x)$, $(b-x)$ қийматлари аниқланади.

### Кимёвий реакцияларнинг изотерма тенгламаси

$aA + bB \rightleftarrows dD + gG$ реакцияда иштирок этаётган моддалар идеал газлар қонунига бўйсунади, деб фараз қилайлик. $P_A$, $P_B$, $P_D$, $P_G$ тегишли моддаларнинг бошланғич парциал босимлари бўлсин. Фараз қилайлик. $A$, $B$, $D$ ва $G$ моддалар шу қадар кўп бўлсинки, $A$ моддадан $a$ моль $B$ моддадан $b$ моль реакцияга киришиб $d$ моль $D$ ва $g$ моль $G$ модда ҳосил қилганда, системанинг таркиби деярли ўзгармасдан қолсин. Реакция бу йўсинда ўтказилганда, жараён термодинамик қайтар бўлади. Агар кўрсатилган миқдорлари моддалар реакцияга киришса ва реакция изотермик-изобарик шароитда бораётган бўлса, Гиббс функциясининг ўзгариши қуйидагича бўлади.



$$\Delta G = \Sigma \mu_i dn_i = (d\mu_D + g\mu_G) - (a\mu_A + b\mu_B) \qquad (V.21)$$

Бу тенгламага $\mu$ нинг қиймати ўрнига $\mu_0 + RT\ln P$ ни қуйсак:

$$\Delta G = (d\mu_{0_1 D} + g\mu_{0_1 G} - a\mu_{0_1 A} - b\mu_{0_1 B}) + RT(d \ln P_D + g \ln P_G - a \ln P_A - b \ln P_B)$$

(V.9 ва V.21) тенгламалардан:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \qquad (V.22)$$

ёки

$$\Delta G = RT\left(\ln \frac{P_D^d \cdot P_G^g}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_p\right) \qquad (V.23)$$

Худди шундай мулоҳазалар билан Гельмгольц функциясининг ўзгариши:

$$\Delta F = RT\left(\ln \frac{C_D^d C_G^g}{C_A^a C_B^b} - \ln K_c\right) \qquad (V.24)$$

Демак, $A_{мах} = -\Delta F$ бўлганлигидан, максимал ишнинг ўзгариши:

$$A_{max} = RT\left(\ln K_p - \ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b}\right) \qquad (V.25)$$

(V.23), (V.24) ва (V.25) тенгламалар *кимёвий реакциялар изотермаси* ёки *Вант-Гофф изотермаси* дейилади. Реал системалар учун босим ўрнига учувчанлик, концентрация ўрнига термодинамик активлик ифодаларини қўйиш керак бўлади.

Турғун температура ва турғун ҳажмда, ёки турғун температура ва турғун босимда реакциялар фақат $\Delta F$ ёки $\Delta G$ камаядиган йўналишда боради ва улар минимал қийматга эга бўлганида мувозанат қарор топади. Реакциянинг изотерма тенгламаси ҳар қандай реакция учун $\Delta F$ ва $\Delta G$ қийматларни ҳисоблашга ва демак, реакция қайси йўналишда боришини аниқлашга имкон беради.

Изотерма тенгламаларга мувофиқ (V.23, V.24) $\Delta F$, $\Delta G$ — қийматларининг ўзгариши $\ln\frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} > \ln K_p$ бўлса, $\Delta G>0$, яъни реакция натижасида $\Delta G$ қиймати ошади, демак, реакция бормайди. $\ln\frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} < \ln K_p$ бўлса, $\Delta G<0$, яъни реакция боради. Демак, бу иккала қўшилувчи катталикларнинг нисбатини ўзгартириб дастлабки моддалар ва маҳсулотлар концентрациясининг нисбатини ўзгартириш мумкин ва бу йўналиш системада мувозанат ҳолат қарор топгунча давом этади.

Маълум модданинг кимёвий реакцияга киришиш қобилияти унинг *кимёвий мойиллиги* билан ўлчанади. Бертло принципига кўра, кимёвий мойиллик ўлчови сифатида реакция даврида ажралиб чиққан иссиқлик қабул қилиниши керак. Эндотермик реакцияларнинг мавжудлиги бу фикрнинг нотўғри эканлигини кўрсатади. Лекин бу принцип фақат абсолют нолга яқин температурада ўз кучини сақлайди. Кимёвий реакцияларнинг ўз-ўзича бориш-бормаслигини аниқлашда реакциянинг иссиқлик эффекти билан бир қаторда энтропиянинг ўзгаришига, реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациясига боғлиқ эканлиги ҳам эътиборга олиниши керак. Изотерма тенгламасига мувофиқ, реакцияларнинг ўз-ўзича бориш-бормаслигининг умумий шарти реакцияга киришаётган моддалар концентрациялари орасидаги нисбатга ҳам боғлиқ.

Турли кимёвий реакцияларнинг ўз-ўзича бориш-бормаслигини изотерма тенгламаси асосида солиштириб кўриш мумкин. Одатда бу хил солиштириш *стандарт шароитда* олиб борилади.

Стандарт шароитда система идеал газлар аралашмасидан иборат бўлса ҳар қайси газнинг парциал босими атмосфера босимига ёки идеал эритма бўлса, ҳар қайси эрувчи модданинг эритмадаги концентрациялари бирга тенг бўлади:

$$P_1=P_2=P_3...P_i=1 \text{ атм.},$$
$$C_1=C_2=C_3...C_i=1 \text{ кмоль/м}^3 \text{ (моль/л)}.$$

**Агар реал система бўлса, ҳар қайси модданинг учувчанлигини 1 атмосферага ёки термодинамик активлигини бирга тенг деб олинади:**

$$f_1=f_2=f_3..f_i=1 \text{ атм.},$$
$$a_1=a_2=a_3...a_i=1 \text{ кмоль/м}^3 \text{ (моль/л)}.$$



Бу ҳолда изотерма тенгламасидаги парциал босимлар нисбати бирга тенг бўлади ва $\ln\Pi \ln P_i=\ln 1=0$ бўлади. Натижада изотерма тенгламаси қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\Delta G^\circ=-RT\ln K_p; \qquad \Delta G^\circ=-RT\ln K_f$$
$$\Delta F^\circ=-RT\ln K_c; \qquad \Delta F^\circ=-RT\ln K_a$$

Бу тенгламада «0» аломати потенциалларнинг стандарт шароитга мансуб эканлигини кўрсатади.

(III.50) ва (V.27) тенгламаларига кўра:

$$\Delta G^\circ=-RT\ln K_a=\Delta H^\circ-T\Delta S^\circ$$

ёки

$$R\ln K_a = \Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T}$$

Бу тенгламалардан кўриниб турибдики, $K_a$ нинг қиймати $\Delta S^\circ$ билан $\Delta H^\circ$ га боғлиқ ва бу катталиклар $K_a$ қийматига қарама-қарши таъсир кўрсатади. $\Delta H^\circ=T\Delta S$ бўлганда $\ln K_a=0$ ва $K_a=1$ бўлади. $T$— ортиши билан $T\Delta S^\circ$ ҳам ортади, демак, $K_a$ қийматининг ўзгаришига паст температураларда энергия фактори ($\Delta H^\circ$), юқори температураларда эса энтропия фактори кучли таъсир қилади. Шунга кўра, абсолют ноль атрофида кимёвий мойилликнинг ўлчови сифатида $\Delta H^\circ$ (иссиқлик эффектини) қабул қилиниши мумкин.

Мувозанат константаси қиймати қанча катта бўлса, реакция тўғри томонга шунча кўп боради. Демак, юқоридаги тенгламага мувофиқ, энтропия қанча кўп ортса ва энтальпия қанча кўп камайса, реакция тўғри томонга шунча кўпроқ боради.

Демак кимёвий мойилликнинг ўлчами $\Delta G$, $\Delta F$ бўлиши керак.

## КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ ИЗОХОРА ВА ИЗОБАРА ТЕНГЛАМАЛАРИ

Мувозанат константасининг температурага боғлиқ ҳолда ўзгаришини изохора-изобара тенгламалари ифодалайди. Изотерма тенгламаси (V.23) ни температура бўйича дифференциалласак:

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right) = R\ln\frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} - R\ln K_p - RT\frac{d\ln K_p}{dT} \qquad (V.26)$$

га эга бўламиз.

Гиббс-Гельмгольц тенгламаси (III.62):

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) \qquad (V.27)$$

даги $\Delta G$ ўрнига унинг қиймати (IV.23) тенгламадан ва $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)$ нинг қиймати (V.26) тенгламадан олиб қўйилса:

$$\frac{d \ln Kp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (V.28)$$

ёки $Q_p = \Delta H$ бўлганлигидан

$$\frac{d \ln Kp}{dT} = \frac{Qp}{RT^2} \qquad (V.29)$$

келиб чиқади.

*(V.28) тенгламалари реакциянинг изобара* тенгламаси дейилади. Агар жараён изотермик-изохорик равишда борса:

$$\frac{d \ln Kc}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad (V.30)$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2} \qquad (V.31)$$

(V.30), (V.31) тенгламалар реакциянинг изохора (V.30) ва изобара (V.31) тенгламалари дейилади. Агар бу тенгламалар умумлаштирилса, изохора-изобара тенгламаси

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \qquad (V.32)$$

кўринишда бўлади.

Бу тенгламадан қуйидаги хулосаларни келтириб чиқариш мумкин: а) агар реакция экзотермик бўлса, иссиқлик мусбат ишорали бўлади, демак, $\frac{d \ln K}{dT} < 0$ бўлади, яъни

К билан Т тескари пропорционал равишда боғланади, демак, Т ортиши билан К камаяди, яъни реакция унуми камаяди. Шунга кўра, экзотермик реакцияларнинг унумини ошириш учун уларни мумкин қадар паст температурада олиб бориш керак. Эндотермик реакцияда аксинча К билан Т орасидаги миқдорий боғланишни билиш ва зарурий амалий ҳисобларни бажариш учун изохора-изобара тенгламасини интеграллаш керак. (V.32) тенглама интегралланса:



$$\ln K \int_{I_1}^{I_2} \frac{Q}{RT^2} dT; \quad \ln K_c = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta U}{RT^2} dT; \quad \ln Kp = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \qquad (V.33)$$

Бу интегрални ечиш учун иссиқлик эффектининг температурага боғлиқ ҳолда ўзгаришини билиш керак. Агар Q=const, яъни температура билан иссиқлик эффекти амалда ўзгармайди деб фараз қилинса (бу фақат температураларнинг кичик оралиғидагина тўғри бўлади)

$$\ln K = B - \frac{Q}{RT} \qquad (V.34)$$

Бунда: $B$ — интеграллаш доимийси. Агар реакция стандарт шароитда борса:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln Kp = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

бўлади.

Бундан:

$$\ln Kp = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \qquad (V.35)$$

Демак, $B = \frac{\Delta S^\circ}{R}$, яъни $B$ нинг қийматини $\Delta S^\circ$ орқали ҳисоблаб, (V.26) тенгламани ечиш мумкин.

Агарда (V.30) тенгламаси $T_1 - T_2$ чегарасида интегралланса

$$\ln Kp = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

Агар $\Delta H$=const ($\Delta H \neq \varphi(T)$ деб фараз қилсак

$$\lg K_2 = \lg K_1 + \frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{2{,}3 R T_1 T_2} \qquad (V.36)$$

$K_1$, $K_2$ — лар $T_1$ ва $T_2$ температурадаги $K$ ларнинг қийматлари.

Яъни $\Delta H$ нинг температура билан ўзгаришини ҳисобга олиш керак ва бу аниқ ҳисоблар учун $\Delta H = \varphi(T)$ боғланишини $\Delta H$ тенгламасига мувофиқ ҳисоблаш мумкин.

## МУВОЗАНАТНИНГ СИЛЖИШИ. ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ ПРИНЦИПИ

Ўзгармас ташқи шароитда қайтар реакция бораётган системанинг вақт ўтиши билан ўзгармайдиган ҳолатга келишига мувозанат ҳолати дейилади. Лекин ташқи шароит ўзгарганида мувозанат ҳам шунга қараб ўзгаради, яъни янги шароитга мос янги мувозанат ҳолати қарор топади. Ҳар қандай мувозанат нисбийдир.

Кимёвий реакцияларнинг мувозанат ҳолатига температура, босим ва мувозанатда иштирок этаётган моддаларнинг концентрацияси таъсир этади. Агар бу факторларнинг бирортаси ўзгарса, мувозанат бузилади, яъни моддаларнинг мувозанат концентрацияси ўзгаради, жараён ва ўзгарган ташқи шароитга мос мувозанат қарор топгунча давом этади. *Ташқи шароит таъсирида мувозанат концентрацияларининг ўзгаришига мувозанатнинг силжиши* дейилади. Мувозанат силжиши натижасида реакция маҳсулотларининг миқдори (концентрацияси) кўпайса, мувозанат чапдан ўнгга (яъни тўғри реакция йўналишида), реакция учун олинган дастлабки моддаларнинг концентрацияси кўпайганда эса мувозанат ўнгдан чапга (тескари реакция йўналишида) силжийди. Ташқи шароит ўзгариши натижасида мувозанатнинг қай томонга силжиши *Ле-Шателье принципига* бўйсунади. Бу принципга кўра, *агар мувозанатдаги системага ташқаридан бирор таъсир кўрсатилса, мувозанат шу таъсирни йўқотиш томонга силжийди.*

Температуранинг таъсири миқдорий жиҳатдан изохора-изобара тенгламасида акс этган. Шундай қилиб, изохора-изобара тенгламаси Ле-Шателье принципининг температура таъсирига нисбатан ифодасидир. Бу принципга мувофиқ, температурани ошириш мувозанатни эндотермик реакция томонга, пасайтириш эса экзотермик реакция томонга силжитади. Масалан, $3H_2+N_2 \rightleftarrows 2NH_3$ реакцияни олайлик. Бунда $NH_3$ ҳосил бўлганда иссиқлик ажралади. Температура кўтарилса, мувозанат ўнгдан чапга силжийди, бунда $NH_3$ нинг концентрацияси камаяди ва аксинча температура пасайтирилса, мувозанат чапдан ўнгга силжийди. Демак, бу реакциянинг унумини ошириш учун мумкин қадар паст температурада олиб бориш керак эди, лекин, одатда бу реакция 500°С атрофида олиб борилади. Чунки температура пасайса реакция тезлиги камаяди. Реакцияни қайси температурада олиб бориш кераклигини аниқлашда температуранинг шу икки хил қарама-қарши таъсиригина ҳисобга олинган ҳолда оптимал шароит топилади.



**Босимнинг таъсири.** Юқорида баён этилган принципга мувофиқ босим ортиши билан мувозанат босим камаядиган реакция томонга силжийди. Масалан, аммиакнинг ҳосил бўлиш реакцияси билан танишайлик. Чап томонда 4 ва ўнг томонда 2 моль модда бор. Демак, реакция чапдан ўнгга борганда $3H_2+N_2 \rightarrow 2NH_3$, яъни $NH_3$ ҳосил бўлганда босим камаяди, аксинча, жараён ўнгдан чапга борганда ($NH_3$ ажралганда) босим ортади. Шунга кўра, босим ортганда мувозанат чапдан ўнгга, яъни $NH_3$ ҳосил бўлиш томонга силжийди. Шунинг учун аммиакнинг синтези юқори босимда олиб борилади.

Концентрациянинг таъсири. Агар мувозанатда иштирок этаётган моддалардан бирортасининг концентрацияси оширилса, мувозанат шу модда концентрациясининг камайишига олиб келадиган реакция томонига силжийди. Масалан;

$$4HCl+O_2 \rightleftarrows 2H_2O+2Cl_2$$

Бунда мувозанат ўнг томонга силжиши учун хлор ва сувнинг (ёки биттасининг) концентрациясини камайтириш (реакция зонасидан чиқариб юбориб) ёки кислород ва водород хлориднинг концентрациясини ошириш керак.

*Аралашманинг таъсири.* Агар умумий босимни ўзгартирмаган ҳолда, газлар аралашмасига реакцияда иштирок этмайдиган аралашма қўшилса, ҳажм ортади, бу эса аралашма бўлмаганда реакцияда иштирок этадиган моддалар парциал босимининг камайишидек ҳолга тўғри келади. Демак, системанинг босими камайтирилганда қандай ўзгариш юз берса, бу жараёнда ҳам шундай ҳолат юз беради.

## МУВОЗАНАТ КОНСТАНТА ҚИЙМАТИНИ АНИҚЛАШ

**Тажриба воситасида аниқлаш.** Мувозанат константасини бевосита тажрибада аниқлашнинг бир неча хил усули бор:

1) реакцияни мувозанат ҳолатигача давом эттириб, қандай бўлмасин мувозанат концентрацияларини аниқлаш;

2) изотермик-изобарик потенциал — $\Delta G$ нинг ўзгаришини аниқлаб, сўнг $\Delta G^\circ = -RT\ln K_p$ дан $K_p$ ни ҳисоблаш $\Delta G^\circ$ ни асосан икки усул билан ўлчаш мумкин: а) гальваник элементда электр оқими таъсирида реакцияни изотермик равишда ўтказиб, гальваник элементнинг электр юритувчи кучини ўлчаш орқали $\Delta G$ ҳисобланади; б) ре-

акциянинг иссиқлик эффекти ва энтропияси $\Delta S$ ўзгаришини ўлчаб, $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ тенгламадан $\Delta G$ ҳисобланади.

Топилган мувозанат чин мувозанат эканлигига ишонч ҳосил қилиш учун унга икки томонлама ёндашиш ва ҳар икки ҳолатда бир хил натижа олиш керак. Масалан, $H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$ реакциянинг мувозанат константа қийматини аниқлаш учун $H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$ реакцияси, яъни $NH_3$ ҳосил бўлиш реакцияси мувозанат ҳолатгача давом эттирилган. Сўнг $NH_3$ нинг ажралиш реакцияси $NH_3 \rightarrow H_2+I_2$ мувозанат қарор топгунча давом эттирилади. Бу икки тажрибада бир хил натижа олиниши керак (V.2-расм).

Лекин мувозанат константасини бевосита тажрибада аниқлаш ва аниқ натижа олиш қийин. Шунга кўра, мувозанат константаси асосан термодинамика қонунлари ёрдамида назарий ҳисоблаб топилади. Бу термодинамиканинг катта ютуқларидан биридир. Қуйида мувозанат константасини назарий (тажриба ўтказмасдан) ҳисоблаш усулига қисқача тўхталиб ўтамиз.

**Кимёвий реакцияларнинг мувозанат константасини назарий ҳисоблаш.** Термодинамика, мувозанат константаси қийматини тажриба ўтказмай туриб назарий усул билан ҳисоблаб чиқаришга имкон берди. Бу катта амалий аҳамиятга эга бўлиб, уни қуйидаги тенгламаларга асосланиб (V.35) ҳисобланади:

$$\Delta G^\circ=-RT\ln Kp; \qquad \Delta F^\circ=-RT\ln K_c$$

$$\ln K_p=-\frac{\Delta G}{RT}; \quad \ln K_c=-\frac{\Delta F}{RT}$$

Ўз навбатида $\Delta G=H-T\Delta S$ бўлганида, $\Delta G$ нинг температурага боғланишидан ва демак, $\Delta H$, $\Delta S$ ни билиш керак. Модданинг энтальпияси H ни ва энтропияси S ни қуйидагича тасаввур қилиш мумкин:

$$H=H_0+H_T; \; S=S_0+S_T$$

$H_0$, $S_0$ — абсолют ноль температура ($T=0$) даги қиймати. $H_T$, $S_T$ маълум температурадаги қиймат билан абсолют нолдаги қийматларнинг фарқи. $H_0$, $S_0$ — температурага боғлиқ бўлмаган катталиклар. Бу тенгламалардан: $G=(H_0+H_T)-T(S_0+S_T)$ ва $dG=dH_T-TdS_T-(S_0+S_T)dT$ га эга бўламиз.

Шундай қилиб, бу катталикларнинг абсолют нолдаги қийматини билиш керак. Бу масалани, яъни термодинамик функцияларнинг маълум шароитдаги абсолют қийматини аниқлашни термодинамиканинг III бош қонуни



(Нернст—Планк постулатлари) ечиб берганлиги IV бобда кўрсатилган:

$$\Delta G^\circ=-2,3RT\lg K_p$$

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

Бу тенгламалардан:

$$\lg K_{P_T}=-\frac{\Delta H^\circ_T}{2,3RT}+\frac{\Delta S^\circ_T}{2,3R} \qquad (V.37)$$

бу ерда $K_{P_T}$ — $T$ температурадаги $K_p$.

Бу тенгламалардаги $\Delta G^\circ$, $\Delta F^\circ$ реакция жараёнларидаги шу функцияларнинг ўзгариши. Қуйидаги кимёвий реакция учун:

$$aA+bB \rightleftarrows dD+gG$$

$$\Delta G=(dG_D+gG_G)-(aG_A+bG_B)$$

$\Delta H$, $\Delta S$ лар ҳам шу тарзда ҳисобланади.

Бу тенгламада: $\Delta H^\circ$, $\Delta S^\circ$, $\Delta F^\circ$, $\Delta G^\circ$ лар $A$, $B$, $D$, $G$ — моддаларнинг Т 298°К температурадаги қийматлари (термодинамик функцияларнинг стандарт қийматлари), буларнинг қиймати маълумотнома жадвалларида берилган. Шу пўсинда топилган «К» стандарт шароитга мансуб. Бошқа температураларда «К» нинг қиймати реакциянинг изохора-изобара тенгламасидан (V.28) фойдаланиб топилади. Ўз навбатида (III.16) ва (III.30) тенгламаларга мувофиқ:

$$\Delta H^\circ_T=\Delta H^\circ_{298}+\int_{298}^{T}\Delta C_p dT \qquad (V.38)$$

$$\Delta S^\circ_T=\Delta S^\circ_{298}+\int_{298}^{T}\frac{C_p}{T}dT \qquad (V.39)$$

(V.32), (V.33) ва (V.36) тенгламалардан:

$$\Delta G^\circ_T=\Delta H^\circ_{298}-T\Delta S_{298}+\int_{298}^{T}\Delta C_p dT-T\int_{298}^{T}\frac{\Delta C_p}{T}dT \qquad (V.40)$$

ва (V.37), (V.38), (V.39) тенгламадан:

$$\lg Kp = -\frac{\Delta H^{\circ}}{298 \cdot 2{,}3RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{298}}{2{,}3R} - \frac{1}{2{,}3RT}\int_{298}^{T}\Delta C p dT +$$

$$+\frac{1}{2{,}3R}\int_{298}^{T}\frac{\Delta Cp}{T}dT \qquad \text{(V.41)}$$

келиб чиқади, бунда:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \sum(n_i \Delta H^{\circ}_{298})_{\text{мах}} - \sum(n_i \Delta H^{\circ}_{298})_{\text{даст.}}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = \sum(n_i \Delta S^{\circ}_{298})_{\text{мах}} - \sum(n_i \Delta H^{\circ}_{298})_{\text{даст.}}$$

$$\Delta C_p = \sum(n_i C_p)_{\text{мах}} - \sum(n_i C_p)_{\text{даст.}}$$

Демак, бу тенгламадаги интегралларни ечиш учун моддаларнинг иссиқлик сиғими температурага боғлиқ ҳолда ўзгаришини билиш керак. Одатда, $K_p$— қисман тақрибий ҳисоблаш йўли билан топилади, лекин зарурият туғилганида аниқ ҳисоблар бажарилади.

Биринчи тахмин: фараз қилайлик, реакциядан олдинги моддаларнинг иссиқлик сиғимлари йиғиндиси маҳсулотларнинг иссиқлик сиғимлари йиғиндисига тенг бўлсин. Бу ҳолда $\Delta C_p$=0 бўлади, (V.41) тенгламадаги интеграллар нолга тенг бўлади ва $\Delta G^{\circ}=\Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298}$ бўлади, ундан

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^{\circ}}{2{,}3RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{298}}{2{,}3R}$$

Агар бу тахминий ҳисобда $\Delta G^{\circ}>0$ бўлса, реакция бормайди, $\Delta G^{\circ}<0$ эканлиги реакциянинг бир томонлама боришини кўрсатади. Бундай ҳолда $K_p$ ни ҳисоблашга ҳожат қолмайди. Агар $\Delta G^{\circ}<0$ бўлса, бу ҳолда реакция қайтар тарзда боради ва $K_p$ ни ҳисоблаш учун зарурат туғилади.

Демак, $K_p$ ни ҳисоблаш учун жадвалдан олинган маълумотларнинг ўзигина етарли бўлади.

Иккинчи тахмин: фараз қилайлик $\Delta C_p$=const бўлсин, яъни иссиқлик сиғимлари температурага боғлиқ эмас, деб фараз қилинади. Бу фараз температуранинг кичик ўзгариш чегарасида кўпинча тўғри бўлади. Бунда $\Delta C_p$ ни интеграл ташқарисига чиқариш мумкин:



$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^{\circ}_{298}}{2{,}3RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{298}}{2{,}3R} - \frac{\Delta C_p}{2{,}3RT}\left[(T-298) - T\ln\frac{T}{298}\right]$$

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298} + \Delta C_p(T-298) - T\Delta C_p\left(\ln\frac{T}{298}\right) =$$

$$= \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298} - \Delta C_p T\left(\frac{298}{T} - 1 + \ln\frac{T}{298}\right) =$$

$$= H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298} - \mu_0 \Delta C_p T .$$

Бунда: $\mu_0 = \frac{298}{T} - 1 + \ln\frac{T}{298}$.

$\mu_0$-нинг қиймати Темкин ва Шварцманлар томонидан турли температура учун жадвал тарзида берилган. Бу ҳисобларни бир қадар енгиллаштиради.

Агар бу тахминларга қаноат қилинмаса, К нинг қиймати (V.41) тенглама бўйича аниқ ҳисоблаб топилади.

VI БОБ

# СТАТИСТИК ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика функцияларининг қийматини икки усул билан аниқлаш мумкин; термодинамика усули билан, буни юқорида баҳс этилди. Иккинчи усул — статистик термодинамикадир. Шу усул тўғрисида қисқача маълумот берамиз. Статистик термодинамиканинг асосида Больцман тенгламаси ётади (III.12): $S=K\ln W$.

## ТЕРМОДИНАМИК ФУНКЦИЯЛАРНИНГ МАТЕМАТИК ИФОДАСИ

Фараз қилайлик, бир моль идеал газ изолирланган системани ташкил этсин, $N_1$, $N_2$, $N_3$ ... молекулалари ва $E_1$, $E_2$, $E_3$ ... энергиясига эга бўлсин. Бу ҳолда моддалар сони ва системанинг ички энергияси турғун катталикдир:

$$N = \sum N_i = \text{const};\ \mathrm{U} = \sum E_i N_i = \text{const} \qquad \text{(VI.1)}$$

(III.112) тенгламага $W$ нинг қийматини (III.113) дан олиб қўйилса қуйидагига эга бўламиз.

$$S = K \ln \frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3!} \qquad \text{(VI.1a)}$$

Агар Стирлингнинг тақрибий тенгламасидан фойдаланишда

$$\ln N! = N\ln$$

эканлигини эътиборга олиб;

$$S = KN\ln N - K\Sigma N_i \ln N_i$$

ифодасини ҳосил қиламиз, ёки:



$$S \quad K\Sigma N_i \ln \frac{N_i}{N}$$

$$K \quad \frac{R}{N} \text{ бўлганлиги учун:}$$

$$S = -R\Sigma\left(\frac{N_i}{N}\right)\ln\left(\frac{N_i}{N}\right) \qquad \text{(VI.2)}$$

Бу тенгламани термодинамик мувозанатда бўлган ва мувозанатда бўлмаган макротақсимланишлар учун қўллаш мумкин.

Больцманнинг молекулаларни энергия қиймати бўйича тақсимланиши ҳақидаги қонунига мувофиқ:

$$N_i = \frac{N_e^{-E_i/KT}}{\Sigma e^{-E_i/KT}} \qquad \text{(VI.3)}$$

Бу тенгламада

$$\Sigma^{e^{-E_i/KT}} = e^{-E_1/kT} + e^{-E_2/kT} + e^{-E_3/kT} + \ldots = z \qquad \text{(VI.4)}$$

Бунда $z = \Sigma^{e^{-E_i/kT}}$ *ҳолат йиғиндиси* ёки *ҳолатлар бўйича тақсимланиш функцияси* деб аталади, у статистик термодинамикада энг аҳамиятли катталикдир, чунки $z$ дан фойдаланиб, модда ҳолатларининг термодинамик функцияларини ҳисоблаб чиқариш мумкин. Чунончи, (VI.34) тенгламалардан:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{z};\quad \ln\frac{N_i}{N} = -\ln z - \frac{E_i}{kT} \qquad \text{(VI.5)}$$

(VI.2) ва (VI.5) тенгламалардан:

$$s = R\Sigma\frac{N_i}{N}\left(\ln z + \frac{E_i}{kT}\right) \qquad \text{(VI.6)}$$

$\Sigma N_i = N$ бўлганлигидан $R\Sigma\frac{N_i}{N}\ln z = R\ln z$; $\Sigma N_i \cdot E_i = U$;

$k = \frac{R}{N}$ бўлганлигидан $R\Sigma\frac{N_i}{N}\cdot\frac{E_i}{kT} = \frac{U}{T}$. Демак, бир моль газ учун энтропия қуйидаги ифодага эга бўлади:

$$S = R\ln Z + \frac{U}{T} = kN\ln Z + \frac{U}{T} \qquad \text{(VI.7)}$$

Эркин энергия $F=U-TS$ бўлганлигидан (VI.7) тенгламадан:

$$F=-RT\ln Z=-kNT\ln Z... \qquad \text{(VI.8)}$$

Системанинг ички энергияси: $U=\Sigma N_i E_i$ ва (VI.3) тенгламага мувофиқ $N_i = \frac{N}{z}\cdot e^{-E_i/kT}$ бўлганлигидан, ички энергия учун:

$$U = \frac{N}{z}\Sigma E_i \cdot e^{-E_i/kT} \qquad \text{(VI.9)}$$

ифода келиб чиқади.

Ёки (III.45) ва (VI.8) тенгламалардан

$$s = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = R\ln z + RT\left(\frac{\partial \ln z}{\partial T}\right)_v ... \qquad \text{(VI.10)}$$

(III.42) ва (VI.10) тенгламалардан:

$$U = F + TS = -RT\ln Z + RT\ln Z + RT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)$$

$$U = RT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v \qquad \text{(VI.11)}$$

тенглама ҳосил бўлади.

Шунингдек, (VI.11) дан иссиқлик сиғими учун қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 2RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v + RT^2\left(\frac{\partial^2 \ln z}{\partial T^2}\right)_v$$

(III.45) ва (VI.8) тенгламалардан босим учун ифода топилади:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(VI.12)}$$

(VI.11) ва (VI.12) тенгламалардан энтальпия учун ифода:

$$H = U + PV = RT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)T \qquad \text{(VI.13)}$$

$C_p$ учун қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + RT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_p +$$

$$+ R\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T + RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_T$$



(VI.8) ва (VI.12) тенгламалардан изобарик потенциал учун қуйидаги ифода топилади:

$$G = F + PV = -RT\ln Z + RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T \qquad \text{(VI.14)}$$

Бир моль идеал газ учун

$$G=F+PV=-RT\ln Z+RT \qquad \text{(VI.15)}$$

VI.14 ва VI.15 тенгламалардан $\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_V = 1$ эканлиги кўриниб турибди.

Биз юқорида, микроҳолатлар бир-биридан фақат энергия қиймати билан фарқ қилади деб фараз қилган эдик. Лекин энергиядан ташқари, улар бошқа аломатлари билан ҳам фарқланиши мумкин. Бундай ҳолат *даражанинг қайталаниши* дейилади. Агар молекула маълум энергия даражасида энергиядан бошқа аломатлари билан фарқ қилган $g_i$ микроҳолатлар бўйича тақсимланса термодинамик эҳтимоллик $W = g_1^{N_1}\cdot g_2^{N_2}\cdots g_n^{N_i}\cdot\frac{N}{N_1N_2N_3}$ га тенг бўлади ва маълум энергия даражаси қайталанади ва $g_i$ статистик оғирликка эга дейилади. Статистик оғирлик системанинг $E_i$ энергияли ҳолатда бўлиш эҳтимоллигини англатади. Масалан,

$$z = e^{-E_a/kT} + e^{-E_b/kT} + e^{-E_c/kT} + e^{-E_g/kT} + e^{-E_i/kT} + ...$$

бўлса, агар $E_a$ ва $E_b$ энергия даражалари бир-бирига яқин бўлса, уларни тенг деб айтиш мумкин. $E_a-E_b=E_0$ ва бундай пайтда биринчи икки қўшилувчини $2e^{-E_0/kT}$ билан алмаштириш мумкин. Шунингдек, $E_c=E_g=E_z=E_a$ бўлса, 2–4–5-қўшилувчилар $3e^{-E/kT}$ билан алмаштирилади. 2, 3, ... бутун сонлар *энергиянинг қайталаши* дейилади. Функцияларни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$z = g_1e^{-E_0/kT} + g_2e^{-E_i/kT} + ... g_ne^{-E_n/kT}$$

Умуман, бундай ҳолларда ҳолат йиғиндиси $Z$ га тенг:

$$Z = \Sigma g_i e^{-E_i/kT} \qquad \textbf{(VI.16)}$$

бўлади. Бу ҳолатда (IV.5) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-E_i/kT}$$

ва (VI.9) тенглама:

$$U = \sum N_i E_i = \frac{N}{2} \sum g_i E_i e^{-E_i/kT} \qquad \text{(VI.17)}$$

бўлади. Буни юқоридаги мулоҳаза ва тенгламаларда эътиборга олиш керак.

## ҲОЛАТ ЙИҒИНДИСИ

Шундай қилиб (VI.7), (VI.8) ва (VI.13) тенгламалардан кўриниб турибдики, термодинамик функцияларни статистик термодинамика ёрдамида ҳисоблаш ҳолат йиғиндисини ҳисоблашдан иборатдир. Ҳолат йиғиндиси $z$ — ўлчовсиз миқдордир. Унинг қиймати модданинг молекуляр оғирлигига, ҳажмига, температурасига, молекулаларнинг ҳаракатланиш турига боғлиқ. Агар система идеал бўлмаса, молекулалараро масофага ва молекулалараро кучларга ҳам боғлиқ бўлади. Ҳолат йиғиндиси айрим молекулалар микроҳолатларининг дискрет энергия даражасини, инерция моментини ва ҳоказоларни модданинг макроҳолати, яъни унинг ички энергияси, энтропияси ва бошқа хоссалари билан боғлайди.

Молекулаларнинг турли ҳаракатлари бир-бири билан боғланмайди, бир-бирига таъсир қилмайди, деб фараз қилинса, унинг энергияси айрим энергиялар йиғиндисига тенг бўлади:

$$E_i = E_u + E_a + E_m + E_{эл} \qquad \text{(VI.18)}$$

$E_u$, $E_a$, $E_m$, $E_{эл}$ — илгариланма, айланма, тебранма ва электрон ҳаракат энергияларидир. Ҳар қайси ҳаракатнинг ўзига хос статистик оғирлиги бор.

Яъни энергиянинг қайтарилиши мавжуд. Молекуланинг $i$ — даражали энергиядаги йиғинди (умумий) қайтарилиши сони:

$$g_i = g_a, g_m \cdot g_э \text{ бўлади.} \qquad \text{(VI.19)}$$

$g_a$, $g_m$, $g_э$ — айланма, тебранма ва электрон ҳаракатларнинг маълум энергия даражасидан қайтарилиш



сони. $g_u$=1 бўлади, молекула бир хил қийматга эга бўлган илгариланма энергияга эга бўлиши мумкин эмас.

Ҳолат йиғиндилари бўйича ҳар қайси ҳолатнинг эҳтимоллиги уларнинг кўпайтмасига тенг:

$$g_i e^{-E_i/kT} = e^{-E_u/kT} \cdot g_a e^{-E_a/kT} \cdot g_m e^{-E_m/kT} \cdot g_э e^{-E_{эл}/kT} \qquad \text{(VI.20)}$$

(VI.16) тенгламага мувофиқ, ҳолат йиғинди (VI.20) ифодасининг $E_{ил}$, $E_a$, $E_m$, $E_{эл}$ ҳамма қийматининг йиғиндисига тенг:

$$Z = \sum g_i e^{-E_i/kT} =$$

$$\sum_{ил.} \sum_{a} \sum_{m} \sum_{эл.} e^{-E_{ил}/kT} \cdot g_a e^{-E_a/kT} \cdot g_m e^{-E_m/kT} \cdot g_{эл.} e^{-E_{эл}/kT} =$$

$$= Z_{ил.} \cdot Z_a \cdot Z_m \cdot Z_{эл.} \qquad \text{(VI.21)}$$

Бунда:

$$z_{ил.} = \Sigma e^{-E_{ил}/kT}; \; z_a = \Sigma g_a e^{-E}$$

$$z_m = \Sigma g_m e^{-E_m/kT}; \; z_{эл} = \Sigma g_{эл} e^{-E_{эл}/kT} \qquad \text{(VI.22)}$$

Демак, системанинг ҳолат йиғиндиси ёрдамида термодинамик функцияларни аниқлаш учун ҳар қайси ҳаракатга хос ҳолат йиғиндисини ҳисоблаб чиқиш керак бўлади. Энди ҳолат йиғиндисини ҳисоблаш усуллари устида қисқача тўхталамиз.

## ИЛГАРИЛАНМА ВА ЭЛЕКТРОН ҲАРАКАТГА ЭГА БЎЛГАН МОЛЕКУЛАНИНГ ТЕРМОДИНАМИК ФУНКЦИЯЛАРИ

Бир атомли идеал газда фақат илгариланма ва электрон ҳаракатларгина мавжуд. Атом фазода илгариланма ҳаракат қилганда унинг энергияси кинетик энергияга тенг бўлади:

$$E_u = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m} \qquad \text{(VI.23)}$$

Бунда: $m$ — заррача массаси; v — ҳаракат тезлиги. Де-Бройль тенгламасига мувофиқ:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \text{ демак, } mv = \frac{h}{\lambda} \qquad \text{(VI.24)}$$

$\lambda$ — тўлқин узунлиги; $h$ — Планк доимийси. $E_u = h^2/2m\lambda^2$

Агар заррача $l$ узунликда ҳаракат қилган бўлса, квант механикаси бўйича бу йўлда $\frac{\lambda}{2}$ сони бутун сонларга тенг бўлиши керак:

$$\lambda = \frac{2l}{n} \qquad \text{(VI.25)}$$

$n$=1, 2, 3 ... бутун сонлар. $\lambda$ нинг қиймати (VI.24) тенгламага қўйилса ва тенгламанинг икки томони «$kT$» га бўлинса:

$$\frac{E_u}{kT} = \frac{h^2}{8mkTl^2} \cdot n^2 \qquad \text{(VI.26)}$$

агар

$$\frac{h^2}{8mkTl^2} = a \qquad \text{(VI.27)}$$

деб белгиланса:

$$\frac{E_u}{kT} = an^2 \qquad \text{(VI.28)}$$

$E_u$ — нинг қиймати (VI.4) га қўйилса:

$$Z_u = \sum_{n=1}^{m} e^{-an^2} \qquad \text{(VI.29)}$$

Агар (VI.29) тенгламадаги йиғинди белгиси — $\Sigma$ интеграл билан алмаштирилса ва (V.27) тенглама эътиборга олинса:

$$Z_u = \int_0^{\infty} e^{-an^2} dn = \frac{1}{2}\left(\frac{n}{a}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l}{h} \qquad \text{(VI.30)}$$

агар заррача $v = l_x \cdot l_y \cdot l_z$ ҳажмда ҳаракат қилса:

$$Z = (Z_{ul})^3 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot v \qquad \text{(VI.31)}$$

**$Z$ — нинг бу қийматини (VI.7) ва (VI.15) тенгламаларга қўйиб, турли термодинамик функцияларнинг илга-**



ри ишма ҳаракат билан боғланган қийматларини топиш мумкин. (VI.31) тенгламадан:

$$\ln Z = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mK}{h^3} + \frac{3}{2} \ln T + \ln V \qquad \text{(VI.32)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} \qquad \text{(VI.33)}$$

Агар турғун катталикларнинг қийматлари қўйиб чиқилса, бир моль газ учун: $nK=R$; $nV=V_{моль}$; $V = \frac{V_M}{N}$; $m = \frac{M}{N}$ эътиборга олинса (M — моль масса, $V_{моль}$ — моляр ҳажм, N Авагадро сони)

$$Z = \frac{(2\pi MkT)^{3/2}}{h^3}; \quad V = \frac{(2\pi kT)^{3/2} \cdot M^{3/2}}{h^3 \cdot N^{3/2}} \cdot \frac{V_M}{N} = \frac{(2\pi MkT)^{3/2} V_M}{h^3 \cdot N^{5/2}}$$

ва

$$\ln Z = \frac{3}{2} M + \frac{5}{2} \ln T + \ln V_M + \ln B; \quad \ln B = \ln \frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3 N^{5/2}}$$

$$V = 82{,}06 \frac{T}{P} \text{ см}^3 / \text{моль}; \quad m = \frac{M}{6{,}02 \cdot 10^{23}}$$

$k$ 1,3804·10$^{-16}$ эрг/град; $h$=6,624·10$^{-27}$ эрг·сек ва олинган натижалар (VI.10) тенгламага қўйилса, 25°C ва 1 атм.да:

$$S = 2{,}98 \ln M + 25{,}98 \text{ кал/моль·град}$$

Агар:

$K$=1,3805·10$^{-23}$ Ж·град$^{-1}$, $h$=6,6256·10$^{-36}$ Ж·сек;
$N$=6,02252·10$^{26}$ кмоль$^{-1}$ бўлса,
$S_{ил} = 1{,}5 \ln M + 11{,}617$ Ж/моль·град

Юқоридагиларга мувофиқ, электрон ҳаракати билан боғланган ҳолат йиғиндиси учун қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$Z_{эл} = g_{эл} e^{-E_{о.эл}/kT} \qquad \text{(VI.34)}$$

ва

$$\ln Z_{эл.} = -\frac{E_{о.эл.}}{kT} + \ln g_{эл.} \qquad \text{(VI.35)}$$

Бу тенгламалардан $E_{о.эл.}$ — ғалаёнланмаган ҳолатдаги молекулада электроннинг абсолют ноль температурадаги

энергияси (электроннинг ноль энергияси); $g_{эл.}$ — нормал ҳолатдаги электроннинг статистик оғирлиги, $g_{эл}$ кўпчилик икки атомли газлар учун бирга, кислород учун 3 га тенг ва ҳоказо.

Бу тенгламадан (VI.35) термодинамик функцияларнинг электрон ҳаракати билан боғланган қийматини ҳисоблаш мумкин.

Бир атомли газлар учун илгариланма ва электрон ҳаракати билан шартланган ҳолат тенгламаси:

$$Z=Z_u \cdot Z_{эл.}$$

$Z_u$, $Z_{эл.}$ юқорида келтирилган қийматларни қўйиб чиқилса:

$$\ln Z = \ln Z_u + \ln Z_{эл.} = \frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T + \ln V_{мол} + \ln B +$$

$$+ \ln g_0 - \frac{U_{0.эл.}}{kT} = \frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T - \ln P + \ln R + \ln B +$$

$$+ \ln g_o - \frac{U_0}{kT}$$

ва

$$\left(\frac{\partial \ln ZU_{0.эл.}}{\partial T}\right) = \frac{U_{o.эл.}}{kT^2} + \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{T}$$

Бу тенгламадан фойдаланиб, бир атомли газлар учун уларнинг илгариланма ва электрон ҳаракати билан шартланган термодинамик функцияларнинг қийматини ҳисоблаш мумкин. Электроннинг ғалаёнланган ҳолатдаги энергияси ($E_э$):

$$E_э = E_{o.э} + E'_{эл.}$$

га тенг. $E_{o.э}$-электроннинг ғалаёнланмаган, абсолют ноль температураси энергияси, яъни электроннинг ноль энергияси, $E'_{эл.}$ — тажрибада ўлчаб топилган (спектр ёрдамида) энергияси ва юқорида баён этилганларга мувофиқ (VI.22) ҳолат йиғиндиси:

$$Z = \sum g e^{-E_{эл.}/kT} = \sum g e^{-(E_{0.эл.}+E'_{эл.})/kT}$$

$$g e^{-E_0/kT}\cdot e^{-E_{эл}/kT} = g e^{-E_{0.эл}/kT}\cdot Z' \qquad \text{(VI.36)}$$

$Z'$— электроннинг ноль энергиясини ҳисобга олмагандаги, электрон ҳаракати билан боғланган ҳолат йиғиндиси

$$Z' = \sum g_0 e^{-E_{эл}/kT} = g_0 + g_1 e^{-E'_{эл}/kT} + \ldots \approx g_0$$



Иккинчи томондан: $\frac{E_{o.эл.}}{kT} = \frac{N\cdot E_{o.эл.}}{NkT} = \frac{U_0}{kT}$ ($N$ — Авагадро сони) $U_0$ — бир моль газнинг абсолют нолдаги ички энергияси.

Юқоридаги тенгламалардан термодинамик катталикларни ҳисоблаб топиш мумкин.

Молекуланинг тузилишига қараб, айланма ҳаракат учун ҳолат йиғиндиси турлича қийматга эга бўлади:

$$Z_a = \frac{1}{\sigma}\cdot\frac{8\pi kT}{h^2}\cdot I$$

$$\ln Z = \ln T + \ln\frac{8\pi k}{h^2} + \ln I - \ln\sigma;\ \left(\frac{\partial \ln Z_a}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \qquad \text{(VI.37)}$$

Бунда: $I$ — молекуланинг инерция моменти, масалан, икки атомли молекула учун $I=M\cdot r^2$ дир; $M$ — молекуланинг келтирилган массаси, яъни $M=m_A\cdot m_B/m_A+m_B$; $m_A$, $m_B$ атомларнинг массаси; $r$— атомлар ўртасидаги масофа, σ симметрик сон бўлиб, молекула 360° га айланишида қайтиб бўлмайдиган ҳолатлар сони. Симметрик бўлмаган молекулалар (HCl) учун σ=1, симметрик молекулалар ($O_2$, $CO_2$, $C_2H_2$ учун σ =2, $NH_3$ учун σ =3, $CH_4$ учун σ =12 га тенг.

Бир тўғри чизиқ бўйлаб жойлашган икки ва кўп атомли молекулаларнинг айланма энтропиясини (VI.10) ва (VI.36) дан ҳисоблаб чиқариш мумкин: $S_a = R\ln Z + RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V =$

$$R\left(\ln T + \ln I - \ln\sigma + \ln\frac{8\pi^2 k}{h^2}\right) + R = R(\ln T + \ln I - \ln\sigma +$$

+105,5) Ж/моль·град.

Бир чизиқ бўйлаб жойлашмаган кўп атомли молекула учун:

$$S_a = R\left(\frac{2}{3}\ln T + \frac{1}{2}\ln I_A\cdot I_B\cdot I_C\right) - \ln\sigma + 158{,}9 \text{ Ж/моль·град}$$

$I_A$, $I_B$, $I_C$— лар координатининг учта ўқига нисбатан инерция моменти.

Тебранма ҳаракатга оид ҳолат йиғиндиси $Z_m$ ни ҳисоблашда икки атомли молекуланинг тебранма ҳаракатини гармоник осциллятор ҳаракати деб қаралади:

$$Z_m = \frac{1}{1-e^{\theta/T}} \text{ ва } \ln Z = -\ln(1-e^{-\theta/T}) \qquad \text{(VI.38)}$$

Бу тенгламада: $\theta=h\nu_0/k$ — характеристик температура бўлиб, унинг қиймати маълумотларда берилган бўлади;

$\nu_0$ гармоник осцилляторнинг тебраниш частотаси. Демак:

$$\left(\frac{\partial \ln Z_m}{\partial T}\right) = \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\theta}{e^{-\theta/T}-1} \qquad \text{(VI.39)}$$

(VI.38,39) тенгламаларнинг қийматлари (VI.18) тенгламага қўйилса, икки атомли молекулалар тебранма энтропиясининг ифодаси келиб чиқади:

$$S_m = -R\ln(1-e^{-\theta/T}) + R\frac{\theta/T}{e^{\theta/T}-1} \qquad \text{(VI.40)}$$

Юқорида баён этилган 4 хил ҳаракатдан ташқари, молекулаларда бошқа ҳаракатлар ҳам мавжуд бўлиб, ядролар ҳаракати ва бошқалар ана шулар жумласига киради. Мураккаб молекулаларда бир гуруҳ атомлар иккинчи гуруҳ атомларга нисбатан айланиши мумкин. Бундай вақтда бу хилдаги ва бошқа ҳаракатларни ҳам эътиборга олишга тўғри келади.

Шундай қилиб, статистик термодинамика ёрдамида термодинамик функцияларни ва бошқа хил катталикларни ҳисоблаш мумкин.

VII БОБ

# НОЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАР

## ДИСПЕРСЛИК ТЎҒРИСИДА ТУШУНЧА

Бир модда ичида бошқа бир модданинг маълум даражада майдаланган заррачалар ҳолида тақсимланиши натижасида ҳосил бўлган система *дисперс система* дейилади. Маълум даражада майдаланган ҳолда тақсимланган модда дисперс фаза (ёки фаза) деб, бу модда тақсимланган (уни ўраб олган) модда эса дисперс муҳит (ёки муҳит) деб аталади. Эритмаларни ҳам дисперс системалар деб қараш мумкин. Агар дисперс фаза заррачаларининг ўлчами $10^{-9}$ м ва $10^{-7}$ м (яъни 1 нанометр билан 100 нанометр орасида бўлса, *коллоид эритма* дейилади. Агар у $10^{-9}$ м дан кичик бўлса *чин эритма* бўлади.

Барча эритмалар ўзидан электр токини ўтказишига кўра икки синфга бўлинади: электролит ва ноэлектролитлар. Электролит эритмалар ўзларидан электр оқимини яхши ўтказади. Бу хил эритмаларга кислота, асос ва тузларнинг суюқ эритмаси киради. Ноэлектролит эритмаларга кўпроқ органик моддалар эритмаси киради.

Бу бобда фақат ноэлектролит — чин эритмалар тўғрисида сўз юритилади. *Чин эритма икки (ёки бир қанча) моддаларнинг бир жинсли аралашмасидир.* Чин эритма ҳар хил агрегат ҳолатда бўлиши мумкин. Қуйида, асосан, суюқ эритмалар устида тўлароқ тўхталиб ўтамиз.

Суюқ эритмалар эритувчи ва эриган ёки эрувчи моддадан ташкил топади. Чин эритмада дисперс *муҳит эритувчи*, дисперс *фаза эрувчи* деб аталади. Эриш жараёнида ўз агрегат ҳолатини сақлаб қолган модда *эритувчи ҳисобланади.* Агар олинган моддалар ўз агрегат ҳолатини сақлаб қолса (масалан, сув-спирт эритмаси) миқдори кўп модда эритувчи бўлади. Оддий шароитда қаттиқ ҳолда бўлиб (масалан, туз, металл, металл оксидлари) уларнинг аралашмаси қиздириб суюқликка айлантирилганда ҳосил бўлган суюқ аралашмада, совитилганда биринчи навбатда (олдин) кристалланган, ёки чўкмага тушган модда эрувчи

ҳисобланилади. Чин эритмада эриган модда эритувчи молекулалари ичида айрим молекула ёки ионлар ҳолида бир текис тарқалган бўлади. Молекула (ион) кўзга ёки микроскопда кўринадиган чегара сиртига эга бўлмаганлигидан, эритманинг хоссалари ҳамма жойда бир хил бўлади. Шу сабабли *чин эритма бир фазали*, яъни *гомоген система* ҳисобланади.

Эритмаларнинг хоссаларини тушунтиришда иккита назариядан: физик ва кимёвий назариялардан фойдаланилади. Физик назарияга кўра эриган моддага инерт эритувчида тарқалган газ деб қаралади (Вант-Гофф, Аррениус бўйича). Кимёвий назарияга мувофиқ, эрувчи эритувчи билан турли-кимёвий бирикмалар ҳосил қилади (Д. И. Менделеев ва бошқалар бўйича).

Эритмалар бобида, асосан, икки масала ўрганилади: эрувчанлик — маълум шароитда, маълум эритувчида қанча модданинг эриши ва эритманинг хоссалари ва бу хоссаларнинг эритмани ташкил қилган моддалар хоссасига ва миқдорига боғлиқлиги. Бу масалаларнинг иккаласи ҳам амалий аҳамиятга эга. Биринчи масала тўғрисида кўп тажриба маълумотларига эгамиз, аммо улар умумлаштирилмагандир. Биринчи масалага нисбатан иккинчи масала кўпроқ ўрганилган.

*Эритманинг таркиби унинг концентрацияси билан характерланади.* Эритма ёки эритувчининг маълум оғирлик миқдори ёки ҳажмидаги эриган модда миқдорига *концентрация* дейилади. Концентрацияни бир неча усулда ифодалаш мумкин: ҳажм ва оғирлик ўлчамларида (бирлигида). Ҳажм бирлигида ифодаланган концентрацияга — нормал, моляр; оғирлик ўлчамида ифодаланган концентрацияга фоиз, моль, моль нисбати (моль фоизи)киради, бир системадан иккинчисига ўтиш учун эритманинг зичлиги $\rho = \frac{m}{v}$ маълум бўлиши керак. Физикавий кимёда кўпинча моль нисбати (моль фоизи) ифодасидан фойдаланилади. Эритма бир қанча компонентлардан (таркибий қисмлардан) ташкил топган деб, эритувчи-эрувчи тушунчаси қўлланилмайди. Агар $n_1$, $n_2$, ... $n_i$ лар 1, 2, 3 ... $i$ моддаларнинг эритмадаги моль сонлари бўлса $i$ компонентнинг моль нисбати:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Демак, $\Sigma N_i = 1$ бўлади.

Агар $N'_i = 100 \cdot N_i$ бўлса, моль фоиз бўлади. Бундан:

$$\sum N'_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100, \quad \sum N_i = 100.$$



## А. ЭРИТМАЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ

### ПАРЦИАЛ МОЛЯР КАТТАЛИКЛАР

Эритмаларнинг хоссалари уларнинг таркибий қисмларининг сонига ҳамда миқдорига, яъни эритманинг таркибига боғлиқлигини ўрганишда термодинамика усулидан фойдаланилади. Бунда парциал моляр қийматдан фойдаланилади. *Эритманинг хоссаси таркибий қисмларнинг эритмадаги хоссаларининг — парциал моляр катталиклари йиғиндисига тенг,* деб қабул қилинади.

Эритманинг бирор экстенсив, яъни эритма миқдорига боғлиқ бўлган умумий хоссасини кўриб ўтамиз. Буларга $V$, $Cp$, $\Delta H$, $\Delta G$, $\mu$ ва шу каби термодинамик хоссалар киради. Агар система икки компонентли (яъни эритувчи-эритмада модда эриган бўлса) X — хосса эритувчи ва эрувчиларнинг моль сони $n_1$, $n_2$... га, температура ва босимга боғлиқ бўлади:

$$X = \varphi(T, P, n_1, n_2)$$

Экстенсив хосса ҳолат функцияси, яъни тўла функция бўлгани учун X ҳамма параметрлар бўйича $T$, $P$=const да тўла дифференциалланади олади:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial n_1}\right)_{TPn_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial x}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} \cdot dn_2$$

ёки

$$\left(\frac{\partial x}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2 \ldots n_{i-1}} = \bar{x}_i \text{ ишораласак} \qquad \text{(VII.1)}$$

$$dx = \bar{x}_1 dn_1 + \bar{x}_2 dn_2 \qquad \text{(VII.2)}$$

$X_i$ — ишораси $i$ модданинг парциал моляр катталиги, яъни $i$ — компонентнинг эритмадаги (*соф ҳолдаги эмас*) хоссаси, (VIII.1) тенгламага мувофиқ модданинг парциал моляр катталиги, турғун температура ва босимда эритмага $i$ — компонентдан чексиз кичик миқдор қўшилгандаги эритма хоссасининг чексиз кичик ўзгаришига тенг, ёки парциал моляр катталик — турғун температура ва босимда жуда катта ҳажмдаги эритмага $i$ — компонентдан бир моль қўшилгандаги эритма хоссасининг ўзгаришига тенг. Бу ҳолда эритманинг таркиби амалда ўзгармайди. Тоза модда учун парциал моляр катталик шу тоза модданинг хоссасига тенг:

$$\bar{x}_i = x_i^0 \qquad \text{(VII.3)}$$

Парциал моляр катталикнинг аҳамияти шундаки, эритманинг хоссаларини бу катталиклар билан, масалан, Гиббснинг моляр парциал энергияси $\Delta\bar{G}$, парциал моляр энтропия $\Delta\bar{S}$, парциал-моляр энтальпия $\Delta\bar{H}$ ва ҳоказолар орқали ифодалашда термодинамик тенгламалар ўз кўринишини сақлаб қолади ва демак, эритманинг хоссасини аниқлашда термодинамиканинг ҳамма тенгламалари хулосаларини тўла қўллаш мумкин. Чунончи (III. 68) тенгламага мувофиқ $i$ — компонентнинг кимёвий потенциали:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2\ldots n_{i-1}} \qquad \text{(VII.4)}$$

ёки

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

$\bar{G}_i$ эса $i$ — модданинг парциал Гиббс потенциали. III.50 тенгламага кўра $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Агар бу тенглама $n_i$ бўйича дифференциалланса:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2\ldots n_{i-1}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2\ldots n_{i-1}} - T\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2\ldots n_{i-1}}$$

ёки

$$\Delta\bar{G}_i = \partial\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i \qquad \text{(VII.5)}$$

бунда: $\bar{H}$, $\bar{S}$, $\bar{G}$ парциал моляр энтальпия, моляр энтропия ва моляр Гиббс потенциалидир.

Агар эритмага иккала компонентдан оз-оздан эритманинг таркиби сезиларли даражада ўзгармайдиган қўшилса, парциал моляр катталик ўзгармайди.

(VII. 12) тенглама интегралланса:

$$X = (\bar{X}_1 n_1 + A) + (\bar{X}_2 n_2 + B) \qquad \text{(VII.6)}$$

А, В — интеграллаш доимийлари. Лекин $n_1=0$ бўлганда А=0 ва $n_2=0$ бўлганда В=0, яъни эритманинг Х хоссаси ҳам нолга тенг бўлади. Шунга кўра:



$$X = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2 \qquad \text{(VII.7)}$$

Агар $\bar{X}_1$, $\bar{X}_2$, $n_1$, $n_2$ — лар ўзгарувчи миқдор деб, (VII. 7) тенглама дифференциалланса:

$$dX = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 + (n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2) \qquad \text{(VII.8)}$$

(VII. 2) ва (VII. 8) тенгламалар таққосланса:

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 \qquad \text{(VII.9)}$$

Бу тенгламанинг иккала томони $(n_1+n_2)$ га бўлинса ва $N_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$ билан $N_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$ эътиборга олинса:

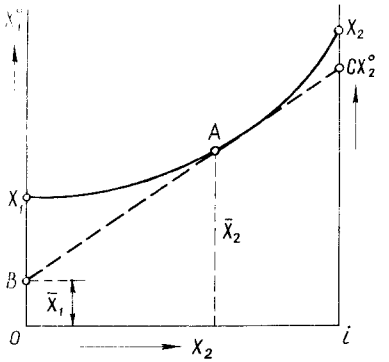
$$N_1 d\bar{X}_1 + N_2 d\bar{X}_2 = 0 \qquad \text{(VII.10)}$$

Бу тенглама *Гиббс-Дюгем тенгламаси* дейилади. Бу тенглама ёрдамида биринчи компонентнинг парциал моляр катталиги маълум бўлса, иккинчи модданинг парциал моляр катталигини ҳисоблаш мумкин:

$$d\bar{X}_2 = -\frac{N_1}{N_2} d\bar{X}_1; \quad d\bar{X}_1 = -\frac{N_2}{N_1} d\bar{X}_2 \qquad \text{(VII.11)}$$

Масалан, агар $X=\mu$ кимёвий потенциал бўлса, (VII.10) тенгламага мувофиқ:

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0; \quad d\mu_1 = \frac{N_2}{N_1} d\mu; \quad d\mu_2 = -\frac{N_1}{N_2} d\mu\ldots \qquad \text{(VII.12)}$$




*VII.1-расм.* Парциал моляр катталикларни аниқлаш.

Парциал моляр катталиклар одатда график усулда аниқланади (VII.1-расм) ордината ўқига $X$, абсцисса ўқига $N_2$ қиймати қўйилади. Сўнг берилган маълум концентрацияда, масалан, А — нуқтада $X-N_2$ эгрисига нисбатан уринма ўтказилиб, ордината ўқини парциал моляр ўқи билан кесишгунча давом эттирилади. $N_1=0$ ва $N_2=0$ да ордина-

та ўқларининг кесишган нуқта $B$, $C$ лар $\bar{X}_1$, $\bar{X}_2$ — ларнинг парциал қийматини беради.

Парциал сон қийматини билгандан сўнг, эритманинг турли хоссаларини ҳисоблаб аниқлаш мумкин. $X_1$, $X_2$ — лар тоза 1,2 моддаларнинг хоссаси.

## ЭРИТМАЛАРНИНГ СИНФЛАРИ

Эритмалар уч синфга бўлинади: идеал эритмалар, чексиз суюлтирилган эритмалар ва реал эритмалар.

*Идеал эритмалар* деб бир хил агрегат ҳолатдаги ва исталган нисбатдаги таркибий қисмлардан ҳосил бўладиган, иссиқлик эффекти ажралмайдиган, ҳажми ўзгармайдиган, идеал газлар аралашганда энтропиянинг ўзгариши содир бўлган ўзгаришга $\Delta S=\Delta S_{идеал}$ ҳамда

$$\Delta V=0, \quad \Delta H=0 \qquad \text{(VII.13)}$$

тенг бўлган эритмаларга айтилади.

Идеал эритмаларнинг термодинамик хоссаси парциал моляр катталиклар ёрдамида ифодаланади. Масалан, бир моль эритма учун

$$\begin{aligned} \Delta V &= N_1\Delta\bar{V}_1 + N_2\Delta\bar{V}_2 \\ \Delta H &= N_1\Delta\bar{H}_1 + N_2\Delta\bar{H}_2 \qquad \text{(VII.14)} \\ \Delta S_{ид} &= N_1\Delta\bar{S}_{1,ид} + N_2\Delta\bar{S}_{2,ид} \end{aligned}$$

ва ҳоказо.

(III.37) тенгламага мувофиқ идеал газлар аралашганда энтропиянинг ўзгариши

$$\Delta S_{ид}=-R(N_1\ln N_1+N_2\ln N_2)$$

ва (VII.13) (VII.14) тенгламалардан:

$$\left.\begin{aligned} \Delta H_1 = 0 \quad \Delta V_1 = 0 \quad \Delta S_{1,ид} = -R\ln N_1 \\ \Delta H_2 = 0 \quad \Delta V_2 = 0 \quad \Delta S_{2,ид} = -R\ln N_2 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.15)}$$

Идеал эритмаларни идеал газлардан фарқи шундаки, идеал газларда заррачалар орасида ўзаро таъсир (тортишув) йўқ, лекин идеал эритмаларнинг заррачалари орасида ўзаро таъсир бор, аммо бу таъсир турли хил заррачаларда бир хил, яъни бир хил ва ҳар хил заррачалар орасида бир хил ўзаро таъсир мавжуддир.



Ўхшаш хоссали моддалардан ташкил топган эритмалар идеал эритмаларга мос келади. Масалан, изотоплар аралашмаси, изомерлар аралашмаси, бир гомологик қаторлаги моддалар аралашмаси ва ҳоказо. Эритма ҳосил бўлганда компонентлар кимёвий потенциалининг ўзгариши:

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i \qquad \text{(VII.16)}$$

идеал эритмалар учун:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln N_i; \quad d\mu_i = RTd\ln N_i = RT\frac{dN_i}{N_i} \qquad \text{(VII.17)}$$

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial N_i}\right)_{TP} = \frac{RT}{N_i} \qquad \text{(VII.18)}$$

$\mu_1^0$ ва $\mu_2^0$ тоза эритувчи ва эрувчининг кимёвий потенциали бўлса:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT\ln N_1; \quad d\mu_1 = RTd\ln N_1 = RT\frac{dN_1}{N_1}$$

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\right) = \frac{RT}{N_1}$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT\ln N_2; \quad d\mu_2 = RTd\ln N_2 = RT\frac{dN_2}{N_2}$$

$$\left(\frac{\partial\mu_2^0}{\partial N_2}\right) = \frac{RT}{N_2}$$

Агар аралашаётган моддалар суюқ ҳолда бўлса, идеал эритмада дифференциал иссиқлик эффекти нолга тенг бўлади. Агар эритувчи қаттиқ ҳолда бўлса, Гесс қонунига мувофиқ унинг эриш иссиқлиги эффекти суюқлашиш иссиқлик эффектига тенг бўлади:

$$Q=Q_1+Q_2$$

Q — эриш иссиқлиги эффекти, $Q_1$ — кристалл панжарани бузишга сарф бўлган энергия (суюқланиш) иссиқлиги, $Q_2$ — эрувчи ва эритувчининг таъсирланиши натижасида ажралган иссиқлик. Идеал эритмаларда $Q_2=0$ бўлганлигидан $Q=Q_1$ бўлади. Яъни эриш иссиқлиги эрувчининг яширин суюқланиш иссиқлигига тенг.

*Чексиз суюлтирилган эритма* — бу хил эритмаларда эриган модданинг концентрацияси чексиз кичик бўлади. Идеал бўлмаган ҳар қандай чексиз суюлтирилган эритмада эритувчи идеал эритмалар қонунига бўйсунади, эриган модда эса бўйсунмайди. Демак, чексиз суюлтирилган эритмаларда эритувчига нисбатан, идеал эритмаларнинг ҳамма тенгламаларини қўллаш мумкин.

Идеал ва чексиз суюлтирилган эритмалар термодинамикасига бўйсунмайдиган эритмалар *реал эритмалар* жумласига киради.

## РЕАЛ ЭРИТМАЛАР. ТЕРМОДИНАМИК АКТИВЛИК

Реал эритмалар идеал ва чексиз суюлтирилган эритмалар қонунига бўйсунмайди. Реал эритмаларнинг хоссалари эритма концентрациясидан ташқари эритманинг компонентлари орасидаги ўзаро таъсирга ҳам боғлиқ. Шунга кўра эритманинг хоссалари билан эритма концентрацияси орасидаги боғланишни ўрганишда бу таъсирни ҳам эътиборга олиш керак. Льюиснинг реал эритмалар назариясида шу ҳолат эътиборга олинган. Реал газлар учун босим P ўрнига учувчанлик *f* ифодасининг қўлланилишини кўрган эдик. Худди шунга ўхшаш, реал эритмада концентрация (C, N) ўрнига термодинамик активлик *a* қўлланилади. Льюис таърифига кўра:

$$a=\gamma C$$

*a* — термодинамик активлик, γ — термодинамик активлик коэффициенти (ёки активлик коэффициенти), *C* — концентрация (турли ифодаларда моляр, моль/л, моль нисбати ва ҳоказо).

Идеал ва чексиз суюлтирилган эритмаларда γ=1 ва $a=c\gamma$ — заррачалар ўртасидаги ўзаро таъсир кучларини акс эттиради, термодинамик активлик коэффициенти маълум реал эритма хоссаларининг қабул қилинган стандарт ҳолатдан (идеал газ, идеал эритма ва ҳоказо ҳолатлардан) четланишини характерлайди.

Термодинамик тенгламалар реал эритмаларга тўғри келсин учун, идеал ва чексиз суюлтирилган эритмаларга мансуб термодинамик тенгламаларда концентрация ифодаси ўрнига термодинамик активлик ифодасини қўллаш керак. Масалан, компонентларнинг кимёвий потенциали қуйидагича:

$$\mu_i=\mu_i^0+RT\ln a_i;\quad d\mu_i=RTd\ln a_i \qquad \text{(VII.19)}$$



ёки

$$\mu_1=\mu_1^0+RT\ln a_1;\quad d\mu_1=RTd\ln a_1$$

$$\mu_2=\mu_2^0+RT\ln a_2;\quad d\mu_2=RTd\ln a_2 \qquad \text{(VII.20)}$$

1 — эритувчи ва эрувчига мансуб белгилар; $\mu^0$ — стандарт ҳолатдаги кимёвий потенциал дейилади. Бир бирида чексиз нисбатда аралашадиган компонентлар эритмалари учун γ = 1 *a*=1 ва $\mu_1=\mu_1^0$, $\mu_2=\mu_2^0$

$$\vdash C_6H_6+C_6H_{12};\ C_6H_{12}+CCl_4;\ C_6H_6+CCl_4 \dashv$$

Ёмон қутбланмаган, ассоциланмаган моддалар эритмасиларни бир хил агрегат ҳолатда аралаштирилганда ΔV=0; ΔH = 0. Лекин энтропиянинг ўзгариши идеал газдагидек бўлади, бир хил ва ҳар хил молекулаларнинг тортишуви кучли тенг, яъни идеал эритмага яқинлашади. Шунга кўра, γ=1; *a*=*c* қабул қилинса кўп хато бўлмайди.

$\mu^0$ — стандарт кимёвий потенциал.

Кимёвий потенциални ҳисоблашда, эритмани ташкил қилган моддаларнинг (компонентлар) хоссасига қараб икки хил стандарт ҳолат қабул қилинади.

*Биринчи стандарт ҳолат* — агар компонентлари бирларида ҳар хил нисбатда аралашса, стандарт ҳолат сифатида тоза моддалар қабул қилинади ва активлик коэффициенти бирга тенг бўлади, яъни γ=1 ва $a_1$=1; $a_2$=1. Демак, шундай ҳолатда (VII. 19) тенгламага мувофиқ

$$\mu_1=\mu_1^{0,I};\ \mu_2=\mu_2^{0,2}$$

«I» рақами 1 стандарт бўйича ҳисобланганини кўрсатади.

*Иккинчи стандарт ҳолат* агар компонентлардан бирортасининг бошқасида чегарали нисбатда эриса (масалан, қаттиқ модда ва газларнинг суюқликда эриши), эритувчи учун биринчи стандарт ҳолат қабул қилинади. Эрувчи модда учун шу модданинг концентрацияси бирга тенг бўлган эритма қабул қилинади. Бу ҳолатда активлик коэффициенти бирга тенг (γ=1) деб қабул қилинади. Демак $a_2=c=1$ ва (VII.19) тенгламага мувофиқ

$$\mu_2=\mu_2^{0,II}$$

# ЭРИТМАЛАРНИНГ МУВОЗАНАТИ

## КОМПОНЕНТЛАРНИНГ ЭРИТМА УСТИДАГИ БУҒ БОСИМЛАРИ

Моддаларнинг буғ босими фундаментал хоссалардан бири бўлиб, у бир қанча бошқа хоссаларни белгилайди. Бу эритмалар учун ҳам тааллуқлидир. Эритмаларнинг буғ босими эритманинг таркиби ва унинг компонентларининг хоссасига боғлиқ. Бу боғланиш Рауль қонунида ўз ифодасини топган. Рауль қонуни олдин тажриба натижалари асосида топилган ва сўнгра назарий ҳисоблаб чиқарилган.

$P^0$ — тоза модданинг, P — тоза модданинг эритмадаги буғ босими бўлса, доимо $P^0 > P$ бўлади. $P^0 - P = \Delta P$ эритма буғ босимининг пасайиши (депрессия) дейилади. $\frac{P^0 - P}{P^0}$ — буғ босимининг нисбий камайиши. Рауль қонунига мувофиқ, биринчи компонент буғ босимининг нисбий камайиши иккинчи компонентнинг моль нисбатига тенг:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2; \quad \frac{P_2^0 - P_2}{P_2^0} = N_1 \qquad \text{(VII.21)}$$

Бу тенгламадан:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2 = 1 - N; \quad P_1^0 - P_1 = P_1^0 - P_1^0 N_1$$

ва

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= N_1 P_1^0 \\ P_2 &= N_2 P_2^0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.22)}$$

умуман қандайдир $i$ — модданинг эритмадаги буғ босими:

$$P_i = N_i P_i^0 \qquad \text{(VII.22a)}$$

*VII. 21, 22 тенгламалар бир хил маънога эга бўлган Рауль қонунининг турли кўринишидир.*

Бу қонунни назарий келтириб чиқарамиз:

Эритма ўз буғи билан мувозанатда бўлганда ҳар қайси компонентнинг эритмадаги ва буғдаги кимёвий потенциаллари ўзаро тенг бўлади, масалан, $i$ — компонент учун:

$$\mu_i = \mu_i'$$



$\mu_i$ ва $\mu_i'$ — компонентнинг эритмадаги ва буғ фазадаги кимёвий потенциали. Агар $i$ — компонентнинг буғи идеал газлар қонунига бўйсунади, деб фараз қилинса, (III.76), (VII.7) ва (VII.19) тенгламаларга мувофиқ:

$$d\mu_i = d\mu_i' = RT d \ln P_i \qquad \text{(VII.23)}$$

Бундан:

$$d \ln P_i = \frac{d\mu_i}{RT}$$

Демак, агар $\mu_1$, $\mu_2$ — эритувчи ва эрувчининг кимёвий потенциаллари, $P_1$, $P_2$ эритувчи ва эрувчи моддаларнинг эритма устидаги парциал буғ босимлари бўлса:

$$d \ln P_1 = \frac{d\mu_1}{RT}; \quad d \ln P_2 = \frac{d\mu_2}{RT}$$

Мувозанат ҳолатда эса $\mu_i = \mu_i'$ ; $d\mu_i = d\mu_i'$ бўлади. (III.79) тенгламада T=const бўлганда: $dF = -PdV = \frac{RT}{V} dV = RTd\ln P$ ва бундан $d\mu = RTd\ln N$

$$\left.\begin{aligned} \mu_i &= \mu_0 + RTP_1; \quad d\mu_1 = RTd\ln N_1 \\ \mu_i &= \mu_0 + RT\ln P_i; \quad d\mu_i = RTd\ln N_i \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.24)}$$

(VII.23) тенгламадан

Демак, $d\ln P_i = d\ln N_i$. Дарҳақиқат, (VII.17) ва (VII.21) тенгламалардан

$$d\ln P_i = d\ln N_i.$$

Бу тенгламанинг чап томонини $P_i^0$ дан $P_i$ гача ва ўнг томонини $N_i = 1$ дан $N_i$ гача интегралланса:

$$\ln \frac{P_i}{P_i^0} = \ln N_i \quad \text{ёки} \quad \frac{P_i}{P_i^0} = N_i \qquad \text{(VII.25)}$$

$P_i^0$ : $P_1$ — тоза $i$ компонентнинг ва шу компонентнинг эритмадаги концентрацияси $N_i$ бўлганда, эритма устидаги буғ босими (VI.25) дан бир-бирида чексиз нисбатда эрийдиган (аралашмага) 1 ва 2 суюқликлар учун

$$P_1 = N_1 P_1^0; \quad P_2 = N_2 \cdot P_2^0$$

Эритманинг умумий буғ босими P компонентларнинг эритмадаги буғ босимларининг йиғиндисига тенг:

$$P = P_1 + P_2 = N_1 P_1^0 + N_2 P_2^0$$

агар $N_2 = 1 - N_1$ эканлиги эътиборга олинса:

$$P = P_2^0 + N_1(P_1^0 - P_2^0) \qquad \text{(VII.26)}$$

VII.2- расмда (VII.22) ва (VII.26) тенгламаларнинг график ифодаси тасвирланган.

Чексиз суюлтирилган эритмалар учун Рауль қонуни фақат эритувчига нисбатан тўғри келади, эриган модда учун эса қўлланилмайди. Рауль қонуни дастлаб бевосита тажриба асосида топилган бўлиб, кейин назарий жиҳатдан ҳам исботланди.

Рауль қонунига мувофиқ (VI.22, 26) эритманинг буғ босими (P) моль нисбати $N$ билан ўзгариши тўғри чизиқли, лекин реал эритмалар бу қонундан мустаснодир. Реал эритмалар учун Рауль қонуни:

$$P_1 = P_1^0 a_1; \quad P_2 = P_2^0 a_2 \qquad \text{(VII.27)}$$

*Четланиш икки хил: мусбат ва манфий бўлиши* мумкин. *Мусбат четланишда* тажрибада бевосита кузатилган буғ босими Рауль қонунига мувофиқ ҳисобланган буғ босимдан ($P_1$, $P_2$, ... $P_n$) ортиқ бўлади. Агар турли хил молекулалар орасидаги тортишув энергияси бир хил молекулалар орасидаги тортишув энергиясидан кичик бўлса, мусбат четланиш содир бўлади. Манфий четланишда аксинча ҳолат кузатилади. Мусбат четланишга $CH_3COCH_3$—$CS_2$, яъни ацетон — углерод (IV)-сульфид, манфий четланишга $CH_3COCH_3$—$CHCl_3$; HCl—$H_2O$ аралашмалар мисол бўла олади.

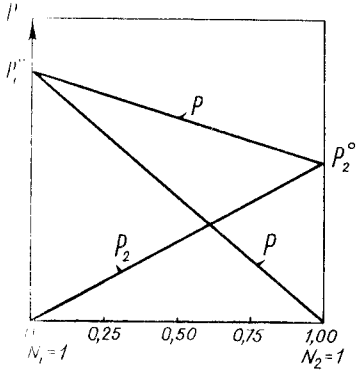
Четланишнинг содир бўлишига компонентларнинг диссоциаланиши ёки ассоциаланиши ҳам сабаб бўлади. Компонентлар бирикма ҳосил қилса *манфий четланиш* юз беради, тоза компонентларда уларни аралаштиришдан олдин мавжуд бўлган ассоциатларнинг диссоциаланиши эса мусбат четланишга олиб келади. Мусбат четланишда эритма тайёрлаш жараёнида иссиқлик ютилади, манфий четланишда эса аксинча иссиқлик ажралади. Бу хил четланиш сабабли буғ босими таркиб диаграммасида $N_1$, $N_2$ ўзгариши билан эгри чизиқ ҳосил бўлади. Система иситилган сари мусбат четланиш камаяди, совитилган сари эса кучаяди. Эритма кучли совитилганда иккита суюқлик қатлами ҳосил бўлади, компонентлар бир-бирида чекли эрийдиган бўлиб қолади.



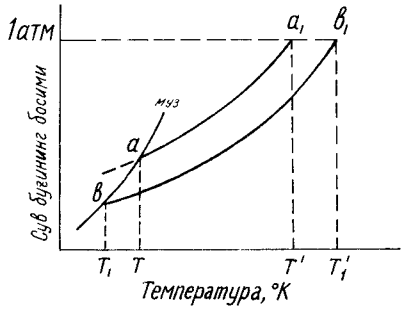
## ЭРИТМАЛАРНИНГ МУЗЛАШ ВА ҚАЙНАШ ТЕМПЕРАТУРАЛАРИ

Фараз қилайлик, бирор учувчан эмас (масалан, қаттиқ модда) модда бирор суюқликда (масалан, сувда) эриб чексиз суюлтирилган эритма ҳосил қилсин. Бунда эритманинг буғ босими (P) эритувчининг эритмадаги буғ босими $P_1$ га тенг бўлади ва эритувчи учун Рауль қонунини ёзиш мумкин бўлади. VII.2- расмда соф эритувчи буғ босими $P_1^0$ нинг ва эритма буғ босими $P$ нинг температурасидан ўзгариши тасвирланган. (III.99) тенгламада температура ўзгариши билан буғ босимининг нақадар кескин ўзгариши бир фазадан иккинчи фазага ўтиш иссиқлик (шартли иссиқлик) қийматига боғлиқ эканлиги кўрсатилган эди. Музлаш (ёки суюқланиш) иссиқлиги буғланиш иссиқлигидан анча катта бўлади. Температура ўзгариши билан қаттиқ модданинг буғ босими суюқ моддани буғ босимига қараганда кескин ўзгаради. Шу сабабли температура ўзгариши билан қаттиқ модданинг буғ босими эритувчи ва эритманинг буғ босимларини кесиб ўтади.

Суюқ ва қаттиқ моддаларнинг кимёвий потенциаллари (ёки буғ босимлари) бир-бирига тенглашганда музлаш (ёки суюқланиш) рўй беради (VII.3- расм). Демак, *музлаш*




*VII.2-расм.* Рауль қонунининг график ифодаси.




*VII.3-расм.* Температура ўзгариши билан муз, сув, эритма буғ босимларининг ўзгариши.

*(суюқланиш) температурасида суюқ ва қаттиқ моддаларнинг буғ босимлари бир-бирига тенглашади, а* нуқтада эрувчи (сув)нинг буғ босими, *b* нуқтада эритманинг буғ босими музнинг буғ босими билан тенглашади. Демак, *а* нуқтада сув ва *b* нуқтада эритма музлайди. Сувнинг буғ босими $T$ температурада, эритманинг буғ босими эса $T_1$ температурада музнинг буғ босимига тенглашади. Демак, $T$ сувнинг ва $T_1$ эритманинг музлаш температурасидир. Диаграммада кўрсатилишича, $T_1$ ҳамма вақт Т дан паст бўлади. Шундай қилиб, эритма *ҳамма вақт эритувчига нисбатан паст температурада музлайди:* $T > T_1$; $\Delta T = T - T_1$; $\Delta T$ — эритма музлаш температурасининг пасайиши, деб аталади.

Суюқликнинг буғ босими атмосфера босимига тенглашганда суюқлик қайнай бошлайди. Қайнаш температурасида суюқликнинг буғ босими атмосфера босимига тенглашади. *Эритма ҳамма вақт эритувчига нисбатан юқори температурада қайнайди:* $T_1 > T$; $\Delta T = T_1 - T$; $\Delta T$ — эритма қайнаш температурасининг кўтарилиши деб аталади.

Эритма музлаш температурасининг пасайиши ва қайнаш температурасининг кўтарилиши эритманинг концентрациясига пропорционалдир. Эритманинг концентрацияси ортган сари эритувчи билан эритманинг буғ босимлари орасидаги тафовут катталашади, $\Delta T$ ҳам ортади:

$$\Delta T = EC \qquad \text{(VII.28)}$$

бунда, $C$ — моляр концентрация, Е — фақат эритувчи табиатига боғлиқ бўлган, мутаносиблик катталиги. Агар $C=1$ бўлса, $\Delta T = E$ бўлади. Демак, $E$ бир моляр эритма музлаш температурасининг пасайиши (ёки қайнаш температурасининг кўтарилиши), Е катталик музлаш температурасининг моляр пасайиши (ёки қайнаш температурасининг моляр кўтарилиши), ёхуд *криоскопик константа (эбулиоскопик константа)* дейилади. Турли эрувчиларнинг қандай бўлмасин бирор эритувчидаги бир моляр эритмасида эриган моддаларнинг молекулалар сони бир хил бўлади, демак, Рауль қонунига мувофиқ буғ босимининг пасайиши ҳам бир хил бўлади. Шундай қилиб, Е нинг сон қиймати эриган модданинг табиатига эмас, балки эритувчининг табиатига боғлиқдир. Масалан, сувнинг криоскопик константаси 1,86 га, бензолники 5,12 га тенг. Сувнинг эбулиоскопик константаси 0,52 га, бензолники 2,6 га тенг.

Агар $G$ грамм эритувчида $g$ грамм модда эриган бўлса, бу эритманинг моль концентрацияси:



$$C = \frac{g \cdot 1000}{MG} \qquad \text{(VII.29)}$$

Бунда: $M$ — эриган модданинг молекуляр массаси. G нинг бу қийматини (VII.29) тенгламага қўйиб, М топилади:

$$M = E\frac{g}{G} \cdot \frac{1000}{\Delta T} \qquad \text{(VII.30)}$$

Шундай қилиб, *эриган модданинг молекуляр массасини, эритма музлаш температурасининг пасайишидан (криоскопик усул ёки қайнаш температурасининг кўтарилишидан (эбулиоскопик усул) фойдаланиб аниқлаш мумкин.*

Бу натижаларни пjрциал моляр катталиклар қоидасидан фойдаланиб ҳам олиш мумкин.

Музлаш температурасида эритмадаги эритувчи қаттиқ ҳолдаги эритувчи билан мувозанатда бўлади. Эритувчининг эритмадаги кимёвий потенциали $\mu_1$ музлаш температурасига ва эритманинг таркибига, қаттиқ ҳолатдаги эритувчининг кимёвий потенциали $\mu_1^0$ эса музлаш температурасига боғлиқ суюқ, қаттиқ фазалар мувозанатда бўлганда:

$$\mu_1(N_1 T) = \mu_1^0(T) \qquad \text{(VII.31)}$$

$T$ — лар музлаш температуралари.

Бу ифода тўла дифференциалланса:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,P} dN_i + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{N_1,P} dT = \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial T}\right)_P dT \ldots \qquad \text{(VII.32)}$$

ва (III.61) га ўхшаш

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right) = -\bar{S}_1; \quad \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial T}\right) = -S_1^0 \qquad \text{(VII.33)}$$

$\bar{S}_1$ — эритувчининг маълум концентрацияда эритмадаги порциал моль энтропияси, $\bar{S}_0$ бир моль тоза эритувчининг энтропияси. Бу ифодалар (VII.32) га қўйилса:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,P} dN_1 = \Delta \bar{S}_1 dT \ldots \qquad \text{(VII.34)}$$

Бу тенгламада $\Delta \bar{S}_1 = \bar{S}_1 - \bar{S}_1^0$ эритма ҳосил бўлиш жараёнидаги эритувчининг порциал моляр энтропияси ўзгариши. Тенглама (III. 29) га ўхшаш

$$\Delta\overline{S}_1 = \frac{\Delta\overline{H}_1}{T} \qquad \text{(VII. 35)}$$

Т — музлаш температураси. $\Delta\overline{H}_1$ — қаттиқ ҳолдаги эритувчидан эритма ҳосил бўлганда эритувчининг порциал моляр энтальпиясининг ўзгариши ёки музлаш температурасида, қаттиқ эритувчининг шу берилган таркибидаги эритмада дифференциал эриш иссиқлиги $\Delta\overline{H}_1$ — эритувчининг моляр суюқланиш иссиқлиги. Демак, (VII.34, 35) тенгламадан:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N_1}\right) = \frac{T}{\Delta\overline{H}_1}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,P} \qquad \text{(VII.36)}$$

Бу тенгламада $\left(\frac{\partial T}{\partial N_1}\right) > 0$. Демак $N_1$ камайиши, яъни $N_2$ (эрувчи) ортиши билан эритманинг музлаш температураси пасайиб боради.

Агар (VI.36) тенгламага $\left(\frac{\partial \mu}{\partial N_1}\right)$ қиймати (VII. 18) дан олиб қўйилса:

$$dT = \frac{RT^2}{\overline{H}_1} d\ln N_1 \qquad \text{(36a)}$$

бўлади ва бу тенгламани Т (эрувчининг музлаш температураси)дан $T_1$ (эритманинг музлаш температураси) гача ва концентрация $N$=1 дан $N_1$ гача интегралланса:

$$\Delta T = \frac{TT_1}{\overline{H}_1} \ln N_1 \qquad \text{(VII.37)}$$

келиб чиқади.

Суюлтирилган эритмалар учун тахминан $T \approx T_1$ деб қабул қилиш мумкин. $\ln N_1$ ни қаторларга ажратилганда,

$$-\ln N_1 = -\ln(1 - N_2) \approx N_2 \qquad \text{(VII.37a)}$$

ва эритма кучли суюлтирилганда эритмадаги эритувчини моль лар сонини эритувчининг моль лар сонига тенг, деб қабул қилиш мумкин:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_2 + \frac{1000}{M}} = \frac{n_2 M}{1000} \qquad \text{(VII.37б)}$$



$M$ — эритувчининг молекуляр массаси, $n_2$ эса 1000 эритувчидаги эрувчининг моль лар сони, яъни эритманинг моляль концентрацияси С дир. Демак, (VII.37) тенгламадан:

$$\Delta T = \frac{TT_1}{\overline{H}_1} \ln N_1 = \frac{RT^2}{\overline{H}_1} \cdot \frac{n_2 M}{1000} = \frac{RT}{H} C \qquad \text{(VII.38)}$$

$H$ — яширин суюқланиш иссиқлиги.
Агар $C$=1 бўлса:

$$\frac{RT^2}{\overline{H}_1} = E \quad \Delta T = E \cdot C \text{ деб олинса} \qquad \text{(VII.39)}$$

$E$ — криоскопик константа дейилади. Эритманинг қайнаш жараёни учун ҳам худди шу усулда тенглама келтириб чиқариш мумкин $E = \frac{RT^2}{\overline{H}_1}$ $\overline{H}$ — яширин буғланиш иссиқлиги ва $T$ — эритувчининг қайнаш температураси, Е — эбулилоскопик константасини сув учун ҳисоблаб чиқарайлик: 1 г сув 100°С да буғга айланганда 539 ккалл иссиқлик ютилади, демак сувнинг эбулиоскопик константаси:

$$E = \frac{RT^2}{1000 \cdot H} = \frac{1{,}987 \cdot 372^2}{1000 \cdot 539} = 0{,}516 \qquad \text{(VII.40)}$$

## ОСМОТИК БОСИМ

Эритувчини ўтказадиган, аммо эриган моддани ўтказмайдиган парда ярим *ўтказгич парда* дейилади. Агар эритма эритувчидан ярим ўтказгич парда билан ажратилган бўлса, эритувчи ўз-ўзича эритмага ўтади. Бу *ҳодиса осмос дейилади. Эритувчини эритмага ўтказмасдан эритувчи билан эритма орасидаги мувозанатни сақлаш учун эритмага берилиши керак бўлган босим* $\pi$ *— осмотик босим дейилади.* Мувозанатда тоза эритувчининг кимёвий потенциали $\mu_1^0$ билан унинг эритмадаги кимёвий потенциали $\mu_1$ ўзаро тенг бўлади. Эритмадаги кимёвий потенциал осмотик босим $\pi$ га ва эритманинг концентрациясига боғлиқ. Мувозанат қарор топганда:

$$\mu_1(N_1\pi) = \mu_1^0 \qquad \text{(VII.41)}$$

Бу ифодани $T$=const да дифференциалласак ва $d\mu_1^0=0$ эканлигини эътиборга олсак:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial N_i}\right)dN_i+\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\pi}\right)d\pi=0 \qquad \text{(VII.42)}$$

Бу тенглама (III.61) тенгламага ўхшайди. Бинобарин:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\pi}\right)_N=\bar{V}_1 \qquad \text{(VII.43)}$$

$\bar{V}_1$ — эритувчининг эритмадаги парциал моль ҳажми (VI.42) ва (VII.43) тенгламаларга кўра

$$\frac{d\pi}{dN_1}=-\frac{1}{v_1}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,\pi} \qquad \text{(VII.44)}$$

Бу тенглама осмотик босимни эритманинг концентрациясига ва эритувчининг кимёвий потенциалига (эритувчининг хоссасига) боғланишини ифодалайди.

Агар эритма чексиз суюлтирилган бўлса, эритувчининг парциал моль ҳажми У, тоза эритувчининг моляр ҳажми $\bar{\partial}_1$ га тенг, деб фараз қилиш мумкин:

$$\mu_i=\mu_0+RT\ln N_i;\ d\mu_i=RT\ln N_1$$

Бу тенглама эътиборга олинса (VII.44) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$\frac{\partial\pi}{d\ln N_1}=-\frac{RT}{V_1^0} \qquad \text{(VII.45)}$$

Бу тенглама 0 дан π гача ва $N_1$ дан 1 гача интегралланса,

$$\pi=-\frac{2.3RT}{V_1^0}\lg N_1 \qquad \text{(VII.46)}$$

$\lg N_1$ қаторларга ажратилса, $\lg N_1=-\lg(1-N_2)\approx N_2$

$$\pi=\frac{N_2}{V_1^0}RT$$

ва $\frac{N_2}{V_1^0}=C$ эритманинг концентрацияси моль/л бўлганда:



$$\pi=C\cdot R\cdot T \qquad \text{(VII.47)}$$

Бу *Вант-Гоффнинг осмотик босим қонуни* тенгламасидир. Бу тенгламада $R$ нинг сон қиймати универсал газ доимийси ($R$) нинг қийматига тенг. Вант-Гофф қонуни тажриба натижасида яратилган. Бу қонун идеал эритмаларгагина мосдир.

Реал эритмалар учун:

$$\mu_i=\mu_i^0+RT\ln a_i$$

ох тенгламани $N_1$ — бўйича дифференциаллаб (VII.44) тенгламага қўйилса:

$$\frac{d\pi}{dN_1}=-\frac{RT}{\bar{V}_0}\left(\frac{\partial\ln a_1}{\partial N_1}\right) \qquad \text{(VII.48)}$$

Бу тенгламада $v_1$ — эритувчининг парциал моляр ҳажми: реал эритмаларда осмотик босимнинг эритма концентрациясига қараб ўзгаришини ифода қилади. Бу тенгламани интеграллаш учун эритма $a_1$ нинг ва эритувчи парциал моляр ҳажмининг эритма таркибига қараб ўзгариши маълум бўлиши керак.

## ТЕРМОДИНАМИК АКТИВЛИКНИ ЎЛЧАШ

Кўпинча термодинамик активлик коэффициенти ўлчангандан сўнг $a=\gamma\cdot c$ тенгламасидан маълум концентрациядаги эритма учун «$a$» топилади. Активлик коэффициенти (активлик) бир неча хил усуллар билан ўлчанади. Асосан, эритманинг турли хоссалари буғ босими, музлаш температураси, қайнаш температураси ва ҳоказоларни ўлчаш асос қилиб олинади.

1. Агар эриган модда учувчан суюқлик бўлса, активликни буғ босими орқали ҳисоблаш мумкин. (VII.20) тенгламадан

$$a_2=\frac{P_2}{P_2^0} \qquad \text{(VII.49)}$$

$P_2^0$, $P_2$ — эрувчи модданинг тоза ҳолатдаги ва ўша модданинг эритмадаги буғ босими. Бу усулда стандарт ҳолат сифатида тоза модда қабул қилинади, яъни уни $\gamma$=1 га тенг деб қабул қилинади.

Агар эриган модда қаттиқ ҳолатда бўлса биринчи стандарт ҳолатдан фойдаланиб бўлмайди, бунда иккинчи стандарт ҳолатдан, яъни чексиз суюлтирилган эритма хоссасидан фойдаланиш керак бўлади:

$$\frac{P_2}{N_2} = \frac{k_2 a_2}{N_2}; \quad \frac{P_2}{N_2} = k_2\gamma_2 = y \qquad \text{(VII.50)}$$

Агар $N_2 \to 0$ (яъни эритма чексиз суюлтирилган) бўлса:

$$\left(\frac{P_2}{N_2}\right)_{N_2 \to 0} = (k_2\gamma_2)_{N_2 \to 0} = k_2 = y_0 \qquad \text{(VII.51)}$$

(VII.50) ва (VII.51) тенгламалардан қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\gamma_2 = \frac{y}{k_2}; \quad a_2 = \gamma_2 N_2 \qquad \text{(VII.52)}$$

$y_0$ — график усул билан $P_2/N_2$ координата $N_2 \to 0$ гача экстраполяция қилиб топилади.

Чексиз суюлтирилган эритмадаги эритувчининг активлигини ўлчашда стандарт ҳолат сифатида тоза суюқлик олинса $\gamma_1 = 1$ бўлади, эриган модданинг активлигини ўлчашда чексиз суюлтирилган эритма стандарт ҳолат сифатида қабул қилинса $\gamma_2 = 1$ булади.

Агар эриган модда суюқлик бўлиб, эритувчи билан чексиз миқдорда аралашса, унинг активлигини иккала стандарт ҳолатда аниқлаш мумкин; бу усуллардан топилган $a^1$, $a'_2$ қийматлари ҳар хил бўлади:

$$\frac{a_1^1}{a_2^1} = \frac{k_2}{P_2^0} \qquad \text{(VII.53)}$$

$P_2^0$ — тоза суюқ модда устидаги буғ босими, $K_2$ — Генри доимийлиги.

2. Эритувчининг эритмадаги буғ босимини ўлчаш билан эрувчининг термодинамик активлигини ёки активлик коэффициентини Гиббс-Дюгем тенгламаси ёрдамида аниқлаш мумкин. (VII.11) тенгламага кўра:

$$d\ln a_2 = \frac{N_1}{N_2} d\ln a_1 \qquad \text{(VII.54)}$$

ва



$$d\ln\gamma_2 = -\frac{N_1}{N_2} d\ln\gamma_1 \qquad \text{(VII.55)}$$

$a_1$ — эритувчи ва $a_2$ — эрувчи моддага мансуб. Агар бу тенгламалар интегралланса:

$$\lg a_2 = \lg a_2^1 + \int_{a_1^1}^{a_1} \frac{N_1}{N_2}(-\lg a_1) \qquad \text{(VII.56)}$$

$$\lg\gamma_2 = \lg\gamma_2^1 + \int_{\gamma_2^1}^{\gamma_2} \frac{N_1}{N_2}(-\lg\gamma_1) \qquad \text{(VII.57)}$$

$a_1$, $a_2$ эритувчи ва эрувчининг $N_i$ концентрациядаги термодинамик активлиги ёки активлик коэффициенти. Интегрални ечиш учун $a_1'$, $a_2'$ ... $a$ (ва $\gamma_1'$, $\gamma_2'$ ... $\gamma$) маълум бўлиши керак. Турли концентрацияда эритувчининг $a$ қийматини эритувчининг эритма устидаги буғ босимини ўлчаш орқали (VI.20) тенглама ёрдамида аниқлаб, интегрални график усул билан ёзилади.

Юқорида айтилганлар идеал эритмалар учун $\gamma=1$, реал эритмалар, шу жумладан, суюлтирилган эритмалар учун $\gamma \approx 1$ бўлади. Агар эритма Рауль қонунидан мусбат четланса $\gamma>1$ ва манфий четланса $\gamma<1$ бўлади.

## Б. ЭРУВЧАНЛИК

### ГАЗЛАРНИНГ СУЮҚЛИКЛАРДА ЭРИШИ

Газлар суюқликларда маълум миқдорда эрийди. Газ фазаси билан эритма мувозанатда бўлганда эриган газ миқдори (эрувчанлиги) температурага ва газнинг парциал босимига боғлиқ. Газларнинг эрувчанлигига босимнинг таъсири Генри қонунига бўйсунади.

$$P_2 = KN_2; \quad P_2 = Ka_2 \qquad \text{(VII.58)}$$

P — газнинг парциал босими.

Бу қонун кичик босимдагина ўз кучини сақлайди. Агар $N$ эрувчанлик бўлса $N = \frac{P_2}{K}$ бўлади. Демак, *эрувчанлик газнинг парциал босимига пропорционал* $\frac{1}{K} = K_{эр}$ ва темпера-

турага боғлиқ бўлиб *эрувчанлик коэффициенти* дейилади. Амалда эрувчанликни моль нисбати ($N$) билан эмас, ҳажм бирлигида ифодалаш қабул қилинган, яъни

$$V_T = k_{эр} P_2 \qquad \text{(VII.59)}$$

$V_T$ — $T$ температурадаги газ ҳажми.

Агар газнинг ҳажми $T_0$=273,16°$K$ билан ўлчанса,

$$V_0 = k_{ю} P_2 \qquad \text{(VII.60)}$$

$k_{ю}$ — газнинг ютилиши дейилади. Газнинг парциал босими бирга тенг бўлганда, 273,16°K да эритувчининг ҳажм бирлигида эриган газнинг ҳажми.

$k_{эр}$ ва $k_{ю}$ боғланиши

$$\frac{K_{эр}}{K_{ю}} = \frac{V_T}{V_0}$$

Агар газ идеал газлар қонунига бўйсунади деб фараз қилинса, Гей-Люссак қонунига биноан,

$$\frac{V_T}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

ва

$$\frac{K_{эр}}{K_{ю}} = \frac{T}{T_0} = \frac{T}{237{,}16} \qquad \text{(VII.61)}$$

Газлар эриганда иссиқлик ажралади. Шунга кўра Ле-Шателье принципига мувофиқ, температура ошиши билан эрувчанлик камаяди ($\frac{\partial N}{\partial T} < 0$). Бу боғланиш қуйидагича ифодаланади (VII, 36 а) $\left(\frac{\partial \ln N}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}$

$\Delta H$ — газнинг дифференциал (парциал) эриш иссиқлиги, агар бу тенглама $T_2 - T_1$ чегарасида интегралланса:

$$\ln N = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \qquad \text{(VII.62)}$$

Агар $\Delta H$ температурага боғлиқ бўлмаса, яъни турғун сон деб фараз қилинса:

$$\ln \frac{N_2}{N_1} = \frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{RT_1 \cdot T_2} \qquad \text{(VII.63)}$$

келиб чиқади.



$N_1$, $N_2$ лар $T_1$ ва $T_2$ — температурадаги эрувчанлик.

**Қаттиқ моддаларнинг суюқликда эришида** эрувчанлик тўйинган эритма концентрацияси билан ўлчанади. Қаттиқ моддалар эрувчанлигининг температура билан ўзгаришини Шредер тенгламаси ифодалайди:

$$\frac{d \ln N}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \text{(VII.64)}$$

$N$ — тўйинган эритма концентрацияси, $\Delta H$ — яширин суюқланиш эриш иссиқлиги. Қаттиқ моддалр эриганда иссиқлик ютилганда ($\Delta H$) ва Ле-Шателье принципига биноан:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right) > 0$$

Демак, температура ошиши билан эрувчанлик ошади. Тенглама интегралланса ва $\Delta H$ температура билан ўзгармайди (VII, 64), яъни турғун сон

$$\ln N = C - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad \text{(VII.65)}$$

$C$ — интегралаш доимийлиги. Бу тенглама тўғри чизиқ тенгламасидир. Демак, температура ўзгариши билан эрувчанлик тўғри чизиқ тенгламасига мувофиқ ўзгаради. Агар координаталарнинг ордината ўқига $\ln N$ ва абсцисса ўқига $\frac{1}{T}$ қўйилса, тўғри чизиқ олинади. Бу чизиқда $(\ln N - \frac{1}{T})$ деб фараз қилинса:

$$\text{tg}\alpha = \frac{\Delta H}{R} \text{ га тенг ва } \Delta H = R \,\text{tg}\alpha$$

шундай қилиб эриган модданинг яширин суюқланиш иссиқлигини ҳисоблаб топиш мумкин.

Агар (VII. 64) тенглама $T_1$ дан $T_2$ гача интегралланса:

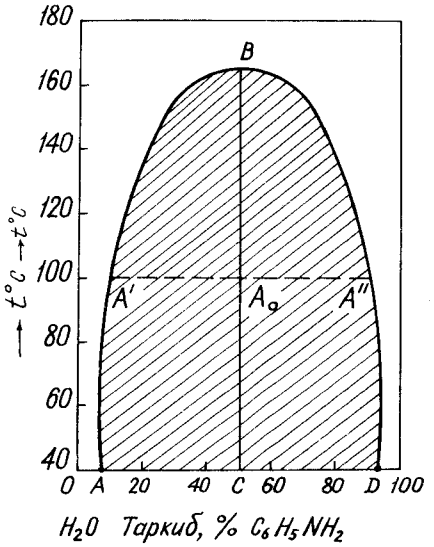
$$\ln \frac{N_2}{N_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \qquad \text{(VII.66)}$$

Бунда: $N_1$ ва $N_2$ $T_1$ — $T_2$ даги эрувчанлик.

Агар эритма реал эритма бўлса Шредер тенгламасида $N$ нинг ўрнига «$a$» қўйиб интегралаш керак. Лекин бунда, $a = \varphi(T)$ ва $\Delta H = \varphi(T)$ боғланишни билиш керак бўлади.

## СУЮҚЛИКЛАРНИНГ СУЮҚЛИКЛАРДА ЭРИШИ

Суюқликлар бир-бирида амалда эримаслиги (сув-ёғ, сув-бензол), ўзаро кам аралашиши (сув-эфир, сув-анилин) ёки бир-бирида чексиз араланиши (сув-этил спирт) мумкин. Бу ҳодиса шартли бўлиб, ташқи шароит ўзгариши билан ўзгариши мумкин. Мисол учун, сув ва анилиндан иборат системани олайлик. Агар сувга анилин қўшилса, икки қатлам — сув ва анилин қатлами ҳосил бўлади. Лекин сув қатламида бир оз анилин (20°С да 3,1%) ва анилин қатламида бир оз сув (20°С да 5%) эриган бўлади. Температура ортганда улар бир-бирида кўпроқ эрий бошлайди. Бу VII,4- расмда кўрсатилган AA′B анилин сувда ва DA″B сувнинг анилиндаги эрувчанлигини температурага қараб ўзгаришини кўрсатади. AA′BA″D чизиғи ичкарисидаги (чизилган) соҳа икки қатламдан, ташқарисидаги соҳалар эса битта қатламдан иборат. Шунга кўра AA′BA″D чизиғи *қаватланиш эгриси* дейилади. *B* нуқтадан юқорида (168°С дан юқорида) компонентлар бир-бирида чексиз эрийди. Бу *температура эрувчанликнинг юқори критик температураси* дейилади. Температуранинг маълум қийматидаги бу икки хил эритма (масалан, A′ ва A″ эритмалар) *ёндош эритмалар* дейилади. Бир-бири билан ёндош мувозанат (масалан, A′—A″) ҳолатларни бирлаштирган чизиқларни ($CA_0B$ чизиғи) *боғловчи тўғри чизиқлар* ёки *коннодалар* деб аталади. *Ёндош системаларни мувозанатларнинг ўртача концентрацияси $C_0$, $A_0B$ температура билан тўғри чизиқ қонуни бўйича ўзгаради ва бу чизиқнинг қаватланиш эгри чизиғи билан* учрашган нуқтаси (B) *эрувчанликнинг критик температурасини* ташкил этади (*Алексеев қоидаси*).




*VII.4-расм.* Сув ва анилиннинг турли нисбатда ўзаро эриши.



Баъзи моддаларнинг бир-бирида ўзаро эрувчанлиги температура пасайиши билан ортади. Уларда эрувчанликнинг пастки критик температураси мавжуд. Маълум температурадан пастда улар бир-бирида чексиз эрийди: масалан, сув-диэтиламин. Баъзи системалар юқори ва пастки эрувчанлик критик температурасига эга (сув-изоамил спирт; сув-никотин). Улар маълум температураларда чекли ёки чексиз эрийди.

Суюқликларнинг бир-бирида эриш жараёни жуда мураккаб, бу ҳодисани тўла ўз ичига олган ягона назария яратилган эмас. Лекин тажрибадан олинган натижаларга кўра кўпчилик моддалар бир-бирида яхши эрийди. Масалан, углеводородлар бир-бирида, спиртлар бир-бирида, қутбланган моддалар эса қутбланган моддаларда яхши эрийди.

## ИККИ СУЮҚЛИК ҚАВАТИДА УЧИНЧИ МОДДАНИНГ ТАҚСИМЛАНИШИ. ЭКСТРАКЦИЯ

Тақсимланиш қонуни. Амалий жиҳатдан бир-бирида эримайдиган икки суюқ қатламдан иборат системага учинчи модда қўшилса, бу модда икки қатлам бўйлаб тақсимланади. Мувозанатда бу учинчи модданинг кимёвий потенциали иккала қаватда бир хил бўлади: $\mu_1=\mu_2$ кимёвий потенциаллар ифодасига кўра:

$$\mu_{0,1}+RT\ln a_1=\mu_{0,2}+RT\ln a_2 \qquad \text{(VII.67)}$$

Бунда: $a_1$, $a_2$ — учинчи модданинг биринчи ва иккинчи қатламдаги термодинамик активлиги $\mu_{0,1}$, $\mu_{0,2}$ — биринчи ва иккинчи қаватдаги учинчи модданинг стандарт кимёвий потенциали (VII.67) тенгламадан

$$\ln\frac{a_2}{a_1}=\frac{1}{RT}(\mu_{0,1}-\mu_{0,2})=\ln K \qquad \text{(VII.68)}$$

ёки

$$K=\frac{a_2}{a_1} \qquad \text{(VII.69)}$$

(VII.69) тенглама *тақсимланиш қонунининг* ифодасидир. K — *тақсимланиш коэффициенти.* (VII.69)га мувофиқ, маълум температурада $K$=const. $K$ нинг қиймати температурага, эритувчи ва эрувчи моддалар табиатига боғлиқ. Шундай қилиб, *мувозанатда учинчи модданинг иккала қатламдаги активликлари орасидаги нисбат ўзгармас температурада ўзгармас катталикдир.*

Амалий мақсадлар учун суюлтирилган эритмаларда активлик ўрнига концентрацияни қўллаш мумкин.

$$K' = \frac{C_2}{C_1} \qquad \text{(VII.70)}$$

$K$, $K'$ — лар бир-бири билан қуйилагича боғланган бўлади: $K = \frac{a_2}{a_1} = \frac{\gamma_2 c_2}{\gamma_1 c_1} = K' \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$. Кучли суюлтирилган системада $K = K'$. (VII.69, 70) тенглама *Нернстнинг тақсимланиш қонуни* номи билан юритилади.

Агар эриган (учинчи) модда эритувчилардан бирида диссоциаланса ёки ассоциаланса, буни эътиборга олиш керак бўлади ва тақсимланиш қонуни қуйидагича ифодаланади:

$$K'' = K_D K' = \frac{C_2^n}{C_1} \qquad \text{(VII.71)}$$

(VII.71) тенглама *Шиловнинг тақсимланиш қонунидир*. $n$ — диссоциаланиш ва ассоциаланиш натижасида заррачалар сонининг ўзгариши. Агар $AB \rightarrow A + B$ жараёни бораётган бўлса $n=2$, агар $2AB \rightarrow (AB)_2$ жараёни бораётган бўлса, $n = \frac{1}{2}$ бўлади.

Агар $a_1$, $a_2$ — маълум бўлса ва (VII.69) тенгламадан фойдаланилса диссоциаланиш ва ассоциаланишларни ҳисобга олмаса ҳам бўлади, термодинамик активлик ифодасида бу жараёнлар ҳисобга олинган бўлади. Тақсимланиш қонуни ёрдамида ҳам термодинамик активликни ҳисоблаш мумкин.

Экстракция. Экстракция жараёни модданинг бир-бири билан амалда аралашмайдиган эритувчилар ўртасида тақсимланишига асосланган. *Моддаларни бир суюқликдан ёки қаттиқ моддалардан бошқа эритувчи (экстрагент) ёрдамида ажратиб олишга экстракция* дейилади. Экстракция саноатда кенг қўлланилади. Масалан, бензол (экстрагент) ёрдамида чигитдан ёғ ажратиб олинади. Экстракция бир неча босқичда, парциал экстракция йўли билан олиб борилади.

Эритувчининг $V_1$ ҳажмида $g_0$ грамм экстракция қиладиган модда бўлсин. Унга $V_2$ ҳажм экстрагент қўшиб, ишлов берилганда биринчи эритувчида $g_1$ модда қолсин. Бунда экстрагентга $(g_0 - g_1)$ грамм модда ўтади. Демак, биринчи эритувчида ва экстрагентда моддалар концентрацияси:



$$C_1 = \frac{g_1}{V_1}; \quad C_2 = \frac{g_0 - g_1}{V_2} \qquad \text{(VII.72)}$$

Ушбу қийматлар (VII.70) тенгламага қўйилса:

$$K' = \frac{C_1}{C_2} = \frac{g_1 V_2}{V_1 (g_0 - g_1)} \qquad \text{(VII.73)}$$

бундан,

$$g_1 = g_0 \frac{K V_1}{K V + V_2} \qquad \text{(VII.74)}$$

Агар биринчи эритма яна шу миқдордаги $V_2$ экстрагентнинг янги миқдори (порцияси) билан ишланса, биринчи эритувчида экстракция қилинмасдан қолган модда $g_2$ бўлади:

$$g_2 = g_1 \frac{K V_1}{K V_1 + V_2} = g_0 \left( \frac{K V_1}{K V_1 + V_2} \right)^2 \qquad \text{(VII.75)}$$

Агар бу жараён $n$ марта такрорланса, экстракция қилинмасдан қолган модда миқдори

$$g_n = g_0 \cdot \left( \frac{K V_1}{K V_1 + V_2} \right)^n \qquad \text{(VII.76)}$$

бўлади. $n$ марта экстракция қилингандан сўнг қолган модда миқдори $g_n$ га тенг бўлса, экстракция қилинган миқдори $g_x = g_0 - g_n$ бўлади:

$$g_x = g_0 \left[ 1 - \left( \frac{K V_1}{K V_1 + V_2} \right)^n \right] \qquad \text{(VII.77)}$$

Демак, бу жараёнларда $nV_2$ — экстрагент сарф бўлади. Агар экстрагент билан бир йўла бирданига битта жараён (яъни $nV_2$ ҳажмдаги экстрагент билан) олиб борилганда экстракция қилинмасдан қолган модда $g_n$ бўлса, экстракция қилинган миқдори $g'_x = g_0 - g'_n$ бўлади:

$$g'_x = g_0 - g'_n = g_0 \left[ 1 - \frac{K V_1}{K V_1 + n V_2} \right] \qquad \text{(VII.78)}$$

(VII.77) ва (VII.78) тенгламалардан кўриниб турибдики, $g_x > g'_x$, экстрагентнинг маълум миқдори билан экстракция экстрагентнинг кичик улушларида бир неча бор олиб борилганда, шу умумий сарфланган экстрагент миқдори

билан бир йўла олиб борилгандагига нисбатан кўпроқ модда экстракция қилинади.

Саноатда экстракция қарши оқим принципи билан амалга оширилади. Экстракция қилинаётган суюқлик колоннада пастдан юқорига берилса, экстрагент юқоридан пастга томон берилади. Ҳамма қаватларда экстракция қилинувчи эритма ва экстрагент ўртасида мувозанат қарор топади. Колоннанинг юқори қисмида тоза экстрагент экстракция қилинувчи эритма билан учрашиб, ундан экстракция қилинувчи модданинг сўнгги миқдорларини ажратиб олади. Колоннанинг пастки қисмида экстрагент эритманинг янги улуши билан учрашади ва экстрагентда модда миқдори ортади.

VIII БОБ

# ФАЗАЛАР МУВОЗАНАТИ

Баъзан кимёвий жараёнлар анчагина мураккаб тарзда боради — жараён давомида моддаларнинг (агрегат) ҳолати ва аллотропик шакллари ўзгаради, яъни янги соҳалар (фазалар) ҳосил бўлади ёки йўқолади. Бу бобда соҳаларнинг мавжуд бўлиш шартлари, соҳалар бўйича моддаларнинг тақсимланиши, бир агрегат ҳолатдан иккинчисига ўтиши, температуранинг босим билан ўзгариши сингари, бу хил жараёнларга хос бўлган хоссалар ҳақида баҳс юритилади.

## А. БИР КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАР

Системанинг бошқа қисмларидан чегара сиртлар билан ажралган, улардан ўз термодинамик хоссалари ва кимёвий таркиби билан фарқ қиладиган қисми *фаза* дейилади. Фазанинг ҳамма томони бир хил таркиб ва бир хил физик кимёвий хоссаларга эга бўлади. Бир фазадан иборат система *гомоген система* ва бир неча фазадан иборат система *гетероген система* дейилади. Суюқ ва қаттиқ фазалар *қуюқлашган* (конденсатланган) *фазалар* дейилади. Мувозанатда турган система ҳолати фазалар сони, кимёвий таркиби ва термодинамик хоссалари билан характерланади. Агар бу уч хусусият маълум бўлса, системанинг ҳолати аниқланган ҳисобланади. Система таркиби — компонентлар сони, термодинамик хоссалари эса эркинлик даражалари сони билан характерланади.

*Компонентлар сони.* Системадан ажратиб олинганда мустақил мавжуд бўла оладиган моддалар — *компонентлар* ёки *таркибий қисмлар* дейилади. Масалан, NaCl нинг сувдаги эритмасида $H_2O$ ва NaCl дан ташқари, бу моддалардан ҳосил бўлган ионлар $Na^+$, $Cl^-$, $H^+$, $OH^-$ ҳам мав-

жуд. Бу ионлар системадан ташқарида мавжуд бўла олмайди. Шунга кўра, улар компонент бўла олмайди, $H_2O$ ва NaCl ни эса компонент деб ҳисоблаш мумкин. Демак NaCl нинг сувдаги эритмасида иккита компонент бор. *Системадаги ҳар қайси фазанинг кимёвий таркибини аниқлаш учун зарур бўлган модда хилларининг (компонентларнинг) энг кичик сони системанинг компонентлар сони* деб аталади. Масалан, оддий шароитда мувозанатда $H_2$, $O_2$ аралашмаси бўлсин. Буларнинг концентрацияси бир-бирига боғланмаган, чунки улар орасида бу температурада ҳеч қандай кимёвий реакция бормайди; шунга кўра фазалар концентрациясини аниқлаш учун иккала компонентнинг таркибини билиш керак бўлади, бинобарин бу системада компонентлар сони иккига тенг. Агар мувозанат ҳолатда компонентлар орасида кимёвий реакция борса, компонентлар сонини топиш учун таркибий қисмлар сонидан кимёвий реакциялар сони айрилади. Фараз қилайлик $H_2$ ва $O_2$ аралашмаси шундай шароитда мувозанатда турган бўлсинки, улар ўртасида битта реакция бориши мумкин: $H_2+O_2=H_2O$, бу вақтда уларнинг концентрацияси эквивалент нисбатда ўзгаради. Демак, бу ҳолда учта ($H_2$, $O_2$, $H_2O$) таркибий қисм мавжуд. Лекин компонентлар сони 3−1=2 бўлади. Демак: фазалар таркибини аниқлаш учун хоҳлаган икки компонент $H_2$, $O_2$ ёки $H_2$, $H_2O$ ёки $H_2O$, $O_2$ ларнинг концентрациясини билиш кифоя. Агар икки компонентнинг концентрацияси маълум бўлса, учинчи компонентнинг концентрациясини мувозанат константаси қийматидан фойдаланиб ҳисоблаш мумкин.

Шунингдек, $CaCO_3$, CaO, $CO_2$ системасида қуйидагича реакция боради:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO+CO_2$$

Бу системада учта компонент мавжуд бўлса ҳам компонентлар сони 2 га тенг.

Системада уч компонент $NH_4Cl$, $NH_3$, HCl мавжуд бўлсин. Бу компонентлар орасида иккита боғланиш (тенглама) мавжуд

$$NH_4Cl_{(к)} \rightleftarrows NH_{3(г)}+HCl_{(г)}$$

Бу реакция учун:

$$K_C=[NH_3][HCl] \qquad (VIII.1)$$

иккинчи томондан:



$$[NH_3]=[HCl] \qquad (VIII.2)$$

Демак, компонентлар сони, яъни боғланмаган ўзгарувчилар сони 3−2=1 га тенг. Агар дастлабки $NH_4Cl$ миқдори, системанинг температураси ва ҳажми маълум бўлса; $NH_3$ ва HCl миқдорларини (VIII.1) ва (VIII.2) тенгламалар ёрдамида ҳисоблаш мумкин.

**Эркинлик даражалари сони.** Системанинг термодинамик хоссаси температура, ҳажм, босим, концентрация билан характерланади. *Системанинг термодинамик хоссасини аниқлаш учун зарур бўлган параметрларнинг энг кичик сони — эркинлик даражалари сони* дейилади. Масалан, система газ ҳолатдаги бир компонентдан иборат бўлсин. Бу системанинг термодинамик ҳолатини аниқлаш учун камида нечта параметр маълум бўлиши керак? Фараз қилайлик, бир параметр, масалан, система температураси маълум бўлсин. Маълум бу температурада *V* ва *P* лар Бойл-Мариотт қонуни чегарасида (агар газ идеал газ деб қабул қилинса) бир қанча қийматга эга бўлиши мумкин: яъни *V, P* лар қийматини аниқлаш учун шунинг ўзи кифоя эмас. Фараз қилайлик, икки параметр, масалан, *T, P* маълум бўлсин. Маълум T, P қийматида *V* битта қийматга эга бўлиши мумкин. Бу қийматни $PV=nRT$ тенгламасидан фойдаланиб ҳисоблаш мумкин. Демак, системанинг термодинамик хоссасини аниқлаш учун камида икки параметр қиймати маълум бўлиши керак. Демак, ушбу мисолда системадаги эркинлик даражалари сони 2 га тенг.

Маълум миқдордаги бир компонент мувозанатда турган икки фаза — суюқлик ва буғ фазани ҳосил қилган бўлсин. Фараз қилайлик, системанинг температураси маълум бўлсин. Яна юқоридагидек мулоҳаза юритайлик. Маълум суюқликнинг буғ босими фақат температурага боғлиқ, яъни маълум температурада маълум буғ босими тўғри келади. Шундай қилиб, температура маълум бўлса, босим ҳам маълум бўлади. Иккита параметр маълум бўлгандан сўнг учинчи параметр қиймати юқорида баён этилганидек аниқланади. Демак, бу системада эркинлик даражалари сони бирга тенг экан. Эркинлик даражалари сонининг яна бир таърифи қуйидагича: *Эркинлик даражалари сони фазалар сонини ўзгартирмасдан туриб маълум чегарада ўзгартирилиши мумкин бўлган мустақил ўзгарувчи катталиклар параметрлари сонига тенг.*

## КОМПОНЕНТЛАРНИНГ ФАЗАЛАР БЎЙИЧА ТАҚСИМЛАНИШИ. МУВОЗАНАТ ШАРТЛАРИ

Ҳар қандай системада мувозанат шарти кимёвий потенциал ёрдамида ифодаланганда қуйидагича бўлади (III.72):

$$\Delta G=\Sigma\mu_i dn_i=0$$

Фараз қилайлик, система икки — α ва β фазадан иборат бўлсин. Шу икки фаза бўйича компонентларнинг тақсимланишини кузатайлик. Бу компонентлардан *i* — компонентнинг тақсимланишини кўриб чиқамиз. *i* — компонентнинг жуда кичик миқдори α фазадан β фазага ўтган бўлсин. Агар *i* компонентнинг α ва β фазадаги кимёвий потенциали $\mu_i^{(\alpha)}$, $\mu_i^{(\beta)}$ шаклида ишораланса, *i* — компонентнинг α фазадаги изобарик потенциали $dG^{(\alpha)}=\mu_i^{(\alpha)} dn_i$ қадар камаяди, β фазада эса $dG^{(\beta)}=\mu_i^{(\beta)} dni$ қадар кўпаяди. Системада изобарик потенциалнинг умумий ўзгариши фазалар бўйича ўзгаришининг йиғиндисига тенг бўлади:

$$\Delta G=dG^{(\alpha)}+dG^{(\beta)}=\mu_i^{(\alpha)} dn_i+\mu_i^{(\beta)} dn_i \qquad \text{(VIII.3)}$$

$dn_i$ нинг қиймати иккала фазада тенг бўлиб, фақат қарама-қарши ишорага эга бўлгани учун $dn_i^{(\alpha)}=dn_i^{(\beta)}$ ва $dn_i>1$

$$\Delta G=(\mu_i^{(\alpha)}-\mu_i^{(\beta)})dn_i \qquad \text{бўлади.} \quad \text{(VIII.4)}$$

Мувозанат қарор топганда $\Delta G=0$ бўлгани учун (III.55 тенгламага қаранг),

$$\mu_i^{(\alpha)}=\mu_i^{(\beta)} \qquad \text{(VIII.5)}$$

*i* — компонентга нисбатан α ва β фазалар мувозанатининг шарти иккала фазада *i* — компонент кимёвий потенциалларининг тенглигидир.

Бошқа компонент ва фазалар учун ҳам бу шарт ўз кучини сақлаб қолади. *Агар бир қанча фазалар бўйича бир неча хил компонентлар тақсимланган бўлса, фазалараро мувозанат шарти ҳамма фазаларда ҳар қайси компонент кимёвий потенциалининг тенглигидир.*

Демак, *i* — компонентнинг ўз-ўзича α дан β га ўтиш шарти



$$\mu_i^{(\alpha)}>\mu_i^{(\beta)} \qquad \text{(VIII.6)}$$

Тенглама (III.80) га биноан $\mu=\mu_0+RT\ln f$ бўлгани учун мувозанат шарти:

$$f_i^{(\alpha)}=f_i^{(\beta)} \qquad \text{(VIII.7)}$$

яъни α ва β фазадаги учувчанликларнинг тенглигини кўрсатади. Агар газлар идеал газ қонунига бўйсунса, учувчанликни парциал босим билан алмаштириш мумкин, бундай ҳолда:

$$P_i^{(\alpha)}=P_i^{(\beta)} \qquad \text{(VIII.8)}$$

Демак, *i* — компонентлар ўз-ўзича α ва β га ўтиш шарти

$$f_i^{(\alpha)}>f_i^{(\beta)}$$

ёки

$$P_i^{(\alpha)}>P_i^{(\beta)} \qquad \text{(VIII.9)}$$

## ФАЗАЛАР ҚОИДАСИ

Бу қоида баъзан Гиббснинг *фазалар қоидаси,* деб ҳам юритилади. Фазалар қоидаси мувозанатдаги гетероген системаларга қўлланилади ва термодинамиканинг гетероген системаларга қўлланишидан иборат. Бу қоида гетероген системани характерловчи катталикни — фазалар сони (*Ф*) компонетлар сони (К) ва эркинлик даражалари сони (С) ни бир-бири билан боғлайди:

$$\varphi(\Phi, K, C)=0 \qquad \text{(VIII.10)}$$

Мувозанатда ҳамма фазаларда температура, босим ва ҳар қайси компонентнинг кимёвий потенциали бир хил бўлади.

Мувозанатда ҳар қайси фазанинг ҳолати температура, босим ва ҳамма компонентларнинг мустақил ўзгарувчи концентрациялари билан характерланади. К — компонент тутган хоҳлаган фазанинг кимёвий таркибини билиш учун (К−1) компонентлар концентрациясини билиш кифоя. Шундай қилиб, *Ф* — фазанинг таркибини билиш учун *Ф*(К−1) мустақил компонентлар сонини билиш, яъни мустақил ўзгарувчи параметрларни билиш керак. Системанинг термодинамик ҳолатини аниқлаш учун Т, V, Р

лардан иккитасини билиш лозим. Шундай қилиб, мустақил ўзгарувчилар (номаълумлар) сони |(К–1)Ф+2| га тенг бўлади. Юқорида баён этилганидек, бу мустақил ўзгарувчилар бир-бирига боғланмаган бўлса, мустақил ўзгарувчилар сони |(К–1)+2| га тенг. Агар бундай тенгламалар бўлса, мустақил ўзгарувчилар сони Ф (К–1)+2 дан тенгламалар сони айирилади.

Системадаги компонентлар 1, 2, 3, ...К билан, фазалар эса 1, 2, 3, 4, ... Ф билан ифодаланади. Компонентнинг қандай бўлмасин бирор фазадаги кимёвий потенциалини ёзишда потенциал ифодаси ўнг томонининг пастига, шу компонентнинг юқорисига эса фазалар сонини кўрсатамиз. Компонентларни бир-бири билан боғлаган тенгламалар сонини ҳисоблайлик: мувозанат вақтида ҳар қайси компонентнинг кимёвий потенциали ҳамма фазаларда бир хил бўлгани учун:

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)};\quad \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} \ldots\quad \mu_1^{(\Phi-1)} = \mu_1^{(\Phi)} \qquad (\Phi-1)\ \text{тенглама}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)};\quad \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} \ldots\quad \mu_2^{(\Phi-1)} = \mu_2^{(\Phi)} \qquad (\Phi-1)\ \text{тенглама}$$

$$\mu_K^{(1)} = \mu_K^{(2)};\quad \mu_K^{(2)} = \mu_K^{(3)} \ldots\quad \mu_K^{(\Phi-1)} = \mu_K^{(\Phi)} \qquad (\Phi-1)\ \text{тенглама}$$

Демак, тенгламалар сони $(\Phi-1)K$ га тенг. Шунга кўра, мустақил ўзгарувчи параметрлар сони, яъни эркинлик даражалари сони тенг:

$$C=|\Phi(K-1)+2|-|K(\Phi-1)| \qquad \text{(VIII.11)}$$

ва бундан,

$$C+\Phi=K+2 \qquad \text{(VIII.11a)}$$

бўлади. Бу *тенглама фазалар қоидасининг* ифодасидир.

Бу қоидадан келиб чиқадиган баъзи бир натижаларни кўриб чиқайлик. Фараз қилайлик, системада компонентлар сони бирга тенг бўлсин (К=1), бунда (VII.12) тенгламага мувофиқ:

$$C+\Phi=3$$

Демак, агар $\phi=1$ бўлса $C=2$
$\phi=2$ $C=1$
$\phi=3$ $C=0$

бўлади. Эркинлик даражалари сони камайган сари мувозанатда турадиган фазалар сони кўпайиб боради.



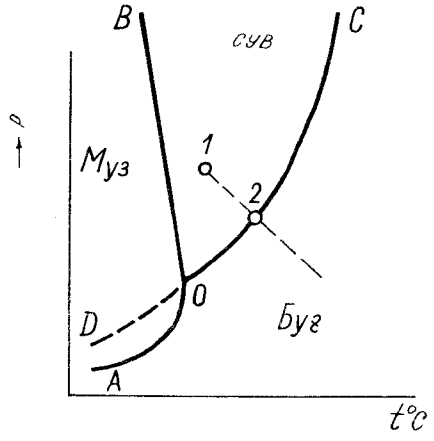
Демак, бир компонентли системада бир вақтнинг ўзида энг кўпи билан 3 фаза мувозанатда бўлиши мумкин. Икки компонентли системада (VII.12)га мувофиқ бу қиймат 4 га тенг.

Гетероген системалар икки синфга бўлинади: компонентлар сони бўйича — бир-икки ва ҳоказо компонентли системалар ва эркинлик даражалари сони бўйича $C=0$ бўлганда ноль вариантли, $C=1$ да бир (ёки моно) вариантли, $C=2$ да (би) вариантли система ва ҳоказо.

## СУВНИНГ ҲОЛАТ ДИАГРАММАСИ

Система ҳолатининг ва ундаги фазалар мувозанатини ташқи шароит билан ёки унинг таркиби билан боғланганлигини тасвирлайдиган диаграмма *системанинг ҳолат диаграммаси* дейилади. Сувнинг ҳолат диаграммаси VIII.1-расмда кўрсатилган.

Бу диаграммада ОС буғланиш чизиғи бўлиб қайнаш температурасининг босим билан ўзгаришини, ОВ суюқланиш (музлаш) чизиғи бўлиб музлаш температурасининг босим билан ўзгаришини, ОА сублиматланиш чизиғи бўлиб сублиматланиш температурасининг босим билан ўзгаришини тасвирлайди. Клаузиус-Клайпейрон тенгламасига (III.94) мувофиқ:



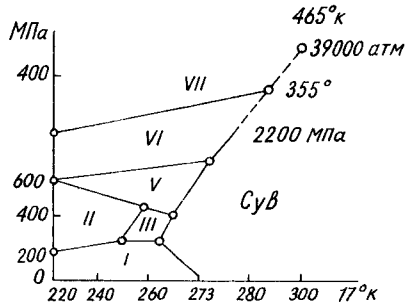

*VIII.1-расм.* Ўртача босимдаги сувнинг ҳолат диаграммаси.

$$\frac{dT}{dP}=\frac{T(V_2-V_1)}{\Delta H}$$

$dT//dP$ ўтиш температурасининг босим билан ўзгариши $V_2-V_1$ айирмаси билан белгиланади. $V_2$, $V_1$ — юқори ва пастки температурага мансуб ҳолатларнинг солиштирма ҳажмлар турига мансуб. Сув учун буғланиш ва сублиматланиш жараёнида $V_{буғ}>V_{суюқ}$, $V_{буғ}>V_{қат}$, демак $\frac{dT}{dP}>0$. Яъни босим ошиши билан қайнаш ва сублима-

ция температуралари ошади. P–T — диаграммасида OA, OC — чизиқлари ўнг томонга оғган. Аксинча $V_{муз} > V_{сув}$ бўлгандан $\frac{dT}{dP} < 0$ бўлади ва босим ошиши билан суюқланиш температураси пасаяди. Шунга кўра, OB эгриси чапга оғган. Диаграмманинг COB соҳаси сув, BOA соҳаси муз ва AOC соҳаси буғ соҳасини ифодалаб, сувни тегишли агрегат ҳолатда барқарор мавжуд бўлиш шароитидир. OД чизиқ ўта совитилган сувга мансуб бўлиб, сувнинг метастабил (қарорсиз) мавжудлик ҳолатини ифодалайди. Ҳар қайси соҳа, масалан, 1 — нуқта битта фазадан иборат ва фазалар қоидасига мувофиқ C=2 га тенг. Яъни бу соҳа ичида, маълум чегарада бир вақтда температура билан босимни мустақил ўзгартирганда фазалар сони ўзгармайди. 2 — нуқтада икки фаза — сув билан буғ мувозанатда турибди: шунга кўра C=1 га тенг, яъни фазалар сонини ўзгартирмасдан туриб фақат битта параметрни (температура ёки босимни) ўзгартириш мумкин. Масалан, $P$ — босим ўзгартирилганда температура Клаузиус — Клапейрон тенгламасига мувофиқ равишда боғланган ҳолда ўзгаради. Агар мустақил равишда бир вақтнинг ўзида ҳам температура, ҳам босим ўзгартирилса, фазалар сони ўзгаради: ё суюқлик, ё буғ йўқолиб, битта фаза қолади.

0 — *нуқта учлама нуқта деб аталади.* Бу нуқтада учта фаза мувозанатда туради, демак C=0, яъни система ноль вариантли. Бу нуқта фақат маълум шароитда мавжуд бўла олади: $P$=4,579 мм симоб устунига тенг бўлганида ва $T$=273,169. Демак, 0 нуқтада қандайдир бир параметр ўзгарса, фазалар сони ўзгаради. Масалан, ўзгармас босимда система иситилганда (*OB* чизиғи бўйлаб) муз эрий бошлайди ва ҳамма муз эриб тамом бўлгунча температура, босим ўзгармайди, натижада сув ва буғ фазаси қолади, яъни система би вариантли бўлади. Агар система совитилса (*OA*



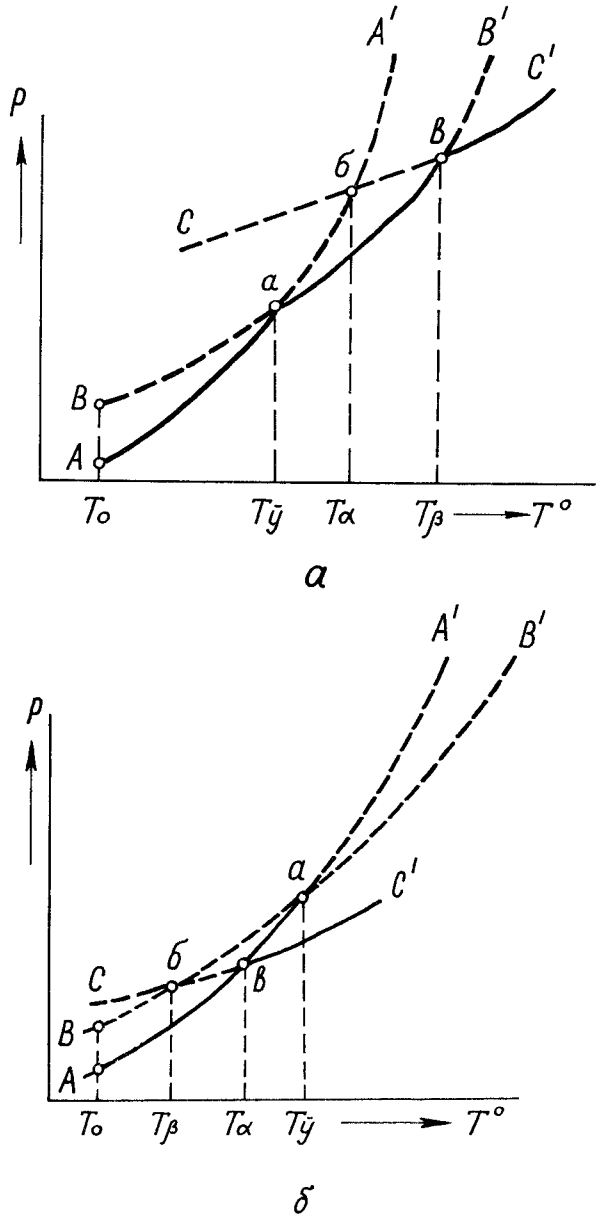

*VIII.2-расм.* Юқори босимдаги сувнинг ҳолат диаграммаси.



чизиғи) буғ фазаси йўқолиб сув-муз фазалари қолади. Аксинча турғун температурада босим оширилса (*ОД* — чизиғи) буғ фаза йўқолиб муз-сув фазаси қолади, босим камайтирилса муз йўқолиб (ОГ чизиғи), сув-буғ фазаси қолади. Сувнинг учлама нуқтасига (О — нуқтаси) тўғри келган температура 1954 йилда Халқаро ўлчов ва оғирликни белгиловчи ташкилот бош Пленуми қарори билан абсолют ноль $T_0$=273,16° деб қабул қилинган. VIII.2- расмда юқори босимда сувнинг ҳолат диаграммаси тасвирланган: сув 8 хил муз ҳосил қилади. Бу диаграммадан кўриниб турибдики, мувозанатда турган фазалар сони учтадан ошмайди, яъни фазалар қоидаси ўз кучини сақлаб қолади. Шундай қилиб, фазалар қоидаси маълум шароитда нечта фаза мувозанатда туришини кўрсатса ҳам уларнинг қандай фазалигини айтиб бермайди.

## ФАЗАЛАРНИНГ МОНОТРОП ВА ЭНАНТИОТРОП ЎЗГАРИШИ

Баъзи қаттиқ моддалар бир нечта кристалл шаклда (полиморф модификацияда) учрайди. Масалан, олтингугурт ромбик ва моноклиник шаклда, фосфор оқ ва қизил шаклда мавжуд. Маълум кристалл шакл ташқи шароит, масалан, температура ўзгарганда бошқа кристалл шаклга ўтиши ва дастлабки шароитга қайтилганда яна олдинги кристалл шаклига ўтиши мумкин. Фазаларнинг бир-бирига бундай ўтиши энантиотроп (икки томонлама) ўзгариш дейилади. Баъзан полиморф ўзгаришда модда метастабил шаклдан бошқа турғун шаклга ўз-ўзича ўтади, лекин акс томонга ўтмайди. Фазаларнинг бу хилда ўзгариши монотроп (бир томонлама) ўзгариш дейилади. VIII.3- расмда бу хил ўтишларнинг шарти схема тарзида кўрсатилган. VIII. 3а- расмда AA чизиғи α — кристалл шаклнинг, BB эса β — кристалл шаклнинг, CC — суюқлик буғи босимининг температура ўзгариши билан ўзгаришини тасвирлайди. $T_y$ — температурада α ва β — шаклларнинг буғ босимлари тенглашади, демак $T_y$ — ўтиш (яъни бир шаклдан иккинчи шаклга ўтиш) температураси, $T_\alpha$ температурада α— шаклнинг, $T_\beta$ температурада β шаклнинг буғ босими суюқлик буғи босими билан тенглашади. Демак, $T_\alpha$ — температура, α — шаклнинг, $T_\beta$ эса β — шаклнинг суюқланиш (қотиш) температурасидир. Расмдан кўриниб турибдики, суюқланиш температуралари ўтиш температурасидан юқорида жойлашади: $(T_\alpha, T_\beta) > T_y$. Бундай ҳолда энантиотроп айланиш содир бўлади. Нуқтали (пунктир) эгри чизиқлар беқарор




*VIII.3-расм.* Бир компонентли системаларда фазаларнинг энантиотроп *(а)* ва монотроп *(б)* ҳолатларга ўтиши.



метастабил ҳолатга мансуб бўлиб, йўқ ҳолатлардир (мнимый). $T_{\alpha}-T_{у}$ температуралар оралиғида α модификациянинг буғ босими β модификацияникига нисбатан кам, демак бу оралиқда α модификация β модификацияга нисбатан барқарордир. $T_{у}-T_{\beta}$ оралиғида β модификация турғунроқ. $T_{\beta}$ дан юқорида суюқ фаза (bc′ чизиғи) барқарорроқдир. Температурани $T_{у}$ — юқорироқ кўтарганда α шакл β шаклга ўтади; аксинча, температура $T_{\beta}$ дан пасайтирилганда β шакл α шаклга ўтади. Температура $T_{\beta}$ юқорига кўтарилса β шакл суюқланади. Аксинча температура $T_{\beta}$ дан пасайтирилса суюқлик β шаклга ўтади ва яна $T_{у}$ дан пасайтирилганда β шакл α шаклга ўтади. Шундай қилиб, ўтиш икки томонламадир.

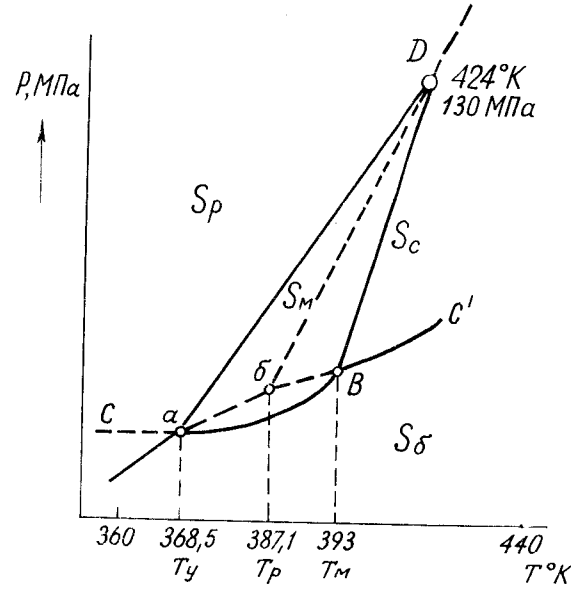
VIII.3- расм, *б* да $(T_{\alpha}, T_{\beta})<T_{у}$, яъни α ва β шаклларнинг суюқланиш температураси ўтиш температурасидан пастда жойлашган. Бу ҳолда монотроп ўтиш содир бўлади. Агар α шакл қиздира борилса, ўтиш $T_{у}$ температурага бормасдан $T_{\alpha}$ температурада суюқланади, яъни α шакл β шаклга айланмайди. Лекин қарорсиз β модификация α модификацияга айланиши мумкин. α модификация $T_{\alpha}-T_{у}$ чегарасида қарорлидир.

Олтингугурт энантиотроп ўтишга мисол бўла олади. VIII.4-расмда олтингугуртнинг ҳолат диаграммаси келтирилган.

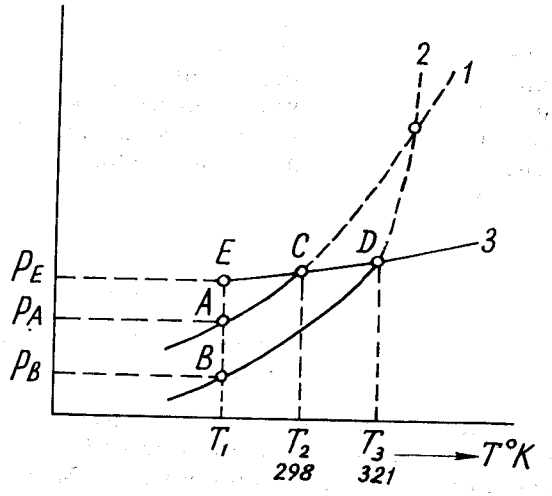
AA′ — ромбик $(S_{р})$, BB′ — моноклиник — $S_{м}$, CC′ суюқ $(S_{с})$ олтингугурт буғ босимининг температура билан ўзгаришини ифодалайди. *а* — ўтиш, *б* — ромбик, *в* — моноклиник олтингугуртнинг суюқланиш нуқталари. *aD* — ромбик, суюқланиш температураларини *aD* — ўтиш температурасининг босим ўзгариши билан ўзгаришини кўрсатади. Агар $S_{р}$ ни $T_{у}$ (368,5°K) — дан юқоригача қиздирилса $S_{м}$ — га ўтади. $T_{у}$ — иккала шакл мувозанатда туради. $T_{у}-T_{м}$ чегарасида $S_{м}$ — шакли $S_{р}$ — шаклга нисбатан барқарор бўлиб, бу чегарада $S_{м}$ нинг буғ босими $S_{р}$ буғ босимига қараганда паст. $S_{м}$ яна қиздирилса $T_{м}$ (393°K) да яна суюқланади. Агар суюқ олтингугурт $(S_{с})$ совутилса, баён этилган жараённинг тескариси боради.

$T_{м}$ (393°K) да суюқ олтингугурт $S_{м}$ га айланади, $S_{м}$ совутилса $T_{у}$ (395,5°K) да $S_{м}$ шакл $S_{р}$ га айланади. Шундай қилиб, $S_{р}\rightarrow S_{м}$ ва $S_{м}\rightarrow S_{р}$ айланиши мумкин.

Олтингугурт тўртта фазада бўлиши мумкин: $S_{р}$, $S_{м}$, $S_{с}$, $S_{б}$. Расмда ҳар қайси олтингугурт ҳолатларининг барқарор соҳалари $S_{р}$, $S_{м}$, $S_{с}$,$S_{б}$ кўрсатилган. *а* — нуқтада система ноль вариантли учта фаза $S_{м}$, $S_{с}$, $S_{б}$ мувозанатда турибди.




*VIII.4-расм.* Олтингугуртнинг ҳолат диаграммаси.




*VIII.5-расм.* Бензофеноннинг ҳолат диаграммаси..



*а* — нуқтада система ноль вариантли учта фаза — $S_м$, $S_с$, $S_р$ мувозанатда мавжуд. *бD* нуқтада $S_с$, $S_р$, $S_м$ фазалар мувозанатда. *б* — нуқтада $S_р$, ўта совитилган $S_с$, $S_б$, ўта қиздирилган $S_р$ (бД чизиғи), ўта совитилган $S_с$ (бв чизиғи) ва $S_б$, $S_с$, $S_р$ мувозанатда, *б* нуқтада учта метастабил (қарорсиз) фазалар мувозанатда бўлади. Нуқтали (пунктир) чизиқлар метастабил мувозанатга мансуб. 130 МПа ёки (1288 атмосфера) ва 424°K (151°C) — дан, юқорида ромбик олтингугурт қиздирилганда, моноклиник олтингугуртга ўтмасдан суюқликка айланади, яъни бу босимдан юқорида монотроп айланиш юз беради.

Монотроп айланишга бензофенон $[(C_6H_5)]CO$ мисол бўла олади. VIII.5- расмда бензофеноннинг ҳолат диаграммаси келтирилган. Расмда 1- чизиқ ва 2- чизиқ α, β модификациялари, С чизиқ суюқ бензофеннон буғ босимларининг температура ўзгариши билан ўзгариши кўрсатилган.

Суюқланиш температурасигача β шаклнинг буғ босими α нинг буғ босимидан пастда, демак, ҳамма температурада β шакл α га нисбатан қарорли ва ўз-ўзига α→β га ўтади. Лекин β→α га ўтмайди. β→α га амалда ўтишини ошириш мумкин.

298°K да суюқланадиган α — шакли доимо қарорсиз, ва ўз-ўзича 32°K да суюқланадиган β — шаклга айланиши мумкин.

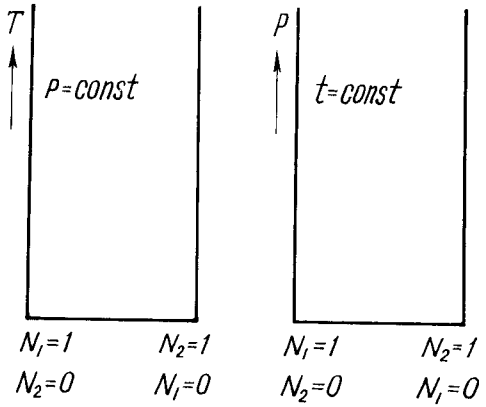
β — шакл қиздирилганда, ўтиш температурасига (0 — нуқта) бормасдан суюқланади, яъни α — шаклга ўтмайди. Агар суюқ ҳолат совитилса $\Delta T$ (321°K) да β — шаклга ўтади. Демак, α→Δ мумкин Δ→α ўтмайди. α β ни қуйидагича ўтказиш мумкин. Суюқ бензофенон $T_1$ температурагача ўта совитилганда (*E* — нуқта $P_2$ босим) суюқликдан α — модификация кристаллари ажрала бошлайди. А — нуқта ($P_A$ босим) янада совитилганда β модификацияга ўтади (В — нуқта, $P_B$ буғ босим).

## ИККИ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАР

### ИККИ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРНИ ГРАФИК УСУЛДА ТАСВИРЛАШ

Система икки компонентли бўлса, фазалар қоидасиға мувофиқ С--Ф=4 бўлади. Агар Ф=1 бўлса С=3 бўлади. Демак, эркинлик даражалари сони энг кўпи билан 3 га тенг бўлиши мумкин. Демак, икки компонентли системалар-

нинг ҳолат диаграммасини тасвирлаш учун уч ўқли координата керак, лекин бу анча ноқулай. Агар система конденсатланган (суюқлик, қаттиқ) бўлса бу системага босим жуда ҳам кам таъсир қилади: газларга босимнинг таъсири катта. Шунга кўра, конденсатланган системаларда босимни турғун деб фараз қилиш мумкин. Баъзан системанинг ўзгариши турғун температурада кузатилади. Босим ёки температура турғун бўлса, фазалар қоидаси (С+Ф)=К+1 кўринишга киради ва эркинлик даражалари сони энг кўпи билан 2 га тенг бўлади: натижада системанинг ҳолат диаграммасини икки ўқли координатада тасвирлаш мумкин бўлиб қолади. VIII, 6-расмда кўрсатилган диаграмма қўлланилади.




*VIII.6-расм.* Икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси.

Ординаталар ўқига $T$ ёки $P$, абсциссалар ўқига аралашманинг таркиби қўйилади. Кўпинча таркиб моль нисбатда ифодаланади. (Процент концентрациядан ҳам фойдаланиш мумкин.) Таркиб ўқининг икки чеккасида тоза модда ($N_1$=1, $N_2$=1) бўлади, бунда чапдан ўнгга борган сари биринчи компонентнинг концентрацияси камайиб, иккинчи компонентнинг концентрацияси кўпайиб боради.

## СУЮҚЛИК БИЛАН БУҒ ФАЗА МУВОЗАНАТИ. БИР-БИРИДА ЧЕКСИЗ ЭРУВЧИ СУЮҚ МОДДАЛАР АРАЛАШМАСИ

### ИККИ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРДА СУЮҚЛИК ВА БУҒ ФАЗАЛАР ТАРКИБИ

Агар иккала компонент ҳам учувчан бўлса, яъни тоза ҳолда уларнинг буғ босимлари катта бўлса (бундай системага баъзан учувчан суюқликлар аралашмаси дейилади),



буғ фазада ҳам иккала компонент мавжуд бўлади. Умуман айтганда, мувозанатда турган суюқлик ва буғ фазаларнинг таркиби бир хил бўлмайди, лекин буғ фазанинг таркиби суюқ фазанинг таркибига ва компонентларнинг учувчанлигига боғлиқ.

Буғ фаза таркиби билан суюқлик фаза таркиби ва эритманинг умумий босими орасидаги боғланиш ҳақида Д. П. Коновалов томонидан иккита қонун кашф этилган.

Коноваловнинг биринчи қонуни:

а) бирор компонентнинг нисбий миқдори суюқ фазада оширилса, буғ фазада унинг миқдори ортади;

б) эритмага қўшилганда эритманинг умумий буғ босимини оширувчи ёки эритманинг қайнаш температурасини пасайтирувчи компонент буғ фазада нисбатан кўп бўлади. Масалан, маълум нисбатда сув-спирт аралашмаси, ўз буғи билан мувозанатда бўлсин. Маълум температурада спиртнинг буғ босими сувнинг буғ босимидан кўп (масалан: 298°К да $P_{H_2O} = 23{,}76$, $P_{спирт}$=58 мм симоб устуни). Демак, спирт сувга нисбатан кўпроқ учувчан. Агар бу аралашмага сув қўшилса, эритманинг умумий буғ босими пасаяди, аксинча спирт қўшилса ошади. Демак, буғ фазада спиртнинг миқдори нисбатан кўп бўлади, суюқ аралашмада 50% сув-спирт бўлса, буғ фазада спиртнинг миқдори 50% дан кўп бўлади.

Суюқлик-буғ фазалар таркиби ўртасидаги боғланишнинг миқдорий ифодаси қуйидагича: А ва В компонентларнинг буғ фазадаги моль қисми $N'_A$, $N'_B$, моллар сони $n_A$, $n_B$, суюқликдаги моль қисми $N_A$ $N_B$, компонентларнинг тоза ҳолдаги буғ босими $P^0_A$, $P^0_B$, уларнинг эритмадаги буғ босими $P_A P_B$, эритмаларнинг умумий буғ босими Р бўлса, Дальтон қонунига мувофиқ $i$ — компонент учун:

$$\frac{n_i}{\Sigma n_i} = \frac{P_i}{\Sigma P_i}; \quad P_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \Sigma P_i = N_i P$$

ва

$$N_i = \frac{P_i}{P} \qquad \text{(VIII.12)}$$

Демак:

$$N'_A = \frac{P_A}{P}; \quad N'_B = \frac{P_B}{P} \qquad \text{(VIII.13)}$$

Рауль қонунига кўра:

$$P_A = N_A P_A^0; \quad P_B = N_B P_B^0 \qquad \text{(VIII.14)}$$

(VIII.13) ва (VIII.14) тенгламалардан

$$N'_A = \frac{N_A P_A^0}{P}; \quad N'_B = \frac{N_B P_B^0}{P}$$

ва

$$P = \frac{N_A}{N'_A} P_A^0; \quad P = \frac{N_B}{N'_B} P_B^0 \qquad \text{(VIII.15)}$$

Рауль қонунига мувофиқ эритманинг умумий босими (VII.26)

$$P = P_B^0 + N_A(P_A^0 - P_B^0)$$

Демак, бу ва (VII.15) тенгламадан:

$$\frac{N_A}{N'_A} P_A^0 = P_B^0 + N_A(P_A^0 - P_B^0) \qquad \text{(VIII.16)}$$

бундан:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{1}{N'_A} - 1\right) &= \frac{P_A^0}{P_A^0}\left(\frac{1}{N_A} - 1\right) \\ \left(\frac{1}{N'_B} - 1\right) &= \frac{P_A^0}{P_B^0}\left(\frac{1}{N_B} - 1\right) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VIII.17)}$$

Агар $P_A^0 = P_B^0$ бўлса, $N_A = N'_A$ ва $N_B = N'_B$ бўлади, демак, компонентларнинг учувчанлиги бир хил бўлса, фазаларнинг таркиби ҳам бир хил бўлади. Температура ўзгариши билан $P_A^0$ $P_B^0$ лар турлича ўзгаради ва демак, фазалар таркиби ҳам ўзгаради.

Клаузиус — Клапейрон (III.98) тенгламасига мувофиқ температура ўзгариши билан буғ босимининг ўзгариши моляр буғланиш иссиқлигига боғлиқ. Шунга кўра, температура ўзгариши билан буғ фаза таркибининг ўзгариши компонентларнинг моляр буғланиш иссиқликлари

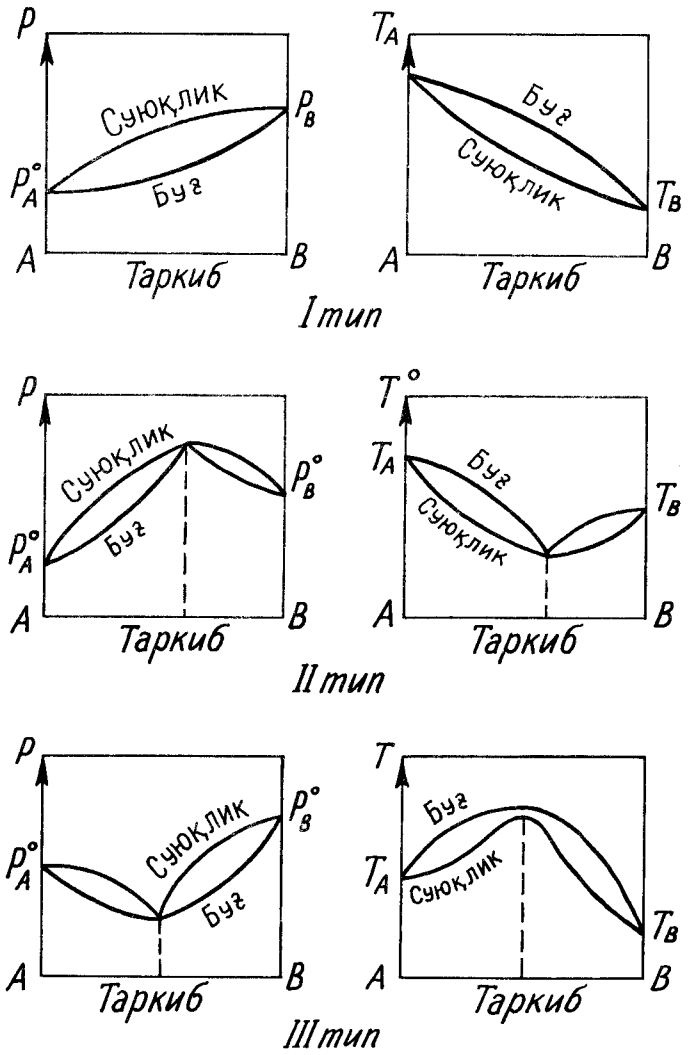


орасидаги нисбатга боғлиқ бўлиши керак. (III.99) тенгламага мувофиқ яширин буғланиш иссиқлиги кейинчалик катта бўлса, бу модданинг буғ босимини температура билан ўзгариши ҳам шунча кескинроқ бўлади. Температура ўзгариши билан фазалар таркибининг ўзгариши М. С. Вревский қонунида ўз аксини топган. *Вревскийнинг биринчи қонуни* — температура кўтарилганда парциал моляр буғланиш иссиқлиги катта бўлган компонентнинг нисбий миқдори буғ фазада ошади (амалий мақсадлар учун, яъни катта аниқлик талаб қилинмаган ҳолларда парциал моляр буғланиш иссиқлиги ўрнига тоза моддаларнинг моляр буғланиш иссиқликларидан фойдаланиш мумкин).

## СУЮҚ АРАЛАШМАЛАРНИНГ ҲОЛАТ ДИАГРАММАСИ

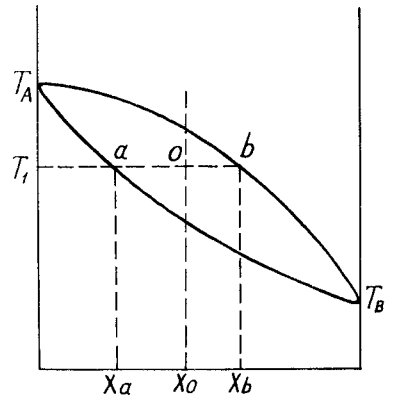
Бир-бирида чексиз эрувчи икки суюқлик турли нисбатда аралаштирилган бўлсин, яъни ҳар хил концентрацияли суюқ эритмалар ҳосил қилинган бўлсин. Бундай аралашма иситилганда улар ҳар хил температурада қайнаб суюқ ва буғ фазалар турли таркибга эга бўлади, яъни муайян қайнаш температурасига икки хил таркиб тўғри келади — суюқлик таркиби ва буғ таркиби. Шунга кўра, ҳолат диаграммасида бири суюқлик таркибига кўра, иккинчиси буғ таркибига кўра икки эгри чизиқ олинади. Реал эритмалар Рауль қонунидан четга чиққанлиги сабабли умуман таркиб билан буғ босим орасидаги боғланиш тўғри чизиқ қонунига мувофиқ ўзгармайди ва диаграммада эгри чизиқ ҳосил бўлади. VIII.7- расмда ўзаро чексиз аралашувчи суюқликлардан ҳосил бўлган турли типдаги суюқ аралашмаларнинг ҳолат диаграммалари келтирилган. Бу диаграммаларда координата ўқларига температура ($T$), ёки буғ босими ($P$) ва таркиб қийматлари қўйилган.

*I тип диаграммалар.* $T$ — таркиб диаграммада юқоридаги эгри чизиқ буғга мансуб, чунки у қайнаш температураси билан буғ фаза таркиби орасидаги боғланишни ифодалайди, пастки чизиқ суюқ фазага мансуб, чунки у қайнаш температураси билан суюқ фаза таркиби орасидаги боғланишни акс эттиради. Шунга кўра, юқоридаги эгри чизиқ — буғ эгри чизиғи, пастки эгри чизиқ — суюқлик эгри чизиғи дейилади. Буғ эгрисидан




*VIII.7-расм.* Бир-бирида чексиз эрувчи суюқликларнинг ҳолат диаграммаси.






*VIII.8-расм.* Ричаг қоидаси.

юқоридаги — буғ соҳа, суюқлик эгрисидан пасткисида — суюқлик соҳасини ташкил қилади. Буғ босими қайнаш температурасига тескари пропорционал бўлгани учун «*P* — таркиб» диаграмма, «*T* — таркиб» диаграмманинг тескариси бўлади.

Буғ ва суюқлик эгриларининг ўртаси гетероген соҳадан иборат бўлиб, буғ суюқлик билан мувозанатда туради.

Фигуратив нуқта деб, диаграммада системанинг параметрларини ва унинг ҳолати ва мавжуд бўлиш шартини тасвирлаган нуқтага айтилади.

Бирлаштирувчи тўғри чизиқ системанинг ва бу системани ташкил қилган фазаларнинг фигуратив нуқталари билан бир тўғри чизиқда туради (*бирлаштирувчи тўғри чизиқ қоидаси).* VIII.8- расмда «*а*» нуқта, «*б*» нуқта бу системани ташкил қилган суюқлик ва буғ фазанинг фигуратив нуқтаси. Булар бир чизиқда «*аоб*» —жойлашган. Гетероген соҳа ичидаги фигуратив нуқталарда суюқ ва буғ фазада бўлган моддаларнинг миқдори моляр қисмлари (яъни фазаларнинг таркиби) ричаг қоидаси асосида аниқланади.

**Ричаг қоидаси.** VIII.8- расмда кўрсатилгандек $X_0$ — таркибли эритма температурагача иситилганда фигуратив нуқта 0 да бир қисм суюқлик буғга айланади. Суюқлик ва буғ фазаларнинг таркибини аниқлаш учун 0 нуқтадан таркиб ўқига параллел равишда буғ ва суюқлик эгрисига чизиқ ўтказилади. Суюқлик эгриси учрашган *а* — нуқтага тўғри келган таркиб — суюқлик таркибини (*Ха*), буғ эгриси билан учрашган нуқтага тўғри келган таркиб эса буғ таркибини (*Хб*) кўрсатади, *оа* чизиғи суюқлик елкаси, *об* чизиғи эса буғ елкаси дейилади. Температура кўтарилган сари суюқликнинг

миқдори камаяди, буғнинг миқдори кўпаяди. Елкалар узунлигининг ўзгариши эса аксинча бўлади. Агар $m_c$ — суюқликнинг, $m_б$ — буғнинг миқдори бўлса ричаг қоидасига мувофиқ:

$$m_c \cdot \overline{Oa} = m_б \overline{Oб}$$

ва

$$\frac{m_c}{m_б} = \frac{\overline{Oб}}{\overline{Oa}} \qquad \text{(VIII.18)}$$

Демак, елкаларни графикдан ўлчаб уларнинг нисбатини олиб, фазаларнинг нисбий миқдорини билиш мумкин. Агар олдинги олинган эритманинг миқдори $m=m_c+m_б$ маълум бўлса, $m_c$, $m_б$ ларнинг абсолют миқдорини ҳисоблаш мумкин.

II, III тип диаграммалар. Баъзи системаларда «Т — таркиб» диаграммасида буғ эгриси максимум ёки минимумдан ўтади. Коноваловнинг иккинчи қонунига мувофиқ буғ эгрисидаги экстремал (максимум, минимум) нуқталарда суюқлик ва буғ фаза бир хил таркибда бўлади. Бундай эритмалар азеотроп аралашмалар (эритмалар) дейилади. Баъзи системада маълум бир нисбатда қўшилганда буғ ва суюқлик фазаларнинг таркиби бир хил бўлади.

Температура ўзгариши билан азеотроп аралашманинг таркиби Вревскийнинг 2-қонунига мувофиқ ўзгаради: *буғ эгрисида максимум бўлган системаларда, температура ортиши билан азеотроп таркибида парциал буғланиш иссиқлиги катта бўлган компонентнинг нисбий миқдори ошади.* Буғ эгрисида минимум бўлган системаларда аксинча бўлади.

Буғ эгрисида максимум берадиган системаларга мисоллар; сув-этил спирти, этил спирт-бензол, углерод (IV)- сульфид-ацетон, буғ эгрисида минимум берадиган системалар; сув-нитрат кислота, сув-водород хлорид, водород хлорид-метил эфир. Масалан, сув-этил спирт системаси 4,4% сув — 95,6% спирт (оғирлик жиҳатидан) таркибли азеотроп ҳосил қилади. Азеотроп аралашмалар, уларнинг қайнаш температураси ва таркиби маълумотномаларда берилган бўлади.



## СУЮҚ АРАЛАШМАЛАРНИ ҲАЙДАШ

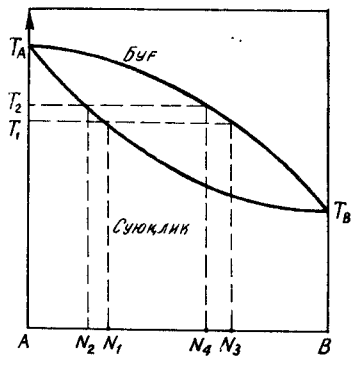
Суюқ учувчан аралашмалардаги компонентлар ҳайдаш йўли билан бир-биридан ажратилади. Бу усул билан тоза суюқлик ёки маълум таркибдаги аралашмаларни ажратиб олиш саноатда, айниқса нефть-кимё саноатида кенг қўлланилади. Уларни ҳайдаш умумий буғ босим билан таркиб орасидаги боғланишга асосланган. Компонентларнинг учувчанлиги (буғ босими) орасидаги фарқ қанча катта бўлса, уларни ажратиш шунча осон бўлади. Бу ажралиш коэффициенти $a$ билан характерланади. (VII, 17)га кўра:

$$a = \frac{N_в (1-N_в^0)}{N_в'(1-N_в^0)} \qquad \text{(VIII.19)}$$

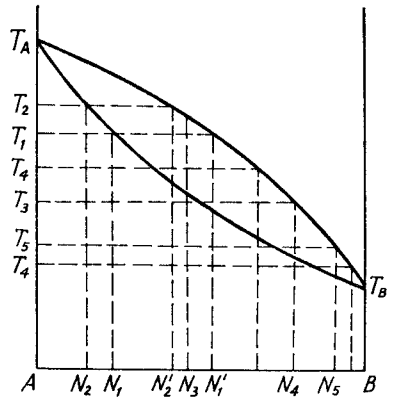
Оддий ҳолларда $a$ система таркибига боғлиқ бўлмайди

$$a = \frac{P_в^0}{P_A^0} \qquad \text{(VIII.20)}$$

Системалар қайнаш температураси — таркиб ҳолат диаграммасида уч тип диаграмма бериши юқорида қайд этилди. Ҳайдаш жараёни бу тип диаграммаларни берадиган системаларда турлича боради. Аввало I тип диаграмма берувчи системаларнинг ҳайдалишини кўриб чиқамиз; буни VIII, 9-расм мисолида тушунтирамиз.




*VIII.9-расм.* Оддий ҳайдаш.




*VIII.10-расм.* Босқичли ҳайдаш.

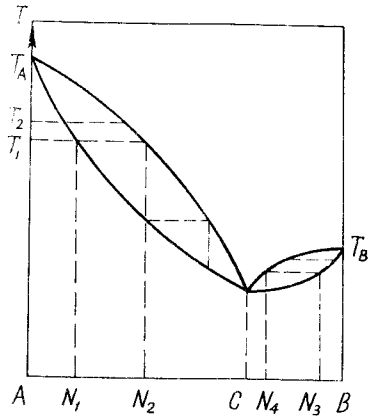
Ҳайдалиши керак бўлган аралашманинг таркиби $N_1$ бўлсин. А модда нисбатан кўпроқ. Бу аралашма иситилганда, $T_1$ температурада қайнай бошлайди, ҳосил бўлган буғ таркиби $N_2$ бўлсин, демак буғда (конденсатда) В модда нисбатан кўпроқ бўлади. Қайнаш жараёни давомида паст температурада қайнайдиган модда ($B$)нинг нисбий миқдори суюқ аралашмада камаяди, яъни суюқ аралашманинг таркиби узлуксиз равишда ўзгаради, қийин қайнайдиган модданинг нисбий миқдори суюқликда орта боради ва системанинг умумий буғ босими камая бошлайди. Қайнаш температураси буғ босимига тескари пропорционал бўлгани учун қайнаш жараёни давомида температура узлуксиз орта боради. Суюқлик қайнаганда унинг таркиби $N_2$га тенг бўлсин, бу суюқлик $T_2$ да қайнайди ва ҳосил бўлган буғ таркиби $N_4$ бўлади. Демак, аралашма муваққат температурада қайнамайди, температура орта боради. Суюқлик А моддага, буғ (конденсат) эса В моддага орта бораверади. Температура ортган сари конденсатнинг таркиби дастлабки эритма таркибига яқинлашади. Бу мисолдан кўриниб турибдики, аралашма бир йўла ҳайдалганда тоза компонентга ажралмайди.

Аралашмаларни тоза компонентларга ажратиш учун эритмани фракцион (босқичли) ҳайдаш керак. Бу хил ҳайдаш VIII, 10-расмда схема тарзида кўрсатилган.

Ҳайдалиши керак бўлган аралашманинг таркиби $N_1$ бўлсин. Бундай аралашма $T_1$ да қайнайди ва ҳосил бўлган буғ таркиби $N'_1$ бўлади. Аралашма $T_2$ температурагача қайнатилганда суюқликнинг таркиби $N_2$ буғнинг таркиби $N'_2$ бўлсин. $T_1$ ва $T_2$ температуралар чегарасида буғнинг ўртача таркиби $N_3$ бўлсин. $N_3$ таркибли буғ совитилиб, суюқлантирилгандан кейин $T_3$ ва $T_4$ чегарасида қайта буғлатилади, натижада $N_4$ таркибли буғ ҳосил бўлади. Бу буғ суюқликка айлантирилиб, яна $T_4$ ва $T_5$ атрофида қайтарилганда $N_3$ таркибли буғ ҳосил бўлади. Бу буғни совитиб суюқликка айлантириб буғлатиш қайтарилади ва бундай босқичли ҳайдаш тоза компонентлар олингунча давом эттирилади. Графикда кўрсатилишича, бир босқичдан иккинчи босқичга ўтганда суюқликда А модданинг, буғда эса (конденсатда) В модданинг нисбий миқдори кўпайиб бориб, бора-бора компонентлар бир-биридан тўла ажралади. Саноат миқёсида бу жараён ректификацион колонкаларда автоматик равишда олиб борилади. Унда буғланиш-суюқланиш жараёни узлуксиз боради.



## II—III ТИП ДИАГРАММАЛАР ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ СИСТЕМАЛАР АЗЕОТРОП АРАЛАШМАЛАРНИ ҲАЙДАШ




*VIII.11-расм.* Азеотроп аралашма ҳосил қиладиган системаларни босқичли ҳайдаш.

VIII, 11-расмда буғ эгрисида минимум нуқта ҳосил қиладиган системаларнинг ҳайдалиши кўрсатилган.

Агар дастлабки аралашманинг таркиби экстремум нуқтанинг чап томонига тўғри келса ($N_1$), босқичли ҳайдаш жараёнида аралашма А — компонент ва азеотроп аралашма (С) га ажралади. Агар аралашма таркиби экстремум нуқтанинг ўнг томонида бўлса ($N_3$), В-компонент ва азеотроп (С)га ажралади. Босқичли ҳайдаш жараёни бора-бора конденсат азеотроп таркибига тенглашади. Мувозанатда турган суюқлик ва буғ фазалар бир хил таркибга эга бўлганидан, азеотроп аралашма қайнаганда конденсат суюқлик билан бир хил таркибга эга бўлади, яъни қайнаш жараёнида азеотроп аралашма таркиби ўзгармайди; демак эритманинг буғ босими ўзгармайди, шунга кўра қайнаш турғун температурада боради. Шунинг учун азеотроп турғун температурада қайнайдиган суюқликлар (аралашмалар) деб ҳам аталади.

Шундай қилиб, азеотроп аралашма ҳосил қилувчи системаларни ҳайдаш усули билан тоза компонентларга ажратиб бўлмайди. Масалан: вино спиртининг сувдаги эритмасини ҳайдаш натижасида 4,43% сув ва 96,57% спиртдан иборат азеотроп аралашма ҳосил бўлади.

Азеотроп аралашмаларни уларнинг таркибий қисмига, асосан кимёвий усул билан ёки кимёвий ҳайдаш усулини биргаликда қўллаб ажратиш мумкин. Шу усул билан сув-спирт азеотроп аралашмасидан тоза (абсолют) спиртни ажратиб олиш мумкин.

## АМАЛДА БИР-БИРИДА ЭРИМАЙДИГАН СУЮҚЛИКЛАР АРАЛАШМАЛАРИНИНГ БУҒ БОСИМИ ВА УЛАРНИ ҲАЙДАШ

Бу хил аралашмаларда айрим компонентларнинг эритмадаги парциал буғ босими аралашма таркибига боғлиқ бўлмасдан, тоза компонентларнинг буғ босимига тенг бўлади, шунга кўра эритманинг умумий босими Р:

$$P = P_A^o + P_B^o \qquad \text{(VII.21)}$$

Бунда: $P_A^o$, $P_B^o$ тоза А ва В компонентларнинг буғ босими. Демак, эритманинг умумий буғ босими ҳар қайси компонентнинг буғи босимидан катта бўлади: $P_A < P > P_B$. Шунга кўра эритма компонентларга нисбатан пастроқ температурада қайнайди. Масалан, сув билан бензол аралашмаси 335°К (62° С да) қайнайди, сув 373,2°К (100°С)да, бензол 355°К (82°С)да қайнайди. Баъзи органик бирикмалар беқарор бўлиб, қайнаш температураси яқинлашганда ажралиб кетади. Шундай моддаларни ажратмасдан ҳайдаш учун улар сув буғи билан биргаликда ҳайдалади, сув буғи бу моддалар билан икки қават ҳосил қилади ва натижада юқорида баён этилган сабабларга кўра аралашма пастроқ температурада қайнайди. Ҳайдалган конденсат таркибини ҳисоблаб топиш мумкин. Дальтон қонунига мувофиқ:

$$\frac{P_A^o}{P_B^o} = \frac{n_A}{n_в}; \; n_A = \frac{g_A}{M_A}; \; n_в = \frac{g_B}{M_A} \qquad \text{(VIII.22)}$$

$n_A$, $n_B$-лар А, В моддаларнинг буғдаги моллар сони, $M_A$, $M_B$-уларнинг молекуляр массаси, $g_A$, $g_B$ уларнинг оғирлиги. (VIII, 22) тенгламадан, агар В — сув бўлса,

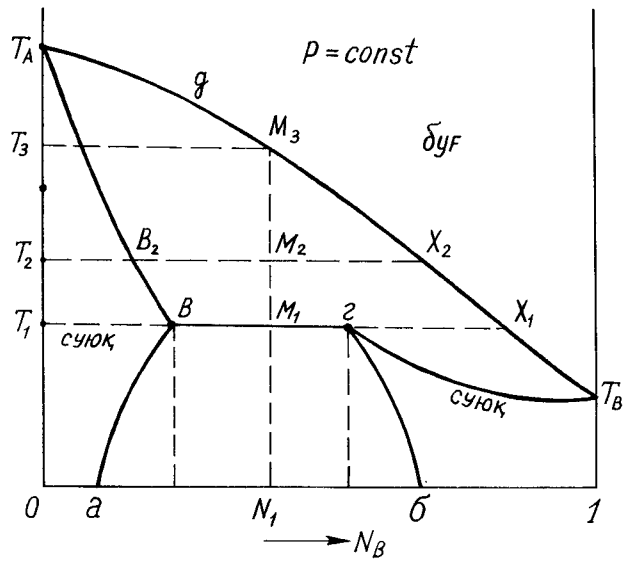
$$\frac{g_{H_2O}}{g_A} = \frac{18 \cdot P^0_{H_2O}}{P_A} \qquad \text{(VIII.23)}$$

Бу тенгламанинг чап томони бир оғирлик қисм моддани ҳайдаш учун зарур бўлган сув миқдорини кўрсатади ва *буғнинг сарфланиш коэффициенти* дейилади.

Ҳозирги вақтда моддаларни ҳайдаш паст температурада вакуум остида ҳайдалади.

**Бир-бирида чегарали аралашувчи учувчан суюқликлар системаси** VIII.12-расмда шундай системаларнинг ҳолат






*VIII.12-расм.* Бир-бирида чекли эрувчи суюқликларнинг ҳолат диаграммаси.

диаграммаси P-Constda" температура — таркиб" (*T* — *N*)диаграммаси тасвирланган.

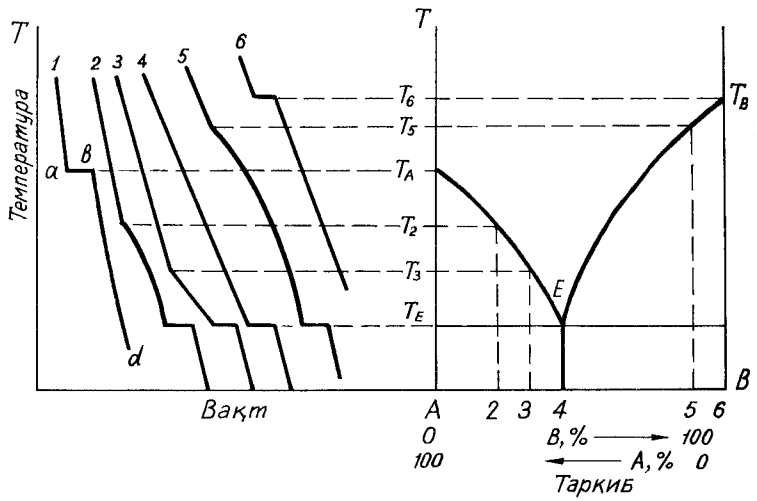
*а* — нуқта В модданинг А — да, *б* — нуқта А нинг В — да эрувчанлигини кўрсатади. *а в г б* — соҳасида икки қатлам *A+B* қатлами мавжуд ва *а в г б* — чизиғи қаватланиш эгриси. $T_A$ $T_B$ — температура тоза А, В — моддаларнинг қайнаш температураси, $T_A$ в г $T_B$ — суюқлик эгриси. $T_{Aq}$ $T_B$ в $T_A$ — Т — гетероген соҳа бўлиб суюқлик ва буғ фазалари мавжуд.

$N_1$ таркибли суюқлик (икки қатламдан иборат) ЛЛ чизиғи бўйича иситилсин. $T_1$ температурада қайнай бошлайди ($M_1$ нуқтада) *в* нуқта суюқлик, $X_1$ нуқта буғ фазанинг таркибини тасвирлайди. $M_2$ нуқта ($T_2$ температурада) система гетероген суюқлик ва буғ фазадан иборат, $в_1$ суюқлик, $X_2$ буғ таркибини кўрсатади. $M_3$ да ($T_3$ да) суюқликнинг ҳаммаси буғга айланади.

## ҚАТТИҚ ВА СУЮҚ ФАЗАЛАР МУВОЗАНАТИ

а) *Изоморф бўлмаган қаттиқ моддалар аралашмаси.* Суюқланиш ҳолат диаграммаси.

Қаттиқ моддаларнинг суюқланиши ёки суюқликларнинг музлаши (кристалланиши) натижасида қаттиқ ва суюқ фазалар ҳосил бўлади.




*VIII.13-расм.* Суюқликнинг ҳолат диаграммасини олиш.

Икки қаттиқ А, В — моддалардан иборат системани P-Const да қиздирилганда ёки уларнинг суюқ қотишмаси совитилганда содир бўладиган жараённи кўриб чиқайлик. Бу жараённи тасвирлаган диаграммага *суюқланиш диаграммаси* дейилади.

А ва В моддалар изоморф (бир шаклли) бўлмасин, демак, улар қаттиқ эритма ҳосил қилмайди. Лекин суюқ ҳолда чексиз аралашади ва суюқ ҳолда кимёвий бирикма ҳосил қилиши ва қилмаслиги мумкин. Бундай системаларнинг ҳолат диаграммасига — *оддий диаграмма* дейилади.

Кимёвий бирикма ҳосил қилмайдиган системани кузатамиз ва суюқланиш диаграммасининг олинишини кўриб чиқамиз. YIII, 13,а-диаграммада тоза А ва В нинг ва уларнинг турли нисбатда олинган суюқ қотишмаларининг совиши тасвирланган. 1,2 эгрилар тоза А ва В — моддаларга мансуб, қолганлари турли нисбатда олинган суюқ қотишмаларга мансуб. 1 — чизиғи А — модданинг суюлтмасини совиш жараёнини тасвирлаган. М — нуқтада суюлтма $T_1$ дан $T$ — гача совитилган; а — нуқтада қотиш (кристалланиш) бошланади ва бу жараён изотермик бўлганлигидан ҳамма суюлтма қотгунича температура ўзгармайди, в — нуқтада қотиш тамом бўлади ва «ав» «супачаси» ҳосил бўлади. Сўнг қаттиқ ҳолдаги А (кристалл) ва bd — чизиғи б[illegible] ча совийди. Демак, $T_A$ — А модданинг кристалланиш (суюқланиш) температураси. А ва В — моддаларнинг ара-

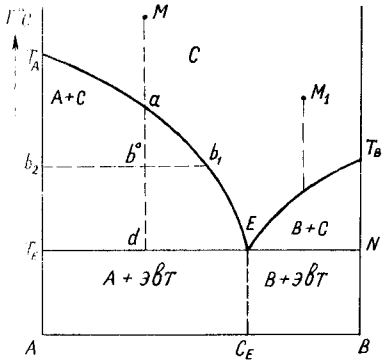


[illegible]ланган суюлтмаларида қотиш бир оз мураккаброқ боради. Маълум температурада (А ёки В) кристалланиш натижасида суюлтманинг таркиби ўзгаради ва натижада қотиш температураси ҳам ўзгариб боради (3 — эгри). М дан *а* — нуқтагача суюлтма совийди, *а* — нуқтада А нинг кристалли суюлтмадан ажралиб кристаллга тушади ва жараён *в* нуқтагача давом этади ва ҳоказо.

Мана шундай тажриба ўтказиб, совитиш эгриси асосида ҳолат диаграммаси YIII.13,в-расм олинади. Бу хил диаграммага оддий диаграмма дейилади.

$T_A$, $T_B$ — нуқталар А ва В ни кристалланиш (суюқланиш) температураси $T_A$C — эгри чизиқ таркиб ўзгариши олган суюқ қотишмадан А модданинг кристаллга тушиш температураси ўзгаришини кўрсатади, бу чизиқ бўйлаб суюқ қотишма А кристаллари билан мувозанатда туради, яъни маълум температурада А нинг қотишмадаги эрувчанлигини кўрсатади. $T_B$E чизиғи ана шу ҳолни В моддага нисбатан кўрсатади. $T_A$E $T_B$ — *суюқлик чизиғи* ёки *ликвидус* чизиғи дейилади (Ликвидус— суюқлик демакдир). Ликвидус чизиғидан юқорида битта фаза — суюқ қотишма мавжуд. Е нуқта *эвтектик нуқта* дейилади, таркиб ўқига тўғри келган таркиб С — нуқта эвтектик таркиб, ординат ўқида эвтектикага тўғри келган температура $T_э$ *эвтектик температура* дейилади.

Қотишманинг температураси пасайтирилганда қотиш (кристалланиш жараёнини кузатайлик, (YIII.14-расм). Диаграммада системанинг температура ва таркибини кўрсатган нуқта фигуратив нуқта дейилади. Система *M* — фигуратив нуқтасида турган бўлсин. *M* — нуқтада биргина суюқ фаза мавжуд. *C-K* — *Ф*+1 тенгламага мувофиқ эркинлик даражалари сони *C*-2. Демак, бу соҳада маълум чегарада мустақил равишда икки параметр ўзгартирилганда фазалар сони ўзгармай қолади. Температура *а* гача пасайтирилганда *A*




*VIII.14-расм.* Оддий диаграмма (суюқланиш диаграммаси).

модданинг кристаллари тушади, яъни янги битта фаза ҳосил бўлади. Натижада суюқ қотишмада *A* нинг миқдори камайиб, *B* нинг нисбий миқдори ортади. Шунга кўра *A* нинг янги улушлари пастроқ температурада кристаллга тушади, *A* нинг кристалланиши *а, в, E* чизиғи бўйича боради; температура пасайтирилганда, таркиб бу ўзгаришга монанд равишда боради. Бу жараён *E* нуқтага ($T_э$ — температурагача) давом этади. Агар фигуратив нуқта $E_C$ дан ўнг томонда бўлса ($M_1$ — нуқта) бунда суюқ фаза совутилган сари В кристаллга тушади. *E* нуқтада уч фаза: суюқлик, А кристаллари; В кристаллари мувозанатда туради. Шундай қилиб, бу нуқтада эркинлик даражалар сони С=О бўлади. Агар бу нуқтада бирор параметр ўзгартирилса фазалар сони ҳам ўзгаради.

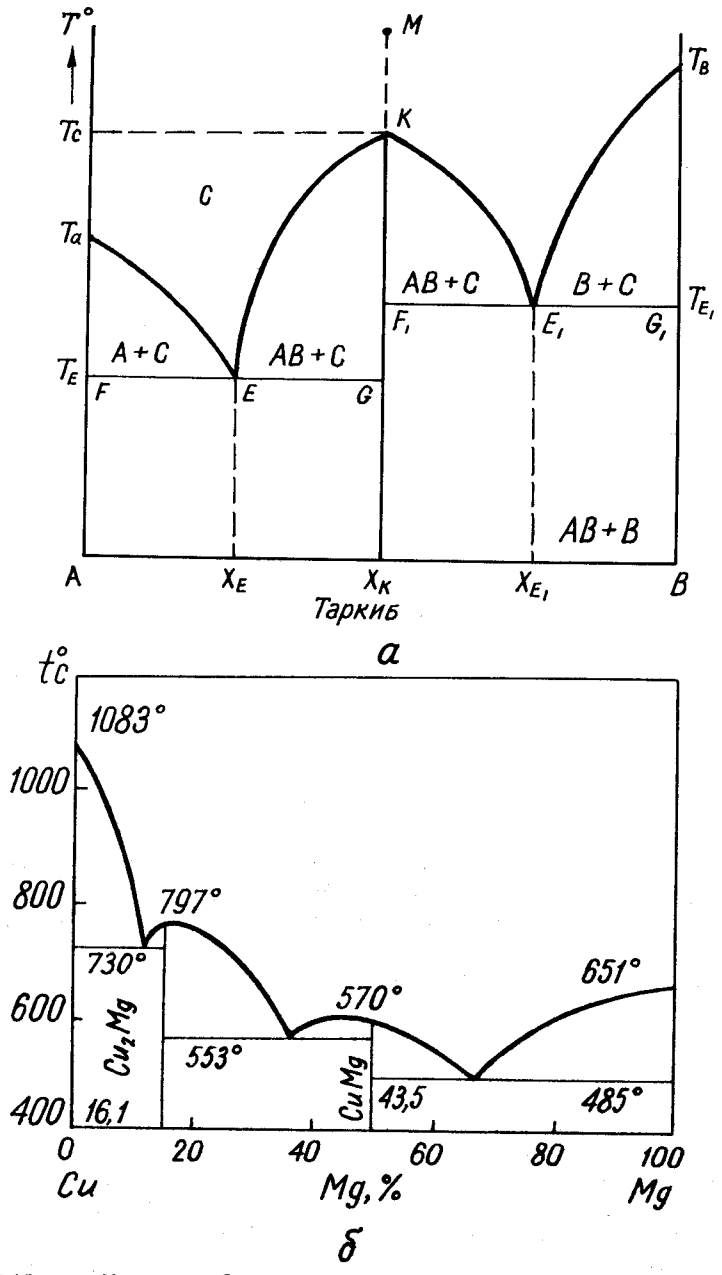
Агар температура $T_E$ дан бир оз пастга туширилса, қолган ҳамма суюқлик, яъни А ва В кристаллга тушади. Шунга кўра $T_EEN$ чизиғи *солидус* (қаттиқлик) чизиғи дейилади. $T_E$ дан юқорида тушган А ва В кристалларга идиоморф Т дан пастга тушган кристалларга *эвтектик аралашма* (кристаллар), дейилади. Идиоморф кристаллар йирик, эвтектик кристаллар эса жуда майда бўлади. Шундай қилиб, эвтектик нуқта системанинг энг пастки кристалланиш (қотиш) температурасидир.

Юқорида баён этилганларга мувофиқ $T_AE$ $T_B$ чизиғидан юқорида фақат суюқ қотишмалар, $T_EEN$ чизиғидан пастда фақат кристаллар мавжуд: $T_AET_E$ соҳасида А кристали билан суюқ қотишма, $T_BEN$ соҳасида В кристали билан суюқ қотишма мавжуд. $T_AET_E$ ва шунингдек $T_BEN_1$ соҳаларнинг турли жойларида (фигуратив нуқтада) суюқлик миқдорининг қаттиқ моддалар миқдорига нисбати ва суюқ қотишмалар таркиби турлича бўлади. Масалан, *d* ва *a* чизиғига жойлашган фигуратив нуқталар бўйлаб юқорига ўтилган сари (температура кўтарилганда) суюқ фаза кўпайиб, А кристаллари камая боради. Икки фазали (гетероген) бу соҳаларда суюқ ва қаттиқ фазаларнинг массаси орасидаги нисбат ва суюқ қотишма таркиби ричаг қоидаси асосида топилади.

Системани ташкил қилган фазаларнинг таркибини кўрсатган фигуратив нуқталарга *ёндош нуқталар* дейилади ($в_1$ ва $в_2$ нуқталар) қатор ёндош нуқталарни бирлаштирган чизиққа ($T_AE$ ва $T_AT_E$) *ёндош чизиқлар* дейилади. Ёндош нуқталарни бирлаштирган чизиққа ($в_1$ $в_0$ $в_2$) *нода* ёки *коннода чизиқлари* дейилади.

Агар $H_2O$ (сув, муз) KCl системасида $T_E$=262,3°K ва $C_э$=19,8% KCl тенг. Эвтетика нуқтада учта фаза (муз, KCl






*VIII.15-расм.* **Конгруэнт бирикма ҳосил қилувчи система диаграммаси: *а* — А-В система, *б* — мис-магний системаси, *с* — суюқланма.**

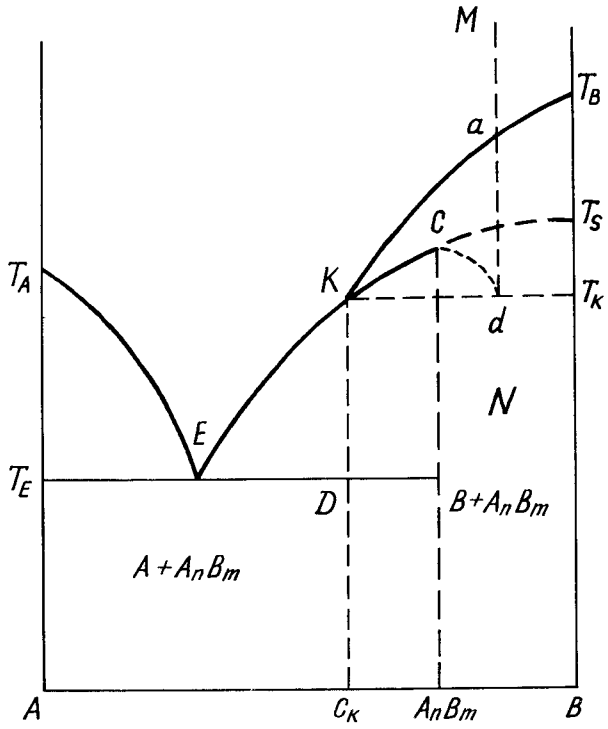
кристалли, KCl — эритмаси) мавжуд экан $T_E$=263,2°K ўзгармасдан туради.

б) *Изоморф моддалар аралашмаси.* Суюқ ҳолатида ўзаро кимёвий бирикмалар ҳосил қиладиган системаларнинг ҳолат диаграммаси ҳосил бўлган бирикманинг хоссасига қараб икки хил кўринишда бўлади. Агар ҳосил бўлган бирикма барқарор бўлиб, ўзининг суюқланиш температурасидан юқорида ҳам мавжуд бўла олса YIII.15*а*-расмда кўрсатилган диаграмма ҳосил бўлади. Бундай бирикмаларга *конгруэнт бирикмалар* дейилади. Ликвидус чизиғи максимумдан ўтади ва максимум нуқта К — *конгруэнт нуқта,* дейилади. Конгруэнт нуқтага тўғри келган таркиб нуқтаси $X_k$ бирикма $A_nB_m$ таркибини ҳосил қилади. Конгруэнт нуқтада бирикма шу бирикма таркибидаги суюқ қотишма билан мувозанатда бўлади. Бу диаграмма гўё (А — $A_nB_m$) ва (В — $A_nB_m$) моддалар системасини оддий диаграммасини бир-бирига жипслаштиргандек бўлиб кўринади. Соҳаларда қандай фазалар бўлишини оддий диаграмма асосида аниқлаш мумкин бўлиб, улар расмда кўрсатилган. Агар компонентлар бир неча таркибли бирикма ҳосил қилса, конгурэнт нуқталар сони бирикмалар сонига тенг бўлади. VIII.15 б-расмда Cu — Mg системасининг ҳолат диаграммаси келтирилган, 843°K (570°C)да биринчи максимум ($CuMg_2$) 1070°K (797°C)да иккинчи максимум ($Cu_2Mg$)лар ҳосил бўлади.

Агар ҳосил бўлган бирикма беқарор бўлиб, суюқланиш температурасига $T_s$ етмасдан ажралиб кетса, яъни инконгруэнт бирикма ҳосил бўлса, ликвидус чизиғида бурилиш юз беради. Бурилиш нуқта К ҳосил бўлган бирикма таркибига тўғри келмайди (YIII.16-расм).

Бирикма суюқланиш температураси $T_s$ га бормасдан $T_к$ — нуқтада ажралиб кетади. Агар температура $T_к$ дан озгина кўтарилса, бирикма В ва суюлтмага ажралади (2 — фаза ҳосил бўлади) К — нуқта суюлтманинг таркибини кўрсатади. Агар фигуратив нуқта (М)даги суюқ қотишма совитила бошланса *а* нуқтада В нинг кристаллари ажралиб чиқа бошлайди ва бу жараён $T_aK$ чизиғи бўйлаб давом этиб, К нуқтада тўхтайди ва бу нуқтада $A_nB_m$ бирикма кристаллари ажралиб, бу жараён А ёки В тамом бўлгунча давом этади. Ана шу К нуқтада уч фаза: суюқ аралашма, В нинг кристаллари, $A_nB_m$ кристаллари мавжуд. Бу нуқтада уч фаза мавжудлигидан эркинлик даражалари сони С=О дир; шунга кўра К нуқтадаги жараён ўзгармас температурада боради. Янада совитилса, $A_nB_m$ бирикманинг қаттиқ ҳолда аж-






*YIII.16-расм.* Инконгруэнт бирикма ҳосил қилувчи системанинг ҳолат диаграммаси.

ралиши КЕ чизиғи бўйлаб давом этиб, эвтектик нуқта *Е* да тўхтайди. $T_E$ температурада инконкруэнт нуқтада (пастда битта фаза бирикма) кристалга тушади, бошқа бир қаттиқ фаза В — кристаллари эрийди. Эвтектик нуқта *Е* да бир вақтда икки қаттиқ фаза А ва $A_nB_m$ чўкмага тушади d нуқтада ҳамма В модда эриб бўлади. Шундай қилиб D ва ундан соҳалар қаттиқ моддалардан иборат. Инконгруэнт нуқтада бирикма бошқа таркибли суюқ қотишма билан мувозанатда туради. $A_nB_m$ таркибли бирикма $C_к$ — концентрланган суюлтма билан мувозанатда туради. Масалан, олтин ва сурьмадан иборат (Au+Sb) системалар ана шундай диаграмма ҳосил қилади: бу системада ҳосил бўладиган бирикма $AuSb_2$ —733°K (460°C)да парчаланади. $ZnCl_2+H_2O$ системасида бир неча қарорсиз бирикмалар ҳосил бўлади.

Ликвидус чизиғидаги максимум нуқтада доимо стехиометрик таркибга эга бўлган бирикма ҳосил бўлавер-

майди. Баъзан кичик чегарада стехиометрик таркибга бўйсунмайдиган, ўзгарувчан таркибли бир қанча бирикма ҳосил бўлади. Бундай бирикмалар *бертоллидлар* деб аталади, стехиометрик формулага мувофиқ таркибли бирикмалар эса *дальтонидлар* дейилади.

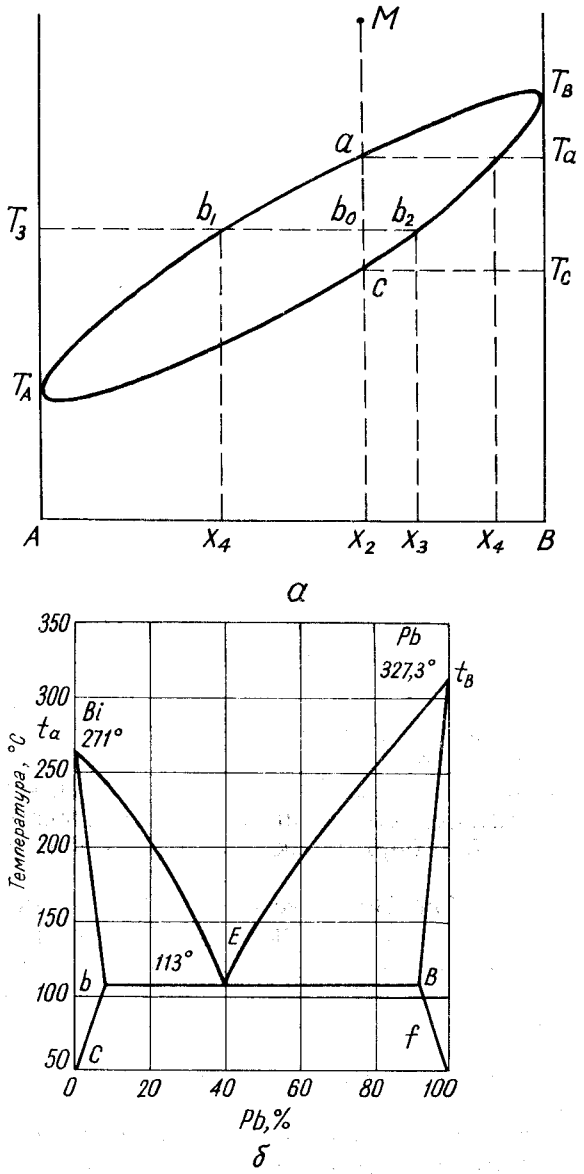
## БИР-БИРИ БИЛАН ҚАТТИҚ ЭРИТМА ҲОСИЛ ҚИЛАДИГАН СИСТЕМАЛАР

*Икки ёки бир неча компонентдан иборат бир жинсли қаттиқ системага қаттиқ эритма деб аталади.* Бундай системаларда кристалл панжара бир неча компонентлар заррачаларидан (молекула, атом, ионлардан) ташкил топган бўлади. Қаттиқ эритмалар икки хил бўлиб, уларнинг бири сингиш билан ҳосил бўлса, иккинчиси алмашиниш орқали пайдо бўлади. Сингиш билан ҳосил бўлган қаттиқ эритмаларда бир компонентнинг заррачалари иккинчи компонент кристалл панжара бўғинлари орасига кириб (сингиб) кетади. Масалан, бор, углерод, водород, азот сингари металлмаслар металларда эриганда ана шу ҳодиса юз беради.

Алмашиниш билан ҳосил бўладиган қаттиқ эритмаларда эса бир компонентнинг заррачалари бошқа компонент кристалл панжараси, бўғинларидаги заррачалар ўрнини эгаллайди. Бу ҳодиса изоморф кристалларда учрайди. Қаттиқ эритмалар кимёвий бирикмалар, масалан, $K_2SO_4+Rb_2SO_4$; $KMnO_4+KClO_4$ лардан, ҳамда оддий моддалар Cu+Au, Ag+Au, Ag+Pt дан ҳосил бўлиши мумкин. Қаттиқ эритмаларда ҳам худди суюқ эритмалардаги каби компонентлар бир-бирида чекли ва чексиз эриши мумкин.

Қаттиқ ҳолда бир-бирида *чексиз эрийдиган* компонентлардан ташкил топган системалар ҳолат диаграммаси YIII.17а-расмда тасвирланган. $T_AT_B$ А ва В моддаларнинг суюқланиш (қотиш) температураси, $T_AaT_B$ — ликвидус, $T_ACT_B$ солидус чизиқларидир. Ликвидусдан юқорида фақат суюқ фаза, солидусдан пастда фақат қаттиқ фаза ва буларнинг орасида гетероген система — икки фаза суюқ эритма ва қаттиқ эритма фазалари мавжуд. Агар фигуратив нуқта (М) даги суюқ фаза $T_a$ дан бир оз пастгача совитилиб борилса — а нуқтада қаттиқ эритма ажрала бошлайди. Демак, а нуқтада суюқ ва қаттиқ фазалар ўзаро мувозанатда бўлади. Бу нуқтада суюқ фаза таркиби $X_2$ ва қаттиқ эритманинг таркиби $X_1$ га тенг бўлади. $T_A - T_c$ тем-






*YIII.17-расм.* Қаттиқ эритма ҳосил қилувчи системаларнинг ҳолат диаграммаси: *а*) бир-бирида чексиз эрийдиган қаттиқ эритма ҳосил қилувчи системалар; *б*) бир-бирида чекли эрувчи қаттиқ эритма ҳосил қилувчи системалар (Bi—Pb система).

пературалар чегарасида эркинлик даражалари сони 1 г
тенг бўлганлигидан, бу чегаранинг ҳар қайси температу
расида иккита фаза ўзаро мувозанатда туради.

$X_2$ — таркибли суюқ эритма $T_3$ — температурагача қиз
дирилганда, фигуратив нуқта $b_o$ да икки — фаза суюқ в
қаттиқ эритма фазалари ҳосил бўлади. Бу фазаларнинг тар
кибини аниқлаш учун $b_o$ нуқтадан ликвидус ва солиду
чизиқлари кесишгунча таркиб ўқига параллел чизиқ ўтка
зиш керак. Сўнг кесишган нуқталар $b_1$, $b_2$ лардан таркиб ўқи
тик чизиқлар туширилса, фазалар таркиби аниқланади, $X$
суюқ ва $X_3$ қаттиқ эритманинг таркибини ифодалайди. Фаза
лар миқдори ва фазалар таркибини эса ричаг қоидасидан
фойдаланиб аниқлаш мумкин. Ag+Au, Cu+Pt системалар ан
шундай ҳолат диаграммаларни ҳосил қилади.

*Чекли эрийдиган* компонентлардан иборат қаттиқ эрит
манинг ҳолат диаграммаси учун Bi+Pb системани мисол
келтириш мумкин. YIII.17 б-расмда cb — қўрғошиннинг
висмутда эрувчанлиги температура ўзгариши билан қан
дай ўзгаришини, $f_e$ висмутнинг қўрғошинда эрувчанлиги
температура билан қандай ўзгаришини тасвирлайди. Ce$T_A$
висмутнинг қаттиқ эритмалари соҳасини, fe$T_в$ қўрғошин
нинг қаттиқ эритмалари соҳасини кўрсатади. cbe*fe* — қат
тиқ ҳолатдаги Bi+Pb эвтектик аралашма соҳаси, $T_A$E$T_в$ лик
видус чизиғи $T_A$E ҳамда $T_в$E — чизиқларида суюқ эритма
қаттиқ эритма билан мувозанатда туради ва қаттиқ эрит
ма кристалланишининг таркиб билан ўзгаришини ифода
лайди. $T_A$E, $T_в$E гетероген соҳалар бўлиб, суюқ ва қаттиқ
эритмадан иборат. Температура ўзгариши билан қотиш
жараёни боришини юқоридаги мулоҳаза асосида аниқлаш
мумкин.

## УЧ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАР

### УЧ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРНИНГ ГРАФИК ТАСВИРИ

Уч компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси уч
ёқли тўғри бурчакли призмада тасвирланади. Бу призма
нинг асоси тенг томонли учбурчак бўлиб, унинг юзасида
системанинг таркиби, призманинг баландлиги бўйлаб
унинг бирор хоссаси, масалан, суюқланиш температура
си қўйилади (икки ўзгарувчан $T°$, $P$ лардан биттаси тур
ғун деб қабул қилинади).

Система таркибини тенг томонли учбурчак юзасида
тасвирлаш геометриянинг қуйидаги қоидасига асосланган:
«Тенг томонли учбурчакнинг исталган нуқтасидан уч то-



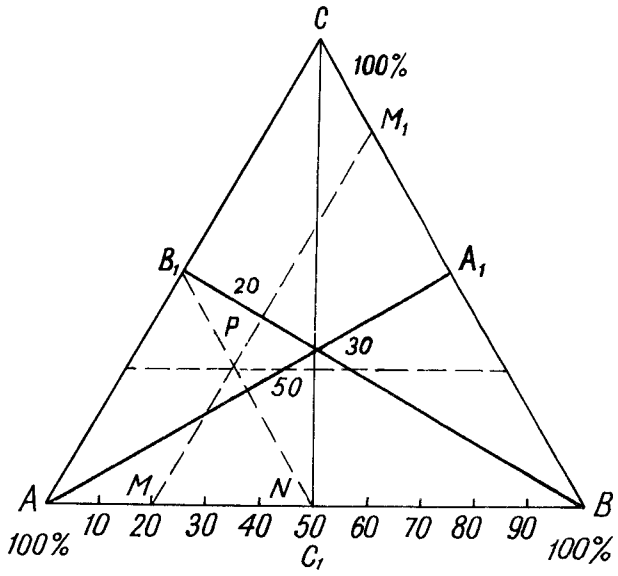
монга туширилган тик чизиқлар йиғиндиси учбурчак ба
ландлигига тенг». Агар баландлик 100% деб қабул қилин
са, тик чизиқларнинг йиғиндиси ҳам 100% га тенг бўлади.
Таркибни тасвирлашда икки хил усул (Гиббс ва Розебум
усуллари) қўлланилади. Лекин бу икки усул бир хил на
тижа беради.

Учбурчак учларида компонент 100% (ёки моль қисм
бўлганда бир деб) қабул қилинади. YIII 18-а-расмда
кўрсатилган А нуқтада А модда 100%, С нуқтада С модда
100%, В нуқтада В моддадан 100% бордир. Учбурчак учала
томонларига қўйилган фигуратив нуқталар икки компо
нентли система таркибини кўрсатади. Масалан, АС чизи
ғида жойлашган фигуратив нуқталар А — С компонент
лардан иборат системанинг таркибини кўрсатади. Учбур
чакнинг ичидаги нуқталар эса уч компонентли система
таркибини кўрсатади. Демак, $A_1$ нуқтада (СВ — чизиғида)
А модда, $B_1$ нуқтада В модда, $C_1$ нуқтада С модда нолга
тенг. А модданинг миқдори унинг қаршисидаги томондан
бошлаб ҳисобланади. Худди шундай В, С моддаларнинг
миқдори ҳам шу хилда ўзгаради. Масалан, $C_1B_1$ чизиғи
нинг ҳамма нуқталарида А 50%, $MM_1$ чизиғида В нинг
миқдори 20% га тенг ва ҳоказо.

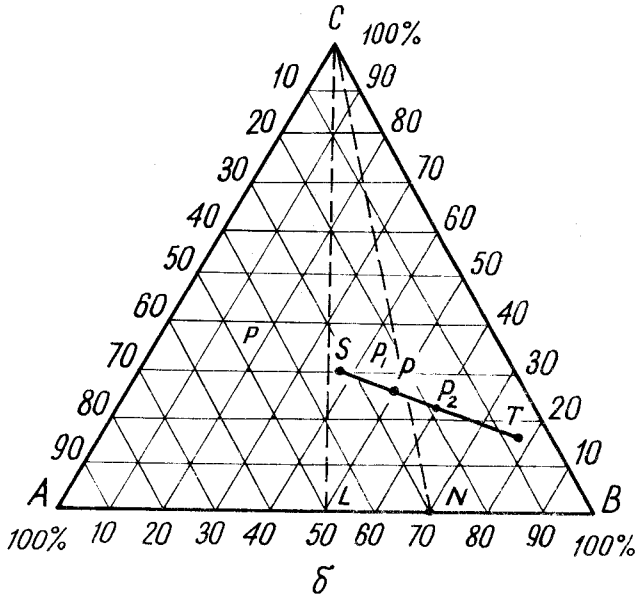
Учбурчакнинг бирор учидан унинг қаршисига туши
рилган чизиқ бўйлаб жойлашган фигуратив нуқталарда
икки компонентнинг нисбий миқдори бир хил, учинчи
компонентнинг нисбий миқдори эса ҳар хил бўлади. Ма
салан, YIII.18б-расмда CN чизиғида С нуқтада С нинг
миқдори 100% ва $N$ нуқталарда нолга тенг, CN ва Cl бўйлаб
А:В нисбати бир хил, С миқдори ҳар хил бўлади. Маса
лан, расмда CN чизиғи бўйлаб А:В=3:7 ва СВ бўйлаб 1:1 га
тенг, лекин С нинг миқдори ҳар хил ва ҳоказо.

Агар тенг томонли учбурчакнинг учала баландлигини
100 бўлакка бўлиб, бу нуқталардан учбурчак томонларига
параллел чизиқлар ўтказилса, учбурчакнинг юзаси ўлчов
катакчаларига бўлиниб қолади. Бу қаторлар сони ҳисобла
ниб, тик чизиқларнинг узунлиги топилади.

**Гиббс усули.** Фараз қиламиз, система таркибида А —
30%, В —20% ва С —30% бўлсин. Бу таркибни кўрсатувчи
фигуратив нуқта қуйидагича топилади. $AA_1$ чизиғида 50%
А кўрсатган нуқтадан СВ чизиғига параллел чизиқ ўткази
лади, бу чизиқ бўйлаб А —50% бўлади, $BB_1$ чизиғидан В
20% ни кўрсатган нуқтадан АС чизиғига параллел чизиқ
ўтказамиз, бу чизиқ бўйлаб В —20% бўлади, $CC_1$ чизиғида
30% С кўрсатган нуқтадан АВ чизиғига параллел чизиқ




а




б

*VIII.18*-расм. Компонентли системаларнинг (*а, б*) ҳолат диаграммасини тасвирлаш.



ўтказамиз, бу чизиқ бўйлаб С —30% бўлади. Бу параллел чизиқлар бир нуқта Р да учрашади. Демак, Р юқоридаги таркибни кўрсатган фигуратив нуқтадир. Агар Р нуқта берилган бўлиб, бу нуқта қандай таркибни кўрсатишини билиш керак бўлса, юқоридаги ишларнинг акси қилинади. Бу нуқтадан учбурчак баландликларига тик чизиқ туширилади ва бу тик чизиқларнинг баландликлар билан учрашган нуқтаси компонентларнинг фоизли (процент) миқдорини кўрсатади.

Розебум усули билан тенг томонли учбурчакнинг қуйидаги хоссасига асосланган: тенг томонли учбурчак ичидаги ҳар қандай нуқтадан учбурчак томонларига ўтказилган параллел чизиқлар узунликларининг йиғиндиси учбурчак бирор томонининг узунлигига тенг.

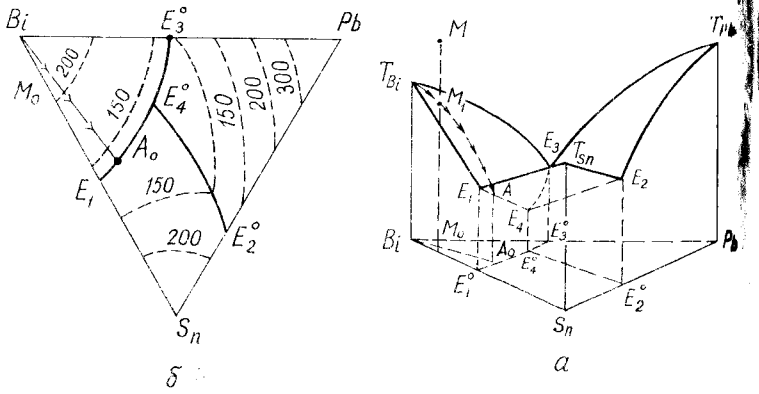
Маълум таркиби акс этган фигуратив нуқтани топиш керак бўлсин. Масалан, юқоридаги таркибни кўрсатган нуқтани топиш учун қуйидагича иш тутилади: учбурчакнинг қандай бўлсин бир томонида; масалан, АВ томонида А ва В миқдорини кўрсатган нуқталаридан учбурчакнинг қолган икки томонига параллел чизиқлар тортилади, бу чизиқларнинг учрашган нуқтаси изланаётган фигуратив нуқтани беради. Масалан, Р фигуратив нуқтани (VIII.18-а расм) қандай таркибга тўғри келишини билиш учун юқоридаги ишнинг акси бажарилади. Р нуқтадан СВ ва АС томонларга параллел равишда чизиқлар тортилади: АВ томонидан кўриниб турибдики, М нуқтада В —20%, С — нуқтада А —50%. Демак С —30% дир.

Агар *R* (VIII.18б-расм) фигуратив нуқта билан характерланган система *S* ва Т таркибли икки фазада ажралса, бирлаштирувчи тўғри чизиқлар қоидасига мувофиқ бу икала фазанинг фигуратив нуқталари бир тўғри чизиқда ётади. Бу системаларга ҳам ричаг қоидасини қўллаш мумкин:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\overline{RT}}{\overline{RS}};\ m_0 = m_1 + m_2$$

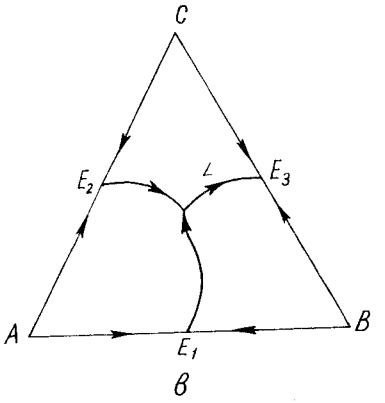
$m_1$, $m_2$— массалар *S* ва *T* — нуқтадаги фазалар массаси. *S, T* — нуқталар фазалар концентрациясини кўрсатади. *RS, RT* лар 1- ва 2-фазалар елкаси. $m_0$-системанинг дастлабки (*R* — нуқтадаги) массаси.

Таркибнинг ўзгариши билан хоссанинг ўзгариши призманинг баландлиги бўйлаб кўрсатилади. Бир-бири билан кимёвий бирикма ҳосил қилмайдиган, масалан, Bi — Sn — Pb системани кўриб чиқайлик. Призма юзаларида икки компонентли система, унинг ичида уч компонентли система тасвирланади. VIII.19а-расмда шу системанинг оддий диаграммаси келтирилган. $T_{Bi}$, $T_{Sn}$, $T_{Pb}$ компонентларнинг суюқланиш температуралари $E_1$, $E_2$, $E_3$ икки компонентли $E_4$ — уч компонентли системалар учун мансуб эвтектик нуқталар. $E_1$ — нуқта Bi — Sn, $E_2$ нуқта Sn — Pb, $E_3$ нуқта Bi — Pb системалар эвтектикаси $E_1$, $E_2$, $E_3$ эвтектикалар призма юзаларида, $E_4$ — призма ичига жойлашган. Призма ичидаги $T_{Bi}$ $E_3$ $E_4$ $E_1$, $T_{Pb}$ $E_2$ $E_4$ $E_3$ ва $T_{Sn}$ $E_1$ $E_4$ $E_2$ лар ликвидус юзалари бўйлаб, бу юзалардан юқорида битта — суюқ фаза мавжуд. Бу юзалардан пастда икки фаза — суюқ фаза ва тегишли металлардан биттасининг кристаллари мавжуд. Масалан, $T_{Bi}$ $E_3$ $E_4$ $E_1$ юзасида пастда — суюқ фаза ва Bi кристаллари бор. Одатда призманинг бўйини кесиб, фазовий диаграммалар проекцияси призма асосидаги учбурчак юзасига туширилади. Бу XIII.19*а*-расмда пунктир чизиқлар билан кўрсатилган ва проекцияси олинган нуқталар тагига «о» ишораси қўйилган. Шу хилда олинган проекция VIII.19*б*-расмда кўрсатилган. Одатда бу хил проекциялар қуйидаги кўринишда бўлади

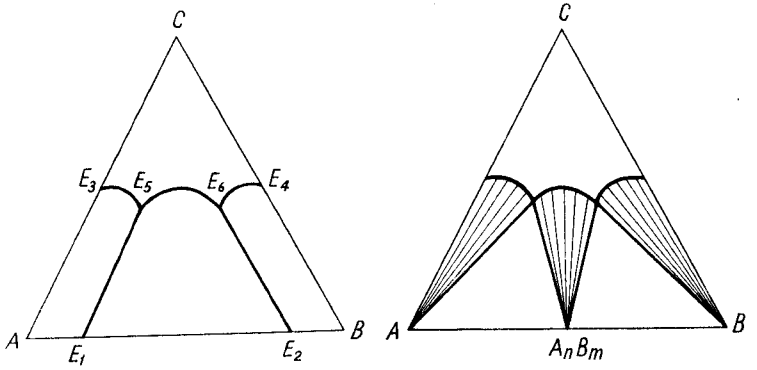



*б* *а*

(VIII.19*в*-расм). $E_1$, $E_2$, $E_3$ икки компонентли системалар учун ва $E_4$ уч компонентли система учун мансуб эвтектик нуқталар. Ўқлар билан температуранинг пасайиши кўрсатилган. Агар температураларнинг қиймати ва секин ёки кескин ўзгаришини кўрсатиш керак бўлса, буни пунктир чизиқлар билан кўрсатилади (VIII.19*б*-расм).




*в*




*г*

*VIII.19-расм.* Уч компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси (*а, б, в, г* системалар).

Проекцияда компонентлар ўртасида содир бўладиган ўзгаришларни ҳам тасвирлаш мумкин. Масалан, VIII.19в-да оддий диаграмма (компонентлар бир-бири билан кимёвий реакция ҳосил қилмаган ҳолати) тасвирланган.

VIII.19г-расмда А — В лар бирикма ҳосил қилгандаги ҳолат диаграммасининг проекцияси берилган.

Уч компонентли система совитилганда унинг қотишини кузатайлик. (VIII.19а-расм). Ликвидус тўғриси юзаларнинг юқорисида бир фазада суюқ қотишмалар бор. *М* фигуратив нуқтадаги суюқлик совита борилса, $M_1$ нуқтада Bi кристаллари туша бошлайди. Совитиш янада давом эттирилса, қотиш жараёни $M_1A$ юза бўйлаб боради унинг проекцияси $M_0$ $A_0$ бўлади. Демак, суюқ фазада Sn:Pb ўзгар-

масдан қолади, фақат Bi миқдори ўзгаради (камаяди). А нуқтада Bi билан бир қаторда Sn кристаллари ажрала бошлайди. Демак, фазалар сони 3 га тенг С-1 бўлади, яъни ҳар қайси температурага маълум таркибдаги суюқ қотишма тўғри келади. Температура янада пасайтирилса, жараён «а»да $AE_4$ томон «б» да $A_0E_4$ томон боради. $E_4E^\circ$ да Pb кристаллари ажрала бошлаб, система 4 фазадан: Bi, Sn, Pb кристаллари ва суюқ қотишмадан иборат бўлади, демак С-О; 4 — фаза мавжудлигида системанинг ҳолатини белгиловчи факторлар температура ва таркиб ўзгармасдан қолади. Агар температура яна пасайтирилса, қолган суюқ қотишманинг ҳаммаси кристалланади ва системада 3та фаза мавжуд бўлади, демак, С-1. Шунга кўра, температура янада пасаяди, қолган суюқланма $MAE_4$ ($M_0A_0E_4^\circ$) йўли билан кристалланади — $E_4$ $E_4^0$.

## ТУЗЛАРНИНГ ЭРУВЧАНЛИК ДИАГРАММАСИ

Агар икки тузнинг (NaCl ва KBr) сувдаги эритмаси бўлса, улар $NaCl+KBr \rightleftarrows NaBr+KCl$ тенглама билан ифодаланадиган қайтар реакцияга киришади, К-4 лигича қолади. Агар тузлар умумий ионга эга бўлса, система уч компонентли (К-3) бўлади. Масалан, $KBr+NaBr+H_2O$ системаси учун К-3 дир. Энди биз шундай тузлар аралашмасининг эрувчанлигини қараб чиқамиз.

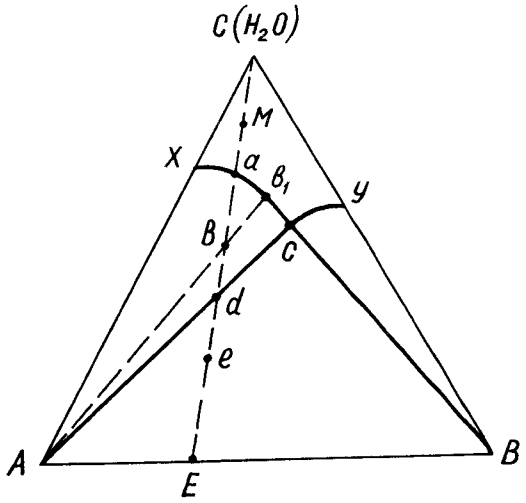
*А, В,* яъни берилган тузларнинг сувда эрувчанлигини ифодаловчи ҳолат диаграммалари (Т-const шароитда) VIII.20-расмда келтирилган. Фараз қилайлик, тузлар сув билан гидратлар, қўшалоқ тузлар, комплекс бирикмалар ва қаттиқ эритмалар ҳосил қилмасин. Учбурчакнинг учларида моддалар 100% тоза *X* нуқта Анинг сувдаги тўйинган эритмаси концентрациясини, *у* нуқта эса В нинг тўйинган эритмадаги концентрациясини кўрсатади. *XC*-эгри чизиқ эритмадаги В тузнинг миқдори ўзгариши билан А нинг эрувчанлиги ўзгаришини кўрсатади. Худди шундай *ус* эгриси В га нисбатан бўлиб, С нуқтада (эвтоник) эритма *А* ва *В* га нисбатан тўйинган бўлади. Демак *хсу* — ликвидус чизиғи бўлиб, унинг устида тузларнинг тўйинмаган эритмаси бор. *хсу* — соҳаси икки фазали — икки тузнинг эритмаси ва А кристалларидан иборат. УСВ ҳам икки туз эритмаси ва В кристали билан мувозанатда бўлади. АСВ соҳасида уч фаза бор. Иккала тузнинг тўйинган эритмаси А ва В тузлар кристаллари билан мувозанатда туради.



Энди тўйинмаган эритма буғлатилганда содир бўладиган ўзгаришларни кузатамиз. *М* фигуратив нуқтасидаги тўйинмаган эритма буғлатилганда системада сувнинг миқдори камаяди, лекин тузларнинг миқдори, демак, А:В нисбат ўзгармайди, шунга кўра, буғланиш жараёни $H_2O$

Е чизиғи бўйлаб боради, *а* нуқтада А-нинг тўйинган эритмаси олинади, сув яна бир оз буғлатилса, А тузнинг кристаллари туша бошлайди, нуқтадаги эритма таркибини аниқлаш учун А бурчагидан b нуқта орқали СХ чизиғи билан кесишгунча тўғри чизиқ тортамиз: $b_1$ — нуқта эритма таркибни кўрсатади. Буғланиш яна давом эттирилганда d — нуқтада А билан бир қаторда В кристаллари ҳам туша бошлайди, демак d — нуқтада эритма икки тузга нисбатан тўйинган бўлади. Бу нуқтада эритманинг таркиби С нуқтадаги таркиб каби бўлади, е — нуқтада система С таркибли тўйинган эритма ва А, В кристалларидан иборат бўлади. Сув тўла буғлатилганда Е — нуқтада ҳамма туз кристаллга тушади, яъни система икки туз кристалларидан иборат бўлади ва уларнинг миқдор нисбати АЕ ва ВЕ бўлакларининг нисбатига тенг бўлади.

Баён этилган жараённи икки ўқли координатада ҳам тасвирлаш мумкин (VIII.21-расм) VIII.20 ва VIII.21-расмлардаги ҳарфлар, чизиқлар бир маънони англатади. МС




*VIII.20-расм.* Бир хил ионли (катион ёки анион) икки тузнинг сувда эрувчанлиги диаграммаси.

— буғланиш эгриси. Буғланиш жараёнида система а нуқтага келганда, система А га нисбатан тўйинган ва В га нисбатан тўйинмаган эритмадан иборат бўлади. Бу эритманинг 100 граммига 40 г А ва 20 г В тўғри келади. Янада совитилганда А кристалланади, масалан, b — нуқтада эритма А га тўйинган эритма ва А кристалларидан иборат. Бу системанинг 100 г сувига 60 г А ва 30 г В тўғри келади. А кристаллар $b_1$ таркибдаги тўйинган эритма билан мувозанатда туради ва бу тўйинган эритмада 30 г А ва 30 г В бор. Демак, 60 г А дан 30 грамми эритма ҳолида ва 30 грамми кристалл ҳолида, d — нуқтада эритма иккала тузга нисбатан тўйинган бўлади. Бу нуқтада 100 г сувда 80 г А ва 40 г В бор. 80 г А дан 25 грамми эритмада ва 55 грамми кристалл ҳолида, В нинг ҳаммаси — 40 грамми эритмада бўлади. Бундан кейинги совитишларда иккала тузнинг кристаллари туша бошлайди ва эритманинг таркиби ўзгармайди. е — нуқтада 100 г сувга 100 г А ва 50 г В туз тўғри келади, демак, эритмада 100 г сувда 25 г А ва 40 г В туз бор, 75 г А ва 10 г В кристалл ҳолида бўлади.

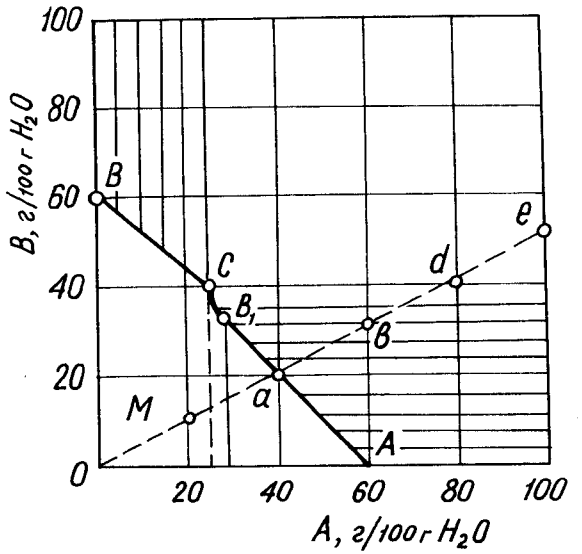
Агар тузлар гидратлар, қўшалоқ тузлар, комплекс бирикмалар ва қаттиқ эритма ҳосил қилса, диаграмма бир оз мураккаброқ бўлади.

## МАЪЛУМ ЧЕГАРАГАЧА АРАЛАШАДИГАН УЧ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАР

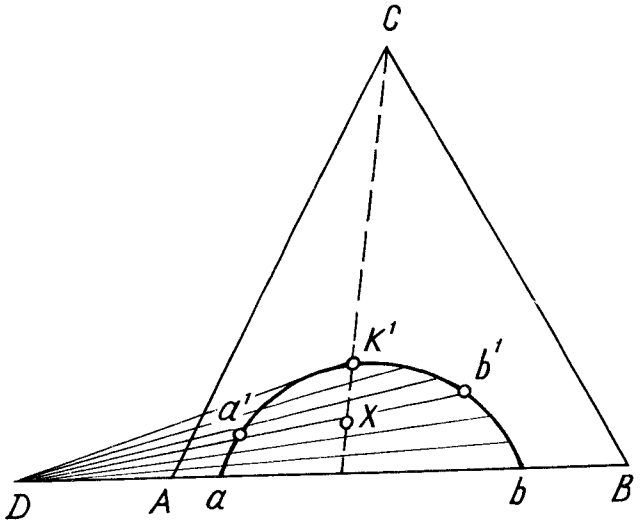
Система А, В, С суюқликлардан иборат бўлсин (VIII.22-расм). Фараз қилайлик А билан С ва В билан С бир-бирида чексиз эрисин. А билан В эса бир-бирида маълум миқдорда эрисин. А билан В аралаштирилса, маълум концентрацияда икки қатлам ҳосил қилади. Агар уларга С қўшилса, у А ва В қатламларида тақсимланиб, натижада уч компонентли икки ёндош қатлам ҳосил бўлади. Унга С қўшилиши натижасида А билан В нинг бир-бирида эрувчанлиги ортади, яъни С компонент температура каби таъсир этиб, С миқдор маълум даражага етганда А ва В лар бир-бирида чексиз эрий бошлайди. *Бу ҳолларни характерлайдиган нуқта эрувчанликнинг критик нуқтаси,* деб аталади.

*a, b* нуқталари маълум Т температураларида В нинг А да ва А нинг В да эрувчанлиги, а — билан b — ташқарисида, гомоген система ичкарисида система икки қатламдан иборат, у гетерогендир. $a'_A$, $b'_B$ эса С иштирокида В нинг А да ва А нинг В да эрувчанлигини кўрсатади, яъни система уч компонентли икки қатламдан иборат. aa′k′b′b — қат-






*VIII.21-расм.* Уч компонентли системаларнинг эрувчанлигини икки ўқли координатда тасвирлаш.




*VIII.22-расм.* Уч компонентли суюқ системанинг ҳолат диаграммаси.

ламланиш эгриси бўлиб, унинг ташқарисида система бир фазадан, ичкарисида икки қатламдан иборат, *к* — эрувчанликнинг критик температураси; фигуратив нуқта *х* да система икки қатламдан иборат ва бу нуқтада фазалар таркиби Тарасенков қоидасидан фойдаланиб топилади. Бу қоидага мувофиқ ёндош фазалар концентрацияларини бирлаштирган чизиқлар — коннодлар бир нуқта (Д) да учрашади. Д нуқтадан биннода (қатлам) эгрисига уринма ўтказилса *к* — критик нуқта олинади.

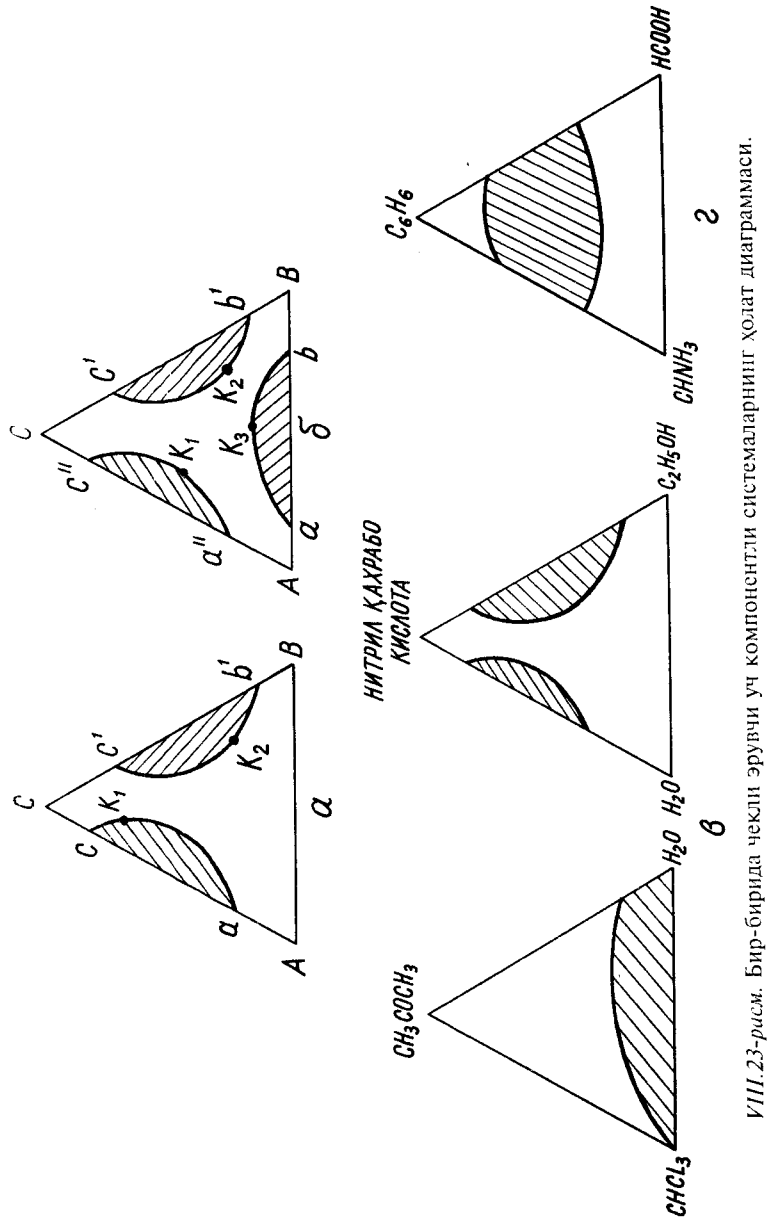
Агар бирор ёндош фазаларнинг масалан, a′, b′ — нинг таркиби маълум бўлса, бу икки нуқтадан тушган чизиқни АВ томонга улар кесишгунча давом эттириб Д нуқтани олиш мумкин. Сўнг бу нуқтадан исталган коннода чизиғини кесишгунча давом эттириб, ёндош фазалар таркибини аниқлаш мумкин. Баъзан уч компонентли суюқ системаларда икки ва уч жуфт компонентлар маълум чегарагача бир-бирида эрийди. VIII.23а-расмда АВ компонентлар бир-бирида чексиз, АСВ ва СВ лар бир-бирида чекли эрийди. АС ларнинг бир-бирида эрувчанлиги В модда қўшганда ортади. СВ ларнинг эрувчанлиги эса А моддани қўшиш билан ошади. VIII.23б-расмда уч жуфт компонентлардан иккитаси бир-бирида маълум чегарагача эриб, учинчи компонент қўшилганда уларнинг бир-бирида эрувчанлиги ортадиган системага мисоллар келтирилган.

VIII.23г-расмда бу хил системаларга мисоллар келтирилган.

## ФИЗИК КИМЁВИЙ АНАЛИЗ УСУЛИ

Икки ва кўп компонентли системаларда содир бўладиган ўзгаришлар — фазалар ўзгариши, компонентларнинг ўзаро таъсирланиши натижасида турли бирикмалар ҳосил бўлиши сингари ҳодисалар, бирикма ва фазаларнинг таркибини аниқлашда физик кимёвий анализ ёрдамида ўрганилади. Бу усул академик Н. С. Курнаков ва унинг шогирдлари томонидан ишлаб чиқилган. Физик кимёвий анализ усулида системанинг таркиби ўзгариши билан унинг бирор хоссаси — суюқланиш (қотиш) температураси, зичлиги, электр ўтказувчанлиги, оптик хоссалари ва ҳоказолари ўзгариши кузатилиб, «хосса — таркиб» бўйича ҳолат






*VIII.23-расм.* Бир-бирида чекли эрувчи уч компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси.

диаграммаси чизилади. Ҳолат диаграммасида ҳосил қилинган тасвир асосида юқорида баён этилган масала ечилади.

Физик кимёвий анализ, асосан, икки принципга — узлуксизлик ва мувофиқлик принципларига асосланади. Узлуксизлик принципига мувофиқ, система ҳолатини белгиловчи параметрлар — температура, босим, концентрациялар узлуксиз ўзгариши билан, фазалар сони (Ф) ёки фазалар характери ўзгаргунча система хоссаси ҳам узлуксиз равишда ўзгаради. Фазалар сони ўзгарса, янги фаза ҳосил бўлса ёки мавжуд фаза йўқолса, кимёвий бирикмалар ҳосил бўлса ва ҳоказо. Системанинг ҳолат диаграммасида хоссанинг кескин ўзгариши кузатилади.

Мувофиқлик принципига кўра ҳар қайси фаза ва фазалар мувозанатга — ҳолат диаграммасида маълум геометрик кўринишга тўғри келади.

Физик кимёвий анализ усули лабораторияда ва саноатда, айниқса, металлургия, силикат саноатида кенг қўлланилади. Кўпинча хосса сифатида суюқланиш температураси, қайнаш температураси олинади, физик кимёвий анализнинг термик усули «хосса-таркиб» диаграммаси металларнинг қотишмаларини текширишда айниқса катта аҳамиятга эга.

## ФИЗИК КИМЁВИЙ АНАЛИЗНИНГ ОПТИК УСУЛИ

Бу усуллар моддаларнинг оптик хоссаларидан фойдаланишга асосланган, яъни хосса сифатида оптик хоссалар олинади. Бу усул кейинги вақтларда, айниқса, нисбатан паст температурада борадиган жараёнларда кенг қўлланилмоқда. Физик кимёвий анализнинг оптик усулларининг бир неча тури маълум:

а. Спектрофотометрик усул текширилаётган моддалар аралашмаси томонидан ютилган нурнинг интенсивлиги ўзгаришига асосланган;

б. Рефракцион усул нурнинг текширилаётган системада синиш коэффициенти ўзгаришига асосланган;

в. Поляриметрик усул — қутбланган нурнинг қутбланиш текислиги ўзгаришига асосланган;

д. Спектрал усул — текширилаётган моддалар аралашмасининг ютилиш спектрининг ўзгаришига асосланган;

г. Люминисцент усул — моддага туширилган нур таъсирида нур чиқарувчи модда тарқатаётган нурнинг интенсивлиги ўзгаришига асосланган.



Булар орасида энг кўп қўлланиладиган спектрофотометрик усулдир. Спектрофотометрик усулда Сф-4, СФ-4А, СФ-16, СФ-26М, СФ-10 каби асбоблардан фойдаланилади. Бу усулда тарқалаётган, ютилаётган, чекланаётган (қайтган) ва ёйилаётган нур (модда томонидан берилган ёки унга берилган нурнинг) интенсивлигининг тўлқин узунлиги билан ўзгариши текширилади ва нурнинг қайси тўлқин узунлигида энг кўп (максимал) ютилиши аниқланади. Сўнг тажрибалар шу тўлқин узунлигида олиб борилади.

Спектрофотометрик ўлчашлар асосан, уч соҳада — спектрнинг ультрабинафша, кўринадиган ва инфрақизил соҳаларида олиб борилади. Тўлқин узунлиги бирлиги сифатида одатда нанометр 1 нм — $10^{-10}$ м қабул қилинган. Ультрабинафша соҳа 200—420 нм, кўринадиган соҳа 400—600 нм ва инфрақизил соҳа 760 нм юқорида жойлашган бўлади. Одатда инфрақизил соҳада тўлқин узунлиги микрон (1 мк — $10^{-7}$ м) билан ифодаланади. Баъзан тўлқин узунлиги ўрнига тўлқин сони $\nu = \frac{1}{\lambda}$ қўлланилади ва 9 $см^{-1}$ билан ифодаланади.

Нурнинг ютилиш характери ва миқдори модданинг табиатига, ҳамда унинг эритмадаги концентрациясига боғлиқ. Агар эритмага берилган нурнинг интенсивлиги моддадан ўтгандан сўнг J бўлса, Ламберт ва Бер қонунига мувофиқ:

$$J = J_0 \cdot e^{-\varepsilon lc} \text{ бўлади} \qquad \text{(VII.25)}$$

Бунда: с — эритманинг моляр концентрацияси: $l$ — суюқликнинг қалинлиги (см); ε — нур ютилишининг моляр коэффициенти (модда табиатига, температурага, ишлатилган нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқ). Агар

$$T = \frac{J_0}{J} \qquad \text{(VIII.26)}$$

ишораланса, $T$ — нурнинг ютилишини характерлайди ва у 0—1 гача ўзгариши мумкин, агар $l$=1 см бўлса, $T$ — нурнинг *ўтказиш коэффициенти* дейилади ва у ҳолда:

$$D = +\lg T = \lg \frac{J_0}{J} \qquad \text{(VIII.27)}$$

D — *эритманинг оптик* зичлиги дейилади, D нинг қиймати 0→∞ гача ўзгариши мумкин. Юқоридаги тенгламалардан

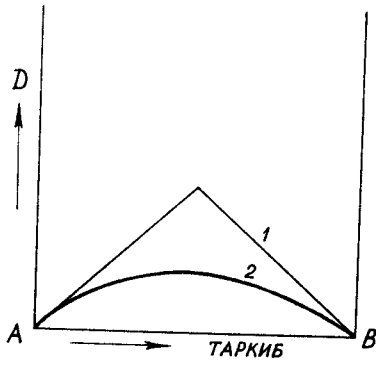
$$T=10^{\varepsilon lc};\quad D=\varepsilon lc \qquad \text{(YIII.28)}$$

Демак, нур ютилиши Ламберт ва Бер қонунига бўйсунса, оптик зичлик концентрацияга пропорционал бўлади ва тўғри чизиқ қонуни билан ўзгаради.

Спектрофотометрик анализ бир неча усуллар билан бажарилади.

### а. ИЗОМОЛЯР СЕРИЯЛАР УСУЛИ

Компонентлар турли нисбатларда аралаштирилади. Лекин бунда компонентларнинг умумий концентрацияси ўзгармаслиги керак. Шунга кўра, А ва В моддалар аралашмаси текширилаётган бўлса, А ва В нинг бир хил концентрацияли эритмалари турли нисбатда аралаштирилади. Бунда умумий ҳажм ўзгармаслиги керак. Демак, А моддани нинг моль қисми $N_A$ ва В модданинг моль қисми $N_в$ бўлса, $N_A$=0—1 $N_{в=0-1}$ чегарасида, эритманинг оптик зичлиги — D ўлчанади. Сўнг D — N координатларда ҳолат диаграммаси тузилади. Агар компонентлар эритмада ўзгармаса, бир-бири билан кимёвий таъсирлашмаса, (YII.28) тенгламага мувофиқ тўғри чизиқ олинади. Агар улар кимёвий таъсирлашса D — N эгри чизиғидан экстремал (максимум ёки минимум) кузатилади (YIII.24-расм). Демак, оптик зичлик эгри чизиқнинг экстремал нуқтадан ўтиши концентрация, pH эритувчи мавжудлиги сингари шароитда компонентларнинг кимёвий таъсирланишини кўрсатади. Агар А ва В ларда ҳосил бўлган бирикма барқарор бўлса, яққол максимум (1 чизиқ) олинади. Агар бирикма беқарор бўлса (масалан, қисман диссоциаланса), сийқа максимум ҳосил бўлади (2-эгри чизиқ). Максимум нуқтага тўғри келган нуқта бирикманинг таркибини кўрсатади.



*YIII.24-расм.* Оптик «зичлик-таркиб» ҳолат диаграммаси.

Бу усулда фақат стехиометрик коэффициентлар орасидаги нисбат олинади, уларнинг абсолют қиймати, яъни $(A_n B_m)_x$ бирикмада *n,m* маълум



бўлиб, *x* номаълум бўлади. Шундай қилиб, бу усул физик-кимёвий анализ олдига қўйилган вазифага тўла жавоб бермайди. Агар системада гидролиз, полимерланиш сингари жараёнлар борса, бу изомоляр сериялар усулини қўллаб бўлмайди.

### б. НИСБИЙ ЧИҚИМ УСУЛИ

Нисбий чиқим усули ёрдамида стехиометрик коэффициентларнинг абсолют қийматини аниқлаш мумкин. Фараз қилайлик А ва В моддалар аралашмаси текширилаётган бўлсин. Бунда икки серия эритма тайёрланади; бир серияда А модданинг концентрацияси турғун бўлиб, В модданинг концентрацияси турлича бўлади. Иккинчи серия эритмаларда, аксинча В модданинг концентрацияси ўзгармайди, А модданинг концентрацияси турлича бўлади. Бу эритмаларнинг нур зичлиги ўлчанади. Ҳар қайси серияда бир модданинг концентрацияси ортиши билан нур зичлиги оша боради ва маълум концентрациядан сўнг ўзгармасдан қолади. Бу зичлик чексиз зичлик Dr дейилади. Сўнгра топилган зичликнинг аддитив зичликдан фарқи ҳисобланилади:

$$\Delta D_A=D_г - D_c;\ \Delta D_A=D_г\cdot D_в\ (C_в=\text{const},\ C_A\neq\text{const})$$

$$\Delta D_в=D_г - D_в\ (C_A=\text{const},\ C_в\neq\text{const})$$

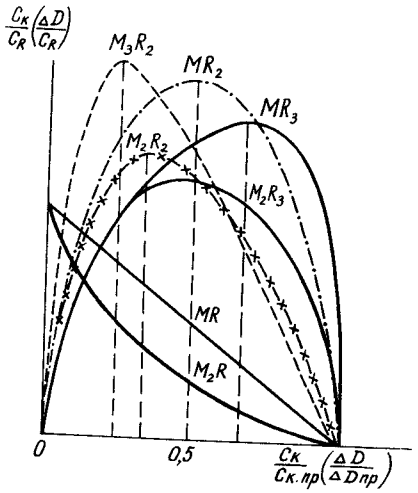
$D_A$, $D_в$ — тоза А ёки В модда эритмаларининг турли концентрациядаги нур зичлиги, $D_г$ — икки модда аралашмасида А (ёки В модданинг) концентрацияси ўзгарганда бевосита тажрибада топилган нур зичлиги. $\Delta D_г$ ҳосил бўлган бирикма концентрациясига $C_к$ пропорционалдир: бирикма концентрацияси эса:

$$C_k=\frac{C_A}{n};\ C_k=\frac{C_B}{m}$$ бўлади.

n, m — А ва В моддаларнинг стехиометрик коэффициентлари.

Олинган натижалардан нисбий чизиқ эгриси тузилади, яъни қуйидаги координаталарга олинган натижалар қўйилади (VIII.25-расм):

$C_к/C_а - C_к/C_{кг}$ ёки $\Delta D/C_A - \Delta D/\Delta D_г$, A=const бўлганда ва




*VIII.25-расм.* Нисбий чиқим усули.

$C_к/C_в$ — $C_к/C_{кг}$ ёки $\Delta D/C_в$ — $\Delta D/\Delta D_г$; B=const бўлганда.

Бу эгри чизиқ максимумдан ўтади, n, m — стехиометрик коэффициентлар қуйидаги тенгламадан топилади:

$n = \frac{1}{1-\left(\frac{\Delta D}{\Delta Dr}\right)_{max}}$; $\frac{\Delta D}{C_A}$ — максимум бўлганда;

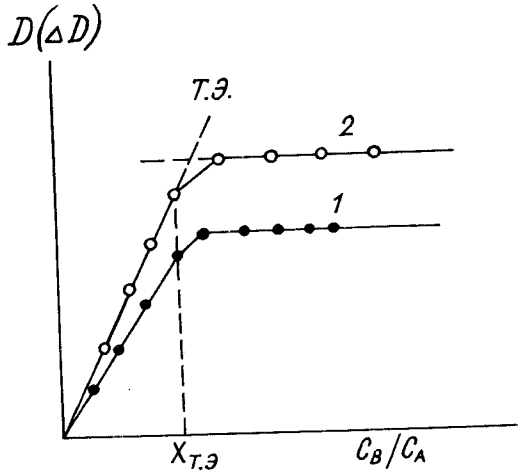
$m = \frac{1}{1-\left(\frac{\Delta D}{\Delta Dr}\right)_{max}}$; $\frac{\Delta D}{\Delta C_B}$ максимум бўлганда.

### в. МОЛЯР НИСБАТЛАР УСУЛИ (ТЎЙИНТИРИШ УСУЛИ)

Системада барқарор бирикма ҳосил бўлганда моляр нисбатлар усули кенг қўлланилади. Одатда изомоляр ёки бошқа усуллар билан барқарор бирикма ҳосил бўлиши кўрсатилганда, буни узил-кесил тасдиқлаш учун бундай усул қўлланилади.

Икки хил серия эритма тайёрланади: бундай эритмаларда бир модданинг концентрацияси ўзгармасдан қолади, иккинчи модданинг концентрацияси ҳар хил бўлади. Сўнгра бундай эритмаларнинг нур зичлиги ўлчанади. Олин-






*VIII.26-расм.* Тўйиниш эгри чизиғи.

ган натижани $D - \frac{C_в}{C_A}$ диаграммага қўйиб ($C_в$ — ўзгарувчан, $C_A$ — турғун), VIII.26-расмда кўрсатилганидек эгри чизиқлар ҳосил қилинади.

Эгри чизиқнинг синган нуқтасига тўғри келган нуқта ҳосил бўлган бирикманинг стехиометрик коэффициентлари орасидаги нисбатни кўрсатади.

IX БОБ

# ЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАР

## ЭЛЕКТРОЛИТИК ДИССОЦИАЛАНИШ

Эритмаларнинг Вант-Гофф ва Рауль қонунларига бўйсунишини текшириш, эриган моддаларнинг молекуляр массасини криоскопик ва эбулиоскопик усуллар ёрдамида аниқлаш тажрибалари эритмаларни икки группага бўлинишини кўрсатди. Биринчи группага юқорида айтилган қонунларга бўйсунувчи эритмалар, иккинчи группага эса бу қонунларга бўйсунмайдиган эритмалар киради.

Вант-Гофф қонунини иккинчи группага кирувчи эритмалар учун қуйидагича ёзиш керак:

$$\pi_н = (iC)RT$$

бу ерда, i — *изотоник коэффициент*. Демак:

$$i = \frac{\pi_э}{\pi_н}$$

бу ерда, $P_э$ — тажрибада топилган осмотик босим, $P_н$ — назарий йўл билан, яъни Вант-Гофф қонуни асосида ҳисоблаб чиқилган осмотик босим.

Бу эритмаларда осмотик босимнинг юқори бўлиш сабабини фақат концентрациянинг ортишидандир, деб изоҳлаш мумкин. С-концентрация ўрнига (ic) бўлиб қолди. i — доимо бирдан катта, масалан икки ионли моддалар (KCl, NaCl) учун унинг қиймати тахминан иккига, уч ионли моддалар ($CaCl_2$) учун эса учга яқинлиги аниқланган.

Бу эритмаларнинг Рауль қонунидан четланиши ҳам эритма концентрациясининг ортишини кўрсатади. Эритма устидаги буғ босимининг камайиши, Рауль қонуни асосида ҳисоблаб чиқарилган камайишига қараганда ортиқ



бўлади. Эриган модданинг Рауль қонуни асосида тажрибада топилган молекуляр массаси ўзининг ҳақиқий қийматидан кам бўлади.

(VII.28) тенгламага мувофиқ топилган молекуляр массанинг ҳақиқий молекуляр массадан кам бўлишига сабаб $\Delta T$ қийматининг катта бўлишидир. $\Delta T$ қиймати эритманинг ҳажм бирлигидаги заррачалар сонига боғлиқ.

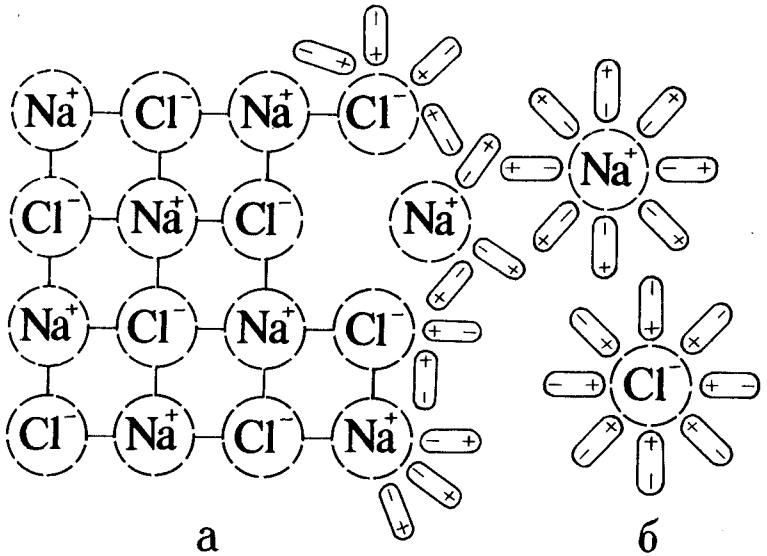
Шундай қилиб, тажрибалардан бу эритмаларнинг Вант-Гофф ва Рауль қонунларидан четланишига улар концентрациясининг ортиб кетиши сабаб бўлаётгандек кўринади.

Демак, Вант-Гофф ва Рауль қонунлари ноэлектролит ва электролит эритмалар учун қуйидаги кўринишда бўлади:

| ноэлектролит эритмалар учун | электролит эритмалар учун |
|---|---|
| $\pi = cRT$ | $\pi = (ic)RT$ |
| $\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{\Delta P}{P^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ | $\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{\Delta P}{P^0} = \frac{in_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{in_2}{n_1}$ |
| $P = NP^0$ | $P = (iN)P^0$ |
| $\Delta T_{муз} = E_{криос} \cdot C$ | $\Delta T_{муз} = (ic)E_{муз}$ |
| $\Delta T_{қайн} = E_{эб} \cdot C$ | $\Delta T_{қайн} = (ic)E_{эб}$ |
| $M = \frac{1000 \cdot g}{G \cdot \Delta T}$ | $M = \frac{1000 \cdot g}{i \cdot R \cdot \Delta T}$ |

Кислота, асос ва туз эритмаларининг юқоридаги қонундан четланиши, яъни иккинчи гуруҳ эритмаларига кириши тажрибаларда аниқланган. Бу эритмаларнинг биринчи гуруҳ эритмаларидан яна бир фарқи шундаки, улар электр оқимини ўтказади. *Электр оқимини ўтказувчи эритмалар электролит эритмалар* ёки қисқача *электролитлар,* деб аталади. Бошқа соҳадаги тажрибалар ҳам электролит эритмаларда заррачалар сонининг ошишини кўрсатди. Аррениус бунга асосий сабаб, эритмада молекула электр зарядини модда — ионларга парчаланишидир, дейди. Бу *назария Аррениуснинг электролитик диссоциаланиш* номи билан маълум. Диссоциаланиш электролит моддалар билан бир қаторда эритувчининг қатор хоссаларига ҳам боғлиқ.

Кўпчилик қаттиқ электролит моддалар ион ва ион панжарага яқин кристалл панжарадан ташкил топган. Маълумки, NaCl сингари молекулалардаги боғланишлар ион




*IX.1-расм.* NaCl кристалларини сувда эригандаги диссоциаланиш схемаси (*а*) ва гидратланган ионлар (*б*).

боғланишдир. Бу молекулалар, масалан, ош тузи молекуласи Na ва Cl атомларидан иборат бўлмай, балки $N^+$ билан $Cl^-$ иони дан иборатдир.

Ош тузи кристалли сувда эриганда сув молекулалари диполи $Na^+$ ионини манфий ва $Cl^-$ — ионини эса мусбат қутблари билан қуршаб олади. Натижада сув диполлари билан ионлар орасида тортишиш вужудга келади (*ион — диполь боғланиш*). Ион — диполь боғланиш таъсирида $Na^+$ ва $Cl^-$ ионларининг ўзаро тортишиши кучсизланади ва улар орасидаги боғ узилиб $Na^+$ ва $Cl^-$ ионлари бир-биридан ажралади. IX.1-расмда NaCl нинг диссоциаланиш схемаси ва гидратланган ионлар схемаси тасвирланган.

Ионлар орасидаги тортишишнинг кучсизланишига муҳитнинг диэлектрик константаси таъсир қилади. Маълумки, Кулон қонунига кўра, зарядланган заррачаларнинг ўзаро тортишиш кучи қуйидагича бўлади:

$$f = -\frac{l_1 l_2}{\varepsilon r^2}$$



Демак, эритувчининг диэлектрик константаси (ε) қанчалик катта бўлса, унда эриган модда молекуласининг ионлари орасидаги тортишиш кучи шунчалик кўп камаяди, яъни эритувчининг диэлектрик константаси қанчалик катта бўлса, бу эритувчининг ионлаш қобилияти шунча кучли намоён бўлади. Сувнинг диэлектрик константаси жуда катта ($\varepsilon^{298°K}=81$; 25°C) шунинг учун электролитлар сувда яхши диссоциаланади. HCN ($\varepsilon^{298°K}=107$), HCOH ($\varepsilon^{298°K}=57{,}0$)лар ҳам кучли диссоциаловчи эритувчилар жумласига киради.

Моддаларнинг қутблилиги (полярлиги) билан уларнинг диэлектрик константаси орасида маълум боғланиш бор: қутблилик ошган сари диэлектрик константа ҳам оша боради. Шунинг учун эритувчининг қутблилиги ошган сари унинг диссоциаланиш хусусияти ҳам оша боради.

Моддаларнинг диссоциаланишига юқорида баён этилганлардан ташқари, водород боғланиш ва донор-акцептор боғланишнинг ҳосил бўлиши ҳам катта таъсир қилади. Агар эритувчи электролит билан водород боғ ёки донор-акцептор боғ ҳосил қилса бундай эритувчиларнинг диссоциаловчи хоссаси кучли ифодаланган бўлади, $H_2O$ ва HF нинг яхши диссоциаловчилигига асосий сабаб, уларнинг водород боғланиш ҳосил қила олишидир. Этил спирт билан динитробензолнинг диэлектрик константаси тахминан баравар, лекин водород хлорид этил спиртда нитробензолдагига қараганда бир мунча яхши диссоциаланади, чунки этил спиртда водород боғланиш мавжуддир. Маълумки, сувнинг водород боғи ҳосил қилиш хусусияти анчагина кучли, шу сабабли сувнинг, ҳатто, молекуляр кристалланган моддаларни ҳам диссоциалашга кучи етади. Эритувчиларнинг диссоциалаш қобилиятига, уларнинг диэлектрик константасидан ташқари, эриган модда билан эритувчи орасидаги таъсир натижасида осон диссоциаланувчи янги молекула, комплекс бирикма ҳосил бўлиши ҳам таъсир этади.

NaCl да тайёр ион ($Na^+$, $Cl^-$) мавжуд сувда эриганда бу ионлар бир-биридан ажралиб кетади, холос. NaOH, $H_2SO_4$, $HNO_3$ сингари моддаларда ион йўқ, ион эриш жараёнида ҳосил бўлади. Қутбсиз молекула (масалан, бензол) диссоциаланмайди. Фақат қутбли молекулаларгина диссоциаланади, қутбли эрувчи модда билан қутбли эритувчи молекулаларининг диполлари ўртасида *диполь-диполь тортишув* вужудга келади. Бундай таъсир, айниқса қутблилик ортган сари кучайиб боради. Шунинг учун мо-

лекулаларда бир неча қутбли (поляр) боғ бўлса, бундай молекулалар ўзларидаги энг кучли қутбланган боғнинг узилиши билан диссоциаланади. $NH_4OH$ ва $CH_3COOH$ молекуласининг иккаласида ҳам OH группа бўлишига қарамасдан $NH_4OH$ молекуласи $NH_4^+$ ва $OH^-$ ионларига, сирка кислота эса $H^+$ ва $CH_3COO^-$ ионларига парчаланади, чунки $NH_4OH$ молекуласида $NH_4$—O боғи, $CH_3COOH$ молекуласида эса O—H боғланишларнинг қутблилиги бошқа боғланишлардагига қараганда кучлироқдир.

Диссоциаланиш жараёнини амалга ошириш учун маълум энергия керак бўлади. Юқорида сўз юритилган кучлар натижасида сольватланиш жараёни содир бўлади ва бу жараёнда энергия ажралиб чиқади ва диссоциаланиш асосан ана шу энергия ҳисобига боради.

## ЭРИТМАЛАРДА ИОНЛАРНИНГ СОЛЬВАТЛАНИШИ ВА ГИДРАТЛАНИШИ

Д. И. Менделеевнинг эритмаларга оид гидратлар назариясини электролитик диссоциаланиш назарияси билан боғлаш кераклилигини биринчи бўлиб 1891 йилда И. А. Каблуков айтган эди. Электролитларнинг кристалл панжараси юзасидаги ионлар билан эритувчи диполлари орасида $F$ тортишиш кучи вужудга келади:

$$F = -\frac{\mu e}{r^3}$$

бунда: $e$ — ион заряди, $r$ — ион билан диполь орасидаги масофа, $\mu$ — диполь моменти. Бу куч таъсирида эритувчи молекулалари ион атрофида зич жойлашади, уни қуршаб олади, демак, эриш эритувчининг сиқилиши билан боради.

Натижада, ион эритувчи молекулалари билан қуршалган бўлади. Бу қуршам — комплекс *сольват* (эритувчи сув бўлганида *гидрат*), бу ҳодиса эса *сольватланиш (гидратланиш)* дейилади. Демак, гидратланиш жараёни сольватланиш жараёнининг хусусий ҳолидир. Сольватни кинетик жиҳатдан битта модда, деб қараш керак. Ион-сольват қават билан биргаликда ҳаракат қилади.

Сольват кимёвий бирикмадек маълум таркибга эга эмас. Сольват қавати, яъни битта ионнинг эритувчининг қанча молекуласи билан қуршалгани бир қанча омилларга: ионнинг радиуси ва заряди, эритманинг концентрацияси, температура ва ҳоказоларга боғлиқ. Ионларнинг гидратланишини бир қанча далиллар асосида исботлаб берилган.



Кичик ионлар кўп сольватланиб, кўполлашганлиги сабабли секин ҳаракатланади. Ионнинг электр потенциали қуйидагича:

$$E = \frac{e}{r}$$

бу ерда; $e$ — ион зарядининг миқдори, $r$ — ионнинг радиуси.

Шундай қилиб, ионнинг потенциали унинг радиусига тескари пропорционалдир. Бинобарин, ионнинг радиуси қанчалик кичик бўлса, у қарама-қарши зарядланган заррачага шунчалик кучли тортилади. Шунинг учун, кичик радиусли ионлар катта радиусли ионларга қараганда кучлироқ сольватланади.

Ионларнинг ҳақиқатан ҳам гидратланишини бир қанча далиллар исботлаб берди.

Ионларнинг гидратланиш даражаси ёки гидратланган сув молекулаларининг миқдори электр ўтказувчанликни ўлчаш ёки Стокс қонунини ионларга татбиқ этиш орқали, спектроскопик ва бошқа усуллар билан аниқланиши мумкин.

Сўнгги вақтларда олиб борилган текширишлар сольватланиш ҳодисасининг эритмаларда кенг тарқалган ҳодиса эканлигини, эритмаларда юз берадиган турли жараёнларда бу ҳодисанинг катта аҳамияти борлигини кўрсатди. Сольватланиш назариясини татбиқ этиш кўпгина электро-кимёвий жараёнларнинг тўғри тушунилишига ёрдам берди.

Сольват қаватининг мавжудлиги, яъни ионнинг сольват қатлами билан ўралгани турли аломатли ионларнинг бирбирига тортишувини кучсизлантиради ва уларнинг қайтадан бирлашиб молекуланинг ҳосил бўлишини қийинлаштиради.

## ДИССОЦИАЛАНИШ ДАРАЖАСИ. КУЧСИЗ ВА КУЧЛИ ЭЛЕКТРОЛИТЛАР

Электролитларнинг кучи уларнинг диссоциаланиш даражаси ёки диссоциаланиш мувозанат константасининг қиймати билан белгиланади. Диссоциаланган молекулалар сонининг (моль) эриган модда молекулаларининг умумий сонига (моль) нисбати, *диссоциаланиш даражаси* деб аталади. Диссоциаланиш даражасини $\alpha$ билан белгиласак, у қуйидагича бўлади.

$$\alpha = \frac{\text{диссоциаланган молекулалар (моль) сони}}{\text{эриган модда молекулаларининг (моль) умумий сони}} \qquad \text{(IX.1)}$$

Ҳамма электролитлар диссоциаланиш хусусиятига қараб кучсиз ва кучли электролитларга бўлинади.

Кучли электролитларга кучли кислоталар, кучли асослар ва кўпчилик тузлар киради. Одатда, кучли электролитларнинг кристалл панжараси ионлардан тузилган бўлади.

Кучсиз электролитларга кучсиз кислоталар, кучсиз асослар ва баъзи тузлар (симоб (II)-хлорид, симоб (II)-цианид, кўпчилик органик кислоталар, феноллар, аминлар, баъзи анорганик кислота ва асослар) киради.

Ҳозирги замон нуқтаи назаридан, кучли электролитлар ҳар қандай катта концентрацияда ҳам тўла диссоциаланган ($\alpha$=1) бўлади. Кучсиз электролитлар қисман диссоциаланади.

Электролит эритмаларда қарама-қарши электр зарядли ионларнинг бир-бирига электростатик куч билан тортилиши, ноэлектролит молекулаларнинг бир-бирига тортилишидан кучли электролит эритмаларнинг ноэлектролит эритмалар қонунларидан четланиши сабабларидан бири. Бу кучни эътиборга олиш керак. Кучсиз электролитларнинг кучли суюлтирилган эритмаларда турли тенгламаларда концентрация ифодасини қўллаш мумкин, лекин концентрланган эритмаларда концентрация ифодасини термодинамик активлик билан алмаштириш керак.

Кучсиз электролитларда диссоциаланиш даражаси, электролитларнинг табиатидан ташқари, эритманинг концентрацияга, температурага, эритувчининг табиатига ҳам боғлиқ.

Температура ортиши билан диссоциаланиш даражаси ошади. Агар кучли ва кучсиз электролит эритмалар аралашмаси бўлса, кучсиз электролитнинг диссоциаланиш даражаси анча камаяди, кучли электролитнинг диссоциаланиш даражаси деярли ўзгармайди. Масалан, кучсиз электролит $CH_3COOH$ кислотанинг бир моляр эритмасига кучли электролит 2ClCHCOOH дан бир моль қўшилса, $CH_3COOH$ нинг диссоциаланиш даражаси тахминан 16 марта камаяди. Аксинча, $CH_2ClCOOH$ эритмасига $CH_3COOH$ қўшилса, $CH_2ClCOOH$ нинг диссоциаланиш даражаси деярли ўзгармайди. Шунга кўра, бундай электролит эритмалар диссоциаланган умумий ион берса, кучсиз электролит $CH_3COOH$ ва кучли электролит $CH_3COO^-$— ацетат ион ҳосил қилади. Умумий ион концентрацияси кучли электролит концентрациясига, $CH_3COO^-$ концентрацияси $CH_3COONa$ концентрациясига тенг бўлади, яъни $[CH_3COO^-]=[CH_3COONa]$.



Диссоциаланиш даражасининг қиймати эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги, музлаш температурасининг кўтарилиши, осмотик босимнинг ортиши каби хоссаларидан ҳисоблаб чиқарилади.

Эритманинг моляр концентрацияси С га, диссоциаланиш даражаси $\alpha$ га, бир молекула диссоциаланганда ҳосил бўлган ионлар сони $n$ га тенг бўлсин. Бу вақтда диссоциаланиш натижасида ҳосил бўлган ионларнинг моляр концентрацияси $C\alpha n$ га, диссоциаланмаган молекулалар концентрацияси $C-C\alpha=C(1-\alpha)$ га, демак, эритмадаги заррачаларнинг моляр концентрацияси $C\alpha n+C(1-\alpha)$ га тенг бўлади. Бинобарин:

$$i = \frac{P_э}{P_н} = \frac{C n\alpha + C(1-\alpha)}{C}$$

Бу тенгламадан:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \qquad \text{(IX.2)}$$

Бинобарин электролитлар учун ($n$=2)

$$\alpha = i - 1$$

Шундай қилиб, изотоник коэффициент ($i$) орқали диссоциаланиш даражасини аниқлаш мумкин.

$i$ — ни қуйидаги тенгламаларнинг биридан фойдаланиб ҳисоблаш мумкин:

$$i = \left(\frac{\pi_э}{\pi_н}\right)_{\text{осмотик босим}} = \left(\frac{p_э}{p_н}\right)_{\text{буғ босими}} = \qquad \text{(IX.3)}$$

$$= \left(\frac{\Delta T_э}{\Delta T_н}\right)_{\text{эритма музлаш температурасининг пасайиши}}$$

$$= \left(\frac{\Delta T_э}{\Delta T_н}\right)_{\text{эритма қайнаш температурасининг ошиши}}$$

## А. КУЧСИЗ ЭЛЕКТРОЛИТЛАР ИОНЛАР МУВОЗАНАТИ

**Диссоциаланиш константаси.** Электролитларнинг диссоциаланиш жараёни қайтар жараёндир. Молекулалардан ҳосил бўлган ионлар бир-бири билан учрашуви натижасида бирикиб, қайтадан молекулалар ҳосил қилиши мум-

кин. Шунинг учун, масалан, бинар АВ электролитнинг диссоциаланиш мувозанатининг константаси қуйидагича бўлади, $AB \rightleftarrows A^+ + B^+$ реакция учун;

$$K_д = \frac{a_A^- a_B^-}{a_{AB}} \qquad (IX.4)$$

ёки суюлтирилган эритма учун:

$$K_д = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \qquad (IX.5)$$

бу ерда, $a_{AB}$, $a_A^+$, $a_в^-$ — диссоциаланмаган молекула, катион ва анионларнинг мувозанат қарор топган пайтдаги термодинамик активлиги (суюлтирилган эритмалар учун $[A^+]$, $[B^-][AB]$ концентрациялардан фойдаланиш мумкин). Бу концентрация мувозанат концентрацияси дейилади.

Диссоциаланиш контантасининг қийматини Вант-Гоффнинг изотерма тенгламасидан фойдаланиб ҳисоблаб чиқариш мумкин:

$$\Delta G_д = -RT\ln K_д$$

Мувозанат константасининг диссоциаланиш даражасини $\alpha$ билан ифодалаш ҳам мумкин. Агар бинар электролит АВ нинг дастлабки концентрацияси С, диссоциаланиш даражаси $\alpha$ бўлса, катион ва анионнинг концентрацияси $[A^+]=[B^-]=-\alpha C$ бўлади, диссоциаланмаган молекулалар концентрацияси $[AB]=C-C\alpha=(1-\alpha)$ бўлади. Бу қийматлар мувозанат константа ифодасига қўйилса:

$$K_д = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = C\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}\cdot\frac{1}{V} \qquad (IX.6)$$

V — суюлтириш.

Қуйида диссоциаланиш мувозанатини электролитнинг баъзи термодинамик ва кимёвий хоссаларига татбиқи бахс этилади.

**Сувнинг диссоциаланиши.** Сув оз бўлса ҳам водород ва гидроксил ионларига диссоциаланади:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Сувли эритмаларда $H^+$ иони доимо гидратланган ҳолда $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$ бўлади. $H_3O^+$ оксоний иони дейилади. Ҳозир $H_3O^+$ каби бошқа ионлар ҳам маълум, масалан, $H_5O_2^+$. Шунга кўра, диссоциаланиш реакцияси қуйидагича бўлади:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$



Қулайлик учун $H_3O^+$ ўрнига $H^+$ белгисини ёзамиз, лекин аслида ($H^+$) ёзилганда у ($H_3O^+$) эканлигини эсда тутиш керак.

Сувнинг диссоциаланиш константаси:

$$K_{H_2O} = \frac{C_{H^+}C_{OH^-}}{C_{H_2O}} \qquad (IX.7)$$

баъзан: $K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$ бўлади.

Сув жуда кам диссоциаланади. Сувнинг диссоциаланиш даражаси 293°K (25°C) да, $\alpha=1{,}8\cdot10^{-9}$ га тенг. Диссоциаланиш натижасида сувнинг концентрацияси амалда унча ўзгармайди. Шунга кўра, $C_{H_2O}$ ни амалда турғун деб қабул қилиш мумкин ва (IX.7) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$K_д \cdot C_{H_2O} = C_{H^+}\cdot C_{OH^-} = \text{const} = K_b$$

$K_b$ — *сув ионларининг кўпайтмаси* дейилади.

Сувда $H^+$ ва $OH^-$ ионларининг активлиги ва концентрацияси баравар бўлганлигидан $[H^+]=[OH^-]\simeq\text{const}$ $\alpha_{H_2O} = 1{,}8\cdot10^{-9}$, $C_{H_2O} = \frac{1000}{18} = 55{,}56$ $[H^+][OH^-]=K_b$, $[H^+]=[OH^-]=\alpha$, $C_{H_2O} = 1{,}8\cdot10^{-9}\cdot55{,}56=1{,}004\cdot10^{-7}$ г-ион/л, $K_b=[H^+][OH^-]=(1{,}004\cdot10^{-7})=10^{-14}$. $[H^+]$ билан $[OH^-]$ нинг кўпайтмаси турғун катталик бўлганлигидан ($10^{-14}$), эритмада $[H^+]$ нинг кўпайиши $[OH^-]$ нинг камайишига, $[H^+]$ нинг камайиши эса $[OH^-]$ нинг кўпайишига олиб келади, яъни кўпайтма доимо $10^{-14}$ га тенг бўлади. Шунга кўра, $[H^+]$ ва $[OH^-]$ нинг қиймати уларнинг биттаси орқали ифодаланиши мумкин. Одатда $[H^+]$ орқали ифодалаш қабул қилинган. Агар муҳит нейтрал бўлса; $[H^+]=[OH^-]$ ва $[H^+]=10^{-7}$, агар муҳит кислотали бўлса: $[H^+]>[OH^-]$ ва $[H^+]>10^{-7}$, агар муҳит ишқорий бўлса: $[H^+]<[OH^-]$ ва $[H^+]<10^{-7}$.

Юқоридаги тенгламаларда эритмалар учун концентрация ўрнига термодинамик активлик ифодасини қўйиш керак. Чексиз суюлтирилган эритмалар учунгина концентрация ифодасини қолдириш мумкин.

$$K_д = \frac{a_{H^+}\cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \qquad (IX.9)$$

$$K_д \cdot a_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = const = K_b$$

демак;

$$K_b = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$$

ва $a_{H^+} > a_{OH^-}$ — кислотали муҳитда

$a_{H^+} < a_{OH^-}$ — ишқорий муҳитда

$a_{H^+} = a_{OH^-}$ — нейтрал муҳитда

Лекин муҳитнинг кислотали ёки ишқорий эканлигини бундай ифодалаш ноқулай. Шунга кўра, муҳитнинг реакцияси водород иони концентрациясининг минус ишораси билан олинган логарифми орқали ифодаланади. Бу миқдори эритманинг *водород кўрсаткичи* дейилади ва Рн билан белгиланади:

$$P_н = \lg a_{H^+}; \quad P_н = -\lg a_{H_3O^+} \qquad (IX.10)$$

$$P_н = -\lg[H^+]; \quad P_н = -\lg[H_3O^+] \qquad (IX.11)$$

Температуранинг ўзгариши билан сувнинг диссоциаланиш даражаси ва диссоциаланиш константаси ўзгаради. Натижада реакция муҳитини ифодаловчи Рн — нинг қиймати ҳам ўзгаради.

Рн — муҳитнинг фақат нейтрал, кислотали ёки ишқорийлигини кўрсатиб қолмасдан, муҳитнинг кислоталилик ёки ишқорийлик даражасини миқдорий ифодалайди. Рн — жуда аҳамиятли физик-кимёвий катталикдир. Кўпгина жараёнлар муҳитнинг кислотали ёки асослиги маълум даражада бўлганда, яъни Рн маълум қийматга эга бўлган шароитда боради. Одам ва ҳайвон организмида, ўсимликларда борадиган кўпгина жараёнлар, озиқ-овқат, кўнчилик, тўқимачилик ва саноатнинг бошқа тармоқларида содир бўладиган кўпгина жараёнлар Рн нинг маълум қиймати ёки маълум чегарасида боради. Одам ёки ҳайвон организмида бирор сабаб билан Рн нормадан камайиб ёки кўпайиб кетиши турли касалликларга олиб келади. Организмда ферментларнинг таъсири Рн нинг қийматига боғлиқдир. Ҳар қайси фермент маълум Рн чегарасида ишлайди. Бу чегарадан озгина четга чиқиш ферментларнинг таъсирини анчагина камайтиради.

Эритмада $H^+$ ионларининг концентрацияси маълум бўлса, Рн нинг қийматини, аксинча Рн — маълум бўлса,



$H^+$ нинг концентрациясини (IX.10, 11) тенгламалар ёрдамида ҳисоблаш мумкин.

**Буфер эритмалар.** Кўпинча, водород ионлари концентрациясини ҳисобга олиб, ҳар хил барқарор эритмалар тайёрлаш ҳамда улардан фойдаланишга тўғри келади.

Водород ионларининг концентрацияси (рН қиймати) барқарор бўлган эритмалар *буфер эритмалар* деб аталади. Бундай эритмалар суюлтириш натижасида ўзининг $P_н$ ини деярли ўзгартирмайди. Кучли кислота ёки кучли асосдан озроқ қўшилганда ҳам буфер эритманинг рН қиймати жуда кам ўзгаради.

Буфер эритмалар кучсиз кислота ва шу кислотанинг кучли асос билан ҳосил қилган тузи (масалан, $CH_3COOH$ ва $CH_3COONa$) ёки кучсиз асос ва шу асоснинг кучли кислота билан ҳосил қилган тузи аралашмасидан иборат бўлади:

$CH_3COOH + CH_3COONa$ — буфер эритма мисолида буфер эритмаларнинг буфер таъсирини текшириб кўрамиз. Сирка кислота $H^+$ ва $CH_3COO^-$ ионларига диссоциаланади:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

Бу реакциянинг диссоциаланиш константаси қуйидагича:

$$K_K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Бундан:

$$[H^+] = K_к \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

келиб чиқади. $CH_3COO^-$ — иони сирка кислота ва натрий ацетат тузидан ҳосил бўлади. Агар кучсиз кислота эритмасига шу кислотанинг яхши диссоциаланадиган тузи қўшилса, кислотанинг диссоциаланиши камаяди. Сирка кислота кучсиз кислота бўлгани учун эритмадаги $CH_3COO^-$ — ионларининг концентрацияси тузнинг концентрациясига тенг, яъни $[CH_3COO^-] = [CH_3COONa]$ дир. $CH_3COO^-$ — нинг бу қийматини юқоридаги тенгламага қўйсак:

$$P_н = -\lg K_к + \lg \frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]}$$

Умуман буфер эритмалар учун pH қуйидагича бўлади:

$$pH = -\lg K_к + \lg \frac{[туз]}{[кислота]} \qquad (IX.12)$$

Демак, маълум буфер эритма учун эритма pH нинг қиймати ва унинг ўзгариши (маълум температурада) туз концентрациясининг кислота концентрациясига бўлган нисбатини ўзгаришига боғлиқ. Бу нисбатнинг мавжудлиги эритманинг буфер таъсирини кучайтиради.

Эритма суюлтирилганда туз ва кислотанинг концентрацияси тенг камаяди, лекин уларнинг термодинамик активлиги турлича ўзгаради, бу pH нинг ўзгаришига сезиларли таъсир қилмайди, буни ҳисобга олмаса ҳам бўлади.

Агар буфер эритмаларга кучли асос ёки кучли кислотадан озгина қўшилганда, қуйидаги реакциялар бориши $H^+$ ва $OH^-$ ионларининг кўпайишига (ёки камайишига) тўсқинлик қилади:

$$CH_3COOH + CH_3COONa$$

Буферга HCl ёки NaOH қўшилганда:

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

$NH_4OH + NH_4Cl$ буфер эритмасига HCl, NaOH қўшилганда:

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_4OH$$

Демак, HCl нинг ўрнига кучсиз кислота $CH_3COOH$ ҳосил бўлади. Бунинг натижасида кучли кислотанинг кучи пасаяди. Лекин, $CH_3COOH$ нинг концентрацияси ортади. Эритманинг pH қиймати кислота концентрациясининг ўзигагина эмас, балки унинг ўз тузи концентрацияси билан ўзаро нисбатига ҳам боғлиқ, бу нисбат логарифм остида туради, шунинг учун pH нинг қиймати жуда кам ўзгаради. $Na^+$, $Cl^-$ ионлари эса эритманинг ион кучини ўзгартиради, демак, активлик коэффициенти бир оз ўзгаради. Аниқ ҳисобларда буни эътиборга олиш керак. Агар буфер эритмага кучли асос, масалан, NaOH қўшилса, у сирка кислота билан бирикиб, $CH_3COONa$ тузини ҳосил қилади. Демак, асос қўшилганда кислотанинг миқдори камайиб, тузнинг миқдори ортади. Юқорида баён этилган сабабларга кўра, бу ҳолда ҳам pH жуда кам ўзгаради. $NH_4OH + NHCl$ буфер эритмасида ҳам шундай ўзгариш бўлади.



Баъзан буфер эритмалар босқичли диссоциаланадиган кўп асосли кислоталарнинг тузлари аралашмасидан тайёрланиши мумкин. Масалан, $NaH_2PO_4$ билан $Na_2HPO_4$ аралашмасининг эритмаси буфер эритмадир, чунки эритма $NaH_2PO_4$ тузидан ҳосил бўлган $H_2PO_4^-$ кислота ва унинг тузи $Na_2HPO_4$ дан иборат бўлади.

Одатда, муайян буфер эритмада туз ва кислота концентрациялари нисбати ўзгарганда pH нинг ўзгариши 2 бирликдан ошмайди, лекин pH қиймати 2 билан 12 орасида ўзгара оладиган универсал буфер эритма ҳам тайёрлаш мумкин, масалан, фосфат кислота+фенилацетат кислота+борат кислота ва NaOH аралашмаси.

**Тузларнинг гидролизи.** Сув жуда кам диссоциаланишига қарамасдан электролит эритмаларининг хоссасига катта таъсир қилади, бу гидролиз жараёнида аниқ кўринади. Туз ионларининг сув ионлари билан реакцияга киришуви *гидролиз*, деб аталади. Мураккаб моддаларнинг сув билан реакцияга киришиб бошқа моддаларга айланиши ҳам *гидролиз* дейилади.

Сув кам диссоциаланганлиги учун эритмада $H^+$ ва $OH^-$ ионларининг концентрацияси жуда оз бўлади. Тузли эритмада туз ионлари $H^+$ ёки $OH^-$ ионларининг бири билан бирикади ва улардан бирининг концентрацияси камаяди. Бунинг натижасида сув диссоциаланиб, янгидан $H^+$ ва $OH^-$ ионларини ҳосил қила бошлайди. Шундай қилиб, гидролиз натижасида эритмада ортиқча миқдорда $H^+$ ёки $OH^-$ ионлари ҳосил бўлади. Бу жараён натижасида эритма кислотали ёки асосли реакцияга эга бўлади.

Гидролизнинг асосий сабаби кам диссоциаланадиган моддаларнинг ҳосил бўлишидир. Гидролиз жараёнининг бориши тузнинг табиатига боғлиқ бўлади.

*Кучсиз кислота ва кучли асослардан ҳосил бўлган тузларнинг гидролизи.* Мисол учун, $CH_3COONa$ нинг гидролизини кўриб чиқайлик. Сув билан натрий ацетат орасида қуйидагича реакция боради:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

ёки

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Шундай қилиб, гидролиз натижасида $OH^-$ ионлари йиғила бошлайди. Демак, кучсиз кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузларнинг сувдаги эритмаси ишқорий ре-

акцияга эга бўлади. Гидролиз реакциясининг мувозанат константаси қуйидагича:

$$K_г = \frac{a_{CH_3COOH} \cdot a_{OH^-}}{a_{CH_3COO^-}} \qquad (IX.13)$$

а=γс бўлганлиги учун, тенгламалардан қуйидаги келиб чиқади:

$$K_г = \frac{C_{CH_3COOH} \cdot C_{OH^-}}{C_{CH_3COO^-}} \cdot \frac{\gamma_{CH_3COOH} \cdot \gamma_{OH^-}}{\gamma_{CH_3COO^-}}$$

Кам ионли эритмаларда диссоциаланмаган кислотанинг активлик коэффициенти бирга тенг ($\gamma_{CH_3COOH} = 1$), бир хил валентли ионлар активлик коэффициентининг нисбати ҳам бирга яқин $\left(\frac{\gamma_{OH^-}}{\gamma_{CH_3COO^-}} = 1\right)$. Шундай қилиб (IX.13) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_г = \frac{C_{CH_3COOH} \cdot C_{OH^-}}{C_{CH_3COO^-}} \qquad (IX.14)$$

Агар (IX.13) тенгламанинг ўнг томонини $a_{H^+}$ га кўпайтирилса ва бўлинса:

$$Kг = \frac{a_{CH_3COOH} \cdot a_{OH^-} \cdot a_{H^+}}{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H^+}}$$

ва $K_b = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$; $K_к = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}}$ эканлиги эътиборга олинса, бу тенгламалардан:

$$K_г = \frac{K_b}{K_k} \qquad (IX.15)$$

бўлади. Шундай қилиб, гидролизланиш мувозанат константасини икки диссоциаланиш, яъни кислота ва сувнинг диссоциаланиш константалари билан ифодалаш мумкин. Демак, тузларнинг гидролиз константаси кислотанинг диссоциаланиш константасига тескари пропорционалдир, яъни кислота қанча кучсиз бўлса, унинг тузи шунча кўп гидролизланади.



Мувозанат вақтида ОН ионларининг концентрациясини аниқлайлик: 1 л да $C_0$ моль туз (масалан, бирор ацетат) эриган бўлсин. Агар β гидролиз даражаси (тузнинг гидролизланган қисми) бўлса, гидролиз натижасида ҳосил бўлган ионларнинг концентрацияси

$$C_{CH_3COOH} = C_{OH^-} = \beta C_0$$

ва гидролизланмаган тузнинг концентрацияси $C_0 - \beta C_0 = C_0(1-\beta)$ га тенг бўлади. Бу қийматларни гидролиз константаси тенгламасига қўйсак

$$K_р = \frac{C_{CH_3COOH} \cdot C_{OH^-}}{C_{CH_3COO^-}} = \frac{(\beta C_0)^2}{C_0(1-\beta)} = C_0 \frac{\beta^2}{1-\beta} \qquad (IX.16)$$

келиб чиқади. Одатда, гидролиз даражаси — β жуда кичик бўлгани учун унинг қийматини бирга нисбатан ҳисобга олмаса ҳам бўлади ($1-\beta \approx 1$). Демак, (IX.16) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_г = C_0\beta^2 = \frac{(\beta C_0)^2}{C_0} = \frac{C^2_{OH^-}}{C_0}$$

Бундан:

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_г C_0}; \quad \beta = \sqrt{\frac{K_г}{C_0}} = \sqrt{\frac{K_b}{C_0 K_к}} \qquad (IX.17)$$

келиб чиқади.

Гидролиз даражаси тузнинг концентрациясига тескари пропорционал бўлгани учун, эритма суюлтирилгани сари гидролизланиш ортиб боради.

Эритманинг pH қийматини қуйидагича ҳисоблаш мумкин: (IX.8, IX.15 ва IX.17) тенгламалардан:

$$C_{H^+} = \frac{K_b}{C_{OH^-}} = \sqrt{\frac{K_b K_к}{C_0}}$$

ёки

$$P_н = -\lg C_{H^+} = -\frac{1}{2}\lg K_b - \frac{1}{2}\lg K_к + \frac{1}{2}\lg C_0 \qquad (IX.18)$$

Шундай қилиб, кучсиз кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузларнинг сувдаги эритмасини асослиги ёки pH нинг қиймати кислота кучининг камайиши ва концентрациянинг ортиши билан кўпаяди, лекин эритманинг концентрацияси ортиши билан гидролиз пасаяди.

Гидролиз даражасига температура ҳам таъсир қилади. *Температура кўтарилиши билан гидролиз даражаси ва $P_н$ қиймати ҳам ўзгаради.*

**Кучли кислота ва кучсиз асослардан ҳосил бўлган тузларнинг гидролизи.** Масалан, $NH_4Cl$. Юқорида баён этилган бахслар натижасида:

$$P_н = \frac{1}{2}\lg K_b + \frac{1}{2}\lg K_a - \frac{1}{2}\lg Co \qquad (IX.19)$$

Бу ерда, $K_a$ — асоснинг диссоциаланиш константаси. (IX.19) тенгламадан $P_н$ нинг $\frac{1}{2}K_b$ дан, яъни 7 дан кам бўлиши кўриниб турибди. Демак, бундай тузларнинг сувдаги эритмаси кислотали реакцияга эга бўлади.

Кучсиз кислота ва кучсиз асосдан ташкил топган тузларнинг (масалан: $CH_3COONH_4$) гидролизи учун:

$$P_н = -\frac{1}{2}\lg K_b - \frac{1}{2}\lg K_к + \frac{1}{2}\lg K_a \qquad (IX.20)$$

Демак, агар $K_к = K_a$ бўлса муҳит нейтрал бўлади. Агар $K_к > K_c$ бўлса, яъни pH<7 муҳит кислотали, агар $K_к < K_c$ бўлса муҳит асосли бўлади, яъни $P_н > 7$.

Кучли кислота ва кучли асосдан ташкил топган тузлар (масалан NaCl) гидролизланмайди:

$$NaCl + H_2O = NaOH + HCl$$

Ион реакция: $Na^+ + Cl^- + H_2O = Na^+ + Cl^- + H^+ + Cl^-$
демак; $H_2O = H^+ + OH^-$

**Эрувчанлик кўпайтмаси.** Қийин эрийдиган моддаларнинг эрувчанлиги уларнинг эрувчанлик кўпайтмаси билан характерланади. Масалан, ўз чўкмаси билан мувозанатда турган қийин эрийдиган электролитнинг тўйинган эритмаси берилган, деб фараз қилайлик. Мисол учун, AgCl электролитини кўриб ўтамиз. AgCl нинг диссоциаланиш константаси

$$K = \frac{a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}}{a_{AgCl}}$$

бўлади. AgCl кам эрийдиган модда бўлгани учун унинг активлиги ўзгармайди. Шунга мувофиқ:

$$K \cdot a_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \quad — ўзгармас сон$$

ёки

$$La = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \qquad (IX.21)$$



бўлади, бу ерда $L_a$ — эрувчанлик кўпайтмаси. AgCl кам эрувчан бўлганидан активликни концентрация билан алмаштириш мумкин:

$$L_c = C_{Ag^+} \; C_{Cl^-} \qquad (IX.22)$$

Бу ерда, $L_c$ — эрувчанлик кўпайтмаси.

Эрувчанлик кўпайтмаси маълум электролит учун маълум температурада ўзгармас қийматга эга. Агар эритмада Ag+ ва $Cl^-$ ионларини ҳосил қиладиган бошқа электролитлар бўлмаса $C_{Ag^+} = C_{Cl^-} = \sqrt{\alpha}$ бўлади ва у электролитнинг *эриш хоссасини (эрувчанлигини) ифодалайди.* Эрувчанлик кўпайтмаси тенгламасидан кўринадики, электролитнинг эриши, эритмадаги ионлар активлигининг (концентрациясининг) кўпайтмаси шу электролитнинг айни температурадаги эрувчанлик кўпайтмасига тенглашгунча давом этади.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, эритмада *электролитнинг чўкмага тушиши учун, шу электролит ионларининг активликлари (концентрациялари) кўпайтмаси унинг эрувчанлик кўпайтмаси қийматидан катта бўлиши керак.*

Шундай қилиб, эрувчанлик кўпайтмаси электролитларнинг чўкиш ва эриш шароитини ифодалайди. Масалан, AgCl эритмасига $Cl^-$ — ионини берадиган бошқа бир электролит (масалан, HCl) қўшилса, эритмада $Cl^-$ ионининг миқдори кўпая боради ва $[C_{Ag^+} \; C_{Cl^-}]$ қиймати эрувчанлик кўпайтмаси қийматидан ортиб кетади, натижада AgCl чўка бошлайди. Агар, аксинча, бу ионлардан бирортаси йўқотилса, чўкма эриши мумкин. Моддаларни батамом чўктиришда эрувчанликнинг ана шу хоссасидан фойдаланилади. $Ag^+$ ёки $Cl^-$ ионини бермайдиган бошқа электролитларнинг қўшилиши ҳам эрувчанликка таъсир қилади, чунки бу ҳолда эритманинг ион кучи ўзгаради, натижада ионлар активлиги, шу жумладан, $Ag^+$ ва $Cl^-$ ионларининг активлиги ўзгариши мумкин.

Температура кўтарилиши билан эрувчанлик кўпайтмаси одатда ортади.

Жуда оз миқдорда эрувчи тузларнинг эрувчанлик кўпайтмаси жуда ҳам кичик сон бўлгани учун уларнинг ўрнига логарифм қиймати қўлланади, яъни — lgL=pL (худди шунингдек — lgK=pK).

Агар туз икки валентли металл иони ($M^{2+}$) ва икки асосли кучсиз кислотадан ҳосил бўлса ($CaCO_3$, $BaCO_3$,

$SrCO_3$), биринчи ($K_1$) ва иккинчи ($K_2$) диссоциаланиш константаси ва эритма pH қийматларининг нисбатига қараб, эрувчанлик [Э] қуйидагича топилади:

Агар $pH<pK_1$ бўлса, $Э_{MA} \approx C_{H_3O}\sqrt{L / K_1K_2}$,

$pK_1<pH<pK_2$ бўлса, $Э_{MA} \approx \sqrt{L/C_{H_3O^+}}$ ,

$pK_2<pH$ бўлса, $Э_{MA} \approx \sqrt{L}$.

Баъзан, чўкманинг битта иони эритмадаги (эритувчи) модда билан эрувчи комплекс ҳосил қилиши мумкин (масалан, кумуш галоидлари аммиак эритмасида $[Ag(NH_3)_2]^+$ комплекс иони ҳосил қилиши мумкин) умуман, чўкма ионларидан биттаси кам диссоциланувчи $A_nB_m$ хилдаги тузлар қуйидагича диссоциланади:

$$A_nB_m \rightleftarrows nA^+ + mB^-$$

ва демак,

$$K_Д = \frac{a^n_{A^+}\, a^m_{B^-}}{a_{A_nB_m}}$$

ва

$$L = a^n_{A^+}\, a^m_{B^-}$$

ёки $L = a^n_{A^+}\, a^m_{B^-} = [A^+]^n[B^-]^m \gamma^n_{A^+} \cdot \gamma^m_{B^-} = [A^+]^n[B^-]^m \gamma^{n+m}_{\pm}$

$$\gamma^n_{A^+} + \gamma^m_{B} = \gamma^{n+m}_{\pm}$$

$\gamma_{\pm}$ — ўртача активлик жуда кам эрувчи, яъни ўта суюлтирилган эритмаларда активлик коэффициенти $\gamma=1$ бўлганидан

$$L=[A^+]^n[B^-]^m \text{ бўлади.}$$

Умумий эрувчанлик $Э=\sqrt[n+m]{L / n^n \cdot m^m}$, ўта суюлтирилган эритмалар учун $Э=\sqrt[n+m]{L}$ ва айрим ионларнинг эрувчанлиги учун $Э_A = \sqrt[n]{\alpha}$; $Э_B = \sqrt[m]{L}$ бирикма (комплекс) ҳосил қилиши натижасида эриса ёки кам эрувчи бошқа бирикма ҳосил қилса эрувчанлик кўпайтмаси ва эрувчанликни аниқлашда бу ўзгаришлар ҳисобга олинади.



## Б. ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИК

**Солиштирма электр ўтказувчанлик.** Электролит эритмасидаги ионлар тартибсиз ҳаракатда бўлади. Эритма орқали электр оқими ўтказилганда ионларнинг ҳаракати тартибга тушиб, улар катод ҳамда анод томон электр зарядини ташиб, эритманинг электр токини ўтказишига сабабчи бўлади.

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини, уларнинг электр токини ўтишига кўрсатган қаршилиги орқали ифодалаш мумкин. Маълумки, ўтказгичда кузатилган қаршилик ($R$)

$$R = \frac{l}{S}$$

бўлади, бунда:

$l$ — ўтказгичнинг узунлиги;

$S$ — унинг кўндаланг кесим юзаси;

$r$ — солиштирма қаршилик. $r$ — нинг тескари қийматига, яъни $\frac{1}{r}=\lambda_c$ — *солиштирма электр ўтказувчанлик* дейилади. *Солиштирма электр ўтказувчанлик — бир-биридан 1 метр (1 см) оралиқда ва 1 м² (1 см² юзали) икки текис электродлар орасида жойлашган суюқликнинг электр ўтказувчанлигидир.* Солиштирма электр ўтказувчанлик ўлчами $Ом^{-1}м^{-1}$ ($ОМ^{-1}$ $см^{-1}$) билан ифодаланади. Муайян температурада эритманинг концентрацияси ортиши билан электр ўтказувчанлик дастлаб кўпая боради. Маълум концентрациядан сўнг эса, камая бошлайди.

$\lambda_c$—С — эгри чизиғининг максимумдан ўтишига асосий сабаб қуйидагилардир: электр ўтказувчанлик ионларнинг сонига ва уларнинг ҳаракат тезлигига боғлиқ. Концентрация ўзгариши билан кучсиз электролитлар ионининг ҳаракат тезлиги деярли ўзгармайди. Шунга кўра, кучсиз электролитларнинг электр ўтказувчанлик қиймати, асосан, ионларнинг сонига боғлиқ. Концентрация ортиши билан бир томондан: ($C_{ион}=\alpha C_o$) мувофиқ эриган модда молекулаларининг сони кўпайиши билан ионларнинг сони кўпайса, иккинчи томондан диссоциаланиш даражасининг камайиши натижасида ионларнинг сони камаяди. Максимумгача биринчи эффект, сўнг иккинчи эффект устунлик қилади.

Температура кўтарилиши билан, асосан, қуйидаги уч хил ўзгариш бўлади: 1) муҳитнинг қовушқоқлиги камая-

ди, 2) ионларнинг гидратланиши пасаяди, 3) ионларнинг ҳаракат тезлиги ортади. Одатда, бунинг натижасида температуранинг бир градусга кўтарилиши билан сувдаги эритмаларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги 2—2,5 баробар ортади.

Босим ўзгариши билан солиштирма электр ўтказувчанлик деярли ўзгармайди. Масалан, 2000 атмосфера ўзгарганда сирка кислотанинг солиштирма электр ўтказувчанлиги 0,6% га камаяди.

**Эквивалент электр ўтказувчанлик.** Юқорида кўриб ўтилганидек, солиштирма электр ўтказувчанлик эритма концентрациясининг ўзгариши билан ўзгаради. Бу миқдорларни одлий ифода билан ёзиб бўлмайди. Амалда солиштирма электр ўтказувчанликдан фойдаланиш анча ноқулайдир. Шунинг учун, кўпинча эквивалент электр ўтказувчанликдан фойдаланилади.

*Эквивалент электр ўтказувчанлик — бир-биридан 1 м (ёки 1 см) узоқликдаги 1 м² (1 см²) текис юзага эга бўлган электродлар орасига жойлашиб, таркибида 1 кг — эквивалент (ёки 1 г — эквивалент) эриган модда бўлган эритманинг электр ўтказувчанлигидир.*

Эквивалент электр ўтказувчанлик $\lambda_э$ қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

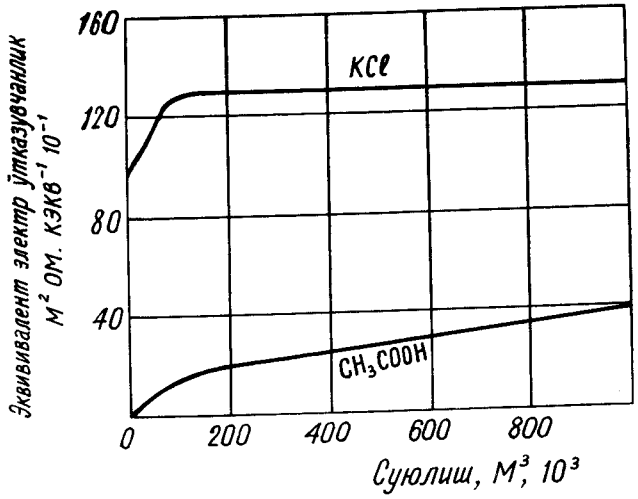
$$\lambda_э = \frac{\lambda_c}{c} = \lambda_c \cdot V; \quad V=м^3 \qquad (IX.23)$$

ёки $\lambda_э = \frac{\lambda_c 1000}{c} = 1000\lambda_c \cdot V; \quad V=л \qquad (IX.24)$

бу ерда: С — эритманинг кг-экв./г-экв. билан ифодаланган (нормал) концентрацияси, V — концентрацияга тескари миқдор — *эритманинг суюлтирилганлиги* (1 кг-экв ёки гр-экв) эриган модда тутган эритма ҳажми м³ (ёки литр билан). Эквивалент электр ўтказувчанликнинг ўлчами $ОМ^{-1}$ $м^2/(кг\text{-}экв)$, ёки $Ом^{-1}\cdot см^2/(кг\text{-}экв)$дир. Электр ўтказувчанликнинг 1 г-экв нисбатан олинганлигини назарда тутиб, ўлчам сифатида баъзан, г-экв тушириб қолдирилади ва эквивалент электр ўтказувчанлик $Ом^{-1}$ $м^2$ ($Ом^{-1}\cdot см^2$) билан ифодаланади.

Солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик ифодаларини бир-бири билан таққосласак, қуйидаги ҳолни кўрамиз. Солиштирма электр ўтказувчанликда ҳажм бир хил м³ (1 л) қолиб, бу ҳажмдаги эриган мод-






*IX.2-расм.* Эквивалент электр ўтказувчанликнинг эритма суюлтирилиши билан ўзгариши.

данинг миқдори ўзгаради. Эквивалент электр ўтказувчанликда эса аксинча, эриган модданинг миқдори бир хил — бир кг-эквивалент (1 грамм-эквивалент) қолиб, эритманинг ҳажми ўзгаради. $Cu_{он}=\alpha C_o$ да С — бир кг-эквивалент, яъни $C_o$ — тузнинг, демак эритманинг концентрацияси ошиши билан эквивалент электр ўтказувчанлик камаяди. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, суюлтириш билан эквивалент электр ўтказувчанликнинг ортиши чегарасиз бўлмайди (IX.2-расм). Маълум суюлтиришдан сўнг электр ўтказувчанликнинг ортиши тўхтайди, чунки кейинги суюлтириш натижасида эритмада ҳеч қандай ўзгариш содир бўлмайди. Шундай қилиб, эритма суюлтирилгани сари электр ўтказувчанлик ортиб бориб, маълум чегарада тўхтайди. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг бу чегараси *чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлик* дейилади ва одатда $\lambda_\infty$ билан ифодаланади.

Эритма чексиз суюлтирилганда кучсиз электролит тўла диссоциаланган бўлади ($\alpha=1$), демак, бундан кейинги суюлтиришларда ионларнинг сони ўзгармайди. $\lambda_\infty$ да $\alpha=1$ бўлади. Чексиз суюлтиришда ионлар бир-биридан шу қадар узоқлашадики, улар амалда бир-бирига таъсирини (тортишишини) ўзгартирмайди. Бинобарин, маълум суюлти-

ришдан сўнг ионларнинг концентрацияси ва улар ўртасидаги тортишув кучи ўзгармайди, натижада, электр ўтказувчанлик ўзгармайди.

Чексиз суюлтирилгандаги электр ўтказувчанлик электролитларнинг электр ўтказувчанликларини характерловчи муҳим омилдир.

Электр ўтказувчанликнинг моляр электр ўтказувчанлик $\lambda_м$ ифодаси ҳам бор. Бу ифодани $\lambda_э$ дан фарқи, концентрацияси (С) моляр миқдорда бўлади, яъни:

$$\lambda_м = \frac{\lambda_c}{c} = \lambda_c \cdot V; \quad (V=м^3)$$

$$\lambda_м = \frac{\lambda_c \cdot 1000}{c}; \quad (V=л)$$

**Ташиш сони.** Бинар электролит эритма кўндаланг кесим юзаси 1 м$^2$ (1 см$^2$) бўлган цилиндрга солиб, электродлар оралиғи 1 м (1 см), деб фараз қилайлик. Эритманинг концентрацияси С, кг-экв (г.экв), диссоциаланиш даражаси $\alpha$ — бўлса, ионларнинг концентрацияси $\alpha C$ бўлади. Бу электролит орқали электр оқими ўтиб, кучланишнинг айирмаси E=1 b бўлсин; $U$ — катионларнинг ҳаракат тезлиги, V анионларнинг ҳаракат тезлиги бўлсин. Энди ионлар бир секундда олиб ўтган электр миқдорини ҳисоблаб кўрайлик. Олиб ўтилган электр миқдори (бизнинг шароитимизда электр оқими зичлиги) катион ва анионлар олиб ўтган электр миқдорининг йиғиндисига тенг. СИ ва эски ўлчов бирликларида

$$i=C\alpha Fu+C\alpha FV \quad i=(C\alpha FU+C\alpha FV)/1000 \qquad (IX.25)$$

бу ерда, (Сα) — ионларнинг концентрацияси бўлади. $F$ — бир кг-экв (гр-экв) ионнинг олиб ўтган электр миқдори бўлиб, Фарадей қонунига кўра тахминан ($9{,}65 \cdot 10^7$ кл/кг-экв (96500) кулонга) тенг: Бир кг-экв ионнинг ташиб ўтган электр миқдори $FU$ — бўлади; (Сα) кг-экв ионнинг ташиб ўтган электр миқдори (Сα)$FU$ — тенг бўлади. Сα$FU$ — катионларнинг, Сα$TV$ — анионларнинг олиб ўтган электр миқдори.

Олиб ўтилган умумий электр миқдоридан:

$$n_+ = \frac{C\alpha FU}{C\alpha FU+C\alpha FU} = \frac{U}{U+V} \qquad (IX.25а)$$

қисмини катионлар,



$$n_- = \frac{C\alpha FV}{C\alpha FU+C\alpha FV} = \frac{V}{U+V} \qquad (IX.25б)$$

қисмини эса, анионлар ташиб ўтган бўлади. $n_+$ *ва* $n_-$ *катион ва анионларнинг ташиш сони,* деб аталади. Шундай қилиб, *ионнинг ташиш сони шу ион умумий электр миқдорининг қанча қисмини ташиб* ўтганини кўрсатади.

(IX.24) ва (IX.25) тенгламалардан

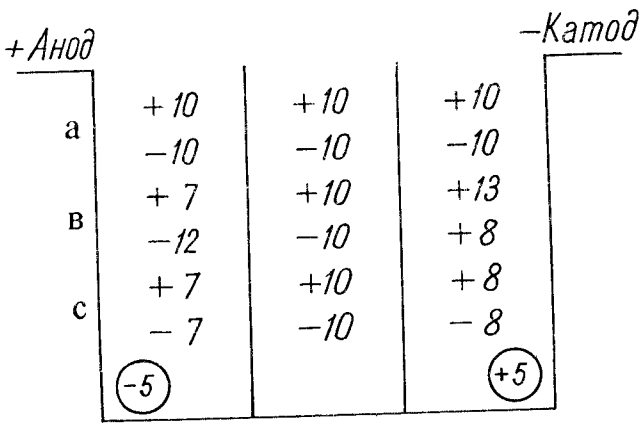
$$n_+ + n_- = 1 \qquad (IX.26)$$

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{U}{V} \qquad (IX.27)$$

эканлиги кўриниб турибди. Ташиш сонининг аҳамиятини ойдинлаштириш учун электр ўтказувчанлик механизмини текшириб кўрайлик. Маълумки, металлардан (биринчи тур ўтказгичлардан) электр оқими ўтганда, модда бир жойдан иккинчи жойга кўчмайди. Электролит эритмаларидан (иккинчи тур ўтказгичлардан) электр оқими ўтганда эса модда бир жойдан иккинчи жойга силжийди.

Электролитнинг ҳажмини фикран уч қисмга, катод, анод ва бетараф қисмларга бўлайлик (IX.3-расм).

Электролит орқали электр оқими ўтказилмаганда ионлар эритма ҳажмида бир текис тарқалган бўлади. Масалан, ҳар қайси қисмда 10 дона катион ва 10 дона анион бор, деб фараз қилайлик ($d$ — ҳолат). Катион ва анион-




*IX.3-расм.* Эритмадан электр оқими ўтказилгандаги ионлар ҳаракати.

ларнинг тезлиги U:V=3:2 каби нисбатда бўлсин. Эритма орқали электр оқими юборилганда катионлар катодга, анионлар эса анодга томон бориши натижасида уларнинг катод ва анод қисмларидаги сони (концентрацияси) ўзгаради. Бетараф қисмдаги ионлар сони эса ўзгармай қолади. Маълум вақт бирлиги ичида катод қисмидан анод қисмига 2 дона ($n_a$) анион келганда, анод қисмидан катодга 3 дона ($n_к$) катион қолади (*b* ҳолат). Натижада катод қисмида ортиқча катионлар сони 5 га ва анод қисмида ортиқча анионлар сони 5 га тенг бўлади. Бу ортиқча (5 та ион) ионлар электродда ажралиб чиқади (*C* — ҳолат). Шундай қилиб, ионларнинг тезлиги ҳар хил бўлишига қарамай электролизда катод ва анодда эквивалент миқлорда модда ажралиб чиқади ва ионларнинг турлича ҳаракатда бўлиши Фарадейнинг иккинчи қонунига хилоф келмайди.

Ионлар электр зарядини ташиганида олиб ўтилган электр миқдори ионлар сонига (концентрациясига), уларнинг ҳаракат тезлигига ва зарядларига тўғри пропорционал бўлиб, катион ва анионлар олиб ўтган электр миқдорининг йиғиндисига тенг.

Электролиз натижасида катод қисмида 8 тадан, анод қисмида эса 7 тадан ион қолади, яъни катод ва анод қисмларида электролит концентрацияси ўзгаради. Катод ва анод қисмлардан йўқолган ҳар қайси ионнинг сонини $P_к$ ва $P_a$ деб белгиласак:

$$P_к=100-8=2; \qquad P_a=10-7=3$$

бўлади. Умуман:

$$\frac{n_+}{n_-}=\frac{U}{V}=\frac{P_a}{P_к}$$

ва (IX.27) тенгламага мувофиқ:

$$\frac{P_a}{P_к}=\frac{n_+}{n_-} \qquad (IX.28)$$

ёки

$$n_+=\frac{P_a}{P_a+P_к}; \quad n_-=\frac{P_к}{P_a+P_к} \qquad (IX.29)$$

Шундай қилиб, ташиш сони электродлар қисмида эритма концентрациясининг ўзгаришини ўлчаш йўли би-



лан аниқланиши мумкин. Ташиш сони, ўз навбатида, катод ва анод қисмида электролит концентрациясининг ўзгаришини ифодалайди.

Электродлар қисмида эритма концентрациясининг ўзгаришига сабаб фақат ионлар ҳаракатигина эмас. Ионлар гидратланганлигидан ион билан бирга гидрат таркибидаги сув ҳам ҳаракат қилади. Бунинг натижасида катод ва анод қисмларида электролит концентрацияси ўзгаради.

Шундай қилиб, электродлар қисмида эритма концентрацияси икки сабаб билан ўзгаради, шунга мувофиқ, ташиш сони ҳам икки хил бўлади: кузатилган ташиш сони ва чин ташиш сони. Электродлар қисмида эритма концентрациясининг ўзгаришини ўлчаш билан топилган ташиш сони *кузатилган ташиш сони* деб аталади.

Гидратланиш ва бошқа сабаб-далиллар ҳисобга олиниб, ионлар ҳаракати тезлиги турлича бўлганидан, катод ва анодда эритма концентрациясининг ўзгаришини ўлчаш йўли билангина топилган ташиш сони *чин ташиш сони,* дейилади.

Температура ўзгариши билан ташиш сони жуда кам ўзгаради. Температуранинг кўтарилиши билан ионларнинг ҳаракат тезлиги тенглаша боради. Натижада катион ва анионнинг ташиш сони бир-бирига (ҳар қайси 0,5 га) яқинлашади.

Одатда кичик ўлчамдаги ионларнинг ташиш сони катта ўлчамдаги ионларнинг ташиш сонидан ортиқ бўлади. Шу сабабдан, катионларнинг ташиш сони анионларнинг ташиш сонидан каттадир.

Ташиш сони электролит эритма концентрацияси ўзгариши билан бир оз ўзгаради.

**Ионларнинг ҳаракатчанлиги.** Юқорида ионлар олиб ўтган умумий электр миқдори:

$$i=(C\alpha FU+C\alpha FV)$$

эканлигини кўрган эдик. Тажриба шартига мувофиқ, электр оқими зичлиги оқим кучи — *I* га тенг. Ом қонунига кўра:

$$I=\frac{E}{r}=E\lambda_c$$

бўлади. Иккинчи томондан тажриба шартига биноан E=1b
Демак:

$$\lambda c = C\alpha FU + C\alpha FV \qquad \text{(IX.30)}$$

тенгламанинг икки томонини С га бўлсак ва (IX.23) ни эътиборга олсак:

$$\lambda_э = \alpha(FU+FV) \qquad \text{(IX.30a)}$$

бўлади. Кучли электролит ва суюлтирилган кучсиз электролитларда $\alpha = 1$ бўлади.

*Ион тезлиги* эритмадан ўтаётган электр оқимининг кучланишига (E) ва эритма температурасига пропорционалдир. $E$=1 ва $T$=291° K бўлганда ионлар тезлиги *ионларнинг абсолют тезлиги,* деб аталади ва $V_0$ ҳамда $V_0$ билан белгиланади. Демак, $\alpha$=1 бўлганда, $\lambda_э$ $\lambda_\infty$ га тенг бўлади. Шунга биноан $\alpha$=1 бўлганда (IX.30) тенгламадан

$$\lambda_\infty = FU_0 + FV_0 \qquad \text{(IX.31)}$$

бўлади. (IX.30, IX. 31) тенгламалардан

$$\lambda_э = \alpha\lambda_\infty \frac{U+V}{U_0+V_0} = \alpha\lambda_\infty f_\lambda$$

$f_\lambda = \frac{U+V}{U_0+V_0}$ электр ўтказувчанлик коэффициентидир. Суюлтирилган кучсиз электролит эритмаларида $f_\lambda$=1 бўлади ва бу хил эритмалар учун

$$\alpha = \frac{\lambda_э}{\lambda_\infty} \qquad \text{(IX.32)}$$

Шундай қилиб, эритманинг диссоциаланиш даражаси электр ўтказувчанликни ўлчаш йўли билан ҳам аниқланиши мумкин. $\lambda_+ = FU_0$, $\lambda_- = FV_0$ деб олсак (IX.31) тенгламадан

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_- \qquad \text{(IX.33)}$$

бўлади, бу ерда $\lambda_+$ ва $\lambda_-$ катион ва анион ҳаракатчанганлиги

Шундай қилиб, чексиз суюлтирилган кучсиз электролит эритмаларнинг *эквивалент электр ўтказувчанлиги катион билан анионнинг ҳаракатчанлиги йиғиндиси* ($\lambda_+ + \lambda_-$) *га тенг (Кольрауш қонуни).* Бу қонун *ионларнинг мустақил ҳаракатланиш қонуни,* деб ҳам аталади.



Ионларнинг ҳаракатчанлиги, яъни ион тезлигининг 1 г-эквивалент (1 грамм-эквивалент) ион ташиб ўтган миқдори (F) га кўпайтмаси *1 кг-экв (гр-экв), ионнинг вақт бирлигида 1 м масофага олиб ўтган миқдори* бўлади. Демак, катион ва анионларнинг вақт бирлиги ичида ташиб ўтган электр миқдори, уларнинг электр ўтказувчанликлари, деб ҳам аталади.

Ионларнинг ҳаракатчанлиги берилган бўлади. Улардан фойдаланиб тенгламадан эритмаларни чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлигини ҳисоблаб чиқиш мумкин. $\lambda_+$, $\lambda_-$ лар қиймати маълумотномаларда берилган бўлади.

Ионлар тезлигининг ўзаро нисбати $\left(\frac{U}{V}\right)$ (майдоннинг кучланиши (E) га деярли боғлиқ эмас. Демак, $\frac{U}{V} = \frac{\lambda_+}{\lambda_-}$ ва (VIII. 57) тенгламага мувофиқ:

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} = \frac{U}{V} = \frac{n_+}{n_-} = \frac{1-n}{n_-}$$

бундан

$$\frac{\lambda_+\lambda_-}{\lambda_-} = \frac{1}{n_-}$$

ёки

$$n_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+\lambda_-};\ n_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+\lambda_-}$$

бўлганлиги учун

$$\lambda_- = n_-\lambda_\infty;\ \lambda_+ = n_+\lambda_\infty \qquad \text{(IX.34)}$$

Шундай қилиб, ионларнинг ташиш сони ва чексиз электр ўтказувчанлиги орқали ҳам ионларнинг ҳаракатчанлигини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$\lambda_+(\lambda_-) = A\cdot e^{-Q/RT} \qquad \text{(IX.35)}$$

Эритма температурасининг кўтарилиши билан ҳаракатчанлик ошади. Бу ўзгаришни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\lambda_+(\lambda_-) = Ae^{-Q/RT} \qquad \text{(IX.35a)}$$

бу ерда: $R$ — газларнинг универсал доимийси; $T$ — абсолют температура, $A$ — температурага боғлиқ бўлмаган до-

имий сон, Q — сувдаги эритмаларда ($H^+$ ва $OH^-$ — ионлардан бошқа ионлар учун) тахминан 15, 06 кЖ га тенг.

Температура кўтарилиши билан қовушқоқликнинг камайиши ва чексиз эквивалент электр ўтказувчанликнинг ортиши (бу миқдорларнинг температура коэффициентлари) тахминан тенгдир. Демак, чексиз, эквивалент электр ўтказувчанликнинг қовушқоқликка кўпайтмаси исталган температурада ўзгармас катталикдир:

$$\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const} \qquad \text{(IX.36)}$$

Бу тенглама Вальден — Писаржевский қоидаси номи билан маълум. Бундан кўринадики, қовушқоқликнинг камайиши билан ионларнинг ҳаракатчанлиги кучаяди.

Эквивалент электр ўтказувчанликнинг концентрацияга қараб ўзгариши миқдор жиҳатидан суюлтириш қонуни билан ифодаланади. Агар (IX. 10) тенгламасига $\alpha = \frac{\lambda_э}{\lambda_\infty}$ нинг қийматини қўйсак:

$$K = C\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{C\lambda_э^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda'_э)} \qquad \text{(IX. 37)}$$

ёки

$$\lambda_э = \frac{K}{2C}\left(\sqrt{1 + \frac{4C}{K}} - 1\right)\lambda_\infty \qquad \text{(IX. 38)}$$

Бу тенглама *Оствальднинг суюлтириш қонуни ёки тўғридан-тўғри суюлтириш қонуни деб аталади.* Бу қонун эквивалент электр ўтказувчанлик $\lambda_\infty$ ни эритма концентрацияси билан ўзгаришини ифодалайди.

$H_3O^+$ ва $OH^-$ ионлардан бошқа ионларнинг ҳаракатчанлиги T=291°K (18° C) да 10 — 70 $Ом^{-1}$ чамаси бўлса, $H^+$ нинг ҳаракатчанлиги 300,6 $Ом^{-1}$ га, OH ники эса 171 $Ом^{-1}$ га тенг. Водород иони эритмада яланғоч ($H^+$) ҳолда эмас, балки $H_3O^+$ иони кўринишида бўлади. $H_3O^+$ ион эса бошқа ионлар сингари гидратланган бўлади. Шунга кўра, унинг эффектив радиуси (яъни гидрат қаватни ҳисобга олганда) бошқа ионларнинг, яъни улар билан бир ўлчамда бўлиши керак эди. Шунга кўра, водород ионининг катта ҳаракатчанликка эга бўлишини, унинг тез ҳаракат қилиши билан тушунтириб бўлмайди. Бунга қуйидагилар сабаб.

Сувнинг диссоциаланиши қуйидагича боради:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$
$$\quad\llcorner H^+ \lrcorner$$



Протон бир сув молекуласидан иккинчи сув молекуласига ўтади. Ҳосил бўлган гидроксоний иони эса тартибсиз ҳаракат қилиб, ўз навбатида атрофидаги сув молекуларига протон беради:

$$H_3O^+ + H_2O \rightleftarrows H_2O + H_3O^+$$
$$\quad\llcorner H \lrcorner$$

Эритмага электр оқими бериб, потенциаллар фарқи вужудга келтирилганда, бу ҳаракат электр майдони ўқи бўйлаб йўналади, яъни протон катод томон ҳаракат қилади. Шундай қилиб, электр зарядини гидроксоний иони эмас протон ташийди. Протоннинг радиуси кичик бўлганлигидан, у жуда тез ҳаракат қилади. Лекин: катодгача келмасдан икки молекула ўртасида ҳаракат қилади, бир молекуладан иккинчи молекулага «сакраб» ҳаракат қилади. Шундай қилиб протон эстафета кўринишида ҳаракат қилади.

Худди шундай $OH^-$ анод томон ҳаракат қилади.

$$H_2O + OH^- \rightleftarrows H_2O + OH^-$$
$$\quad\llcorner H^+ \lrcorner$$

реакцияси натижасида протон сув молекуласидан гидроксидга ўтади. Протон эстафета ҳолатида ҳаракат қилади. Электрон асосий қисми шу ҳолатда ташилади. Юқоридаги реакциялар шу қадар тез борадики, $H_3O^+$ ва $OH^-$ ионлари тахминан $10^{-11}$ сек ичида мавжуд бўла олади. $H_3O^+$ ва $OH^-$ ионларининг ўзи ҳам катод ва анод томон ҳаракат қилади ва электродга етиб келади. Лекин бунда ташиб ўтилган электр миқдори бошқа хил ионларники каби бўлади.

## В. КУЧЛИ ЭЛЕКТРОЛИТЛАР

Кучли электролитлар эритмасини оптик ва спектрал анализ қилиш усуллари воситасида текшириш бу эритмаларда диссоциаланмаган молекулалар бўлмаслигини кўрсатади.

Кучсиз электролит эритмаларнинг физик ва кимёвий хоссалари ва бу хоссаларнинг эритма суюлтирилганда ўзгаришининг сабаби, асосан диссоциаланиш даражасининг ўзгаришидадир. Кучли электролитлар исталган концентрацияда тўла диссоциаланган бўлганлиги учун улар хоссаларининг ўзгариш сабабини диссоциаланиш даражаси билан тушунтириб бўлмайди, диссоциаланиш даражаси тушунчаси бу ўринда ўз маъносини йўқотади.

Кучли электролитлар хоссаларининг ўзгариши, асосан, ионлар орасидаги тортишув кучининг ўзгаришига боғлиқ. Кучли электролит хоссаларининг ўзгариши, жумладан, эритма суюлтирилганда ўзгариши, асосан, ана шу электростатик тортишув кучининг ўзгаришидан келиб чиқади.

Булар кучли электролитларнинг янги назариясини яратишга даъват қилади. 1894 йилда Ван—Лар ионлар ўртасидаги электростатик кучни эътиборга олиш кераклигини айтди. Сезерленд (1902) ва Ганч (1906) кучли электролит ҳамма концентрацияда ҳам тўла диссоциаланади деган назарияни кўтариб чиқдилар ва ҳоказо. Ниҳоят, 1923 йилда Дебай ва Гюккель кучли электролитларнинг миқдорий назариясига асос солдилар.

## ИОН АТМОСФЕРАСИ

Биз юқорида ионлар билан эритувчи орасида ўзаро таъсир борлигини, бунинг натижасида ион сольватларининг ҳосил бўлишини кўриб ўтдик.

Ҳақиқатда эса ионлар ўртасида электростатик тортишув мавжуд. Бу куч таъсирида ионлар эритма ҳажмида маълум тартиб билан, кристалл панжарасидек, ҳар қайси ион қарама-қарши аломатли ион билан қуршалган ҳолда жойланишга интилади.

Ионлар орасидаги тортишув кучи молекулалар орасидаги тортишув кучидан анча катта бўлиб, катта масофага таъсир қилади. Молекулалар орасидаги тортишув кучи оралиқнинг олтинчи даражасига, ионлар ўртасидаги тортишув кучи эса оралиқнинг квадратига тескари пропорционал равишда ўзгаради. Шундай қилиб, электролитларда, айниқса, кучли электролитларда ионлар орасидаги тортишув кучи анчагина масофагача сезилади.

Ионлар орасидаги ўзаро таъсир кучини ҳисобга олмаслик кўп хатоликка олиб келади. Тажрибада олинган кўпгина маълумотлар буни тасдиқлайди. Шунга мувофиқ, ҳар қайси анион катионлар билан, ҳар қайси катион эса анионлар билан қуршаб олинган бўлади. Ионларнинг ана шундай тўплами *ионлар атмосфераси,* деб аталади, ўртадаги, яъни қарама-қарши зарядли ионлар билан ўраб олинган ион *марказий ион* дейилади. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, ионлар атмосфераси схема тарзида баён этилади, ҳақиқатда эса ионлар атмосфераси оддий бўлмайди. Ионлар атмосферасидаги ҳар қайси ион бошқа бир атмосферанинг марказий иони бўлиши мумкин. Ион атмосферасининг мавжудлиги, турли ишораси ионларнинг бир бирига тортишувини кучсизлантиради ва уларни қайтадан бирлашиб молекула ҳосил қилишини қийинлаштиради.



Кучсиз электролит эритмаларда ҳам ион атмосфераси мавжуд. Лекин бу хил эритмаларда уларнинг (ион атмосферасининг) электр заряди кичик бўлганлигидан, эритма хоссасига сезиларли таъсир қилмайди.

## ИОНЛАРНИНГ ТЕРМОДИНАМИК АКТИВЛИГИ

Маълумки, реал эритмаларда концентрация ўрнига активлик ($a$) ни ишлатиш керак:

$$a = \gamma \cdot C \qquad \text{(IX.39)}$$

Электролитмас эритмаларда заррачалар орасидаги тортишув кучи кичик бўлганидан концентрациядан фойдаланиш унча катта хатоликка олиб келмайди. Ионларда электр заряди бўлган ва натижада ўз атрофида электр майдони ҳосил қилганлиги учун, улар орасидаги тортишув кучи катта бўлади. Агар бу куч ҳисобга олинмаса, сезиларли хато қилинган бўлади. Шунинг учун, электролит эритмаларда, айниқса кучли электролитларда активлик ўрнига концентрациядан фойдаланиш бир оз хатоликка олиб келади, фақат уларнинг чексиз суюлтирилган эритмалар учунгина концентрация ифодасини қўллаш мумкин.

Ҳозирги вақтда айрим ионларнинг активлигини (активлик коэффициентини) аниқ ўлчайдиган усул йўқ, одатда электролитнинг ўртача активлиги ўлчанади.

Икки хил ўртача активлик ифодаси бор:

$a$ — моляль активлик, $a_{\pm}$ — ионларнинг ўртача активлиги, $a$ — кучли электролитнинг эритмадаги термодинамик активлиги бўлиб, унинг диссоциаланиши эътиборга олинмаган.

$a$ нинг қиймати электролитмас моддаларнинг активлиги ўлчанадиган усуллар ёрдамида ўлчанади. Агар электролит қуйидагича диссоциаланса:

$$A_nB_m = nA^{z+} + mB^{z-}$$

$Z^+$, $Z^-$ — катион ва анион заряди, у ҳолда $a$ — моляль активлик бўлади:

$$a = a^n + a^m \qquad \text{(IX.40)}$$

Ионларнинг ўртача активлиги

$$a_{\pm} = (a_+^n \cdot a_-^m)^{\frac{1}{N}};\ N = n + m \qquad \text{(IX. 41)}$$

Бу икки ўртача миқдор бир-бири билан қуйидагича боғланган:

$$a = a_{\pm}^N \qquad \text{(IX.42)}$$

Шундай қилиб, $a$ ни ўлчаш йўли билан $a\pm$ ни аниқлаш мумкин ва аксинча. Худди шунга ўхшаш, активлик коэффициенти учун ҳам иккита ўртача миқдор бор: моляль ўртача активлик коэффициенти ва $\gamma_{\pm}$ ионларнинг ўртача активлик коэффициенти:

$$\gamma = \gamma_+^n \cdot \gamma_-^m \qquad \text{(IX. 43)}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^n \gamma_-^m)^{\frac{1}{N}} \qquad \text{(IX. 44)}$$

Термодинамик активлик ва активлик коэффициентининг қийматлари эритманинг қандай хоссаси орқали ўлчанган бўлишидан қатъи назар, бир хил бўлади. Ионларнинг активлик коэффициенти одатда электр юритувчи кучни ўлчаш йўли билан аниқланади. Бу усул X бобда баён этилади.

## ИОН КУЧИ

Ион кучи ($I$) эритмадаги ионлар концентрацияси ($C$) билан шу ионлар заряди $Z$ квадрати кўпайтмаси йиғиндисининг ярмига тенг:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \qquad \text{(IX.45)}$$

Масалан, 1000 г сувда 0,01 моль $CaCl_2$ ва 0,1 моль $Na_2SO_4$ эриган бўлса, ион кучи:

$$I = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}02 \cdot 1^2 + 0{,}2 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 2^2) = 0{,}33$$

бўлади.

Эритманинг ион кучи ионлар активлигига таъсир қилади. *Маълум электролитнинг эритмадаги активлик коэффициенти фақат эритманинг ион кучига боғлиқ бўлиб, эритмадаги ионларнинг хилига боғлиқ эмас* **(ион кучи қоидаси)**. Бу қоидага эритманинг ион кучи 0,2 дан кам бўлгандагина риоя қилинади. Бу қоидадан қуйидаги хулосани чиқариш мумкин: айрим ионларнинг активлик коэффициенти ($\gamma_+$ ва $\gamma_-$) фақат эритманинг ион кучига боғлиқ бўлиб, ион кучи бир хил бўлган эритмаларда, улардаги ионларнинг хилидан қатъи назар, бир хил қийматга эга бўлади.



Айрим ионлар активлик коэффициентининг турли ион кучидаги қиймати маълумотномаларда берилган. Бу ҳисобларда $K^+$ ва $Cl^-$ ионларнинг активлик коэффициенти тенг, деб қабул қилинган, $K^+$ ва $Cl^-$ нинг турли тузларидан бошқа ионларнинг $\gamma$ ҳисоблаб топилган. Бу маълумотлар фақат суюлтирилган эритмалар учун мувофиқ бўлиб, концентрланган эритмаларга мос келмайди.

## ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОСТАТИК НАЗАРИЯСИ (ДЕБАЙ-ХЮККЕЛЬ НАЗАРИЯСИ). АКТИВЛИК КОЭФФИЦИЕНТИНИ ҲИСОБЛАШ

Кучли электролитлар суюлтирилган эритмасининг электростатик назариясини 1923 йилда Дебай-Хюккель яратдилар. Бу назария, $\gamma_{\pm}$ ва $\gamma_{\pm}$ ларни ҳисоблашга, ион кучи қоидасини назарий асослашга имкон берди.

Дебай-Хюккель айрим ионлар орасидаги тортишув кучи ўрнига ионлар атмосферасидаги тортишув кучини, яъни марказий ион билан унинг атмосфераси орасидаги тортишув кучини ва марказий иондан узоқлашган сари ионлар атмосферасидаги электр заряди зичлигининг ўзгаришини ҳисоблаб чиққанлар.Улар айрим ионларнинг потенциаллари ўрнига ионлар атмосфераси бўйича заряди зичлигининг узлуксиз ўзгаришини ҳисобга олдилар, чунки айрим ион электр майдонини ионлар атмосферасининг узлуксиз ўзгарувчи майдони билан алмаштириш электростатиканинг узлуксиз майдонга хос қонунларини татбиқ этишга имкон беради.

Шуни ҳам уқтириб ўтиш керакки, ионларнинг ҳосил қилган электр майдонини ҳақиқатдан узоқ даражада схемалаштириш, ионларнинг сольватланишини ҳисобга олмаслик ва ҳисоблаш вақтида қилинган бошқа бир қанча фаразлар оқибатида Дебай-Хюккель назариясини ноаниқ натижаларга олиб келишига сабаб бўлди.

Биз бу назариянинг математик томонларини баён этмай, олинган натижани бериш билан чегараланамиз. Бу

назарияга кўра, активлик коэффициенти қуйидаги тенгламадан топилади:

$$\lg\gamma_{\pm} = -A\sqrt{I} \qquad \text{(IX. 46)}$$

$$A = \frac{1{,}823\cdot10^{6}Z^{+}Z^{-}}{(\varepsilon T)^{3/2}}$$

бу ерда: $I$ — ион кучи, $Z_+$, $Z_-$ — ионларнинг заряди, А — маълум эритувчи учун маълум температурадаги ўзгармас сон, ε — муҳитнинг диэлектрик константаси, $T$ — абсолют температура. Бинар электролитлар учун 289° К да (IX.24) тенглама қуйидагича ёзилади (сувдаги эритмалар учун)

$$\lg\gamma_{\pm} = -0{,}508\sqrt{C} \qquad \text{(IX.47)}$$

бу ерда, С — молаль концентрация.

Бу тенглама Дебай-Хюккельнинг *чегараланган қонуни* деб аталади.

Агар ионлар радиуси эътиборга олинса ҳамда катион ва катионлар радиуси баравар деб қабул қилинса, бир оз концентрланган сувли эритмалар учун Дебай-Хюккель назарияси қуйидаги тенгламани беради:

$$\lg\gamma_{\pm} = -\frac{A_{z+z-}\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad \text{(IX.48)}$$

Бу тенглама концентрацияси 0,001 молялдан юқори бўлмаган эритмалар учун татбиқ этилади.

Агар эриган модда атрофидаги эритувчи молекуласининг қутблилиги эътиборга олинса, тенглама қуйидаги кўринишда бўлади:

$$\lg\gamma_{\pm} = -\frac{A_{z+z-}\sqrt{I}}{1+Br\sqrt{I}} \qquad \text{(IX.49)}$$

r — ионларнинг ўртача эффектив, яъни сольват қатламининг диаметрини ҳисобга олган диаметри (r=3—4 $10^{-8}$ см); В — турғун сон бўлиб, сувли эритмалар учун 0,32 — 0,33 $10^{3}$ га тенг.

Демак, сувли эритмалар учун $B\cdot r = 1$.

(IX.47) тенгламага мувофиқ ўта суюлтирилган эритмаларда, $\gamma_{\pm}$ — эритма ион кучи (ёки концентрация) нинг квадрат илдизи ($\sqrt{I}$ ёки $\sqrt{C}$) билан тўғри чизиқ қонуни бўйича ўзгаради, яъни доимо $\gamma_{\pm} < 1$ бўлиб, эритманинг



концентрацияси ортиши билан унинг қиймати камайиб боради. (IX.48) ва (IX.49) тенгламаларга мувофиқ $\lg\gamma_{\pm} = \varphi(\sqrt{C})$ (эгриси минимумдан ўтади, яъни суюлтирилган эритмаларда эритма концентрация ошган сари $\gamma_{\pm}$ нинг қиймати камаяди, юқори концентрацияси эритмаларда концентрация ошган сари унинг қиймати ортади ва $\gamma_{\pm}>1$ бўлиши ҳам мумкин. Бу хулосаларнинг ҳаммаси тажрибада бевосита тасдиқланган.

Сўнгги вақтларда бу назария анчагина мукаммаллаштирилди, лекин олинган тенглама анчагина мураккаб бўлиб, фойдаланиш учун ноқулайдир. Лекин ҳар қандай концентрациядаги кучли электролитлар учун юқоридаги ҳолатларни ҳисобга оладиган назария ҳали яратилган эмас.

## КУЧЛИ ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИГИ

Кучсиз электролитлар эритмасида концентрация ўзгариши билан электр ўтказувчанликнинг ўзгариши Оствальднинг суюлтириш қонуни орқали ифодаланади. Кучли электролитлар эса суюлтириш қонунига бўйсунмайди. IX. 4-расмда кучсиз электролит ($CH_3COOH$) ва кучли электролит (KCl, $BaCl_2$, HCl) эритмаларининг электр ўтказувчанлиги график тарзда кўрсатилган. Бу графикда ординаталар ўқига эквивалент электр ўтказувчанлик, абсциссалар ўқига эса концентрациянинг квадрат илдизи қўйилган.

Кучсиз ва кучли электролит эритмаларида концентрация ўзгариши билан эквивалент электр ўтказувчанликнинг ўзгариши мутлақо бир хил эмаслиги графикдан кўриниб турибди. Бу ҳол электр ўтказувчанлик механизмининг электролитларда турлича бўлишини кўрсатади.

Кучли электролитларда электр ўтказувчанлик коэффициенти

$$f_{\lambda} = \frac{U+V}{U_0+V_0} \neq 1 \qquad \text{(IX.50)}$$

бирга тенг бўлмайди, яъни $\lambda_э = \alpha\lambda_\infty f_\lambda$, бўлади.

Демак, кучли электролит эритмаларда $\lambda_э$ нинг эритма концентрация билан ўзгариши асосан ионлар ўртасидаги электростатик кучларнинг ўзгаришига боғлиқ.

Кольраушнинг ионларнинг мустақил ҳаракат қилиш қонуни

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$$

кучли электролитлар учун ҳам ўз кучини сақлайди.

Электр ўтказувчанлик кучсиз электролитларда олдин кескин, сўнг суст ўзгаради (IX. 4-расм). Кучли электролитларда $\lambda_э$ эса тўғри чизиқ қонуни бўйича ўзгаради. Кучли электролитлар учун Кольрауш қуйидаги боғланишни тажриба йўли билан топган:

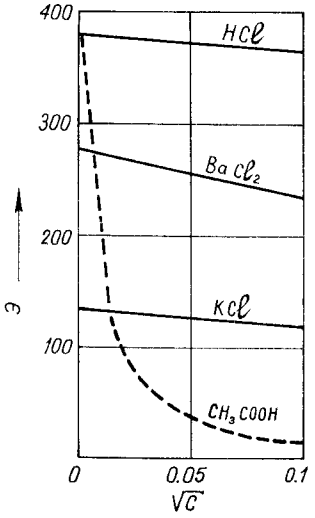
$$\lambda_э=\lambda_\infty-\alpha\sqrt{C} \qquad (IX.50а)$$

$\alpha$ — ҳар қайси электролитга хос ўзгармас миқдор.

Кучли электролитларда ионларнинг ҳаракатчанлигини, демак, эквивалент электр ўтказувчанлигини, унинг эритма концентрацияси ортиши билан камайишини Дебай ва Хюккель ион атмосферасининг мавжудлиги билан тушунтирдилар.

Кучли электролит эритмаларда ионлар атмосфераси марказий ионларнинг ҳаракатини сусайтиради. Марказий ион ҳаракат қилганда қуйидаги қаршиликларга учрайди.

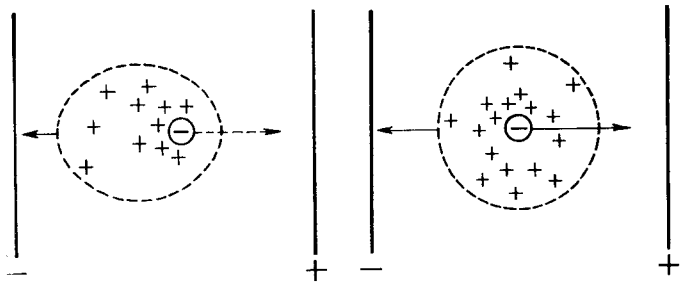
Марказий ион ва ионлар атмосфераси қарама-қарши зарядли бўлганлиги учун қарама-қарши томонга ҳаракат қилишга интилади (IX. 5-расм). Бунинг натижасида марказий ион маълум тўсиққа учрайди ва унинг ҳаракати секинлашади. Бундай секинлашиш *катофоретик қаршилик* деб аталади. Бу қаршилик натижасида эквивалент электр ўтказувчанликнинг камайиши концентрациянинг квадрат илдизига пропорционал бўлади.




*IX.4-расм.* Эквивалент электр ўтказувчанликни $\sqrt{c}$ га боғлиқлиги.

Лекин марказий ион қарама-қарши томонга ҳаракат қилиши натижасида ўзининг атмосферасидан ажралиб, ионлар атмосферасисиз, ионлар атмосфераси эса марказий ионсиз ҳаракат қилади, деб ўйлаш ярамайди. Қарама-қарши томонга ҳаракат қилиш натижасида ион атмосферасидаги ионларнинг бир қисми марказий ионнинг электр майдони таъсиридан чиқади ва натижада ионлар атмосфераси бузилмай қолади. Марказий ион эса ўз ҳаракатида эритманинг янги қисмига (зонасига) кириб, атрофида янги ионлар атмосферасини ҳосил қилади.






*IX.5-расм.* Электр майдонида ион ва ион атмосфераларининг ҳаракат схемаси.

Ионлар атмосферасининг бузилиши ва унинг ўрнига бошқа ионлар атмосферасининг вужудга келиши учун маълум вақт керак бўлади. Бу вақт *релаксацион вақт* дейилади. Шу вақт ичида марказий ион илгари сурилади, унинг орқасидан эса бузилаётган атмосферанинг бир қисми эргашиб боради, ион атмосферанинг симметриклиги бузилиб, ассиметрик ҳолатга ўтади. Атмосферанинг бу қолдиғи марказий ионни ўзига тортиб, унинг ҳаракатини секинлаштиради. Бундай секинлашиш *релаксацион қаршилик* ёки *ассимметрик эффект* дейилади. Бу қаршилик натижасида электр ўтказувчанликнинг камайиши ҳам концентрациянинг квадрат илдизига пропорционалдир.

Юқорида айтиб ўтилган қаршиликлар сабабли эквивалент электр ўтказувчанлик чексиз эквивалент электр ўтказувчанликдан кичик бўлади:

$$\lambda_э=\lambda_\infty-\lambda_к-\lambda_р, \qquad (IX.51)$$

бу ерда, $\lambda_к$, $\lambda_р$ — катафоретик ва релаксацион қаршиликлар. Бу қаршиликлар $\sqrt{C}$ га пропорционал бўлганлигидан:

$$\lambda_э=\lambda_\infty-\alpha\sqrt{C} \qquad (IX. 52)$$

бўлади. Бу тенглама Кольраушнинг тажрибада топган тенгламасига айнан тўғри келади. $a$ нинг қиймати Онзагер-Дебай-Хюккель назарияси асосида ҳисоблаб топилади.

Бу қаршиликларнинг ҳақиқатан ҳам мавжудлиги Винн (1924 йил) тажрибасида тасдиқланди. Ионларнинг тезлиги майдоннинг кучланишига пропорционал, кучланиш воситаси билан ионларнинг ҳаракатини шу қадар тезлатиш мумкинки, натижада улар ионлар атмосферасини ҳосил қилишга улгура олмайди. Ўз ҳаракати билан ион атмосферасидан чиқиб кетган марказий ион атмосферасисиз ҳаракат қилади. Винн 200 000 вольт/см кучланиш бериб эквивалент электр ўтказувчанликни $\lambda_\infty$ қийматига қадар оширишга муваффақ бўлди.

1928 йилда Дебай ва Фалькенгаген ўзгарувчан электр оқимининг электр ўтказувчанликка таъсирини назарий текшириб чиқдилар. Бу назарияга мувофиқ ўзгарувчан электр оқимининг такрорийлиги маълум қийматдан ошгандан сўнг эквивалент электр ўтказувчанлик ортиши керак. Бу ҳодиса *такрорлик эффекти* ёки *дисперс эффект* дейилади. Катта такрорийликда марказий ион ва ион атмосфераси бир-бирига нисбатан жуда кам силжийди, симметриклик сақланиб қолади, демак, асимметрик эффект йўқолади.

Дебай — Фалькенгаген назариясига мувофиқ релаксацион вақт:

$$\tau = \frac{71{,}3\cdot 10^{-10}}{C\lambda_э Z} \text{ сек. га тенг.}$$

бу тенгламада:

C — эритманинг нормал концентрацияси, Z — ион валенти (заряди), $\lambda_э$ — эквивалент электр ўтказувчанлик. Электр ўтказувчанликнинг ортишига олиб келган такрорийликнинг минимум миқдори:

$$\nu = \frac{1}{\tau}\cdot\frac{CZ\lambda_э}{71{,}3}\cdot 10^{-10} \text{ га тенг.}$$

Такрорийлик шу миқдордан ошганда релаксацион қаршилик йўқолиб, фақат электрофоретик қаршиликкина қолади.

Винни тажрибаси ва такрорийлик эффектларидан фойдаланиб, электрофоретик ва релаксацион қаршиликларни алоҳида аниқлаш мумкин. Бундай тажриба асосидаги ҳисоблашлар электрофоретик эффектни релаксацион эффектдан тахминан 2 марта катта эканлигини кўрсатди.



Шундай қилиб, Винни-Дебай-Фалькенгагенларнинг иши ион атмосферасининг ҳақиқатан ҳам мавжудлигини тасдиқлади. Бу эса электролитлар электростатик назариясининг асосини ташкил қилади.

Кейинчалик Онзагер бу ишларни давом эттириб, кучли электролитлар эквивалент электр ўтказувчанлигининг концентрацияга боғлиқ ҳолда ўзгаришининг миқдорий ифодасини берди. Бир валентли ионлардан ташкил топган бинар электролитлар учун:

$$\lambda_э = \lambda_\infty - \left[\frac{8{,}2\cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}\cdot\lambda_\infty + \frac{82{,}4\cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}\eta}\right]\cdot\sqrt{C} \qquad \text{(IX.53)}$$

Бу тенгламада $\frac{8{,}2\cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}\cdot\sqrt{C}$ электрофоретик, $\frac{82{,}4\cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{1/2}\eta}\sqrt{C}$ релаксацион қаршиликларни характерлайди, ε — диэлектрик доимийлик, η — муҳитнинг қовушқоқлиги, $T$ — мутлақ температура, C — концентрацияси.

Онзагернинг бу тенгламаси Кольрауш томонидан тажриба орқали топилган $\lambda_э = \lambda_\infty - a\sqrt{C}$ тенгламага мувофиқ келади.

Кучли электролитларда суюлтирилган эритмаларда ионларнинг тезлиги концентрацияга деярли боғлиқ эмас, солиштирма электр ўтказувчанлик асосан ионларнинг сонига боғлиқ. Концентрация ошиши билан ионларнинг сони ортади, демак, электр ўтказувчанлик ошади. Концентрланган эритмаларда эса ион атмосфераси ионларнинг ҳаракатини камайтиради ва натижада электр ўтказувчанлик камаяди, эритма концентрацияси ошиши билан атмосфера заряди қиймати ошади ва ион ҳаракатини камайтириш таъсири кучая боради. Шу сабабли, концентрланган эритмаларда солиштирма электр ўтказувчанлик концентрация ўзгариши билан максимумдан ўтади. Максимумгача биринчи омил иккинчи омилдан устунлик қилади, максимумдан сўнг аксинча бўлади.

## СУЮҚЛАНМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ЎТКАЗУВЧАНЛИГИ

Қаттиқ агрегат ҳолатдаги туз, масалан, қаттиқ ҳолатдаги электр оқимини ўтказмайди. Агар у иситилиб суюқ ҳолга келтирилса электр оқимини ўтказади, демак, у электролитга айланади. Шунга кўра, тузларнинг суюқланмалари ҳам 2 хил электр ўтказувчанлар синфига киради ва

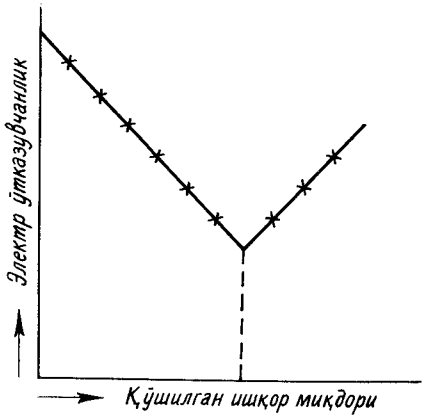
электр оқимини ионлар ташиб ўтади. Агар туз кристаллари панжарасида ионлар бўлса, туз (NaCl, KCl) суюқланиш температурасидан бир оз юқорироқ температурага қиздирилса ионлар эркин ҳаракат қила оладиган бўлади. Агар кристаллда тайёр ионлар бўлмаса, қиздириш натижасида молекулалар зарядланади.

Туз суюқланмаларининг электр ўтказувчанлиги жуда катта бўлади. Масалан, 800° С да KCl + $TiCl_3$ аралашмасининг солиштирма электр ўтказувчанлиги $\lambda_c$=100 — 500 Ом $^{-1}\cdot$М$^{-1}$ бўлади, шу тузларнинг сувдаги эритмасида у $\lambda_c$=30 Ом $^{-1}\cdot$М$^{-1}$ га тенг. Электр ўтказувчанлик ошган сари, турғун кучланишга эга бўлган занжирда оқим кучи ошади. Температура ортиши билан ионларнинг ҳаракатчанлиги ошади ва шунга кўра, электр ўтказувчанлик нотўғри чизиқ қонуни бўйича ўзгаради. Температура ортиши билан суюқликнинг зичлиги камаяди, натижада электр ўтказувчанлик ошади ва турғун температурада (IX.36) тенгламага ўхшаш тенглама ҳосил бўлади.

$$\eta\lambda_c^{\kappa} = \text{const} \qquad \text{(IX.54)}$$

К — туз кристалларининг турига қараб 1,8 — 2,8 га тенг бўлади. Температура ўзгариши билан кўпайтманинг қиймати ҳам ўзгаради.

**Кондуктометрик титрлаш.** Кондуктометрик титрлаш ҳажмий анализ усулларидан бири бўлиб, бу усулда нейтралланиш нуқтаси индикаторлар воситаси билан эмас, балки электр ўтказувчанлик ёрдамида аниқланади. Эритмалар рангли ёки лойқа бўлганида эквивалентлик нуқтасини индикаторлар ёрдамида аниқлаб бўлмайди. Кондуктометрик усулда эса эритманинг ранги ёки унинг лойқа бўлиши ҳалал бермайди. Бундан ташқари, кондуктометрик усул билан бир қанча эритмани, масалан, бир




*IX.6-расм.* Кондуктометрик титрлаш.



неча кислота аралашмасини бир йўла титрлаш, ҳар бир кислота миқдорини аниқлаш мумкин. Бу усулнинг моҳиятини қуйида мисол орқали тушунтирамиз.

Масалан, кислотани титрлаш керак бўлсин. Бунинг учун кислота эритмасидан маълум ҳажмда олиниб, унинг устига ишқорнинг концентрацияси маълум бўлган эритмасидан оз-оздан қўшиб борилади ва ҳар гал эритманинг электр ўтказувчанлиги ўлчанади. Ишқор қўшилган сари тез ҳаракат қилувчи $H^+$ ионларининг сони камайиб боради, натижада эритманинг электр ўтказувчанлиги ҳам камаяди. Титрланиш нуқтасидан ўтгач, эркин $OH^-$ — ионлари тўплана бошлайди. $OH^-$ иони ҳам тез ҳаракат қилувчи ион бўлганидан, эритманинг электр ўтказувчанлиги яна ошади. Титрлаш нуқтасида эркин $H^+$ ва $OH^-$ — ионларининг миқдори минимум бўлганлиги учун (бу нуқтада электр ўтказувчанлик, асосан, туз ионларининг электр ўтказувчанликларидан иборат бўлади) электр ўтказувчанлик қиймати ҳам минимум бўлади. Шундай қилиб, минимум электр ўтказувчанлик нуқтаси титрланиш нуқтасидир (IX.6-расм).

Кондуктометрик усул билан фақат кислота ва асосларнигина эмас, балки тузларни ҳам, оксидловчи ва қайтарувчиларни ҳам титрлаш мумкин.

## КИСЛОТА-АСОС НАЗАРИЯСИ

Электролитик диссоциаланиш назариясига асосланиб, яқин вақтларгача кислота ва асосларга қуйидагича таъриф бериб келинган эди.

*Кислоталар* — диссоциаланиш натижасида водород ионини берувчи, *асослар эса* диссоциаланиш натижасида, гидроксил ионини берувчи моддалардир. Нейтралланиш жараёни кислота билан асоснинг қўшилишидан туз ва сувнинг ҳосил бўлиш реакциясидан иборат.

Сўнгги вақтларда сувдан бошқа эритувчилардаги эритмалар: масалан, спирт, эфир, аммиак ва бошқа эритмалар кенг текширила бошланди. Бу текширишлар юқоридаги тушунчаларни фақат сувдаги эритмаларгагина тўғри келишини, лекин бу тушунчаларнинг чегараланганлигини кўрсатади. Натижада ҳамма ҳолатларга тўғри келадиган кислота — асос тушунчасини топишга киришилди.

Ҳозирги вақтда кислота-асос учун икки хил назария таклиф қилинган: кислота-асосларнинг протонолитик назарияси (Бренстед) назарияси ва умумлашган кислота-

асос назарияси (Льюис назарияси). Бу назариялар барча кашфиётчилар томонидан эътироф этилган бўлиб, кимё адабиётида кенг қўлланилади.

**Бренстеднинг протонолитик кислота-асос назарияси.** Сувдан бошқа эритувчилардаги эритмаларни текшириш кислота-асослар фақат сувдаги эритмаларидагина эмас, сувдан бошқа эритувчиларда ҳам бўлиши мумкинлигини кўрсатди. Мисол тариқасида қуйидаги реакцияларни кўздан кечирайлик:

Кислота — Асос

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow H_2O + H_2O$$

Юқорида кислота деб аталган моддалар орасида бир умумийлик бор. У ҳам бўлса, улар таркибида водороднинг бўлишидир. Реакция вақтида водород иони (протон) кислотадан асосга ўтади, яъни асос кислота билан реакцияга киришиб, кислота протонини бириктириб олади. Шундай қилиб, кислота-асосга қуйидагича таъриф бериш мумкин: *кислота ўзидан протон ажратиб чиқариш хоссасига эга модда* (протонлар донори), *асос-протон бириктириб олиш хоссасига эга модда (протонлар акцептори).*

Бу назария қуйидаги натижаларга олиб келди: а) кислота-асос хоссаси ионлар (шу жумладан, комплекс ионлар) ва ионланмаган молекулаларда ҳам бўлиши мумкин; б) кислота-асосларнинг ионланиши кислота (асос) хоссаси бўлган эритувчи моддаларнинг реакцияга киришуви натижасида юз беради: в) эритувчининг кислота ёки асослигига қараб, бирор модда ё кислота, ёки асос бўлиши мумкин. Бундай амфотерлик хосса кўпгина моддаларда учрайди.

Кислота (к-та) ўз протонини бериш учун асос (ас) бўлиши шарт:

$$к\text{-}та_1 \rightarrow aC_1 + H^+ \qquad aC_2 + H^+ \rightarrow к\text{-}та_2$$

$$HCl \rightarrow Cl^- + H^+ \qquad NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

$$к\text{-}та_1 + aC_2 \rightarrow aC_1 + к\text{-}та_2$$

$$HCl + NH_3 \rightarrow Cl^- + NH_4$$



Бу мувозанатда икки жуфт кислота ва икки жуфт асос иштирок этган. Уларни *монанд кислота ва асос*, мувофиқ ёки *ёнаки кислота ва асос* дейилади. Бу тенгламада $Cl^-$ асос билан HCl кислота, $NH_4^+$ кислота билан $NH_3$ асос ёнаки моддалардир.

Кислота билан асос орасида реакция бориши учун қўшиладиган асоснинг электронга мойиллиги кислотага ёнаки бўлган асоснинг электронга мойиллигидан ортиқ бўлиши керак. Кучли кислота кучсиз асос билан ва кучсиз кислота кучли асос билан ёнаки модда бўла олади.

Кислота-асос реакцияларида протоннинг бевосита роли таъкидланиб, кислота ва асос *протонолит* деб, кислота-асос реакцияси эса *протонолитик реакция,* деб аталади.

Эритувчилар кислота ва асосларга нисбатан бир неча хил гуруҳга бўлинади. Ўз протонини осон берувчи эритувчилар, яъни кислота хоссасига эга бўлган эритувчилар (сувсиз сирка кислота, чумоли кислота, сульфат кислота) *протоген эритувчилар* деб, ўз молекуласига протонни осон бириктириб оладиган эритувчилар, яъни асос хоссасига эга эритувчилар (суюқ аммиак, аминлар) эса *протофил эритувчилар* деб, протон бериш ва бириктириб олиш хусусияти бўлмаган эритувчилар (бензол, хлор-бензол, толуол) *апротон эритувчилар*, деб айтилади. Бу апротон эритувчиларда кислота ҳам, асос ҳам ионланмайди ва уларнинг ўзи ҳам ионланмаган бўлади. Баъзи эритувчилар амфотер ёки амфипротон бўлиб, шароитга қараб ё кислота, ёки асос бўлиши мумкин (масалан, сув, этил спирт).

Қуйида амфотер эритувчиларнинг ионланишига мисоллар келтирилган:

$$к\text{-}та_1 + асос_2 \rightleftarrows к\text{-}та_2 + асос_1$$

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

$$C_2H_5OH + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + C_2H_4O^-$$

$$NH_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

Агар эритувчи қанчалик протоген бўлса, унда эриган модда шунчалик кучли асос бўлади ва аксинча, эритувчи қанчалик кучли протоген бўлса, эриган модда шунчалик кучли кислота хоссасига эга бўлади.

Сув жуда кучли протоген эритувчи, унда кучли кислоталар тўла диссоциаланади. Кучсизроқ протофил (масалан, $CH_3COOH$) кислоталар қисман диссоциаланади. Кислоталик кучи бўйича кислоталар қуйидагича жойлашади:

$$HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$$

Эритувчининг хоссасига қараб, кислота ва асосларнинг ионланиши турли эритувчида турлича боради. Ҳатто эритувчига қараб, ионланишнинг табиати ҳам ўзгариши мумкин. Бирор модда бир эритувчида кислота, бошқа эритувчида эса асос бўлиши мумкин.

**Умумлашган кислота-асос назарияси.** Льюис назариясига кўра, моддаларнинг кислота-асослик хоссалари уларнинг таркибида водород ёки кислороднинг бўлишига, эритувчининг таъсирига эмас, балки моддаларнинг тузилишига боғлиқдир. Моддаларнинг тузилиш назарияси асосида кислота-асосларнинг электрон назарияси таклиф қилинди. Бу назария *умумлашган кислота-асос назарияси*, деб аталади. Бу назарияга кўра кислота ва асосга қуйидаги таърифлар берилади.

*Асос-эркин электронлар жуфти бор модда бўлиб, унинг жуфт электронлари бошқа атомнинг барқарор электронлари группасини ташкил қилишда иштирок этиши мумкин.* Масалан:



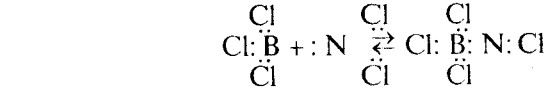
асос

*Кислоталар -атомида барқарор электронлар группаси ҳосил қилиш учун бошқа атомнинг эркин жуфт электронларидан фойдалана оладиган моддалардир.* Масалан:



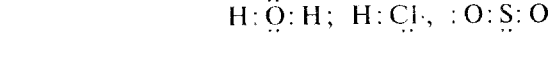
Бошқача айтганда, *кислота жуфт электронлар акцептори, асос эса жуфт электронлар донoридир.* Нейтралланиш реакциясида бу жуфт электронлар ҳисобидан ковалент боғланиш ҳосил бўлади:





Шундай қилиб, Льюис назариясига кўра, фақат протонли моддаларгина эмас, балки протонсиз-апротон моддалар ҳам кислота бўла олади. Шундай қилиб, кислота тушунчаси кенгайтирилди ва умумлаштирилди.

Ишқорий металлар ва идеал (гелий группаси) газларидан бошқа ҳамма моддаларнинг атомлари бир жуфт электрон бириктириб олади. Шунинг учун ҳамма атомлар деярли кислота хоссасига эга бўлиши мумкин. Шу билан бирга, қуйида келтирилган молекулалар сингари асослар ҳам асос бўла олади:



Кўпчилик оралиқ металларнинг галогенидлари кислоталардир, масалан, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $TiCl_3$, $SnCl_2$ ва ҳоказо. *Улар Льюис кислоталари деб ҳам юритилади.*

X БОБ

# ЭЛЕКТРОДЛАРДА БОРАДИГАН ЖАРАЁНЛАР ВА ЭЛЕКТР ЮРИТУВЧИ КУЧ

## ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР

Электр ўтказгич икки хил бўлади: а) биринчи хил ўтказгичлар қаттиқ ва суюқ металлар, шунингдек, баъзи бир нометаллар (графит, рухсульфид, қўрғошин сульфид). Бу хил ўтказгичларда электрни электронлар олиб ўтади ва модда массаси бир жойдан иккинчи жойга силжийди. Иккинчи хил ўтказгичларда электрни ионлар олиб ўтади. Электролит эритмалар айнан шу синфга киради, уларда электрнинг ўтиши модда массасининг силжиши билан боради.

Агар биринчи хил ўтказгичлар билан бир қаторда иккинчи хил ўтказгичлар ҳам бўлса, электр оқимини вужудга келтирувчи бундай системага *электрокимёвий занжир* дейилади. Бундай занжирдан (металл электролит эритмага туширилган системаси) электр оқими ўтганда, бу эритма ва ўтказгичларнинг чегарасида (металл электрод ботган қисм юзасида) кимёвий реакция беради. *Бу жараёнга электрокимёвий жараён* дейилади.

Фазаларнинг бир-бирига тегиб турган юзаси, яъни электрнинг кириб-чиқадиган жойига электрод дейилади. Металл (биринчи хил ўтказгич) электролит эритмасига (иккинчи хил ўтказгич) туширилган жойида электр оқими металлдан эритмага ва, аксинча, эритмадан металлга ўтади. Шу юза ва металл *электрод* деб аталади.

Бу жараённинг тескариси ҳам бўлиши мумкин. Электрокимёвий жараён натижасида электр оқими вужудга келиши мумкин. Яъни кимёвий энергия электр энергияга айланади. Бу жараён электрокимёвий гальваник элементларда содир бўлади.

Гальваник элементларда борадиган электрокимёвий жараёнлар термодинамик қайтар ва қайтмас бўлиши мумкин. Термодинамиканинг қонун ва тенгламалари фақатгина қайтар ишловчи гальваник элементларгагина қўлланиши мумкин.



## ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Кимёвий энергия билан электр энергияси орасидаги боғланиш Гиббс-Гельмгольц тенгламаси билан ифодаланади:

$$A = \Delta H + T\left(\frac{dA}{dT}\right) \qquad (X.1)$$

Электролит эритмасидан электр оқими ўтказилганда ионлар силжийди, ҳаракат қилиб бир томонга боради, яъни электр оқими иш бажаради. Бу иш ташиб ўтилган заряд миқдори билан электродлар орасидаги потенциаллар айирмасининг кўпайтмасига тенг. Фарадей қонунига мувофиқ 1 кг·экв (1 — грамм эквивалент) ион ташиб ўтган электр заряди $ZF$ га тенг (бу ерда $F$ — Фарадей сони, $Z$ — ионнинг валентлиги). Электродлар орасидаги потенциаллар айирмаси, яъни электр юритувчи куч Е ҳарфи билан белгиланса, электр оқим бажарган иш:

$$A=ZFE \qquad (X.2)$$

бўлади. Бу ишнинг электр ўлчови Жоуль билан ифодаланиши учун, уни 0,239 га — электр энергиясининг иссиқлик эквивалентига кўпайтириш керак. (X.2) тенгламадан:

$$\frac{dA}{dT} = ZF\frac{dE}{dT} \qquad (X.3)$$

бу (X, 1-3) тенгламаларга биноан:

$$\left.\begin{aligned} E &= \frac{\Delta H}{ZF} + T\left(\frac{dE}{dT}\right) \\ E &= \frac{Q}{ZF} + T\left(\frac{dE}{dT}\right) \end{aligned}\right\} \qquad (X.4)$$

бўлади. Бу тенглама Гиббс-Гельмгольц тенгламасининг гальваник элементлар учун берилган ифодаси бўлиб, реакция иссиқлик эффекти билан электр юритувчи куч орасидаги боғланишни кўрсатади. Бу тенгламадан фойдаланиб Е ва $\frac{dE}{dT}$ маълум бўлса, Q ни ва иссиқлик эффектидан электр юритувчи кучни (Е) ҳисоблаб топиш мумкин. Худди шу тенгламадан фойдаланиб, гальваник элементда

борадиган реакцияларнинг изобарик потенциалини ва изобарик потенциал асосида реакцияларнинг мувозанат константасини аниқлаш мумкин. Ўтказилган тажрибалар бу тенгламанинг яхши натижа беришини кўрсатди.

**Электр юритувчи куч ва мувозанат константаси.** Вант-Гоффнинг изотерма тенгламасидан фойдаланиб, электрод потенциалларни ва гальваник элементларнинг электр юритувчи кучини ҳисоблаб топиш мумкин. Маълумки, Вант-Гофф тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$A=-\Delta G=RT\ (\ln K_a-\Delta \ln a_i) \qquad (X.5)$$

бу ерда: $A$ — максимал иш; $\Delta G$ — изобарик потенциал; $R$ — газларнинг универсал доимийси; Т — мутлақ температура; $K_a$ — активлик билан ифодаланган мувозанат константаси; $\Delta \ln a_i$ — маҳсулот моддалар активликлари кўпайтмасининг дастлабки моддалар активлиги кўпайтмасига нисбати. А нинг қиймати (X. 2) тенгламадан (X.5) тенгламага қўйилса,

$$E=\frac{RT}{ZF}\ln K_a-\frac{RT}{ZF}\Delta \ln a_i \qquad (X.6)$$

бўлади.

Агар дастлабки моддаларнинг активлиги (концентрацияси) алоҳида ҳолатларда бирга тенг бўлса, $\Delta a_i = 1$ ва $\Delta \ln a_i = 0$ бўлади, бундан

$$E_0=\frac{RT}{ZF}\ln K_a \qquad (X.7)$$

келиб чиқади. Бу ерда, $E_0$ — стандарт ёки нормал электр юритувчи куч бўлиб, (X. 6) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$E=E_0-\frac{RT}{ZF}\Delta \ln a_i \qquad (X.8)$$

Потенциал учун:

$$\pi=\pi_0-\frac{RT}{ZF}\Delta \ln a_i \qquad (X.9)$$

Бу тенгламалар Нернст тенгламалари бўлиб, улар *потенциаллар (ЭЮК) билан эритма концентрацияси орасидаги боғланишнинг математик ифодасидир.*



## ФАЗАЛАР ЧЕГАРАСИДАГИ ЭЛЕКТРОД ПОТЕНЦИАЛЛАР

### ЭЛЕКТРОД ПОТЕНЦИАЛЛАРИНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ

Гальваник элементларда электр юритувчи кучнинг қандай жараёнлар натижасида ҳосил бўлиши билан танишишдан олдин электродларда потенциаллар айирмасининг ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз.

Биринчи хил ўтказгичлар электролит эритмаларга туширилганда, электрод эритма чегарасида электр қўш қавати ҳосил бўлади ва электр потенциаллари ҳосил бўлади. Металл суюқликка туширилганда металл билан суюқлик чегарасида ҳосил бўлган потенциаллар айирмаси *электрод потенциали* деб аталади. Потенциалларнинг ҳосил бўлиш сабаби Л. В. Писаржевский назарияси асосида тушунтирилади. Бирор металл суюқликка туширилганда бу металл, металл иони ($M^+$) билан электронга *е* диссоциаланади:

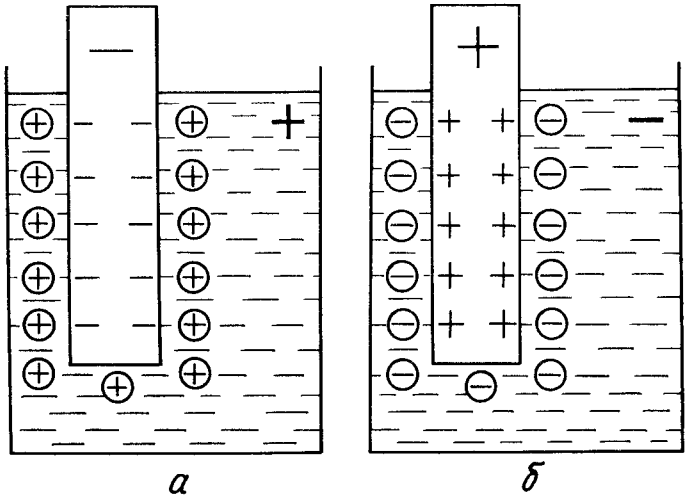
$$M = M^{+z} + zl$$

Металларнинг диссоциаланиши эндотермик жараён бўлиб, ионнинг гидратланиш вақтида чиқарадиган иссиқлик ҳисобига боради.

Гидратланган ионлар яланғоч ионларга нисбатан барқарор бўлганлиги учун гидратланиш жараёни ўз-ўзича боради. Шу сабабли металл ионлари эритмага гидратланган ҳолда ўтишга интилади.

Металл ионнинг металл пластинкадаги кимёвий потенциали зарядланган зарраларнинг фаза юзасидаги потенциали — *электро-кимёвий потенциал* деб ҳам айтилади, унинг қиймати эритмадаги потенциал қийматидан катта бўлса, металл пластинкадан бир қисми эритмага ўтади ва металл ионларни электронлар пластинкада қолганлигидан металл пластинка манфий зарядланади (X.1а-расм), манфий зарядланган металл эритмадаги мусбат зарядланган ионларни — катионларни ўзига тортади. Натижада X.1а-расмда кўрсатилганидек, металл билан эритма чегарасида *қўш электр қават* ҳосил бўлади.

Агар ионнинг металлдаги потенциали унинг эритмадаги потенциалидан кичик бўлса, металл ион эритмадан металл пластинкага ўтади. Натижада металл мусбат зарядланади ва унинг атрофида (эритмадан) манфий ионлар тўпланади, бунда ҳам худди юқоридаги каби қўш электр қават ҳосил бўлади (X.1-расм, *а*). Натижада металл билан эритма чегарасида потенциаллар айирмаси ҳосил бўлади.




*X.1-расм.* Электрод потенциалларининг ҳосил бўлиши.

Демак, *потенциаллар айирмаси ҳосил бўлишининг асосий шарти қўш электр қаватнинг ҳосил бўлишидир.* Нернст назариясига мувофиқ, потенциал (ЭЮК) нинг ҳосил бўлишига асосий сабаб қўш электр қаватдир.

Шундай қилиб, *электрод потенциал «электрод — эритма» чегарасида ионларнинг алмашиниши натижасида ҳосил бўлади. Бу потенциал металлнинг мувозанат потенциали деб ҳам аталади.*

Ионлар металлдан эритмага ўтиши билан бирга, эритмадан металлга ҳам ўтади. Ионларнинг эритма ва металлдаги кимёвий потенциаллари тенглашганда мувозанат қарор топади. Бу вақтда ионларнинг металлдан эритмага ва аксинча, эритмадан металлга ўтиш тезликлари бир хил бўлади. Демак, мувозанат динамик (қўзғалувчан) табиатга эга бўлади. Электрод билан эритма ўртасида узлуксиз равишда зарядланган заррачалар алмашиниб туради. Бу вақтда электроддан эритмага ва, аксинча, эритмадан электродга ўтган электр оқимига *алмашув оқими* дейилади. Бу оқим эритмада ион концентрацияси ошиши билан ошади. Электрод — эритма ўртасида ионлар алмашувининг мавжудлиги радиоактив изотоплар ёрдамида тажриба йўли билан тасдиқланган. Агар бирор металл ўз эритмасига туширилса, катион алмашиниш содир бўлади. Масалан, $Cu^{2+}/Cu$ электродда $Cu^{2+}$ ионлар мисдан (электроддан) эритмага ёки эритмадан мисга ўтади. Бундай *катион алмашиниш билан боғлиқ, яъни катионга нисбатан қайтар бўлган электродлар биринчи тур электродлар деб аталади.* Биринчи тур электродларнинг мусбат потенциали эритмадаги ионнинг концентрациясига пропорционал бўлади.



*Иккинчи тур электродларда анион алмашинади. Улар анионга нисбатан қайтар электродлардир.*

Электролит эритмага туширилган нометалл электродлар шу хил электродлардир. Бу хил электроднинг потенциали электролит эритма концентрациясига тескари мутаносиб бўлади (масалан, $Cl^-|Cl_2$, $OH^-|O_2$).

Потенциалнинг концентрация билан боғлиқлигининг математик ифодасини (X.9) тенгламадан фойдаланиб келтириб чиқариш мумкин. Юқорида кўриб ўтилганидек, биринчи тур электродда потенциал ($\pi$) қуйидаги кимёвий жараён натижасида ҳосил бўлади: $M \rightleftarrows M^+ + e$. Бу жараён учун юқоридаги тенглама татбиқ этилса, қуйидаги ифода келиб чиқади: (X.9) тенгламада $\Delta \ln a_1$ — ифодасида каср суратида маҳсулотлар ва махражда дастлабки моддаларнинг термодинамик активликлари (концентрациялари) ёзилади. Маълум қайтар реакцияда қайси моддалар дастлабки ва қайсилари сўнгги маҳсулот бўлишлигини аниқлаш учун реакцияни экзотермик равишда ёзиш керак. Масалан: $M \rightleftarrows M^+ + e$ мисолда:

$$\text{а) } M \rightarrow M^+ + e + \Delta H^-; \qquad \text{б) } M^+ + e \rightarrow M - \Delta H$$

*а* — реакцияда иссиқлик ютилади (эндотермик реакция), *б* — реакцияда иссиқлик ажралади (экзотермик реакция). Демак, *б* — тенгламага мувофиқ ($M^+ + e$) дастлабки, М — сўнгги маҳсулот (модда) дир.

$$\pi = \frac{RT}{zF} \ln Ka - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_м}{a_м \cdot a_e}$$

бу ерда, $\pi_0 = \frac{RT}{zF} \ln Ka$ маълум температурадаги ўзгармас катталик, $\frac{a_м}{a_e}$ ҳам ўзгармас катталик. Шунинг учун бу тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{м^+} \qquad \text{(X.10)}$$

Агар $a_{м^+} = 1$ бўлса $\ln a_{м^+} = 0$, бинобарин

$$\pi = \pi_0$$

бўлади. Демак, $\pi_0$ — эритмада ионнинг активлиги бирга тенг бўлганда вужудга келадиган потенциаллар айирмасидир. Бу потенциал *нормал потенциал дейилади* (уни солиштирма потенциал дейиш ҳам мумкин).

Иккинчи тур электрод учун:

$$M^+ - e \rightarrow M_{\text{нометалл}}$$

ва

$$\pi = \pi_0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{нометалл}} \qquad \text{(X.10a)}$$

Юқорида қўш электр қават соддалаштирилган схема кўринишида берилди. Бу схема 1879 йилда Гельмгольц томонидан таклиф қилинган. Аслида, иссиқлик ҳаракати таъсирида қўш қаватдаги ионларнинг бир қисми эритма ичига ўтиш учун ҳаракат қилади ва қўш қаватнинг диффузион соҳасига ўтади. Металл юзаси билан диффузион қўш қават орасидаги соҳа Гельмгольц қавати ёки қўш қаватнинг зич қисми дейилади. Бу қатламнинг қалинлиги тахминан ион радиусига тенг. Бу қатламда потенциал металл юзасидан узоқлашган сари тўғри чизиқ қонунига мувофиқ равишда камаяди. Диффузион қаватда эса экспоненциал қонун бўйича камаяди. Бу қатламнинг қалинлиги маълум температурада ионларнинг заряди ва ионларнинг концентрациясига боғлиқ бўлиб, суюлтирилган эритмаларда бир неча ангстремга, концентрланган эритмаларда бир неча ўн ангстремга етади. Металл эритма чегарасидаги потенциаллар айирмаси мана шу икки қават потенциаллар йиғиндисига тенг бўлади.

Биз юқорида потенциалнинг вужудга келиши схемасини содда шаклда бердик. Нернст тасаввури унчалик нотўғри эмаслигини қўш электр қаватнинг ҳосил бўлишлиги потенциалнинг ҳосил бўлиши учун бирдан бир сабаб эмаслигини А. Н. Фрумкин аниқ кўрсатди.

Маълум ионнинг эритмадаги изобарик (кимёвий) потенциали эритма концентрациясига боғлиқ. Эритманинг маълум концентрациясида ионнинг эритмадаги изобарик потенциали металл пластинкадаги потенциалига тенг бўлиши мумкин (ноль эритма). Қандай бўлмасин бирор металл ўзининг ноль эритмасига туширилганда қўш электр қават ҳосил бўлмаслиги ва демак, потенциал вужудга келмаслиги керак. Ваҳоланки, тажрибалар бундай пайтларда потенциалнинг вужудга келишини кўрсатди. Масалан, Pt ва Cd ўзларининг ноль эритмасига туширилганида ЭЮК 1,01 вольтга етади. Электрод ноль эритмага туширилганда вужудга келадиган потенциал *ноль зарядли потенциал* дейилади.



Электродларни қуйидагича ёзиш қабул қилинган: $M_{a_{M^+}}^{+}|M$ чизиқнинг чап томонида элементнинг оксидланган шакли, яъни эритмадаги ион ва унинг тагига (ёки ёнига) бу ионнинг эритмадаги термодинамик активлиги (ёки концентрация) кўрсатилади. Чизиқнинг ўнг томонида эритма туширилган металл, яъни элементнинг қайтарилган шакли ёзилади. Демак, бу равишда ёзиш электрод потенциалнинг қийматини аниқлашда эритмадан бошлаб металл томонга ҳисобланишни кўрсатади, яъни потенциаллар айирмаси эритмадаги потенциалдан металл юзасидаги потенциални айрилганини кўрсатади. Бу хил потенциаллар айирмаси мусбат аломати билан юргизилади. Бу тартибда ёзиш ўз-ўзича борувчи қайтар жараённинг бориш томонига тўғри келади: $M^+ + e \rightarrow M$.

Дастлабки вақтларда электродни $M/M^+$ тартибда ёзиш қабул қилинган эди. Шунга кўра, аввал нашр этилган китобларда электрод шу тартибда ёзилган эди. Демак, ҳозир мис, рух ва хлор электродлар қуйидагича ёзилади:

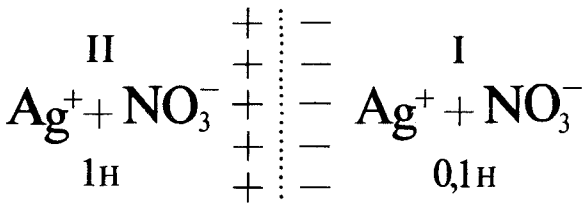
$$\begin{matrix} Cu^{2+} \\ a_{Cu^{2+}} \end{matrix} \Big| Cu; \quad \begin{matrix} Zn^{2+} \\ a_{Zn^{2+}} \end{matrix} \Big| Zn; \quad \begin{matrix} Cl^- \\ a_{Cl^-} \end{matrix} \Big| Cl_2$$

Бундан мис таёқча (Cu) мис иони $Cu^{2+}$ тутган эритмага туширилган ва бу ионнинг эритмадаги термодинамик активлиги $a_{Cu^{2+}}$ га тенг деган маъно келиб чиқади.

**Диффузион потенциал.** Диффузион потенциал икки электролит эритма чегарасида ҳосил бўлади. Нернст ионларнинг диффузия коэффициенти D уларнинг ҳаракатчанлигига пропорционал эканлигини топди.

Диффузион потенциалнинг ҳосил бўлишига сабаб катион ва анионларнинг концентрланган эритмадан суюлтирилган эритмага ўтганда, уларнинг ҳаракатчанлигининг турличалиги ва ҳар хил тезликда ҳаракат қилишидир. Мисол тариқасида $AgNO_3$нинг бир-бири билан туташтирилган 0,1 ва 1 н эритмасини кўздан кечирайлик (X. 2-расм). Диффузия қонунига мувофиқ $Ag^+$ ва $NO_3^-$ ионлари юқори концентрацияли эритмадан паст концентрацияли эритма томон боради.

Маълумки, $NO_3^-$ ионининг ҳаракатчанлиги $Ag^+$ ионникига қараганда катта бўлади. Натижада I суюқлик чега-




*X.2-расм.* Диффузион потенциалларнинг ҳосил бўлиши.

раси манфий, II суюқлик чегараси эса мусбат зарядланади. Шундай қилиб, чегарада қўш электр қават, бинобарин, потенциал ҳам ҳосил бўлади: бу потенциал *диффузион потенциал* деб аталади.

Диффузион потенциал фақат ҳар хил концентрациядаги эритмалар чегарасидагина эмас, балки ҳар қандай икки электролит эритмаси чегарасида ҳам ҳосил бўлади. Диффузион потенциал электролит эритмалар концентрациялари орасидаги айирмага, катион ва анион ҳаракатчанликлари айирмасига пропорционал бўлади.

Амалий ишларда диффузион потенциал аниқ натижалар олишга халал беради. Шунинг учун кўпинча диффузион потенциал амалий йўқотилади, бу мақсадда диффузион потенциаллар айирмасини ҳосил қилувчи эритмалар туз эритмаси орқали туташтирилади. Бу туз эритмаси *туз кўприги* деб ҳам аталади. Туз кўприги сифатида ионларнинг ҳаракатчанликлари бир хил бўлган тузлардан фойдаланилади. Одатда KCl, $KNO_3$, $NH_4NO_3$ эритмалари ишлатилади. Икки эритма туз кўприги орқали туташтирилганда электр оқимини, асосан, шу туз кўприк ионлари ташиб ўтади.

## ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ПОТЕНЦИАЛИ

Агар $FeCl_3$ ва $FeCl_2$ эритмалар аралашмасига, яъни бир металлнинг ҳар хил валентли тузлари эритмаси аралашмасига, умуман, оксидловчи ва қайтарувчи моддаларнинг эритмалари аралашмасига платина сингари бетараф металл туширилса, *оксидланиш-қайтарилиш потенциали (редокси)* ҳосил бўлади: бундай электродлар *оксидланиш-қайтарилиш электродлари* деб аталади.

Масалан, $FeCl_3$ (яъни $Fe^{3+}$) ва $FeCl_2$ (яъни $Fe^{2+}$) эритмалари аралашмасига платина туширилган бўлсин. Одатда электродлар қуйидагича ёзилади:



$$\begin{matrix} FeCl_3, & FeCl_2 \\ a_o & a_к \end{matrix} \Big| Pt$$

вертикал чизиғи фазалар чегарасини кўрсатади. Бу чизиқнинг бир томонига эритмага туширилган модда (металл), иккинчи томонига эса эритманинг таркиби ёзилади. Эритмаларнинг концентрациялари ҳар қайси эритманинг формуласи тагига (олдига ёки кетига) ёзиб қўйилади. Юқоридаги мисолда $a_o$ — оксидловчи $FeCl_3$ нинг ва $a_к$ — қайтарувчи $FeCl_2$ нинг активлиги (концентрацияси).

Бу электрод бошқа бир электрод билан туташтирилса, эритмада оксидланиш ёки қайтарилиш жараёни боради:

$$FeCl_3 + \bar{e} \rightleftarrows FeCl_2$$

ёки

$$Fe^{3+} + \bar{e} \rightleftarrows Fe^{2+}$$

Агар реакция чапдан ўнгга кетса, реакциянинг бориши учун электрон керак бўлади, аксинча, реакция ўнгдан чапга томон борса, электрон ажралиб чиқади. Реакциянинг бориши учун керак бўладиган электронни эритмага туширилган платина беради. Масалан, $Fe^{3+}$ ионига электрон платинадан ўтади. Натижада платинанинг ўзи мусбат зарядланади. Мусбат зарядли платина эритмадаги манфий ионларни ўзига тортади. Натижада қўш электр қават ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, платина билан эритма чегарасида потенциаллар айирмаси вужудга келади. $FeCl_3$, $FeCl_2$| Pt электроди айни бирлаштирилган иккинчи электродга нисбатан манфийроқ потенциалга эга бўлганда ва электрод билан бирлаштирилганда бу ҳол юз беради.

Акс ҳолда жараён ўнгдан чапга боради, эритмада бораётган жараёнда электрон ажралиб чиқади, бу электрон $Fe^{2+}$ дан платинага ўтиб, уни манфий зарядлайди. Манфий зарядланган платина эритмадан мусбат ионларни тортиб, қўш электр қават ҳосил қилади.

Демак, оксидланиш-қайтарилиш потенциали электрон алмашиниши — электрод билан эритма чегарасида электроддан эритмага ёки эритмадан электродга электрон ўтиши натижасида ҳосил бўлади. Оксидланиш-қайтарилиш электродларининг бошқа электродлардан фарқи шундаки, электрод потенциалининг вужудга келишида эритмага туширилган металл жараёнда бевосита иштирок этмайди, оксидланиш-қайтарилиш электродла-

ридан бошқа электродларда эса улар потенциалнинг ҳосил бўлиши жараёнида бевосита (ўзи иони билан) иштирок этади.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг қиймати, яъни электроднинг нақадар мусбат ёки манфий зарядланиши электроддан олинган ёки берилган электронларнинг сонига боғлиқ. Бу эса ўз навбатида, оксидловчи модда билан қайтарувчи модда активлигининг (концентрациянинг) нисбатига пропорционалдир. Агар юқоридаги оксидланиш-қайтарилиш реакциясига (X.9) тенглама татбиқ этилса, оксидланиш-қайтарилиш потенциали учун қуйидаги ифода ҳосил қилинади:

$$\pi = \pi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_o}{a_к} \qquad (X.11)$$

бу ерда, $\pi_o$ — оксидловчи ва қайтарувчи моддаларнинг эритмадаги активлиги бирга тенг бўлганда вужудга келган потенциал. Бу потенциал *нормал (ёки стандарт) оксидланиш-қайтарилиш потенциали* деб аталади. Оксидланиш-қайтарилиш потенциали оксидловчининг оксидлаш қобилиятини кўрсатади.

**Амальгама электродлар.** Амальгама электрод — маълум концентрацияли бир металлнинг амальгамасини шу металл иони тутган эритмага туширилганидир. Амальгамадаги металл электрод вазифасини ўтайди.

$$M^+|M, Hg$$

Потенциал қуйидаги реакция натижасида ҳосил бўлади:

$$M^{z^+} + ze \rightleftarrows M\ (Hg)$$

Бу хил электроднинг потенциали:

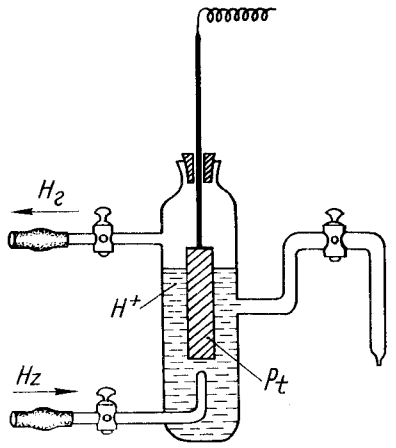
$$\pi = \pi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_+}{a_м} \qquad (X.11a)$$

$a_+$, $a_м$ маълум металл ионининг сувли электролит эритмасидаги ва амальгамадаги термодинамик активлиги. Амальгама металл электроднинг соф металл электродидан фарқи шундаки, тоза металлда $a_м = 1$ тенг, $a$ амальгамадаги металлда эса $a \neq 1$ тенг эмас.

**Водород электрод.** Фақат қаттиқ ҳолдаги электродлар эмас, газ ҳолидаги электродлар ҳам бўлиши мумкин. Масалан, электрод сифатида водород ва кислороддан фойдаланиш мумкин. Агар таркибида водород иони бор эритмага водород гази юборилса («туширилса»), водород электрод ҳосил бўлади. Бу вақтда жараён қуйидагича боради:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e$$

Водород электрод қуйидагича тайёрланади (X.3-расм).




*X.3-расм.* Водород электрод.

Расмда кўрсатилганидек, таркибида H+ иони бўлган эритмага платина (ёки бошқа бир бетараф металл) туширилади. Эритма орқали водород гази юборилади. Ишлатилаётган водород жуда тоза бўлиши керак. Бунинг учун керакли водород ишқорли эритмаларни электролиз қилиш йўли билан олинади ва яхшилаб тозаланади. Эритма ичидан ўтказилган водород платинага адсорбиланиб, унинг сиртига ўтириб қолади. Натижада платина таёқча водород «тайёқча» га айланади.

Водород электрод схемаси қуйидагича ёзилади:

$$\begin{array}{c|c} H^+ & Pt\ (H_2) \\ a_{H^+} & P_{атм} \end{array}$$

Агар $\frac{1}{2}H_2 \rightleftarrows H^+ + e$ жараёнига (X.9) тенглама татбиқ қилинса ва $z = 1$ экани назарда тутилса, водород электрод потенциалининг ифодаси қуйидагича бўлади:

$$\pi = \pi_o + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad (X.12)$$

Баъзан, электродлардаги жараёнларда иштирок этаётган газнинг миқдорини тоза газнинг босим бирлигида (аралашмада) уни парциал босим билан ҳам ифода қилинади:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P^{1/2}_{H_2}} \qquad (X.12a)$$

Бу ерда, $\pi_0$ — водород ионининг активлиги бирга тенг бўлган эритмага бир атмосфера босимдаги водород юбо-

рилганда ҳосил бўлган потенциал. Бу потенциал *нормал водород электрод потенциали ёки нормал (стандарт) водород потенциали* деб аталади. Нормал водород электроди қуйидагича ёзилади.

$$H^+(a_{H^+}=1)\,/\,Pt(H_2)$$
$$1\ атм$$

*Нормал водород потенциали эталон сифатида қабул қилинган.* Бошқа ҳамма потенциаллар қиймати шу нормал водород потенциалига нисбатан ўлчанади. Нормал водород потенциалининг қиймати шартли равишда нолга тенг деб олинган. Водород электрод каби кислород электрод ҳам бор: $O_2(Pt)|\ OH^-$. Газ электродлари биринчи тур электродлардир.

**Стандарт электродлар.** Нормал водород электрод тайёрлаш ва уни ишлатиш анча ноқулай. Шу сабабдан, амалда нормал водород электрод ўрнига бошқа стандарт электродлардан фойдаланилади. Электродларнинг потенциали шу стандарт электрод потенциалига нисбатан ўлчанади. [illegible] стандарт электродлар асосан қуйидаги талабларга

[illegible] водород

[illegible]

[illegible] ма татбиқ

[illegible] ород электрод

[illegible] ади:

(X.12)

Потенциа[illegible]

Бу хил электр[illegible]

[illegible] да иштирок этаётган [illegible] босим бирлигида (аралаш- [illegible] ам ифода қилинади:

(X.12a)

[illegible] род ионининг активлиги бирга тенг [illegible] атмосфера босимдаги водород юбо-

327

$a_+$, $a_м$ маълум металл ио[illegible] масидаги ва амальгамада[illegible] Амальгама металл электрод[illegible] дан фарқи шундаки, тоза мета[illegible] мадаги металлда эса $a \neq 1$ тенг[illegible]

**Водород электрод.** Фақат қатт[illegible] эмас, газ ҳолидаги электродлар ҳам [illegible] салан, электрод сифатида водород ва[illegible] даланиш мумкин. Агар таркибида водоро[illegible]



Бир неча хил стандарт электродлар маълум бўлиб, буларнинг ичида энг кўп тарқалган стандарт электрод — *каломель электроддир* (X.4-расм), ($Hg_2Cl_2$ — *каломель* деб аталади).

Каломель электрод қуйидагича ёзилади:

$$Hg_2Cl_2,\ KCl(c)|\ Hg$$

ёки

$$Cl^-,\ Hg_2Cl_2|\ Hg$$

Каломель электрод потенциали қуйидаги реакция натижасида ҳосил бўлади:

$$2Hg + 2Cl^- \rightleftarrows Hg_2Cl_2 + 2e$$

Бу хил электродлар юқорида кўриб ўтилган электродлардан алмашадиган ионнинг тури жиҳатидан фарқ қилади.

Масалан, каломель электрод иккинчи тур электрод бўлиб, унда $Cl^-$ иони алмашиниши натижасида потенциал ҳосил бўлади. Бу электроднинг таркибидаги $Cl^-$ иони бўлган эритмага $Cl_2$ гази юбориб тайёрланган электрод (яъни $Cl^-|\ Cl_2$ электрод) деб қараш мумкин. Лекин потенциалнинг ҳосил бўлишида иштирок этувчи, яъни алмашинувчи хлор иони $Cl^-$ хлорли газидан $Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$ реакцияси натижасида эмас, балки $Hg_2Cl_2$ дан $Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$ реакцияси натижасида ҳосил бўлади. II тур электрод потенциали қуйидаги умумий формула билан ифодаланади:

$$\pi = \pi_0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{м^-} \qquad (X.13)$$

яъни унинг мусбат потенциали эритмадаги анион концентрациясига тескари пропорционалдир.

Каломель электродда валентлик бир бирликка ўзгаргани учун унинг потенциали қуйидагича бўлади:

$$\pi = \pi_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad (X.14)$$

$Cl^-$ иони концентрацияси KCl эритмаси концентрациясига боғлиқ бўлгани учун электрод потенциали KCl нинг концентрациясига боғлиқ. Одатда KCl нинг концентрацияси 0,1 н, 1 н ва тўйинган бўлади. Шунга кўра унинг потенциали ҳам турлича қийматга эга.

## ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ КУЧЛАНИШЛАР ҚАТОРИ

Барча электродларнинг потенциаллари нормал потенциал қиймати билан солиштирилади. Кўпчилик металларнинг нормал потенциаллари тажриба йўли билан топилган. Ишқорий ва ишқорий-ер металларнинг потенциаллари эса билвосита ҳисоблаб чиқарилади. Агар металлар нормал потенциаллари алгебраик қийматларнинг ошиб бориши тартибида қўйиб чиқилса, *электрокимёвий кучланишлар қатори* ёки *кучланишлар қатори* ҳосил бўлади. Бу қатор X.5, *а, б*-расмда график тарзида кўрсатилган.

Кучланишлар қаторида водород ўртада, ундан юқорида эса потенциаллари манфий қийматли металлар туради, уларнинг потенциали манфийлиги юқорига томон ошиб боради. Демак, энг кучли манфий потенциалли электрод Li металидан ясалган электроддир.

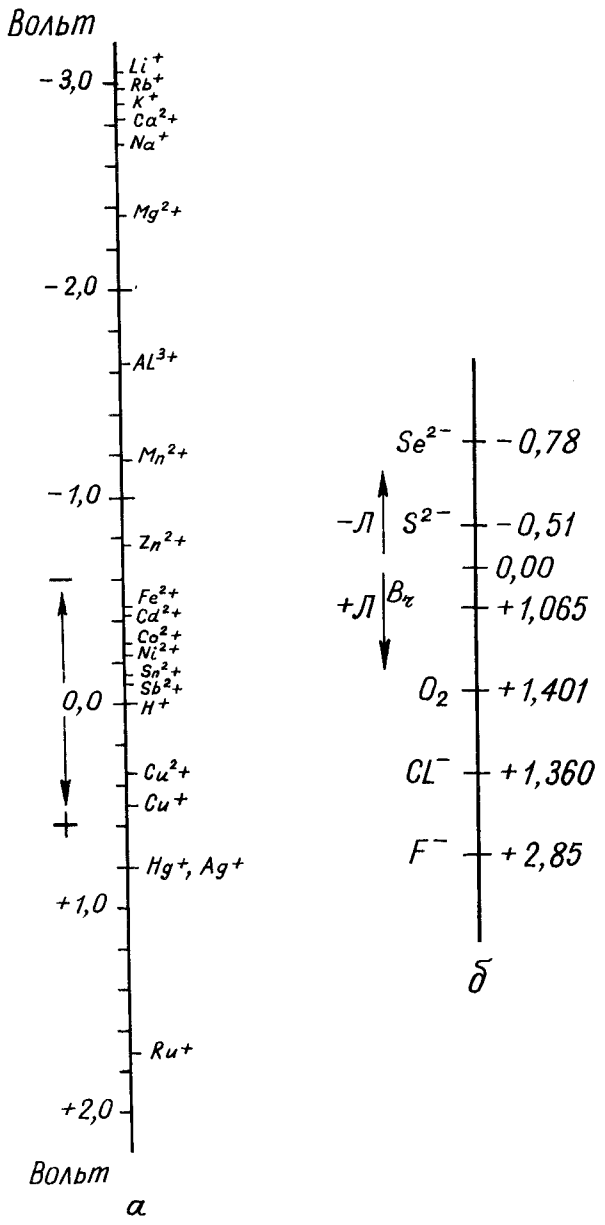
Водороддан пастда мусбат потенциалли металлар туради. Металлар потенциалининг мусбатлилиги пастга томон орта боради.

Кучланишлар қатори металларнинг электрокимёвий ва кимёвий хоссаларини бир-бирига боғлайди. Кучланишлар қаторида водороддан пастда жойлашган металлар кимёвий жиҳатдан пассив — асл металлардир. Водороддан юқорида жойлашган металлар эса актив ва осон оксидланадиган металлардир. Уларнинг ҳар қайсиси ўзидан пастдаги металлни шу металл кислота ва тузидан сиқиб чиқаради. Водороддан пастдаги металлар водородни кислотадан сиқиб чиқара олмайди, юқоридаги металлар эса сиқиб чиқара олади. Бу хил сиқиб чиқариш хусусияти кучланишлар қаторида юқорига томон кучайиб боради. Ишқорий металлар, масалан, Na ва K сувни одатдаги температурада шиддатли равишда парчалайди, темир эса фақат юқори температурадагина парчалайди.

Металлмасларнинг (анионларни) ҳам кучланишлар қаторини (оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари) тузиш мумкин. Металларнинг кучланишлар қатори ҳақидаги барча мулоҳазаларни металлмасларнинг кучланишлар қаторлари ҳақида ҳам айтиш мумкин. Лекин сиқиб чиқариш тартиби, аксинча, пастдаги модлдалар ўзларидан юқорида турган моддани, масалан, фтор хлорни унинг бирикмаларидан сиқиб чиқаради.

Кучланишлар қаторидан баъзи элементларнинг ўринлари концентрация нисбатининг ўзгариши натижасида ўзгариши мумкин. Масалан, кучланишлар қато-






*X.5-расм.* Кучланишлар қатори.

рида ($a_i$ = 1 бўлганда) темир кадмийдан юқорида туради. Лекин $C_{Cd^{2+}} \Big| C_{Fe^{2+}} < \frac{1}{18}$ тенг бўлганда темир кадмийдан пастда туради, яъни кадмий темирни унинг бирикмасидан сиқиб чиқаради.

Кучланишлар қаторига, баъзи ҳолларда, ўта кучланиш ходисаси таъсир кўрсатади, бу ҳақда кейинги бетларда баҳс юритилади.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари оксидловчи ва қайтарувчи моддаларнинг фақат электрокимёвий (гальваник элементлардаги) хоссаларигина эмас, балки ҳар қайси оксидловчи ва қайтарувчининг кимёвий реакциядаги оксидлаш ва қайтариш қобилиятини ҳам кўрсатади.

## ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАР

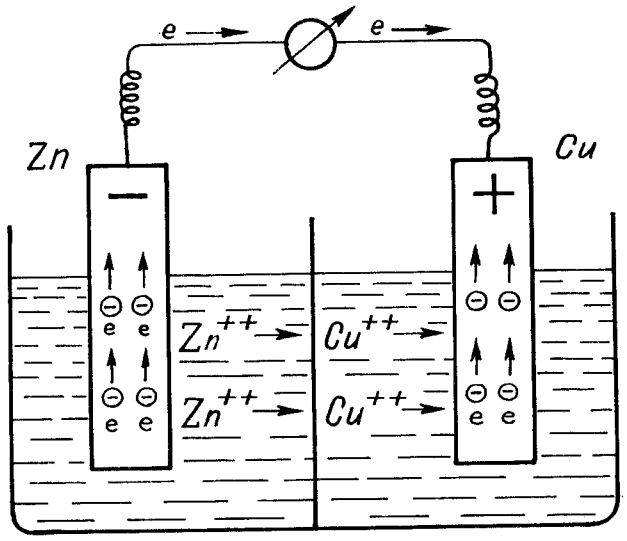
**Кимёвий гальваник элементлар.** Кимёвий гальваник элементларда электр юритувчи куч (электр энергияси) кимёвий реакция энергияси ҳисобига ҳосил бўлади. Бу хил элементларга Даниэл-Якоби элементи мисол бўла олади.

Даниэл-Якоби элементи мис ва рух электродлардан тузилади. Мис электрод $Cu^{2+}$ иони бор эритмага (масалан, $CuSO_4$ эритмасига), рух электрод эса $Zn^{2+}$ иони бор эритмага (масалан, $ZnSO_4$ эритмасига) туширилади. Эритмалар чегарасида ҳосил бўладиган диффузион потенциални йўқотиш учун, улар орасига KCl эритмасидан иборат «кўприк» қўйилади (X, 6-расм).

Юқорида қайд этиб ўтилганидек, мис электрод мис купороси эритмасига туширилганда, мис билан мис купороси эритмаси чегарасида потенциал ҳосил бўлади. Худди шунингдек, рух билан рух купороси эритмаси чегарасида ҳам потенциал ҳосил бўлади. Агар электродлар бир-бири билан туташтирилмаса, электродларда мувозанат ҳолатидаги потенциаллар ҳосил бўлиши билан жараён ниҳоясига етади.

Агар электродлар электр оқимини ўтказувчи материал (масалан, мис сим) билан туташтирилса ва бу симга электрнинг мавжудлигини билдирувчи бирор асбоб (масалан, гальванометр) уланса, бу асоб сим орқали электр оқими ўтаётганлигини кўрсатади. Электродлар сим орқали туташтирилганда қуйидаги ўзгаришлар юз беради. Электродларда ҳосил бўлган потенциалларнинг қиймати ҳар хил бўлганлигидан, улар бараварлашишга интилади.






*X.6-расм.* Даниэль-Якоби гальваник элементи.

Рух электроднинг потенциали мис электроднинг потенциалига нисбатан манфийроқ. Бу потенциаллар бараварлашиш учун рух электроднинг потенциали мусбатлашиши, мис электроднинг потенциали манфийлашиши керак, натижада электронлар рух электроддан мис электродга сим орқали ўта бошлайди. Шундай қилиб, *электродлар туташтирилган симда электронлар тутамининг оқими, яъни электр оқими пайдо бўлади.* Электронларнинг рух электроддан мис электродга ўтиши натижасида электродларда электр қўш қаватининг мувозанати бузилади. Натижада мис электрод манфийлашади, рух электрод эса мусбатлашади. Ўз навбатида электродларда бузилган мувозанат тикланишга интилади. Мис электродда бузилган мувозанатни тиклаш учун янги $Cu^{2+}$ ионлари эритмадан мис электродга ўтириб, келаётган электронларни нейтраллайди:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

яъни мис чўкади, рух электродда эса аксинча бўлади. Электроддан эритмага кетаётган электронларнинг ўрнини қоплаш учун янги $Zn^{2+}$ ионлари эритмага ўтиб, электродда янги электронларни қолдиради:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$

Шундай қилиб, элемент ишлаган вақтда мис электродда қайтарилиш, рух электродда эса оксидланиш жараёни боради, яъни рух электрокимёвий эрийди. Моддаларнинг эритувчига ион ҳолида ўтиб эришига *электрокимёвий эриш* дейилади. Масалан, AgCl сувда AgCl ҳолида эмас, балки $Ag^+$ ва $Cl^-$ ион ҳолида эрийди. Электродда рух метали Zn ҳолида эмас, балки рух иони $Zn^{2+}$ га ўтган ҳолда эрийди.

*Ҳар қандай гальваник элементнинг бир электродида оксидланиш, иккинчи электродида қайтарилиш жараёни боради. Қайтарилиш жараёни борган электрод мусбат қутб (+), оксидланиш жараёни борган электрод эса манфий қутб (—) ишораси билан белгиланади.*

Агар гальваник элемент фақат электр мусбат (ёки электр манфий) электродлардан тузилган бўлса, электр мусбатлиги кучлироқ электрод мусбат, электр мусбатлиги кучсизроқ электрод эса манфий қутбли бўлади.

Демак, кучланишлар қаторида юқорида турган металл манфий ва пастда турган металл мусбат қутбли бўлади. Масалан Zn ва Ni элекродлардан тузилган гальваник элементда Ni мусбат Zn манфий қутбли бўлади.

Агар мусбат ва манфий электродларда бораётган кимёвий жараёнларнинг тенгламалари бир-бирига қўшилса, гальваник элементда содир бўлаётган кимёвий реакция тенгламаси ҳосил бўлади;

$$\begin{array}{l} + \quad Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu \\ \underline{Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e} \\ Cu^{2+} + Zn \rightleftarrows Cu + Zn^{2+} \end{array}$$

Демак, Даниэл-Якоби элементида электр юритувчи куч қуйидаги реакция энергияси ҳисобига ҳосил бўлади:

$$Cu^{2+} + Zn \rightleftarrows Cu + Zn^{2+}$$

Бу ионли реакция қуйидаги молекуляр реакцияга мувофиқ келади:

$$CuSO_4 + Zn \rightleftarrows Cu + ZnSO_4$$

Бу реакцияни пробиркада ҳам ўтказиш мумкин. Лекин бунда электр оқими ҳосил бўлмайди. Чунки пробиркада реакция ўтказилганда оксидланиш ва қайтарилиш реакциялари бир жойда боради ва электронлар қайтарувчидан



оксидловчисига бевосита ўтади. Гальваник элементда эса оксидланиш-қайтарилиш реакциялари икки жойда боради ва электронлар қайтарувчидан оксидловчига уларни туташтирувчи сим орқали ўтади.

Шундай қилиб, *ҳамма оксидланиш-қайтарилиш реакциялари маълум шароитда ўтказилганда (гальваник элементда) электр оқими ҳосил бўлади.*

Гальваник элементнинг электр юритувчи кучини икки усул билан: 1) элементда бораётган кимёвий реакцияга (X.8) тенгламани татбиқ этиш ва 2) электродларнинг потенциаллари асосида (X.9) тенгламадан фойдаланиш йўли билан ҳисоблаш мумкин.

Биринчи усул:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu} \cdot a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn} \cdot a_{Cu^{2+}}}$$

$a_{Cu}/a_{Zn}$ ўзгармас катталик бўлганлигидан бу тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

Агар

$$a_{Cu^{2+}} = a_{Zn^{2+}} = 1 \text{ ёки } a_{Cu^{2+}} = a_{Zn^{2+}}$$

бўлса,

$$\ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = 0$$

бўлади. Бундан:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a = E_o$$

келиб чиқади.

$E_o$ — эритмаларда ионларнинг активлиги ўзаро тенг ёки ҳар қайси ионнинг активлиги бирга тенг бўлганда вужудга келадиган электр юритувчи куч бўлиб, *нормал (стандарт) электр юритувчи куч* деб аталади. Демак,

$$E = E_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \qquad (X.15)$$

Манфий қутбда металл ион ҳамда эритмага ўтиши натижасида эритмада ионлар мувозанати бузилади. Юқорида баён этилган Даниэл-Якоби элементининг манфий қут-

би Zn электрод атрофида катионларнинг концентрацияси анионлар концентрациясидан катта бўлади: $C_{Cn^{2+}} > C_{SO^{2-}}$ мусбат қутбда, аксинча, $C_{Cu^{2+}} < C_{SO^{2-}_4}$ бўлади. Мувозанат тикланиши учун, яъни катион ва анионларнинг концентрацияси бараварлашиши учун манфий қутбдаги ортиқча катион ($Zn^{2+}$) мусбат қутб томон, мусбат қутбдаги ортиқча анион ($SO^{2-}_4$) манфий қутб томон ҳаракат қилади. Бу ионларнинг ҳаракатчанлиги ҳар хил бўлганлигидан, бу ҳаракатда (диффузияда) олиб ўтган электр зарядларининг қиймати ҳам турлича бўлади. Натижада икки электрод чегарасида ($ZnSO_4$, $CuSO_4$) электр қўш қават ва демак, диффузион потенциал вужудга келади.

Иккинчи усул. Гальваник элементнинг электр юритувчи кучи электроддаги потенциаллар айирмасига тенг:

$$E = \pi_{Ca} - \pi_{Zn} \pm \pi_D \qquad (X.16)$$

бу ерда, $\pi_{Cu}$ ва $\pi_{Zn}$ электродларнинг потенциаллари, $\pi_D$— диффузион потенциал. Агар диффузион потенциал йўқотилган бўлса:

$$E = \pi_{Cu} - \pi_{Zn}$$

бўлади. (X.10) тенгламадан $\pi_{Cu}$ ва $\pi_{Zn}$ нинг қийматлари юқоридаги тенгламага қўйилса:

$$E = \pi_{Cu} - \pi_{Zn} = \left(\pi_{0,Cu} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Cu^{2+}}\right) - \left(\pi_{0,Zn} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Zn^{2+}}\right) =$$

$$= (\pi_{0,Cu} - \pi_{0,Zn}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}};$$

$$E_0 = \pi_{0,Cu} - \pi_{0,Zn}$$

ишораланса,

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

келиб чиқади. Бу ерда, $\pi_{0,Cu}$ ва $\pi_{0,Zn}$ мис ва рух электродларнинг нормал потенциаллари, (z = 2 тенг). Умуман, ҳар қандай гальваник элемент учун:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (X.17)$$



бўлади. $a_1$, $a_2$ — мусбат ва манфий қутбдаги эритмаларнинг активлиги (концентрацияси).

Гальваник элементлар (электрокимёвий занжир), масалан, Даниэл-Якоби элементи қуйидагича ёзилади:

$$Cu(Zn^-)\left|\underset{a_2}{Zn}SO_4, KCl, \underset{a_1}{Cu}SO_4\right|(+Cu)Cu$$

бу ерда, $a_1$ ва $a_2$ эритмаларнинг нормал концентрацияси; туз кўпригидаги KCl ҳар хил концентрацияда бўлиши мумкин. Одатда, KCl нинг концентрацияси 1 н ёки 0,1 н бўлади. Эритмалар орасидаги вергул (,) ишораси эритмаларнинг гальваник элементда бир-бирига тегиб турганлигини кўрсатади.

Электрокимёвий занжирнинг электр юритувчи кучи мусбат ёки манфий бўлиши мумкин. Агар электрон эритмага чап томонда ёзилган электроддан ўтиб, ўнг томонда ёзилган электрод томон ҳаракат қилса, ташқи занжирда электрон ҳам шу томон ҳаракат қилади ва ЭЮК мусбат ҳисобланади.

Юқорида ёзилган гальваник элементнинг ЭЮК E = ± 1,087 вольтга тенг.

Акс ҳолда ЭЮК манфий ҳисобланади. Масалан:

$$Cu(Cu^+)\left|CuSO_4, KCl, ZnSO_4\right|(Zn^-)Cu$$

элементнинг ЭЮК E = — 1,087 вольт.

Сўнгра, электродларни бирлаштирган симни (масалан, мисни) тушириб ёзамиз:

$$Zn^-\left|ZnSO_4, KCl, CuSO_4\right|Cu^+$$

**Концентрацион элементлар.** Концентрацион элементларнинг қутбларида бир-бирига қарама-қарши кимёвий реакция боради. Шунинг учун элемент ишлаганда бораётган умумий реакцияни билиш учун электродларда бораётган реакциялар қўшилганда ҳеч қандай реакция бормаётгандек кўринади. Бу хил элементларда электр юритувчи куч диффузия ҳисобига ҳосил бўлади. Электродлар ҳар хил концентрацияли бир хил электролит эритмаларига туширилган бўлади.

Концентрацион элементлар икки хил бўлади: 1) ион ташиб ишловчи элементлар, бу хил элементларда турли концентрацияли бир хил электролит эритмаларига электродлар туширилган бўлади ва бу эритмалар бир-бири би-

лан бевосита тегишиб туради, демак, диффузион потенциал ҳам ҳосил бўлади; 2) ион ташимасдан ишловчи элементлар, бу хил элементларда турли концентрацион электролит эритмалар бир-бири билан бевосита тегиб турмайди ва демак, диффузион потенциал вужудга келмайди.

*Ион ташиб ишловчи концентрацион элементлар* бир хил модданинг турли концентрациялардаги эритмаларига туширилган бир хил металл (модда) электродлардан иборатдир. Масалан:

$$Ag\left|\underset{C_2}{Ag\,NO_3}, \underset{C_1}{Ag\,NO_3}\right|Ag;\ Pt(H_2)\left|\underset{C_2}{HCl}, \underset{C_1}{HCl}\right|(H_2)Pt \quad c_1 > c_2$$

Эритмаларнинг концентрацияси ҳар хил бўлганлигидан, термодинамиканинг II қонунига мувофиқ, концентрациялар ўз-ўзидан бараварлашади. Маълумки, ўз-ўзидан борувчи жараёнлар натижасида система фойдали иш бажаради. Демак, бу хил элементларда электр юритувчи куч электролитлар концентрациясининг ўз-ўзидан бараварлашиши ҳисобига ҳосил бўлади. Бу жараённи қуйидаги элемент мисолида кўриб чиқайлик:

$$Ag^{-}\left|\underset{c_1}{Ag\,NO_3}, \underset{c_2}{Ag\,NO_3}\right|Ag^{+} \qquad c_1 < c_2$$

Электродларнинг иккаласи ҳам электр мусбат бўлганлигидан улар мусбат зарядланади. Лекин (X.10) тенгламага мувофиқ бу электродларда вужудга келган потенциалларнинг қиймати ҳар хил бўлади. Концентрацияси $C_1$ бўлган эритмага туширилган электродда ҳосил бўлган потенциал, концентрацияси $C_2$ бўлган эритмага туширилган электродда ҳосил бўлган потенциалга қараганда мусбатроқ, яъни каттароқ қийматга эга бўлади. Бу электродлар сим орқали туташтирилса, потенциаллар тенглашишга интилиб, электронлар мусбат заряди кичик электроддан мусбатлилиги каттароқ электродга ўта бошлайди. Шундай қилиб, электр оқими ҳосил бўлади.

Электронларнинг ўтиши натижасида иккала электроднинг электр қўш қаватида мувозанат бузилади. Концентрацияси С бўлган эритмага туширилган электродда мувозанатни тиклаш учун Ag иони эритмадан электродга ўта бошлайди ва бу электродга келаётган электронлар билан нейтралланади. Демак, бу электродда қуйидаги реакция боради, яъни кумуш чўкади:



$$Ag^{+} + e \rightarrow Ag$$

Концентрацияси $C_2$ бўлган эритмага туширилган электродда эса бу электроддан кетаётган электронларнинг ўрнини қоплаш учун кумуш атомлари электродда янгидан-янги электронлар қолдириб, ион ҳолида эритмага ўтади. Демак, бу электродда қуйидагича реакция боради:

$$Ag \rightarrow Ag^{+} + e$$

Шундай қилиб, кумуш эрийди, катта концентрацияли эритмага туширилган электродда қайтарилиш жараёни боради ва бу электрод мусбат қутбли бўлади, кам концентрацияли электродда эса оксидланиш реакцияси боради ва, демак, бу электрод манфий қутбли бўлади.

Эритмадан бир Фарадей электр миқдори ўтганда манфий қутбда электроддан 1 кг-эквивалент (1 грамм-эквивалент) кумуш иони эритмага ўтади. Айни вақтда мусбат қутбда 1 кг-экв (1 гр-экв) кумуш ион зарядини йўқотиб эритмадан электродга 1 моль кумуш ўтади. Шундай қилиб, манфий қутбдаги эритмада $Ag^{+}$ иони концентрацияси ортади, мусбат қутбда эса аксинча, камаяди. Агар $n_к$ ва $n_н$ кумуш ҳамда нитрат ионларининг ташиш сони бўлса, электр оқими эритмалар чегарасидан ўтганда $n_к$ моль кумуш ион ўнгдан чапга, $n$ — моль нитрат ион эса чапдан ўнгга ўтади.

Электродлардаги бу жараёнлар эритмалар концентрацияси тенглашгунча давом этади. Эритмаларнинг концентрацияси тенглашгач жараён тўхтайди, яъни элементда электр юритувчи куч ҳосил бўлмайди.

Биринчи хил концентрацион элементларнинг электр юритувчи кучини қуйидагича ҳисоблаб топиш мумкин:

$$E = \pi_{C_1} - \pi_{C_2}$$

бу ерда, $\pi_{c_1}$ ва $\pi_{c_2}$ электродларда ҳосил бўлган потенциаллар. Бу потенциалларнинг қийматларини (X.10) тенгламадан топиб, юқоридаги тенгламага қўйсак, қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

бу ерда, $a_1$ ва $a_2$ ионларнинг эритмалардаги ўртача активлиги.

Агар $a_1 = a_2$ бўлса, $\ln\frac{a_1}{a_2} = 0$ бўлади. Демак, бу вақтда Е = $E_0$. Лекин $a_1 = a_2$ бўлганда ҳам Е = 0 бўлади. Шундай қилиб, ион ташиб ишловчи элементларнинг электр юритувчи кучи

$$E = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_2} \qquad (X.18)$$

бўлади.

Ион ташимасидан ишловчи концентрацион элементларни қуйидаги гальваник элемент мисолида тушунтириб ўтамиз:

$$pt\ (H_2)\ |HCl,\ AgCl_{(к)}|\ Ag$$

бу ерда, қ — қаттиқ ҳолат (чўкма).

Бу элементда бир қутб водороддан, иккинчи қутб эса AgCl нинг тўйинган эритмасига туширилган кумушдан иборат. Агар бу электродлар сим билан туташтирилса, уларда қуйидаги жараён боради:

кумуш электродда: $Ag^+ + e \rightarrow Ag$

ёки $AgCl_{(к)} \rightarrow Ag^+ + Cl^- + e \rightarrow Ag^+ - Cl^-$

водород электродда: $\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + e$.

Электродларда борадиган бу реакцияларнинг тенгламалари қўшилса, элементда борадиган умумий реакция тенгламаси келиб чиқади:

$$Ag^+ + 1/2\ H_2 \rightarrow Ag + H^+$$

ёки

$$AgCl + 1/2\ H_2 \rightarrow Ag + H^+ + Cl^- \rightarrow Ag + HCl$$

$H^+$ ва $Cl^-$ ионлар бирлашиб HCl ҳосил қилади.

Агар иккита бундай элемент бир-бири билан қарама-қарши туташтирилса, қуйидаги гальваник элемент ҳосил бўлади:

$$\underbrace{Ag|AgCl\cdot HCl(C_1)|H_2(Pt)}_{1\text{-элемент}} \quad c_1 > c_2 \quad \underbrace{pt(H_2)|HCl(C_2),AgCl|Ag}_{2\text{-элемент}}$$

Бу элементларнинг электр юритувчи кучи $E_1$ ва $E_2$ бўлса, бирлашган элементнинг электр юритувчи кучи $E = E_1 + E_2$



бўлади. Бу икки элементда қарама-қарши реакция боради:

| чап томондаги элементда | ўнг томондаги элементда |
|---|---|
| Ag —электродда | $H_2$ — электродда |
| $H_2$ — электродда | Ag — электродда |

$$\underbrace{Ag \rightarrow Ag^+ + e \quad H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2}\quad \underbrace{\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + Cl^- \quad Ag^+ + e \rightarrow Ag}$$

элементда бу реакцияларнинг йиғиндиси боради:

| чап томондаги элементда | ўнг томондаги элементда |
|---|---|
| $Ag + H^{2+} + Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 +$ | $AgCl \rightarrow Ag^+ + Cl^- + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow$ |
| $+ Ag^+ + Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + AgCl\downarrow$ | $\rightarrow H_2^+ + Ag^+ + Cl^- \rightarrow Ag + HCl$ |

Гальваник элементлар эритмасида AgCl чўкмаси ва HCl эритмасидан иборат бўлиб, эритмада AgCl эрувчанлик кўпайтмаси чегарасида эритма $Ag^+$ ва $Cl^-$ иони ҳолида бўлади. Гальваник элементлар қутблари бирлаштирилганда, чап томондаги элементда электроддан эритмага $Ag^+$ ўтиши, $Ag^+$ ва $Cl^-$ ионлари концентрацияси ортиши натижасида эса бу кўпайтма AgCl нинг эрувчанлик кўпайтмасидан ошади ва AgCl чўкмага туша бошлайди. Ўнг томондаги гальваник элементда бу жараённинг акси боради.

Демак, системадан бир Фарадей электр ўтганда ўнг томонда 1 г-экв AgCl чўкмаси $Ag^+$ ва $Cl^-$ ҳолида эритмага ўтади. AgCl ни $Cl^-$ иони ва HCl ни $H^+$ ҳисобига 1 г-экв HCl ҳосил бўлади. Чап томондаги элементда бу жараённинг акси боради: HCl ҳисобига AgCl чўкмаси ҳосил бўлади. Натижада чап томондаги HCl эритмаси суюлади, ўнг томондаги HCl эритмаси концентрланади. Шундай қилиб, HCl эритмаларининг концентрацияси бараварлаша боради. Лекин бу бараварлашиш жараёни HCl нинг ўнг томондаги электрод участкасидан чап томондаги электрод участкасига ташиб ўтиши натижасида бораётгандек кўринса ҳам, лекин аслида, электродлардаги оксидланиш-қайтарилиш жараёнларининг натижасидир. Бундай электр юритувчи кучнинг ифодаси қуйидагича бўлади:

$$E = \frac{2RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (X.19)$$

бу ерда, $a_1$, $a_2$ лар HCl нинг ўртача активлиги.

Юқорида баён этилган элемент ион ташимасдан ишловчи концентрацион гальваник элемент деб аталади, чунки бундай элементнинг электр юритувчи кучи эритмаларнинг (юқоридаги мисолда HCl эритмаларининг) концентрациялари нисбатига пропорционал бўлиб, электролит бир электрод қисмидан иккинчи электрод қисмига бевосита ўтмайди.

Умуман, иккинчи хил концентрацион элементлар бир электродли катионга ва иккинчиси анионга нисбатан қайтар элементлар қарама-қарши туташтирилганда ҳосил бўлади.

*Амальгамали элемент* концентрацион гальваник элементнинг бир хили бўлиб, қандай бўлмасин бир металлнинг икки хил концентрацияли амальгама эритмаси битта электролит эритмасига туширилган бўлади:

$$\mathrm{Hg},\ \underset{c_2}{\mathrm{Cd}}\ \big|\mathrm{CdSO_4}\big|\ \underset{c_1}{\mathrm{Cd}},\mathrm{Hg}$$

$C_2 > C_1$. Бунда манфий $C_2$ қутбда ($Cd \rightarrow Cd^{2+}+2e$) оксидланиш, мусбат қутбда ($Cd^{2+}+2e \rightarrow Cd$) қайтарилиш жараёни боради. Натижада мусбат қутбда амальгама концентрацияси ортади, манфий қутбда эса, аксинча, камаяди. Шундай қилиб, амальгама концентрациялари тенглашиб, бунинг ҳисобига ЭЮК вужудга келади. Демак, бундай элементнинг ЭЮК:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (X.20)$$

Электродларда амальгама концентрацияларининг тенглашиши $Cd \rightleftarrows Cd^{2+}+ 2e$ жараёнида содир бўлади.

### ҚАЙТАР ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАР

Гальваник элементлар ва электродлар термодинамик қайтар ва қайтмас бўлиши мумкин. Фақат қайтар электрод ва элементларгагина Вант-Гоффнинг изотерма тенгламасини, Гиббс-Гельмгольц тенгламасини ва термодинамиканинг иккинчи *бош қонуни*дан келиб чиқадиган бошқа тенгламаларни татбиқ этиш мумкин. Буларга асосланиб



чиқарилган Нернст тенгламаси ҳамда бошқа тенгламалар фақат қайтар электрод ва элементларгагина хосдир.

Мисол учун Даниэл-Якоби гальваник элементини кўриб чиқамиз. Гальваник элемент ташқи электр манбаи (А) га қарама-қарши йўналишда бир хил қутблари билан, яъни А манбаининг манфий қутби рух электрод билан, мусбат қутби мис электрод билан туташтирилган бўлсин. Даниэл-Якоби элементининг электр юритувчи кучи $E_D$ билан, ташқи манбанинг электр юритувчи кучи эса $E_A$ билан белгилансин. $E_D = E_A$ бўлса, гальваник элемент ишламайди, яъни мувозанатда туради. Агар $E_D > E_A$ бўлса, гальваник элемент тўғри йўналишда ишлайди, яъни манфий электрод — рух электрокимёвий тарзда эрийди, $Cu^{2+}$ ионлар эритмадан мусбат электрод — мисга ўтади. Оддийроқ айтганда, рух эрийди, мис эса ажралиб чиқади. Агар $E_D < E_A$ бўлса, гальваник элемент тескари йўналишда ишлайди, яъни мис эрийди, рух эса ажралиб чиқади.

Шундай қилиб, Даниэл-Якоби гальваник элементи икки қарама-қарши томонга ишлаши мумкин, лекин бунинг ўзи жараённинг термодинамик қайтар бўлиши учун етарли эмас. Жараён қайтар бўлиши учун у, биринчидан, ҳамма босқичида мувозанат ҳолатидан чексиз кичик фарқ қилиши ва кичик тезлик билан бориши керак. Бунга $E_D$ ва $E_A$ орасидаги фарқни чексиз кичик қилиш йўли билан эришиш мумкин. Иккинчидан, жараён элементнинг ҳамма бўғимида қайтар бўлиши, яъни электродлар қайтар ишлай оладиган бўлиши керак. Даниэл-Якоби гальваник элементида электродлар қайтар ишлаши мумкин. Шундай қилиб, маълум шароитларда Даниэл-Якоби элементи қайтар ишлай олади. Бундай элементлар *қайтар гальваник элементлар* дейилади.

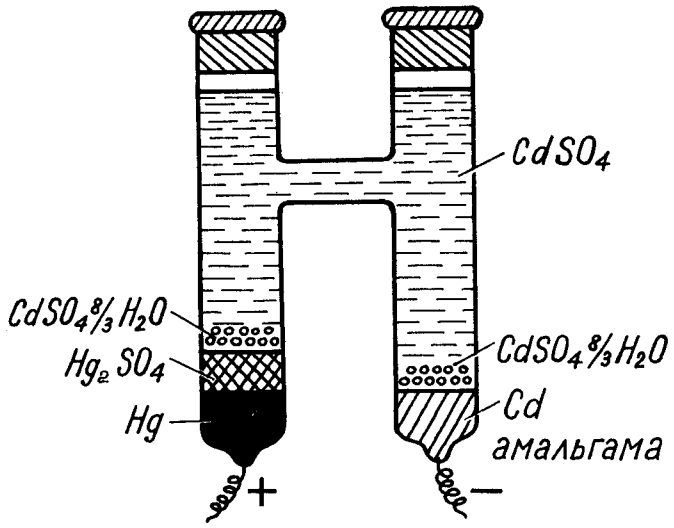
Қайтмас гальваник элементларга Вольта элементи мисол бўла олади:

$$\mathrm{Zn}\ |\ \mathrm{H_2SO_4}\ |\ \mathrm{Cu}$$

Элемент ишлаганда қуйидаги реакция боради:

| рух электродда | мис электродда |
|---|---|
| $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ | $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ |

Бу элементнинг қутблари бир-бири билан туташтирилганда мис қутбида водород ажралиб чиқади. Агар бу элемент ташқи электр манбаи билан туташтирилса, у тескари йўналишда ишламайди. Рух электродда $2H^+ + 2e \rightarrow 2H \rightarrow H_2$ реакция боради ва бу электродда водород ажралиб чиқади.




*X.7- расм.* Вестон нормал элементи.

Мис электродда $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$ реакция боради ва бу электродда мис электрокимёвий эрийди.

**Нормал элементлар.** Нормал элементлар ҳам стандарт электродларга нисбатан қўйилган талабларга жавоб бериши керак. Бу талабларга Вестон нормал элементи тўла жавоб беради (X.7-расм).

Бу элементда мусбат қутб симоб ва $Hg_2SO_4$ пастасидан иборат бўлиб, $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ нинг тўйинган эритмасига туширилади (яхши контакт бўлиши учун паста тагига симоб қуйилади). Манфий электрод кадмий амальгамаси бўлиб, у кадмий сульфат $CdSO_4 \frac{8}{3} H_2O$ нинг тўйинган эритмасига туширилади. Бу элемент ишлаганда қуйидаги реакция боради:

$$Cd + Hg_2SO_4 + \frac{8}{3} H_2O = CdSO_4 \frac{8}{3} H_2O + 2Hg$$

Демак, мусбат қутб иккинчи тур электрод бўлиб, $SO_4^{2-}$ анионга нисбатан қайтардир. Элементнинг 298°K (25°C) даги электр юритувчи кучи $E = 1{,}01807$ В дир. Бу элемент электр юритувчи кучнинг температурага қараб ўзгариши



аниқ текширилган бўлиб, у қуйидаги тенглама билан ифодаланади: $E = 1{,}01830\ [1 - 4{,}06 \cdot 10^{-5}\ (t-20)]$.

Бу тенгламадан фойдаланиб, Вестон элементининг хоҳлаган температурадаги электр юритувчи кучини ҳисоблаб топиш мумкин.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Гальваник элементларнинг электр юритувчи кучини ўлчаш билан турли физик кимёвий константаларни, жумладан, эритманинг pH ини, тузларнинг эрувчанлик кўпайтмасини, ион ва эритмаларнинг активлигини (концентрациясини), реакциянинг иссиқлик эффекти, ионларнинг валентлигини, комплекс бирикма ҳосил бўлишини, ионларнинг сольватланиш изобарик потенциалини, оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг изобар потенциалини ва бошқаларни етарли даражада аниқлик билан ўлчаш мумкин. Бу усулда титрланиш нуқтасини топиш ҳам мумкин.

**Водород ионларининг концентрацияси (pH) ни ўлчаш.** Эритмаларнинг pH ини ўлчаш учун, кўпинча, хингидрон электроддан фойдаланилади. Хинон $C_6H_4O_2$ билан гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ нинг эквимолекуляр бирикмаси $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ хингидрон (ХГ) деб юритилади. Хингидрон электрод қуйидагича тайёрланади. Хингидроннинг тўйинган эритмасига (хингидрон сувда жуда оз эрийди) платина таёқчаси туширилади. Бу электрод оксидловчи-қайтарувчи электрод бўлиб, потенциали қуйидаги жараёнлар натижасида вужудга келади. Сувда хингидрон таркибий қисмларга ажралади:

$$C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$$

Сўнгра гидрохинон ионларга парчаланади:

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows 2H^+ + C_6H_4O_2^{2-}$$

Ҳосил бўлган хинон иони $C_6H_4O_2^{2-}$ зарядини бериб, хинон молекуласига айланади:

$$C_6H_4O_2^{2-} - 2e \rightleftarrows C_6H_4O_2$$

Шу оксидланиш-қайтарилиш реакцияси энергияси ҳисобига потенциал ҳосил бўлади. Демак, хингидрон электроднинг потенциали қуйидагичадир:

$$\pi_{хг} = \pi_{0,хг} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[C_6H_4O_2]}{[C_6H_4O_2^{2-}]}$$

Хингидрон сувда оз эриганлигидан, активлик ўрнига концентрацияни олиш мумкин:

Гидрохинонниng ионларга парчаланиш реакциясидан $C_6H_4O_2^{2-}$ нинг қийматини топиб, юқоридаги тенгламага қўямиз, бунда

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows 2H^+ + C_6H_4O_2^{2-};\ K = \frac{[H^+]^2[C_6H_4O_2^{2-}]}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

бўлади ва бу тенгламадан:

$$[C_6H_4O_2^{2-}] = K\ \frac{[C_6H_4(OH)_2]}{[H^+]^2}$$

$[C_6H_4O_2^{2-}]$ — нинг бу қийматларини юқоридаги тенгламага қўйсак

$$\pi_{хг} = \pi_{0,хг} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[C_6H_4O_2][H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

K — ўзгармас катталик, хингидроннинг тўйинган эритмасида $\frac{[C_6H_4O_2]}{[C_6H_4(OH)_2]} = 1$ ва оксидланиш-қайтарилиш реакциясида z = 2 бўлгани учун:

$$\pi_{хг} = \pi_{0,хг} + \frac{RT}{zF} \ln[H^+] \qquad (X.21)$$

бўлади, бу ерда $\pi_{0,хг}$ — хингидрон электроднинг нормал потенциали, яъни эритмадаги $[H^+] = 1$ бўлганда вужудга келган потенциал. Демак, хингидрон электрод потенциалининг қиймати фақат $H^+$ ионининг активлигига (концентрациясига) боғлиқ. Бу эса хингидрон электрод воситасида водород ионлари концентрациясини, яъни pH ини ўлчаш имконини беради.

Берилган эритма pH ини қуйидагича ўлчаш мумкин, pH и ўлчаниши керак бўлган эритмага чўкма ҳосил бўлгунча гидрохинон қўшилади ва платина таёқча туширилади. Бу электрод каломель электрод билан туташтирилиб, гальваник элемент тузилади, яъни қуйидаги занжир ҳосил қилинади:



$$\underbrace{Hg|Hg_2Cl_2}_{\text{каломель электрод}}\ ,\quad \underbrace{KCl,\ KCl}_{\text{туз кўприк}},\quad \underbrace{H^+|^+ ХГ(Pt)}_{\text{хингидрон электрод}}$$

Хингидрон электрод доимо мусбат бўлади. Элементнинг электр юритувчи кучи (E) ўлчанади, сўнгра қуйидаги тенгламадан фойдаланиб, эритманинг pH ини ҳисоблаб чиқиш мумкин:

$$E = \pi_{хг} - \pi_к = \pi_{0.хг} + \frac{RT}{F} \ln[H^+] - \pi_к$$

$$P_H = -\lg[H^+] = \frac{\pi_{0.хг} - \pi_к - E}{2{,}303\ \frac{RT}{F}} = \frac{\pi_{0.хг} - \pi_к - E}{0{,}059}$$

$\pi_{0.хг}$ ва $\pi_к$ қийматлари жадвалдан олинади. (25°C) да $\frac{2{,}303\ RT}{F} = 0{,}059$ бўлади.

Хингидрон электроддан фойдаланиб, кислотали ва жуда кучсиз ишқорли эритмаларнинг pH ини ўлчаш мумкин. Муҳит кучли ишқорли бўлганда хингидрон электроддан фойдаланиб бўлмайди. Ҳозир шиша электрод амалда кўп ишлатилади.

**Шиша электрод.** Сўнгги вақтларда стандарт электрод сифатида, осон тайёрланадиган ва ишлатиш учун қулай бўлган, шунингдек ўз потенциалини узоқ вақт ўзгартирмайдиган шиша электрод қўлланилади. Бу электрод ҳам водород ионига ($H^+$) нисбатан қайтардир, у стандарт водород электроднинг бир хилидир.

Шиша электрод ичи ҳовол шиша шардан (ёки пробиркадан) иборат. Шиша электроднинг Ом қаршилигини камайтириш учун унинг деворлари жуда ҳам юпқа қилиб тайёрланади (ҳозир бу электродлар шишанинг махсус хилларидан ясалади). Бундай шиша шар ичига электр ўтказувчи эритма, масалан, HCl нинг 0,1 н эритмаси қуйилади ва бу эритмага (шар ичига) платина сим ёки кумуш хлорид билан қопланган кумуш сим туширилади. Шундан сўнг шиша электрод ишлатиш учун тайёр бўлади.

pH и ўлчаниши керак бўлган эритмага шиша электрод туширилиб, каломель электрод туташтирилади ва шу йўл билан гальваник элемент тузилади. Юқоридаги мисолларда кўриб ўтилганидек, гальваник элементнинг электр юритувчи кучи ўлчанади ва қуйидаги тенгламадан pH ҳисоблаб топилади:

$$E = \pi_{ш} - \pi_{к}$$

бу ерда, $\pi_к$ ва $\pi_ш$ каломель ва шиша электродларнинг потенциаллари. Лекин бу тенгламадан pH ни ҳисоблаб чиқиш учун $H^+$ нинг ўзгариши билан шиша электрод потенциалининг ўзгариши маълум бўлиши керак. Бунинг учун шиша электрод турли pH га эга бўлган буфер эритмаларга туширилади ва тузилган гальваник элементнинг электр юритувчи кучи ўлчанади. Шундай қилиб, маълум шиша хилидан тайёрланган шиша электроднинг потенциали билан $H^+$ орасидаги боғланиш топилади, яъни шиша электрод турли $H^+$ иони концентрацияси турлича бўлган буфер эритмаларга туширилиб шиша электрод калибрланади. Тажрибалар $H^+$ иони концентрацияси ўзгарганда шиша электрод потенциалининг тўғри чизиқ бўйича ўзгаришини кўрсатади. Шиша электроднинг потенциали билан $H^+$ иони концентрацияси орасидаги боғланиш қуйидагича ифодаланади:

$$\pi_{ш} = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad (X.22)$$

Бу ерда, $\pi_0$ — шиша электроднинг нормал (эритмада $a_{H^+} = 1$ бўлгандаги) потенциали.

Шиша электроддан фойдаланилганда ноль электр асбоби (электр оқими бор-йўқлигини билдирувчи асбоб) жуда ҳам сезгир бўлиши керак. Одатда бу мақсад учун кўзгули гальванометрлардан фойдаланилади.

Ҳозир, pH ни ўлчаш учун калибрланган шиша электродли ҳар хил маркали pH — метр (асбоб) лар мавжуд.

**Активлик коэффициентини ўлчаш.** Кўриб ўтганимиздек, кимёвий гальваник элементларнинг ЭЮК

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

концентрацион гальваник элементларнинг ЭЮК

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

формулалар билан ифодаланади, бунда: $a_1$, $a_2$ — лар $a_\pm$ дир.

Демак, Е ни ўлчаш билан $a_\pm$ ни аниқлаш мумкин. Кимёвий гальваник элементларнинг ЭЮК ифодасида $E_0$ — стандарт ЭЮК ифодаси бор. Демак, Е ни билиш учун ўз навбатида Е ни билиш керак, лекин $E_0$ эса $a_\pm = 1$ бўлган-



даги ЭЮК, яъни $E_0$ ни билиш учун $a_\pm$ ни билиш керак. Шунга кўра, эритмаларнинг ўртача термодинамик активлиги $a_\pm$ концентрацион гальваник элементларнинг ЭЮК ини ўлчаш орқали аниқланади. Маълумки, концентрацион элементлар ЭЮК ифодасида $E_0$ йўқ. Бу мақсад учун диффузион потенциал вужудга келмайдиган ва демак, Е ни аниқ ўлчаш мумкин бўлган ион ташимасдан ишлайдиган концентрацион гальваник элементдан фойдаланилади.

Термодинамик активлиги аниқланиши керак бўлган электролит эритмалардан концентрацион гальваник элемент тузилади. Бундай концентрацион гальваник элементнинг ЭЮК

$$E = \frac{2RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Агар z = 1 деб фараз қилинса, 298°K (25°C) да $\frac{2,2,3\ RT}{zF} = 0,1183$ ва $a_\pm = \gamma_\pm \cdot$ с бўлгани учун, бу тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$E = 0,1183 \lg a_1 - 0,1183 \lg \gamma_2 C_2$$
$$E + 0,1183 \lg C_2 = 0,1183 \lg_1 \gamma_1 C_1 - 0,1183 \lg \gamma_2$$

Бу ифодалардаги $A_1\gamma$ ўртача $a_\pm$ ва $\gamma_\pm$ миқдорлардир.

Маълум бир $C_1$ концентрация ва турли $C_2$ концентрацияли ион ташимасдан ишлайдиган гальваник элемент тузилади ва уларда Е ўлчанади. Одатда тажрибани (IX.47) $\left(\lg \gamma_\pm = -A\sqrt{c}\right)$ тенглама бўйсунадиган соҳада, яъни lim c $\to$ 0 соҳада олиб борилади. Бу соҳада $\lg\gamma_\pm = \varphi\left(\sqrt{cF}\right)$ тўғри чизиқ қонуни бўйича ўзгаради ва lim $\to$ 0 бўлганда $\gamma_\pm = 1$ бўлади. Олинган натижаларни координата ўқларига қўйиб чиқилади. Ордината ўқига Е + 0,1183 $\lg C_2$ ва абсцисса ўқига $\sqrt{c_2}$ — қийматлари қўйилади (X.8-расм) ва чизиқ $C_2 = 0$ гача, яъни ординаталар ўқини кесишгунча фикран давом (пунктир чизиқ) эттирилади (*б* — нуқта). Ордината ўқи яқинида (*г* — нуқта)га ординатага тўғри келган қиймат аниқланади (*в* — нуқта), *г* — нуқта ординаталар ўқига қанчалик яқин олинса натижа ҳам шунчалик аниқ бўлади. *г* — нуқтага тўғри келган концентрацияда $\gamma_\pm = 1$ ва $\gamma_\pm = 0$ қабул қилиш мумкин, демак,

$$E + 0{,}1183\ C_2 = 0{,}1183 \lg a_1$$

$E$ — тажрибадан топилади, $C_2$ — биз тайёрлаган эритманинг концентрацияси, яъни чап томоннинг қиймати маълумдир. Шундай қилиб $0{,}1183 \lg a_1$ нинг қиймати топилади ва сўнгра, бу қийматни қуйидаги тенгламага қўйиб қуйидаги тенглама олинади:

$$E + 0{,}1183 \lg C_2 = 0{,}1183 \lg a_1 - 0{,}1183 \lg \gamma_2$$

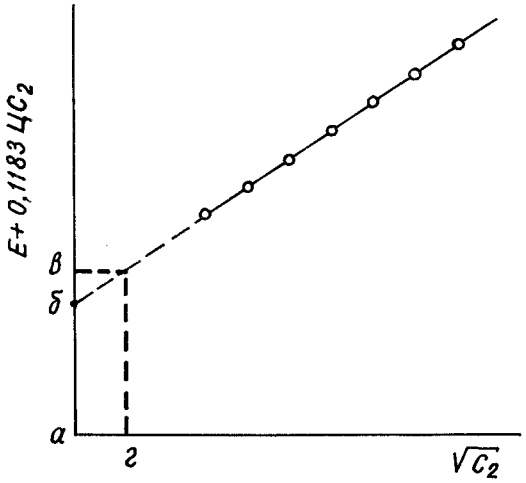
$\gamma_2$ нинг турли концентрациялари.

**Эрувчанлик кўпайтмасини ўлчаш.** Сувда ёмон эрувчи AgCl сингари тузларнинг эритмадаги концентрациясини ва шу билан бирга, бундай тузларнинг эрувчанлик кўпайтмасини, улар жуда кичик сон бўлгандан, оддий усуллар билан аниқлаб бўлмайди, уларни ҳам электрокимёвий йўл билан аниқлаш мумкин. Бунинг учун икки хил электрокимёвий занжирдан фойдаланилади.

Эрувчанлик кўпайтмаси ўлчаниши керак бўлган тузнинг катион ва анионга нисбатан қайтар бўлган электродларидан иборат занжир тузилади. Масалан, AgCl учун қуйидаги занжир тузилади:

$$Ag^- \left| AgCl_{(к)}, KCl \right| ^+ Cl_2(pt)$$

Кумуш электродда: $Ag \rightarrow Ag^+ + e$, хлор электродда $\frac{1}{2} Cl_2 + e \rightarrow Cl$ реакциялари боради. Демак, бу элементда қуйидаги реакция боради:




*Х.8-расм.* Потенциометрик титрлаш.



$$Ag + \frac{1}{2} Cl_2 \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

Чўкма ҳолидаги AgCl тузи эритмадаги $Ag^+$ ва $Cl^-$ ионлари билан мувозанатда турганлигидан

$$Ag + \frac{1}{2} Cl_2 \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl_{(к)}$$

бўлади, бу элементнинг электр юритувчи кучи қуйидагича топилади:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ag} \cdot a_{Cl_2}^{1/2}}{a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}}$$

Қаттиқ ҳолдаги кумуш ва газ ҳолидаги хлорнинг активлиги бирга тенг

$$E = \pi_{0,Cl} - \pi_{0,Ag},$$

бўлгани учун бу ерда $\pi_{0,Cl}$, $\pi_{0,Ag}$ хлор ва кумуш электродларининг нормал потенциаллари:

$$E = \pi_{0,Cl} - \pi_{0,Ag} - \frac{RT}{zF} \ln a_{Cl^-} \cdot a_{Ag^+}$$

бўлади: $\pi_{0,Cl}$, $\pi_{0,Ag}$ нинг қийматларини маълумотнома жадвалидан олинади, E — нинг қиймати тажрибадан топилади. Бу қийматларни юқоридаги тенгламага қўйиб, эрувчанлик кўпайтмаси $L = a_{Cl^-} \cdot a_{Ag^+}$ ҳисоблаб чиқилади. Эрувчанлик AgCl ёмон эриганлигидан, яъни эритма ўта суюлтирилган бўлганидан активликни концентрация билан алмаштириш мумкин:

$$L = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

Бундан $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{L}$

$Cl^-$ ионини KCl берганлиги учун, унинг концентрацияси KCl тузининг концентрациясига тенг бўлади.

Тузларнинг эрувчанлик кўпайтмасини ўлчаш учун каломель электроддан фойдаланиш ҳам мумкин. Бу усул жуда аниқ натижалар бермасада, лекин оддий ва қулай бўлгани учун тажрибада кўп қўлланилади. Бу усулда, масалан, MA (M — металл, A — кислота қолдиғи) AgCl, $CaSO_4$ тузининг эрувчанлик кўпайтмасини аниқлаш учун қуйидаги занжир тузилади:

$$M \left| MA_{(к)}, KCl, KCl, Hg_2Cl_2 \right| Hg$$

Бу элементнинг электр юритувчи кучи қуйидагича бўлади:

$$E = \pi_к^+ - \pi_м^-$$

$\pi_к$ — қийматлари жадвалдан олинади. Е нинг қиймати тажрибада топилади. Бу қийматларни юқоридаги тенгламага қўйиб. $\pi_м$ нинг қийматини ҳисоблаб чиқариш мумкин, сўнг $\pi_м = \pi_{0,м} + \frac{RT}{zF} \ln a_{м^+}$ тенгламасидан фойдаланиб $a_{м^+}$ ҳисоблаб топилади ($\pi_{0,к}$, $\pi_{0,м}$ жадвалдан олинади). Анионнинг $a_A$ — активлиги МА тузининг ўртача активлигига тахминан тенг (бу тузнинг концентрацияси маълум) деб фараз қилинади. Шундай қилиб, $a_{м^+}$ ни $a_{A^-}$ га кўпайтирсак МА тузининг эрувчанлик кўпайтмаси чиқади.

**Термодинамик функцияларни аниқлаш.** Гальваник элементларда оксидланиш-қайтарилиш реакцияси биргаликда бу хил реакцияларга хос бўлган физик кимёвий хатоликларнинг қийматини, масалан, мувозанат константаси стандарт термодинамик потенциаллар: $\Delta H^\circ$, $\Delta S^\circ$, $\Delta F^\circ$, $\Delta G^\circ$ ва ҳоказоларни ЭЮК ни ўлчаш воситасида аниқлаш қуйидаги тенгламаларга асосланган.

Мувозанат константа қийматини аниқлаш (X.7) тенгламага асосланган:

$$E_0 = \frac{RT}{zF} \ln K = \frac{2{,}3RT}{zF} \lg K$$

$$T = 298^\circ \text{ учун } \frac{2{,}3RT}{zF} = 0{,}059 \text{ га тенг.}$$

Бу тенгламадан:

$$\lg K = \frac{E_0 z}{0{,}059} = \frac{\pi_{0,+} - \pi_{0,-}}{0{,}059/z}$$

Элементларнинг нормал потенциаллари маълумотномаларда берилган, демак, тажриба ўтказмасдан $E_0$ — қийматини ҳисоблаб топиш мумкин. z нинг қийматини, нормал потенциаллар қиймати асосида гальваник элемент тузиб, бу гальваник элементда бораётган реакциядан аниқлаш мумкин. Масалан, рух билан мис ўртасида борадиган реакцияни кўриб чиқайлик. Маълумотнома бўйича мис нинг нормал потенциали $\pi_{0,Cu} = 0{,}34$ в га, рухники эса $\pi_{0,Zn} = -0{,}763$ в га тенг. Мис электрод рух электродга нисбатан электро мусбат, демак мис мусбат, рух манфий қутбланган керак:



$$Zn^- \mid Zn^{2+},\ Cu^{2+} \mid Cu^+$$

юқорида баён этилгандек бу гальваник элементи ва қуйидаги;

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$$

реакцияни беради, z = 2 га тенг мувозанат константаси ифодаси қуйидагича бўлади ($Zn$, $Cu^{2+}$) дастлабки, ($Zn^{2+}$, $Cu$) маҳсулот моддалар бўлганлигидан:

$$K = \frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{Zn}} \text{ ва}$$

$\frac{a_{Cu}}{a_{Zn}} = \text{const}$ бўлганлигидан:

$$K = \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} = \frac{a_{ZnSO_4}}{a_{CuSO_4}}$$

$\Delta G^\circ = -RT \ln K$ тенгламага асосланиб «К» — қийматидан $\Delta G$ ни топиш мумкин ёки $A = -\Delta G$; $A = zFE$. Демак, $\Delta G^\circ = zFE_0$ тенглама асосида $\Delta G$ ни аниқлаш мумкин. $z$ нинг қийматини юқорида баён этилгандек аниқлаш мумкин. $\Delta S^\circ$ — қийматини $\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right) = -\Delta S^\circ$ (III.68) тенглама асосида аниқлаш мумкин:

$$\Delta G^\circ = zFE; \quad \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right) = zF\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)$$

демак:

$$\Delta S^\circ = zF\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right).$$

Демак, $S^\circ$ ни аниқлаш учун ЭЮК ни бир неча хил температурада ўлчаш керак.

$\Delta H$ нинг қийматини (X.4) тенглама

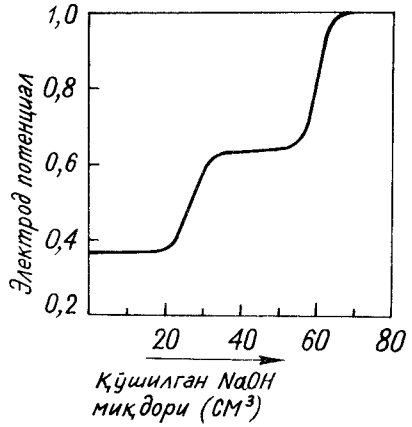
$$E = \frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$$

асосида:

$$\Delta H^\circ = zF\left(E_0 - T\frac{\partial E_0}{\partial T}\right) \text{ бўйича}$$

аниқлаш мумкин. $\Delta H^\circ$ ни аниқлаш учун ҳам $E_0$ ни бир нечта хил температурада ўлчаш керак.

Шу хилда бир қанча физик кимёвий катталикларнинг қийматини аниқлаш мумкин.




*X.9-расм.*

**Потенциометрик титрлаш** — кондуктометрик титрлаш усули сингари (индикаторлардан фойдаланиш мумкин бўлмаганда) оддий титрлаш ўрнини босувчи аниқ усулларнинг биридир. Бу усул билан бир қанча моддалар аралашмасини титрлаш мумкин. Потенциометрик титрлаш нейтралланиш нуқтасида потенциалнинг кескин ўзгаришига асосланган.

Титрланувчи эритмадан маълум ҳажмда олиниб, унга бетараф металл, масалан, pt электроди туширилади. Бу электрод *индикатор электрод* дейилади. Индикатор электрод каломель электрод билан туташтирилиб, гальваник элемент тузилади. Титрланаётган эритмага титрловчи эритмадан маълум миқдорда оз-оздан қўшилиб, ҳар гал элементнинг электр юритувчи кучи ўлчанади. Сўнгра олинган натижалар координаталар диаграммасига кўчирилади. Ординаталар ўқига электр юритувчи куч (ёки индикатор электроднинг потенциали) қиймати, абсциссалар ўқига эса қўшилган эритманинг ҳажми қўйилади. Натижада X.9-расмда кўрсатилган график ҳосил бўлади.

Потенциали кескин ўзгарган участканинг ўртаси титрланиш нуқтасини кўрсатади. Расмда бу нуқта тик чизиқ билан кўрсатилган.

Агар титрланувчи эритмада бир қанча модда бўлса, графикдаги эгри чизиқда шунча кескин ўзгариш бўлади. Бу усул билан диссоциаланиш мувозанат константалари бир-биридан кўп фарқ қиладиган моддалар аралашмасини ёки босқичли диссоциаланадиган моддаларни бир йўла титрлаш мумкин.



XI БОБ

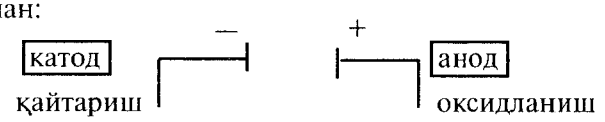
# ЭЛЕКТРОЛИЗ

Биз ўтган параграфларда ионлар иштирокида электролит эритма ичида борадиган мувозанат ҳолатларини — электролитни диссоциаланиш, гидролиз, сольватланиш ва, шунингдек, бошқа электродларда борадиган мувозанат ҳолатларини кўриб чиқдик. Бу ҳолатлар вақтга боғлиқ эмас. Шунга кўра, бу ҳодисаларга термодинамика қонунларини қўллаш мумкин, электрокимёнинг бу соҳасига *электрокимёвий жараёнлар термодинамикаси* дейилади.

Электролитдан электр оқими ўтганда жараён мувозанатда бўлмайди. Электр оқими ўтиши давом этаркан жараённинг бориши ҳам давом этаверади. Бундан ташқари, жараённи тавсифловчи миқдорлар (параметрлар) ўтаётган оқим кучига боғлиқ бўлади. Электрокимёнинг бу соҳаси *электрокимёвий жараёнлар кинетикаси* дейилади.

Электролит эритма ва электродларнинг суюқланмаларидан ташқи электр манбаидан электр оқими ўтказилганда электродларда содир бўладиган жараёнларга *электролиз* дейилади. Эритмага иккита электрод тушириб, буларни ташқи электр манбаи (масалан, аккумулятор) нинг қутблари бирлаштирилса, эритмадан электр оқими ўта бошлайди. Ташқи электр манбаининг мусбат қутбига бирланган электрод *анод* (+) ва манфий қутбига бирлашган *катод* (−) электрод дейилади (ёки анод-катод участкалар) дейилади. Бу вақтда электродларда, гальваник элементнинг қутбларида борадиган жараёнларнинг акси боради: анодда (мусбат қутбда) — оксидланиш, катодда (манфий қутбда) — қайтарилиш жараёни боради.

Масалан:




$M^+ + e \rightarrow M$ $\quad 2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ $\quad 4OH^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$

$2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2 + 2H_2O$

Бу жараёнлар натижасида, электрод участкаларида моддалар ажралиб чиқади. Бу кимёвий жараён ташқаридан берилган электр энергия таъсирида боради, яъни электролизда электр энергия кимёвий энергияга айланади. Бу энергиялар ўртасидаги нисбат (боғланиш) Фарадейнинг икки қонунида берилган:

I қонун. Электродда ажралиб чиқадиган модданинг миқдори фақатгина эритмадан ўтаётган электр миқдорига — кулон сонига боғлиқ.

Эритма орқали бир Фарадей $F = 9{,}65 \cdot 10^7$ кг-экв ($9{,}65\ 10^4$ г-экв) кулон электр ўтганда электродларда бир кг-экв (гр-экв) модда ажралиб чиқади.

Маълумки электр миқдори кулон $Q = I \cdot t$ амп-сек (амп-соат).

Айтиб ўтилган бу асосий жараёнлар билан бир қаторда қуйидаги ёнаки жараёнлар ҳам боради;

1) электродда ажралиб чиққан газ атомларининг бирикиб, молекулалар ҳосил қилиш жараёни;

2) металл кристаллари ва металл чўкмасининг ҳосил бўлиш жараёни;

3) электролиз натижасида ҳосил бўлган маҳсулотларнинг эритма билан ўзаро таъсири жараёни;

4) қутбланиш ҳодисаси.

*Электролиз унуми* — амалда электродларда бир кг-экв (г-экв) модда ажралиб чиқиши учун бир Фарадей ($F$) дан *кўпроқ* электр миқдори керак бўлади. Бунга сабаб юқорида кўрсатилгандек, ёнаки жараёнларнинг боришидир. Натижада, керакли модда билан бир қаторда нокерак моддалар ҳам ажралиб чиқади. Амалда, электродда ажралиб чиққан моддалар миқдорининг (Фарадей қонунига биноан) ажралиб чиқиши керак бўлган миқдорга нисбатига электролиз унуми дейилади (А) ва у фоиз (%) билан ифодаланади:

$$A = \frac{g}{g_0} \cdot 100\ \%$$



g — амалда ажралиб чиққан асосий модда миқдори,

$g_0$ — Фарадей қонуни бўйича ажралиб чиқиши мумкин бўлган асосий модда миқдори.

Баъзан унум, оқим бўйича унум ифодаси билан ҳам ўлчанаилади: $A = \frac{I_i}{I_k} \cdot 100$. Бунда $I_i$ — асосий модданинг ажралиб чиқиши учун керак бўлган электр оқими зичлиги, $I_к = \Sigma I_i$ моддаларни ажралиб чиқиши учун сарф қилинган электр оқими зичлиги.

## МОДДАЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОДДА АЖРАЛИБ ЧИҚИШ ТАРТИБИ

Кўпинча, эритмада бир неча хил ион бўлади. Масалан, сувли эритмаларда электролит (масалан, туз) ионлари билан бир қаторда $H^+$ ва $OH^-$ ионлари ҳам бўлади. Ионлар электродда бирин-кетин зарядсизланади.

Ташқи манбадан эритмага берилаётган электр кучланиши кучайган сари, электроддан эритмага ва эритмадан электродга ўтадиган электр миқдори ва демак, электродларга бериладиган потенциал ҳам кўпая боради. Бу потенциал маълум модданинг мувозанат потенциалига етгандан сўнггина модда ажралиб чиқа бошлайди. Шунга кўра, моддаларнинг ажралиб чиқиш тартибини кучланиш қатори белгилайди. Металларнинг кучланиш қаторида пастда турган ионлар олдин зарядсизланади. Масалан, $CuCl_2$ нинг сувли эритмасида $Cu^{2+}$, $Cl^-$ ва $H^+$ ионлари бор. $Cu^{2+}$ зарядсизланиб, мис металл ҳолида эритмадан ажралиб чиқади. Кучланишлар қаторида водороддан юқорида турувчи металларнинг тузлари эритмаси электролиз қилинганда катодда аввал водород ажралиб чиқади. Масалан, KCl эритмасида катодда калий эмас, балки водород ажралиб чиқади. Анодда анионларнинг зарядсизланиши ва ажралиб чиқиши тартиби ҳам, уларнинг кучланишлар қатори билан белгиланади. Моддаларнинг ажралиши қуйидан бошланади. Масалан, HCl — эритувчи эритмасида аввал хлор, сўнг $O_2$ ажралиб чиқади, яъни олдин $2\ Cl^- - 2e \rightarrow 2Cl \rightarrow Cl_2$, сўнгра $4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2$ реакцияси боради.

Моддаларнинг концентрация ўзгарганда, уларнинг мувозанат потенциали ҳам ўзгаради. Масалан, HCl нинг концентрланган эритмаси электролиз қилинганда анодда хлор, суюлтирилган эритмасида эса анодда кислород ажралиб чиқади.

## ҚУТБЛАНИШ

Қутбланиш жараёни электролизнинг бориш жараёнига таъсир қилувчи омиллардан биридир.

Қутбланиш уч хил бўлади — электрод қутбланиш, кимёвий қутбланиш ва концентрацион қутбланиш.

Электрод қутбланиш. Электролиз жараёнида бир электродга электронлар келади, бошқа бир электроддан эса кетади.

Электролитга ташқи манбадан электр оқими юборилганда катодга электрон келиши сабабли унинг потенциали манфийлашади, аксинча, аноддан электронлар кетиши сабабли унинг мусбат потенциали ошади, яъни электродлар қутблашади.

Электролитдан электр оқими ўтганда, электроднинг электрик ҳолати — унинг потенциали, қўш электр қавати зарядининг зичлиги ўзгаради. Бу ҳодисага *электроднинг қутбланиши* дейилади. Бунда электроднинг электр оқими беришдан илгари ҳолатдаги мувозанат потенциали ўзгаради.

Иккала электроддаги потенциал силжишлар йиғиндиси қутбланиш ЭЮКни беради. Электрокимё саноатида электродга жуда катта электр оқими берилади, натижада қутбланиш ЭЮК ҳам катта бўлади.

Агар $H_2SO_4$ эритмасига платина электродлар туширилиб, эритмага ташқи манбадан электр оқими юборилса ва бу вақтда потенциал айирмаси 1 В га тенг бўлса, занжирдаги амперметр унда электр оқимининг борлигини кўрсатади, сўнгра аста-секин яна нолга яқинлашади. Демак, бора-бора занжирда электр оқими қолмайди. Электролизда ҳамма вақт ана шундай ҳодиса содир бўлади. Бу ҳодисанинг сабабларини текшириб кўрайлик. Ом қонунига мувофиқ:

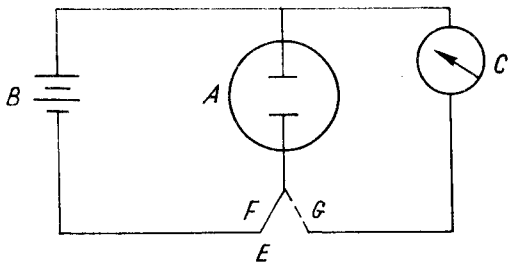
$$I=\frac{E}{R+r} \qquad \text{(XI.1)}$$

бўлади: электр кучи I ЭЮК E нинг камайиши ёки ички R ва ташқи r қаршиликларнинг кўпайиши ёхуд иккала ҳолнинг бир вақтда содир бўлиши натижасида камайиши мумкин. Электролиз вақтида ташқи қаршилик ўзгармайди. Агар электролиз натижасида электрон ёмон ўтказадиган моддалар ҳосил бўлса, ички қаршилик ошиши мумкин. Лекин электролиз вақтида занжирда электр оқимининг йўқ бўлиб қолишига сабаб, фақат ички қаршиликнинг ошишидандир, деб бўлмайди. Бундан ташқари, электронни ёмон ўтказувчи моддалар ҳосил бўлмаганда ҳам электролиз вақтида электр оқими йўқолганлигини кўриш мумкин. Шундай қилиб, электролиз вақтида электр оқими кучининг камайишига қаршиликнинг ошиши сабаб бўла олмайди. Шундай экан, электр оқими йўқолишининг асосий сабаби E нинг камайишидир. Бунинг ҳақиқатлигини қуйидаги тажрибадан кўриш мумкин. XI, 1-расмда кўрсатилгандек қилиб занжир тузайлик.



Бу расмда B — ташқи электр манбаи, A — электролитли ванна, C — гальванометр, E, F, G — калитлар.

Агар E калит F калитга туташтирилса, BAFEB (I контур) — контур орқали электр оқими ўта бошлайди ва A ваннада электролиз боради. Бир қанча вақтдан сўнг F калитни E дан узиб, *G* га туташтирилса, ташқи электр манбаи ACGFA (II контур) контурдан узилган бўлади. Демак, ACGFD контурида электр оқими бўлмаслиги керак. Ваҳоланки, гальванометр бу контурда электр оқими борлигини кўрсатади. Бу контурда қандай қилиб электр пайдо бўлди? Қандай нарса электр манбаи бўлиши мумкин? Агар схемага диққат билан назар солсак, электр манбаи фақат электролитли ванна (A) бўлиши мумкинлиги кўринади. Ҳақиқатан ҳам, электролиз вақтида электролитли ванна гальваник элементга айланади ва унинг электродлари орасида ташқи электр манбаига қарши йўналган потенциаллар айирмаси вужудга келади. Бу ҳодисага электролитик қутбланиш ёки қисқача қутбланиш дейилади. Электролиз вақтида электролитли ваннанинг электродлари орасида ҳосил бўлган электр юритувчи кучга *қутбланиш электр юритувчи кучи* деб аталади. Шунинг учун, электролиз вақтида занжирдаги электр оқимининг кучи:




*XI. 1-расм.* Қутбланиш.

$$I = \frac{E - E_к}{R + r} \qquad \text{(XI.2)}$$

бўлади. Бу ерда, $E_к$ — қутбланиш электр юритувчи кучи. Қутбланиш электр юритувчи кучи ташқи манбанинг электр юритувчи кучига қарама-қарши йўналган бўлади.

Агар металл, шу металл ионини тутган эритмага туширилган бўлса (масалан: Cu металл $CuSO_4$ эритмасига ёки Zn металл $ZnSO_4$ эритмасига), бунинг натижасида катион эритмадан электродга ўта бошлайди ва келаётган электронни нейтраллайди: $M^+ + e \rightarrow M$. Натижада потенциал қиймати кўп миқдорга ўзгармайди. Электроднинг мусбат потенциали ошганда эса бу жараённинг тескариси боради: $M \rightleftarrows M^+ + e$ ва яна потенциал кўп миқдорга ўзгармайди. Бундай электродлар *қутбланмайдиган электродлар* дейилади. Cu, Zn сингари электродлар шундай электродлардир.

Асл (олтин, платина) металлар ўз ионларини эритмага деярли юбормайди. Агар эритмада бу металларнинг ионлари (тузи) бўлмаса юқорида баён этилган $M \rightleftarrows M^+ + e$ жараён бормайди. Ташқаридан юборилган кам оқим ҳам электроднинг потенциалини сезиларли ўзгартиради. Бундай электродларга *идеал қутбланувчан электродлар* дейилади.

**Кимёвий қутбланиш.** Юқорида келтирилган мисолни кўриб чиқайлик. Сульфат кислота эритмасига платинадан ясалган икки электрод туширилиб ташқаридан электр оқими юборилса, катоддаги потенциал водороднинг мувозанат потенциалларидан ошганидан сўнг катодда водород ажралиб чиқа бошлайди, анодда эса кислород ажралади.

Электродларда ажралиб чиқаётган бу газлар платина электродга адсорбиланиб, газ электродлар — кислород ҳамда водород электродни ҳосил қилади. Натижада, сульфат кислота эритмасига туширилган платина пластинкаларда кислород ҳамда водород электродлардан иборат қуйидаги гальваник элемент вужудга келади:

$$Pt(H_2)^- | H_2SO_4 | ^+O_2(Pt)$$

Бу гальваник элементнинг электр юритувчи кучи электролиз давомида аста-секин оша боради ва, ниҳоят, ўзининг энг юқори қийматига эришади. Электролиз жараёнида катодга ташқи манбадан электрон келади ва катодда қайтарилиш жараёни боради. Анoддан электрон кетади ва анодда оксидланиш реакцияси боради. Гальваник элемент электродларида тескари жараён боради. Катоддан электрон кетади ва оксидланиш реакцияси боради, анодга электронлар келади ва қайтарилиш реакцияси боради. Шундай қилиб, электролиз жараёнида катод анодга ва анод катодга айланади. Шу сабабдан, электролиз жараёнида электролизёрда ҳосил бўлган қутбланиш гальваник элементининг электр оқими ташқи электр манбаининг электр оқимига қарши томонга йўналган бўлади. Натижада занжирда электр кучи камаяди. Демак, юқоридаги мисолда қутбланишнинг сабаби гальваник элементнинг вужудга келишидир. Шунинг учун бу хил қутбланиш *кимёвий қутбланиш* дейилади. Концентрацион қутбланиш электролит ваннасида концентрацион гальваник элементни вужудга келишидан ҳам қутбланиш содир бўлиши мумкин. Агар электрод қайтар бўлса, яъни металл таркибида шу металлнинг иони бўлган эритмага туширилганда, масалан;

$$Cu^- | CuSO_4 | )^+Cu$$

занжиридан электр оқими ўтказилса, катодда мис ионлари эритмадан электродга ўтиб қайтарилади, мис ҳолида ажралиб чиқиши сабабли катодда $Cu^{2+}$ нинг концентрацияси камаяди, анодда эса аксинча $Cu^{2+}$ нинг концентрацияси кўпаяди, чунки анодда мис электрокимёвий жараёнга учраб эрийди. Натижада ваннада қуйидаги концентрацион гальваник элемент вужудга келади:

$$Cu | ^-CuSO_4,\ CuSO_4 | ^+Cu$$

$$C_2 < C_1$$

Гальваник элементда катодда (—) оксидланиш ($Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+}$), анодда (+) қайтарилиш ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$) жараёнлари боради, яъни электрон катоддан анодга томон ҳаракат қилади. Электролиз жараёнида тескари жараён боради — катодда қайтарилиш ва анодда оксидланиш жараёнлари боради, яъни электрон аноддан катод томон ҳаракат қилади. Шу сабабли электролиз натижасида электролизёрда ҳосил бўлган гальваник элементнинг электр оқими ташқи электр манбаининг электр оқимига қарши йўналган бўлади. Натижада электрокимёвий занжирда электр оқими кучи камаяди.

Одатда, бундай концентрацион элементларнинг электр юритувчи кучи кам бўлади, баъзан эса, масалан, ком-

плекс тузлар электролиз қилинганда катта қийматга эришади.

**Қутбсизлантириш.** Қутбланиш жараёни электролиз билан маълум миқдорда модда ажратиб олиш учун ортиқча электр энергия сарф қилишни талаб қилади. Бу эса зарардир. Шунга кўра, қутбланишни йўқотиш ёки жуда бўлмаганда унинг таъсирини камайтиришга ҳаракат қилинади.

Электролиз жараёнида қутбланишни йўқотиш қутбсизлантириш *(деполяризация)* дейилади. Қутбланишни йўқотиш учун унинг сабабларини йўқотиш керак. Концентрацион қутбланиш, эритмани шиддатли аралаштириш йўли билан йўқотилиши мумкин, лекин уни бутунлай йўқ қилиб бўлмайди, чунки электродларда ҳосил бўлган диффузион қатлам (электроддан ажралмайдиган суюқлик қатлами) бунга йўл қўймайди. Ортиқча ионни (бизнинг мисолимизда $Cu^{2+}$ ни) чўктириш йўли билан ҳам концентрацион қутбланишдан қутулиш мумкин.

Кимёвий қутбланишни эса электродларда ажралиб чиқаётган моддалар билан осон реакцияга киришадиган моддаларни қўшиш орқали йўқотиш мумкин. Масалан, электродларда кислород ҳам, водород ҳам ажралиб чиқаётган бўлса, қайтарувчи ва оксидловчи моддаларни қўшиш билан уларни йўқотиш мумкин. Кислород ажралиб чиқаётган электрод қисмига қайтарувчи, водород ажралиб чиқаётган электрод қисмига эса оксидловчи модда қўшилади.

Катод ва анод қисмларида қутбсизлантирувчи сифатида турли моддалар ишлатилганда улар шароитга қараб, турли даражагача оксидланиши ёки қайтарилиши мумкин. Қўшилган модданинг қайси даражада қайтарилиши (ёки оксидланиши) шу модданинг концентрациясига, электроднинг табиатига, унинг потенциал миқдорига, температура ва катализаторларга боғлиқ. Масалан, нитрат кислота қўрғошин электродда, асосан, гидроксиламингача, мис электродда эса аммиакгача қайтарилиши мумкин. Нитробензол ($C_6H_5NO_3$) мис электродда анилингача, ($C_6H_5NH_2$) платина ёки никель электродда (ишқорли муҳитда) азоксибензолгача ($C_6H_5NO_3$), рух электродда эса гидробензолгача $C_6H_5NHOH$ қайтарилиши мумкин ва ҳоказо.

Қайтарилиш реакцияларини электрокимёвий усулда олиб бориш одатдаги кимёвий усуллардан анча устундир. Битта деполяризатордан (қутбсизлантирувчи модда) шароитни ўзгартириб турли даражада қайтарилган (ёки анод участкасида оксидланган) қатор моддалар олиш мумкин. Соф кимёвий усулда эса, маълум даражада қайтарилган



(ёки оксидланган) модда олиш учун бошқа-бошқа қайтарилувчи (оксидланувчи) модда керак бўлади. Бу усулнинг яна бир афзаллиги қайтарилиш жараёнида олинган модда тоза бўлади, қайтарувчи (оксидловчи) модда аралашмаси бўлмайди.

Катод соҳасида, олеин кислотадан стеарин кислота, ишқорий муҳитда бензоин кислотадан тетрабензоин кислота, пиридиндан пиперидин олинади. Альдегид ва кетондан бир неча хил моддалар олинади ва ҳоказо.

## АЖРАЛИШ ПОТЕНЦИАЛИ ВА АЖРАЛИШ КУЧЛАНИШИ

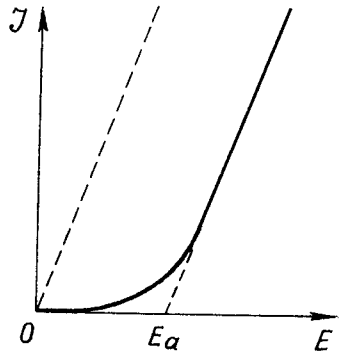
Бирор катион эритмадан (катодда) металл ҳолида ажралиб чиқиши учун у ўз зарядини бериши керак. Лекин электрод потенциалларнинг ҳосил бўлишидан кўриб ўтилгандек, металлар эритмага ион ҳолида ўтишга интилади. Металларнинг бу табиати катионнинг зарядсизланишига қаршилик қилади. Бу қаршиликни енгиш учун катодга маълум потенциал бериш керак. Шундай қилиб, катион зарядсизланиб катодда ажралиши, яъни электролиз жараёни бориши учун электродга бериладиган потенциал ажралиб чиқиши керак бўлган шу металлнинг маълум шароитда ҳосил қиладиган мувозанат потенциалидан бир оз бўлса ҳам кўпроқ бўлиши керак. Катионнинг зарядсизланиши учун керак бўлган минимум потенциал *ажралиш потенциали* ёки (агар электролиз натижасида электрод эриса) *эриш потенциали* дейилади.

Металларнинг ҳосил қиладиган потенциали (ионларнинг ўртача активлиги $a \pm = 1$ бўлган эритмада) уларнинг нормал потенциали билан ифодаланади. Шунинг учун ҳам кучланишлар қатори ажралиш потенциалининг минимум миқдорини ифодалайди.

Эритмадан электр оқимининг ўтиши ва электролизнинг бориши учун ташқи манбадан бериладиган электр юритувчи куч маълум минимум қийматдан кам бўлмаслиги керак. Бундай электр юритувчи куч *ажралиш кучланиши* деб аталади.

**Ўта кучланиш.** Амалда бирор модданинг ажралиб чиқиши учун керак бўладиган ажралиш потенциали баъзи сабабларга кўра шу модданинг мувозанат потенциалига нисбатан кўп бўлади. Бу ҳодисага *электроддаги ўта кучланиш* ёки *ўта кучланиш потенциали* дейилади.

Моддаларнинг электролиз вақтида ажралиб чиқиши учун керак бўлган минимум ЭЮК қутбланиш ЭЮК дан




*XI.2-расм.* Диффузион потенциалларнинг ҳосил бўлиши.

анчагина кўп бўлиши керак. Бу ҳол электролиздаги *ўта кучланиш* дейилади.

Ўта кучланиш потенциали ва электролиз ўта кучланиш қутбланиш эгри чизиғи усули билан аниқланади.

Қутбланиш эгри чизиғи усулини кислород ҳамда водороднинг ажралиб чиқиши мисолида кўриб чиқайлик. Сульфат кислота эритмасига платина электрод туширилиб ташқи электр манбаидан келаётган кучланиш аста-секин ошириб борилса ва шу билан бирга эритмадан ўтаётган электр оқимининг кучи миллиамперметр ёрдамида ва электроддаги потенциал милливольтметр ёрдами билан ўлчаб борилса, XI.2-расмда кўрсатилган график ҳосил қилинади. Графикда абсциссалар ўқига электроддаги потенциал π, ординаталар ўқига эса электр оқими кучи *I* қўйилади, пунктир чизиқ I — хил ўтказгичлар учун мансубдир.

Агар электроддаги потенциал қиймати ўрнига ташқаридан берилган кучланиш (электр юритувчи куч) қўйилганда ҳам худди X.2-расмдагидек график ҳосил бўлади.

Графикдан кўриниб турибдики, ташқи кучланиш (потенциал) ошиши билан электр оқим кучи дастлаб секин ошади, агар электродларга ташқаридан бериладиган (ЭЮК) ажралиш кучланишидан кам бўлса, ажралиш кучланишигача электролитдан жуда кучсиз электр оқими ўтади. Бу — ажралиш кучланишигача бўлган оқимга *қолдиқ оқим* дейилади. Қолдиқ оқим соҳасида катоднинг потенциали нормал водород потенциалига нисбатан мусбатроқ, аноднинг потенциали нормал кислород электрод потенциалига нисбатан манфийроқ бўлади. Ташқи кучланиш (потенциал) маълум миқдорга етгандан сўнг эса электр оқими кучи тез ошиб кетади. Бу ҳол ташқи кучланиш қутбланиш электр юритувчи кучидан (юқоридаги мисолда ташқи манбадан бериладиган электр юритувчи куч кислород ҳамда водород электродларидан тузилган гальваник элементнинг электр юритувчи кучидан) ортиқ бўлгандагина юз беради.



Эгри чизиққа ўтказилган уринманинг абсциссалар ўқи билан кесишган нуқтаси ажралиш кучланиши ($E_a$) ни кўрсатади.

$H_2SO_4$, $HNO_3$, $H_3PO_4$, NaOH, KOH ларнинг ажралиш потенциали қарийб бир хил бўлиб, тахминан 1,70 в га тенглиги кўриниб турибди. Бунинг сабаби шуки, бу электролитларнинг электролизи натижасида сув парчаланиб, катодда водород, анодда эса кислород ажралиб чиқади. Аслида бу электролитларнинг ажралиш кучланиши қуйидаги гальваник элементнинг электр юритувчи кучига (1,07 в га) тенг бўлиши керак эди:

$$Pt(H_2)^-/кислота/^+O_2(Pt)$$

Демак, кислород ҳамда водород электродларда ўта кучланиш $\eta = 0{,}63$ в га тенг, яъни:

$$\eta = E_а - E_к \qquad (XI.3)$$

бу ерда, $E_а$ — *ажралиш кучланиши*, $E_к$ — *қутбланиш электр* юритувчи кучи; η — ўта кучланиш. Бу ўта кучланиш электроддаги ўта кучланиш йиғиндисига тенг.

Шундай қилиб, *ўта кучланиш— ажралиш кучланиши билан электродлардаги мувозанат потенциаллари айирмаси, яъни қутбланиш электр юритувчи кучининг айирмасига тенг.*

Шунингдек, электроднинг ўта кучланиши қуйидаги формула билан ҳам ҳисобланади:

$$\eta_э = \pi_а - \rho_м$$

ёки

$$\pi_а = \pi_м + \eta_э \qquad (XI.4)$$

бу ерда: $\pi_а$ — электроддаги ажралиш ёки электроднинг эриш потенциали; $\pi_м$ — электроднинг мувозанат потенциали. Демак, моддани ажратиб чиқариш учун ортиқча энергия ($\eta_э$) сарф қилиниши керак.

Электродда газлар ажралиб чиқиши билан борадиган электролизлар бошқа электролизлардан ўзига хос бир қанча хусусиятлари билан фарқ қилади. Бу хусусиятлар ичида энг аҳамиятлиси электродда газ ажралиб чиқиши учун жуда кўп электр энергиянинг керак бўлишидир, яъни ўта кучланишнинг катта бўлишидир. Электролиз йўли билан газларни олиш учун сарф бўладиган электр энергия бу реакция учун термодинамика усулида ҳисобланган назарий

энергиядан бир неча марта кўп бўлади. Саноатда электрокимёвий усул билан кислород, водород, хлор сингари газлар кўп миқдорда олинади. Шунинг учун электролизда ортиқча сарф бўладиган электр энергиясини камайтириш катта амалий аҳамиятга эга.

Ўта кучланиш миқдори бир қанча омилга, масалан, электролитнинг табиати ва электролит эритманинг концентрациясига, электрод сифатида ишлатилган металлнинг табиатига ва унинг сиртига қандай ишлов берилганлигига, асосан электр оқимининг зичлигига* ва температурага боғлиқ.

Ўта кучланиш ҳодисаси катта амалий аҳамиятга эга. Водороднинг ўта кучланиши жуда мукаммал текширилган. Ҳозир ўта кучланишга кинетик омиллар сабаб бўлса керак, деган фикрлар ҳам бор.

Водороднинг катодда ажралиб чиқиши бирин-кетин борадиган қуйидаги жараёнлардан иборат:

1. Катод қисмида камайган водород ионларининг ўрнини қоплаш учун эритмадаги $H_3O^+$ ионлари катодга диффузияланади.

2. Гидроксоний $H_3O^+$ ионида протон $H^+$ сув билан мустаҳкам боғланган. Дегидратация $H_3O^+ \rightarrow H_2O + H^+$ бўлмасдан туриб гидроксоний зарядсизлана олмайди.

3. Водород иони катодда зарядсизланиб, нейтрал атомга айланади ва электродга адсорбиланади: $H^+ + e \rightarrow H$

4. Катод юзаси адсорбиланган водород атомлари билан тўйинганидан сўнг водород атомлари молекула ҳосил қилади ва электроддан эритмага ўтади:

$$2H \text{ (адсорб)} \rightarrow H_2 \text{ (эритма)}$$

5. Эритма водород молекулалари билан тўйинганидан сўнг водород пуфакчалари эритмадан ҳавога ўтади.

Водороднинг ажралиб чиқишидаги умумий тезлик энг секин борадиган жараён тезлиги билан ўлчанади, секин борувчи ана шу жараён ўта кучланишга сабаб бўлади. Н. И. Кобозев фикрича бу секин борувчи жараён атомларнинг молекулага айланиши $2H^+ \rightarrow H_2$ жараёнидир. А. Н. Фрумкин фикрича эса бу зарядсизланиш $H^+ + e \rightarrow H$ жараёнидир. Шундай қилиб, ҳозиргача ўта кучланиш назариясида ўта кучланишларнинг сабаби тўғрисида маълум бир фикрга келинган эмас.

* Электроднинг бир юза бирлигига, масалан, 1 см² юзага тўғри келган оқим кучи электр оқимининг зичлиги дейилади.



Эритмалар аралашмасидан қайси модда осон ва бошқаларидан олдин ажралиб чиқиши тартибини белгилашда кучланишлар қатори билан бир қаторда ўта кучланишни ҳам эътиборга олиш керак. Масалан, кучланишлар қаторида Fe, Pb, Zn лар водороддан юқорида туради. Шунинг учун олдин водород, сўнгра металлар ажралиб чиқиши керак эди, лекин водород ўта кучланиши юқори бўлганлиги учун бу металларнинг ажралиб чиқиш потенциали водородникидан кам бўлади ва электролиз вақтида водород бу металлардан кейин ажралиб чиқади.

Қўрғошиннинг нормал потенциали $\pi_{0,Pb} = -0,12$ в водородники эса $\pi_{0,H2} = \pm 0,0$ га тенг. Қўрғошин электродда водороднинг ўта кучланиши $\eta = 0,64$ га тенг. Демак, ўта кучланиш ҳисобга олинганда, кучланиш қаторида водород қўрғошиндан юқорида туради. Ташқаридан эритмага бериладиган электр оқимининг кучланишини ошира бориш натижасида катод электродда потенциал $\pi = -0,12$ вольтга етганда қўрғошин ва $\pi = -0,64$ вольтга етганда водород ажралиб чиқа бошлайди. Электролизда, демак, олдин қўрғошин сўнг водород ажралиб чиқади. Қўрғошин водородни уни нейтрал бирикмалардан сиқиб чиқара олмайди.

0,1 н $ZnSO_4$ эритмада $\pi_{0,Zn} = -522$ в га тенг, рух электродда водороднинг ўта кучланиш потенциали $\eta = -0,7$ в га тенг. Демак, бу шароитда кучланиш қаторида водород рухдан юқорида туради. Ташқи манбадан бериладиган электрнинг ЭЮК кучайтира борилганда, катодда потенциал $-0,522$ в га етганда рух ва $-0,7$ в етганда водород ажралиб чиқади. Худди шундай $\pi_{0,Zn} - 0,76$ в. Рух электродда водородни ўта кучланиш потенциали $\eta_{H2} = -0,7$ в, натрий сульфат эритмасида водороднинг мувозанат потенциали $\pi_{a,H2} = -0,41$ в, демак, нейтрал эритмада рух электродда водороднинг ажралиб чиқиш потенциали $\pi_a = -1,11$ в. Демак, электролизда рух $\pi_{a,Zn} = -0,76$ в да, водород эса $\pi_{a,H2} = -1,11$ в да ажралиб чиқади. Демак, ўта кучланиш эътиборга олинса кучланиш қаторида водород рухдан юқори туради. Демак, рух водородни унинг бирикмасидан сиқиб чиқара олмайди. Бундан $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ реакцияси бормайди, деган хулоса чиқади. Лекин амалда бу реакция боради, лабораторияда Кипп асбобида шу реакция ёрдамида водород олинади-ку?

$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ реакцияси йиғинди реакция бўлиб, у электрокимёвий реакциядир. Рух пластинкаси HCl эритмасига туширилганда бир қисм рух элек-

трокимёвий эрийди, яъни $Zn^{2+}$ ҳолида эритмага ўтади, ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$). Бу реакция натижасида ҳосил бўлган электрон пластинка юзасида қолиб, уни манфий зарядлайди ва катион ($Zn^{2+}$, $H_3O^+$) лар тортилиб электр қўш қавати ҳосил бўлади. Электрод потенциали катта бўлганлигидан $H_3O^+$ иони рух юзасидан электронларни олиб зарядсизланади. Рухнинг янги порциялари электрокимёвий эриб, мувозанат потенциали (мувозанат) тикланади. Шундай қилиб бирин-кетин қуйидаги жараён боради:

а) $Zn(металл) + nH_2O \rightarrow Zn^{2+}nH_2O + 2\bar{e}$

$$^{+}2H_3O^{+} + 2\bar{e} \rightarrow 2H_2O + H_2$$

$$Zn + 2H_3O+ = Zn^{2+} + H_2$$

б) $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$

$Zn + 2H_3O^+ + 2Cl^- = Zn^{2+} + 2Cl^- + H_2$

ва $Zn + 2H_3O^+ = Zn^{2+} + H_2$

Бу тенгламалардан *а* ва *в* тенгламаларнинг бир хил натижа бериши юқорида баён этилганларни тасдиқлайди.

Таркибида кислород бўлган кислоталар, ишқорлар, ишқорий ва ишқорий ер металлар тузлари гидролизида катодда водород ажралади.

а) кислотали муҳитда $2H_3O^+ + 2e \rightarrow 2H_2O + H_2$

б) ишқорий муҳитда $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2$

Анодда кислород ажралиб чиқади:

а) кислотали муҳитда: $6H_2O^+ - 4e \rightarrow 4H_3O + O_2$

б) ишқорий муҳитда: $4OH^- - 4e \rightarrow 2H_2O + O_2$

Аккумуляторларнинг ишлаши ҳам водороднинг юқори ўта кучланишига асосланган, акс ҳолда зарядланиш жараёнида аккумуляторларда водород ажралиб чиқар эди.

Моддаларни электродда ажралиб чиқиш тартиби электроднинг қайси материалдан ясалганлигига ҳам боғлиқ. Симобдан бошқа ҳамма электродларда юқорида баён этилган мулоҳазалар ўз кучини сақлаб қолади. Агар электрод сифатида симоб олинса, юқоридаги тартиб бузилади. Масалан, KCl эритмаси симоб электрод ёрдамида электролиз қилинганда катодда водород эмас, калий ажралиб чиқади. Бунга асосий сабаб, калийнинг симобга мойиллиги, яъни амальгама ҳосил қилиш хусусиятининг кучлилигидир.



## КАТИОНЛАРНИНГ БИРГАЛИКДА ҚАЙТАРИЛИШИ

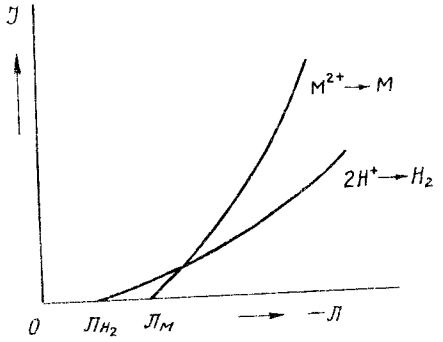
Кўпинча керакли металлнинг катодда қайтарилиши ва металл ҳолида ажралиб чиқиши, эритмада мавжуд бўлган аралашмадаги катионларнинг ва водород ионининг биргаликда қайтарилиши, яъни ажралиб чиқиши билан мураккаблашади. Бу металлар аралашмаларини электрокимёвий тозалаш (рафинациялаш), баъзи металларнинг юзасини бошқа металлар билан қоплаш (тиллалаш, кумушлаш, хромлаш) каби жараёнларида катта амалий аҳамиятга эга бўлган муаммодир. Масалан, рух тузларининг сувдаги эритмаси электролиз қилинганда рух билан биргаликда водород ҳам ажралиб чиқади.

Тузларнинг сувдаги эритмаларида (катодда) бу тузнинг катиони билан бир қаторда водород ионлари ҳам мавжуд бўлади.

Водород ионларнинг концентрацияси эритманинг $OH^-$ қиймати билан аниқланилади.

Агар катод электродининг потенциали водород ионининг мувозанат потенциалидан манфийроқ қийматда бўлса, иккала ион ҳам биргаликда қайтарилади. Агар металл ионининг эритмадаги мувозанат потенциали, водород ионининг шу эритмадаги мувозанат потенциалидан манфийроқ бўлса, катод кучли қутбланган ҳолда ионларнинг мувозанат потенциалларига нисбатан мусбатроқ потенциалга эга бўлганда ҳам иккала ион биргаликда қайтарилади.

XI. 3-расмда металл ва водород ионлари учун қутбланиш эгриси схематик равишда тасвирланган. Расмда кўрса-




*XI.3-расм.* Металл ва водород ионларининг биргаликда қайтарилиши учун қутбланиш эгри чизиғи.

тилгандек, металлнинг мувозанат потенциали $\pi_м$ водороднинг мувозанат потенциалидан ($\pi_{H_2}$) манфийроқ (рух, водород ионларида шу ҳол мавжуд). Водород ионининг қайтарилиши катта ўта кучланиш билан боради, шунга кўра унинг кучланиш эгриси ётиқроқ бўлади (2- чизиқ), металл ионининг қайтарилиши кичик ўта кучланиш билан боради, шунга кўра, у кескинроқ ўзгаради (1-чизиқ).

Электрод потенциали — $\pi_{H_2}$ нисбатан мусбатроқ бўлганда, водород ҳам, металл ҳам қайтарилмайди, агар электрод потенциали $\pi_H$ ва $\pi_м$ оралиғида бўлса, фақат водород иони қайтарилади, металл иони қайтарилмайди. Электрод потенциали $\pi_м$ дан манфийроқ бўлганда, водород металл иони бирга қайтарилади.

1- чизиқ 2- чизиққа нисбатан кескин ўзгарганда, қутбланишнинг ошиши, яъни қутбланиш ЭЮК нинг ошиши (π— потенциалнинг ўнг томонга силжиши) металл ионининг оқим бўйича унумини оширади. Эритма таркибининг ўзгариши ҳам металлга нисбатан унумни ўзгартиради, бунда $\pi_{H_2}$ ва $\pi_м$ ларнинг қиймати ҳам ўзгаради. $[H^+]$ камайиши, яъни эритма $P_H$ нинг ошиши, $\pi_{H_2}$ ни манфий қийматли бўлишига олиб келади. $H^+$ мувозанат потенциали ўнг томонга силжийди, $M^{2+}$ — ионининг мувозанат потенциали мусбатлашади (чапга силжийди), натижада металлни чиқиш унуми ошади.

## ЭЛЕКТР ҚЎШ ҚАВАТИНИНГ ТУЗИЛИШИ

«Металл — эритма» чегарасида электр потенциалларини вужудга келиши бахс этилганда, электр қўш қатлами (ЭҚҚ) тўғрисида қисқача соддалаштирилган ҳолда тўхталиб ўтилган, лекин унинг тузилиши устида сўз бормаган эди. «Металл — эритма» чегарасида бир неча хил потенциаллар вужудга келади, уларнинг алгебраик йиғиндиси мувозанат вақтидаги электрод потенциалини беради. Мувозанат потенциали ЭҚҚ — нинг тузилишига боғлиқ эмас.

Электрокимёвий реакциялар, жумладан, электролиз маълум тезлик билан боради, яъни электродда жараён (оксидланиш ёки қайтарилиш реакцияси) бориши учун, ион ЭҚҚ — ўтиб ё эритмадан электродга ёки аксинча электроддан эритмага ўтиши керак, бу ўтишнинг тезлигига ЭҚҚ — нинг электр майдони таъсир кўрсатади. Шунга кўра вақт омилини эътиборга олиш керак бўлади. Бу амалий ва назарий аҳамиятга эга. Электрокимёвий реакцияларнинг тезлиги, механизми ва турли омилларнинг бу тезликка таъ-



сири электр қўш қатлами тузилишига боғлиқ. Электр қўш қатлами ҳосил бўлиши, металл эритма чегарасида вужудга келадиган потенциаллар, электр қўш қатлами тузилиши тўғрисида қисқача бахс этамиз.

Электр қўш қатлами тўрт хил жараёнлар натижасида вужудга келиши мумкин:

1. Электр қўш қавати ион алмашиниши натижасида ҳосил бўлади, 2. Кимёвий куч таъсири натижасида металл юзасида катион ва ёки анионлар тўпланиши мумкин. Бу ҳодиса *ўзига хос (специфик) адсорбция* дейилади. Айниқса анионлар катионларга нисбатан бу хил адсорбцияга кўпроқ мойил. Фараз қилайлик, электрод зарядланмаган бўлсин, бу хил адсорбция натижасида электрод юзасида тўпланган анионлар, эритмадаги катионларни ўзига тортиши натижасида электр қўш қатлами вужудга келади. Агар ион алмашиниш натижасида, электрод мусбат зарядланган бўлса электростатик тортишув натижасида, зарядсиз электроддагига нисбатан анионларнинг тўпланиши ортади, агар электрод манфий зарядланган бўлса, аксинча камаяди. Агар металл юзасида ва эритмада ҳам электр заряди бир хил ишорали бўлса, алмашиниш ва адсорбцион электр қўш қатламларнинг потенциали қўшилади, акс ҳолатда эса айрилади.

3. Агар эритмада қутбланган молекулалар бўлса, улар ўз қутблари билан, яъни электрод манфий зарядланган бўлса мусбат қутблари билан ва аксинча, электрод мусбат зарядланган бўлса, манфий қутблари билан тортилади. Сув эритмаларида сув диполлари адсорбиланган бўлади ва натижада ЭҚҚ — ҳосил бўлиб, потенциал вужудга келади.

4. Металлдаги (электрод) электрон газ, металл кристалл чегарасидан чиқиши натижада металл юзи манфий, ичкариси эса мусбат зарядланиши натижасида электр қўш қатлами ҳосил бўлади ва потенциал вужудга келади.

Шундай қилиб, тўрт хил жараён натижасида электр қўш қатлами ҳосил бўлади, яъни тўрт хил потенциал вужудга келади. Буларнинг алгебраик йиғиндиси мувозанат потенциалини беради. Агар бу потенциалларнинг алгебраик йиғиндиси нолга тенг бўлса, электрод юзасида *нол потенциал* бўлади. Нол потенциалга нисбатан ўлчанган потенциал *мутлақ (абсолют) нол* потенциал дейилади.

Ҳар қандай электролит эритмада катион ($C_к$) ва анионнинг ($C_А$) концентрацияси тенг $C_к = C_А$ ва эритма элек-

тро-нейтрал бўлади. Юқорида баён этилган турлича электр қўш қатлами ҳосил бўлиши натижасида электрод чегарасидаги суюқ қаватда А катион ёки анион миқдори ортиқча бўлади ($C_к > C_A$ ёки $C_к < C_A$). Электроддан анча узоқда яна $C_к = C_A$ бўлади. Электрод атрофидаги суюқ қатлам икки қаватдан иборат бўлади. Электрод юзасидан солватланган ион радиуси доирасигача бўлган электр қўш қатлам *«зич»* қатлам дейилади, бу қатламнинг қалинлиги ангстремда ўлчанади ва бу қатламда катион ёки анион ортиқча бўлади. Бу қатламдан эритманинг қуйи қисмига кирган сари $C_к$ ва $C_A$ — ўзаро тенглаша боради, бу қатламга электр қўш қатламнинг *диффузион қатлами* дейилади. Диффузион қатламда потенциаллар қиймати борган сари камая бошлайди ва охирида потенциал вужудга келмайди. Бу қатламнинг қалинлиги эритманинг табиатига ва концентрациясига боғлиқ бўлиб, тахминан $10^{-4}$ мм атрофида бўлади. Электр қўш қатламнинг қалинлиги шу икки қатламнинг йиғиндисига тенг бўлади.

**Чегарали оқим.** Катод майдонида катионнинг қайтарилиши $M^{+} + e \rightarrow M$ натижасида, катод юзасида катионнинг концентрацияси камаяди, натижада электр қўш қатламдаги мувозанат бузилади, ионнинг олдинги концентрациясига келтириш, мувозанат ҳолатни қайтадан тиклаш, яъни катод майдонига эритма ҳажмидан янги ионларнинг келиши билан амалга ошади. Ионларнинг электрод юзасига келиши икки омил натижасида содир бўлади:

1) катод майдонида катион концентрациясининг ўзгариши, электрод юзасида катионлар концентрациясининг ўзгаришига олиб келади. Натижада электрод юзасида ва эритмада катионнинг концентрацияси ҳар хил бўлади. Мана шу фарқ натижасида катион эритма ҳажмидан электрод юзасига диффузия қилиб келади. 2) Катионлар электр майдон таъсирида ҳам эритма ичидан электрод юзасига келади. Диффузион натижасида катионларнинг олиб ўтган электр заряди *чегарали оқим* дейилади.

## ЭЛЕКТРКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР ТЕЗЛИГИ

Мувозанат потенциалидан фарқ қиладиган потенциалнинг мавжудлигидан, вақт ўтиши билан электрод юзасида борадиган жараёнга — *электрод жараён* деб аталади. Бу жараён мураккаб бўлиб, у бир қанча босқичдан ташкил топади. Ион иштирокида янги модданинг ҳосил бўлиши билан электрод юзасида борадиган жараённи маълум



тезликда борадиган бир қанча босқичларга бўлиш мумкин:

### 1-босқич:

Зич қатламда ион реакцияга киришганлиги сабабли уни зич қаватдаги концентрацияси эритма ичидаги концентрациядан кам бўлади. Реакция давом этиши учун ионни зич қатламга узлуксиз келтириб туриш керак. Бунинг учун, ионлар эритма ичкарисидан э.қ.қнинг ташқи чегарасига, яъни диффузион қаватнинг ташқи чегарасига келади, сўнг диффузион қатламдан ўтиб (бу қатламда ионга ЭҚҚ потенциали таъсир қилади) зич қатламга келади.

### 2-босқич:

Электрокимёвий реакция — ЭҚҚ зич қатламидаги ионлар реакцияга киришишади. Бу реакция натижасида ион солват қатламини ва зарядини йўқотади (қайтарилади ёки оксидланади).

### 3- босқич:

Электродда янги модда ҳосил бўлиши билан боғланган босқичлар. Бу ҳолда қуйидагиларни эътиборга олиш керак:

а) агар бу маҳсулот газ ҳолида бўлса (масалан, $H_2$, $O_2$), ажралиб чиққан бу атомлардан молекулаларнинг ҳосил бўлиши ва бу молекулаларнинг пуфакчалар ҳосил қилиб, электрод юзасидан кетиши;

б) агар бу маҳсулот қаттиқ ҳолатда бўлса, масалан, бу металли атомларни бир-бири билан бирлашиб кристалл ҳосил қилиши;

в) агар бу маҳсулот эритмада қоладиган ион бўлса (масалан: $Fe^{3+}$ ни $Fe^{2+}$ гача қайтарса) темир электрод юзасидан $Fe^{3+}$ ионининг эритмага ўтиши кузатилади.

Кимёвий кинетика қоидасига биноан, агар жараён бирин-кетин борадиган бир қанча босқичлардан иборат бўлса, умумий жараённинг тезлиги энг секин борадиган босқичнинг тезлиги билан ўлчанади, яъни жараённинг тезлиги энг секин борадиган босқич тезлигига тенг бўлади. Лекин «тез», «секин» — сўзидан бу жараёнларнинг имкониятини тушуниш керак. Масалан, электрокимёвий реакция тезлиги диффузия тезлигидан катта бўлса, электрод юзасида реакция тез бориши мумкин. Лекин диффузия тезлиги кичик бўлгани учун вақт бирлиги ичида, диффузия зич қаватга етарли миқдорда ионларни келтира

олмайди ва натижада реакция суст боради, яъни реакциянинг тез боришига диффузия халал беради. Қайси босқич секин боришига қараб, электрод юзасида борадиган жараён диффузион ёки электрокимёвий соҳаларда боради. Бунда электрокимёвий реакция тезлиги диффузион кинетика ва электрокимёвий кинетика билан белгиланади.

Диффузия тезлигига, эрувчи ва эритувчининг табиати, температура ва эритманинг электрод атрофида турли сабаблар билан чайқалишига (ҳаракатига) боғлиқ, эритмани мунтазам равишда аралаштириб, унинг тезлигини бир муайян ҳолатда ушлаб туриш мумкин.

Фараз қилайлик, диффузия катта тезлик билан борсин, демак, жараён электрокимёвий соҳада боради.

Мувозанат потенциали мавжудлигида, металл ионининг эритмага ўтиши ва, аксинча, металл ионининг эритмадан электродга ўтиш жараёни тўхтамайди фақат бу икки қарама-қарши жараённинг тезликлари тенглашади. Шунга кўра, системанинг фазаларида (электрод ва эритмада) макроскопик ўзгариш бўлмайди, уларнинг таркиби ва айрим фазаларнинг массаси ўзгармайди.

Потенциал мувозанат потенциалидан фарқ қилганда, оксидланиш-қайтариш реакцияларининг тезлиги тенг бўлмайди. Бу тезликларнинг фарқи электрокимёвий реакция тезлигига тенг бўлади. Мавжуд потенциалнинг мувозанат потенциалидан фарқи ошган сари, умумий тезлик ҳам оша боради.

Массалар таъсири қонунига мувофиқ кимёвий реакцияларнинг тезлиги реакцияга киришаётган моддаларнинг термодинамик активлиги (ёки концентрациясига) пропорционал. Лекин мавжуд ҳамма моддалар реакцияга киришмайди, фақат маълум энергия запасига эга бўлган ва бу энергиядан юқори энергияга эга бўлган молекулаларгина реакцияга киришади. Бу минимум энергияга *активланиш энергияси* (Е) дейилади, бу энергияга эга бўлган молекулаларга (модда) актив молекулалар дейилади. Демак актив молекулаларгина реакцияга киришади. Агар модда концентрацияси $C_0$ бўлса, бундай актив молекулаларнинг концентрацияси $C_{акт} = C_0 C^{-\frac{E}{RT}}$ бўлади. Шунга кўра электрод юзасида электрокимёвий реакция тезлиги ($V$)

$$V = SKC_0 I^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(XI.5)}$$

бўлади. $S$ — электрод юзасининг сатҳи, $K$ — тезлик константаси катталиги бўлиб, у компонентларни концентрацияси бирга тенг бўлган ҳолатдаги тезлик.



Бу тенглама икки томони электрод юзаси ($S$) сатҳига тақсимланса, электроднинг юза бирлигига ($S = 1$) тўғри келган солиштирма тезлик ($V_c$) олинади.

$$V_c = KCoe^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(XI.5a)}$$

Солиштирма тезликни электр зичлиги орқали ифодалаш мумкин. Реакция тезлиги юза бирлигида ва вақт бирлигида бир фазадан иккинчи фазага (электрод эритма) ўтган электронлар сони билан ўлчанади. Бу вақт ичида қанча кўп ион ўтса, электроддаги электр зичлиги ($i$) ҳам шунча кўп бўлади. Анод майдонида борадиган оксидлаш реакциясини тезлигини $i_a$, катод майдонида борадиган қайтарилиш тезлигини $i_к$ — билан ифодаланади ($к$, $а$ ишоралари катион ва анионга мансуб)

$$i_a = k_1 ae^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(XI.6)}$$

$$i_к = k_1 ae^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(XI.7)}$$

Металл юзасидан катион эритмага ўтиши билан юзада катионнинг термодинамик активлиги амалда ўзгармайди. Чунки эритмага ўтаётган катионнинг миқдори металл юзасидаги катионнинг миқдоридан анча кам. Шунга кўра, металл юзасидаги катионнинг миқдори (активлиги) амалда ўзгармайди. Металлнинг жуда кам қисми ион ҳолида эритмага ўтиши билан металлнинг концентрацияси ўзгармайди — бирга тенг бўлади ($C_{мет}=1$).

Электрод потенциалларининг ўзгариши электрокимёвий реакцияларнинг тезлигини ўзгартиради. Берилган потенциалнинг мувозанат потенциалидан фарқи ортган сари тезлиги ҳам ошиб боради, электрокимёвий реакцияларда потенциаллар фарқи ўзгариши билан активланиш энергиясининг ($E$) қиймати ўзгаради, потенциаллар фарқи кўпайган сари $E$ — нинг қиймати камаяди. Потенциаллар фарқини осонлик билан ўзгартириш мумкин. Шундай қилиб, электрокимёвий реакцияларда активланиш энергиясини бевосита ўзгартириш билан реакция тезлигининг ўзгаришини идора қилиш мумкин.

## ТУЗ СУЮҚЛАНМАЛАРИНИНГ ЭЛЕКТРОЛИЗИ

Ҳозир саноатда кенг миқёсда катта миқдорда турли металлар ва газларни олишда суюқланмаларнинг элек-

тролиз усули кенг қўлланилади. Кўпгина енгил металлар ва қийин суюқланувчи металлар, масалан, алюминий, магний, литий, натрий, калий, бериллий, кальций, цирконий, тантал, шунингдек, фтор, хлор каби газлар олинади. Бундан ташқари металларни тозалашда (рафинация), қотишмалар олишда ҳам қўлланилади.

Катодда суюқ металлар (алюминий, магний, натрий, литий ва ҳоказо) олинади. Катод сифатида турли металларнинг суюқланмасини қўллаб турли қотишмалар олинади. Қаттиқ ҳолдаги металл катодни қўллаб, қийин эрувчи металлар олинади. Анодда эса газлар олинади.

Суюқланмада электролизнинг тезлиги сувли электролит эритмасига нисбатан 25 — 100 марта тез боради. Суюқланмалар электролизида оқим зичлиги 100 кА/м$^3$ га етади, сувли эритмаларда эса атиги 1 кА/м$^3$ бўлади. Бу катта манфий мувозанат потенциалига эга бўлган металларни (кучланиш қаторида водороддан анча юқорида турган металлар) катодда ажратиб олишга имкон беради.

Бу усулнинг камчилиги — кўп электр энергия сарфланиши ва иш жараёни катта харажат талаб қилиши, фтор ва хлор каби заҳарли газларни олишда атроф муҳит муҳофазасига катта эътибор қилиш кераклигидир.

Сувли эритмаларда, моддаларнинг электродда ажралиб чиқиш тартибини уларнинг кучланишлар қаторидаги ўрни (ўта кучланишни эътиборга олган ҳолда) билан белгиланади. Тузларнинг суюқланмалари электролизда моддаларнинг электродда ажралиб чиқиш тартибини белгиловчи бундай ягона ўлчам (қатор) йўқ.

Агар битта тузнинг суюқланмаси электролизланаётган бўлса, юқори температурада ионлар кучли ҳаракат қилади. Катионни электроддан эритмага ва аксинча, эритмадан электродга ўтиши, яъни катион алмашинуви натижасида ҳосил бўлган электр оқими ($i_0$) жуда катта қийматга эга бўлади ($I$ = 5— 33 кА/м$^3$ га етади). Сувли электролит эритмаларда $I$=$10^{-2}$—$10^{-6}$ кА/м$^3$ бўлади. Шулар натижасида концентрацион қутбланиш деярли бўлмайди ва ўта кучланиш жуда кичик бўлади. Электрод қутбланиш деярли бўлмаганлигидан электродларни мусбатланиш ва манфийланиши (электродда потенциалларнинг ўзгариши жуда кам) мувозанат потенциалдан жуда кам фарқ қилади (2—3 мв чегарасида бўлади). Агар ҳар хил тузлар аралашмаси суюқланмаси электролиз қилинса, бошқа (аралашган) ионлар таъсирида асосий металл ионининг концентрацияси электрод ўзгариши ва демак, концентрацион қутбланиш содир бўлиши мумкин. Кимёвий қутбланишнинг таъсири кучсиз бўлади.



Электролиз жараёнига электролит суюқланманинг қатор физик кимёвий хоссалари — қовушқоқлиги, сирт таранглиги, тўйинган босими, дастлабки маҳсулот ва ҳосилаларнинг таркиби, шунингдек, ўтаётган электр оқимининг зичлиги таъсир қилади.

Қовушқоқлик ўзгариши билан ионларнинг ҳаракат тезлиги ўзгаради ва натижада электр ўтказувчанлик ҳам ўзгаради. Лекин суюқланмаларнинг қовушқоқлиги кичик бўлади, шунга кўра, унинг таъсири кучсиз бўлади.

Сирт таранглиги газ ва суюқликларнинг (электродга) адсорбциясини ва ёпишишини белгилайди. Суюқлик — газ — қаттиқ фазаларда ёпишиш электроддан газ пуфакчаларининг ҳавога чиқиб кетишини белгилайди. Агар ёпишиш кучли даражада борса, электродни ўраб олиб, электродни суюқланмадан узиб қўйиши ҳам мумкин, бу эса электролизнинг секинлашишига ва ҳатто унинг тўхташига олиб келиши мумкин.

Тўйинган буғ босими моддаларнинг учувчанлигини, яъни буғланишини белгилайди. Агар тўйинган буғ босими катта бўлса, модда.осон (паст температурада ҳам) буғлана бошлайди. Суюқланмаларнинг учиши (буғланиши) натижасида бир қисм модда йўқолиши мумкин, бу эса ўз навбатида электролизнинг унумига таъсир қилади.

**Электролиз унуми.** Сувли электролитлар электролизида электролиз унумининг камайиши сабабларидан бири катодда керакли металл билан биргаликда водороднинг ажралиб чиқиши эди. Суюқланмалар электролизида унумга асосан, қуйидаги омиллар таъсир қилади. Катод ва анoддаги электролиз маҳсулотларини электролит билан ўзаро кимёвий реакцияга киришиб дастлабки моддани ҳосил қилишидир.

Суюқланмалар электролизининг ўзига хос, сувда эритилган электролитлар электролизидан фарқи, *анод эффекти* деб аталувчи ҳодисадир. Анодда тўпланиб қолган газлар электрод юзасига адсорбиланиб (ўраб олиб) электр оқими ўтишини қийинлаштиради, электродда ўта кучланишни оширади, натижада системада электр оқими камаяди, бу эса ортиқча энергия сарф қилишни талаб қилади.

## ЭЛЕКТРОЛИЗНИНГ АМАЛИЙ АҲАМИЯТИ

Электролиз жараёнидан саноатда турли мақсадларда кенг фойдаланилади. Электрокимёвий йўл билан турли реакцияларни ўтказиш мумкин, ҳатто изотермик (F, G) энергияларнинг ортиши билан борадиган ва демак, од-

дий шароитда қийин ёки бутунлай бормайдиган реакцияларни ҳам амалга ошириш мумкин. Масалан, сувни осонлик билан уй температураси шароитида водород ва кислородга ажратиш мумкин. Электролиз усули билан алюминий, магний сингари металлар, уларнинг тузлари эритмасидан газ ҳолидаги хлор, ишқорлар, оксидланиш-қайтарилиш реакциялари билан органик моддалар олинади. Биз қуйида кенг тарқалган электролизлардан баъзиларини келтириб ўтамиз.

Аммиак ишлаб чиқариш учун керакли водород сувни электролиз қилиш йўли билан олинади. Сув электрни ёмон ўтказгани учун сувга озроқ электролит қўшилади. Лекин қўшилган электролит катионининг ажралиш потенциали водород катионинникига қараганда анчагина манфийроқ бўлиши керак. Кейинги вақтда бу мақсад учун водород табиий газ $CH_4$ дан олина бошланди. Электролиз йўли билан кўп миқдорда хлор олинади.

Баъзи мақсадлар учун соф металл ишлатиш керак. Лекин кимёвий йўл билан соф металл, масалан, мис олиш жуда қийин. Соф ҳолдаги металлар фақат электролиз йўли билан олинади. Бу усулга металларни тозалаш (рафинация) дейилади.

Тоза мис олишда электролиздан кенг фойдаланилади. Электролит сифатида $H_2SO_4$ ва $CuSO_4$, анод сифатида эса тозаланмаган (кимёвий йўл билан олинган) мис таёқчаси, катод сифатида тоза мис пластинка ишлатилади. Электролиз натижасида аноддаги мис эриб, катодда тоза мис ажралиб чиқади. Турли қўшимчалар эритмада қолади ёки эритма тагига чўкади. Бу йўл билан тозалиги 99,9% бўлган мис олиш мумкин.

Электролиздан гальванопластикада ва металл буюмларнинг сиртларини бошқа металл билан қоплашда кенг фойдаланилади. Металл буюмларнинг сиртини хромлаш, никеллаш, қалайлаш, кумушлаш ва бошқа шу сингари ишлар ҳаммага маълум ва кўп тарқалган жараёнлардир. Металл буюм хром билан қопланса, у коррозияга чидамли бўлиши билан бирга, унинг мустаҳкамлиги ошади, ишқаланганда ейилмайдиган бўлиб қолади. Гальванопластика ҳам тозалаш жараёнига ўхшашдир. Анод сифатида қопловчи металл, катод сифатида эса қопланиши керак бўлган металл олинади.

Катодда металларни қайтариш билан олинадиган чўкма (қопланма) тузилиши, қопланманинг техник сифатини белгилайди. Қопланма (чўкма) зич жойлашган кичик кристаллардан иборат бўлиши керак, бунга тегишли таркибдаги эритмадан фойдаланиш ва электролизни маълум шароитда олиб бориш керак бўлади. Чўкма (қопланма) ҳосил бўлганда икки жараён ёнма-ён боради. Кристалланиш марказларининг ҳосил бўлиши ва мавжуд кристалл марказларининг ўсиши. Бу нисбатга эритмадаги турли аралашма ва бошқа факторларни ҳисобга олмаганда электродда электр кучининг зичлиги катта таъсир кўрсатади. Электродда электр оқими кучи ошган сари, яъни оқим зичлиги ошган сари кристалланиш марказларининг ҳосил бўлиш эҳтимоли ошади. Натижада кристалларнинг шаклланиши — ўсиши тезлиги ошади, ажралиб чиқаётган кристалларнинг ўлчами катта бўлади, зичланмаган қопланма (чўкма) олинади.

Майда донали ва зич жойлашган қопланма (чўкма) олиш учун, катодда электр оқимининг зичлиги мумкин қадар кичик бўлиши керак, бунда кристалланиш тезлиги кичик бўлади.

Эритма концентрацияси (масалан, $AgNO_3$ сувдаги эритмаси) камайган сари кристалларнинг ажралиш тезлиги ошади. Лекин эритма концентрациясини ўта камайтириш ўринсиз натижаларга олиб келади. Модда, яъни катод сиртида металл ғовак, зичланмаган дисперс ҳолда ажралиб чиқади ва ажралган металл заррачалари бир-бирига бўш ёпишиб туради.

Электрометаллургия электролиз ҳодисасига асосланган-дир.

Қайтарилувчи металлар, масалан, темир домна печида кокс билан қайтарилади. Лекин бу усулда қийин қайтарилувчи металларни олиб бўлмайди, бунда электролиз усули қўлланилади. Бундай металлар сувда осон оксидланади, шу сабабли, уларнинг суюқлантирилган рудалари ёки сувсиз эритмалари электролиз қилинади. Масалан, магний метали суюқлантирилган магний хлоридни, натрий метали суюқлантирилган натрий нитратни, алюминий метали эса суюқлантирилган алюминий оксид билан криолит ($3NaF \cdot AlF_3$) аралашмасини электролиз қилиб олинади.

Электролиздан аналитик мақсадлар учун ҳам фойдаланилади. Кўпчилик металларнинг ўта кучланиш хусусияти жуда кучсиз бўлгани учун уларнинг ажралиб чиқиш потенциали мувозанат потенциалига амалда тенг бўлади. Шунинг учун эритмада турли металларнинг ионлари бўлса, электролиз натижасида улар кучланишлар қатори тарти-

бида ажралиб чиқади. Бу ҳол эритмадаги металларни электролиз қилиш йўли билан миқдор жиҳатдан анализ қилишга имкон беради (ҳар бир жараёндан сўнг катоднинг массаси аниқланади). Бу усулга электроаналитик масса усули деб аталади.

## АККУМУЛЯТОРЛАР

Агар электрокимёвий элементга электр оқими юборилса, унинг ичида кимёвий ўзгариш юз бериб, электр энергияси кимёвий энергияга айланади. Сўнгра бу элемент электродлари сим билан туташтирилса, йиғилган кимёвий энергия ҳисобига электр энергия ҳосил бўлади, яъни кимёвий энергия ҳисобига электр энергияси ҳосил бўлади. Кимёвий энергия электр энергияга айланади (элемент электр оқими беради). Бундай электрокимёвий элемент *аккумулятор* дейилади. Шундай қилиб, аккумуляторлар иккиламчи электр манбаидир. Аккумуляторлар зарядланганда борадиган реакция билан зарядсизланганда борадиган реакция бир-бирига қарама-қарши кимёвий реакциялардир.

Умуман, ҳамма қайтар гальваник элементлар аккумулятор бўла олиши мумкин. Лекин айрим сабабларга кўра, масалан, электр сиғими кичик бўлиши, моддалар физик ҳолатининг тўла қайтар бўлмаслигини сақлаш натижасида баъзи кимёвий ва бошқа ўзгаришларнинг бўлиши туфайли қайтар гальваник элементларнинг кўпчилиги аккумулятор бўла олмайди.

Ҳозир амалда икки хил аккумулятор — кислотали (қўрғошинли) ва ишқорли аккумулятор кўп тарқалган.

*Кислотали (қўрғошин) аккумулятор* сирти қўрғошин оксид пастаси билан қопланган икки қўрғошин электроддан иборат. Электролит сифатида сульфат кислотанинг 25 — 30 % ли эритмаси (солиштирма оғирлиги тахминан 1,15 — 1,21) ишлатилади. Сульфат кислотага туширилган қўрғошин пластинка сиртида қўрғошин оксид, сульфат кислота эритмасида $PbSO_4$ га айланади. Натижада қуйидаги электро — кимёвий занжир вужудга келади:

$$PbSO_4 \mid H_2SO_4 \mid PbSO_4.$$

Системадан электр оқими ўтказилганда манфий қутбда $Pb^{2+}$ иони Pb — гача қайтарилади.

Мусбат қутбда эса $Pb^{2+}$ иони $Pb^{4+}$ гача оксидланади. Шундай қилиб, қўрғошин иккала электродда икки хил ҳолатга келади ва ҳар хил қийматли электр потенциалга



эга бўлади. Натижада қуйидагича электрокимёвий **занжир** вужудга келади: $Pb, PbSO_4 \mid H_2SO_4 \mid PbSO_4, PbO_2$. **Аккумулятор** ишлаганда (зарядсизланганда) бу **жараённинг** тескариси боради ва қўрғошин иккала **электродда бир хил** оксидланиш даражасига эга бўлади. **Шундай қилиб, аккумулятор** ишлаганда, яъни электр оқими **берилганда қуйи**даги жараёнлар боради:

мусбат қутбда: $Pb^{4+} + 4H^+2e \rightarrow Pb^{2+}$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$$

ёки умумий кўринишда: $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

Демак, мусбат электродда ҳосил бўлган потенциал:

$$\pi_1 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{2+}}}{a_{Pb^{4+}}}$$

бўлади. $\pi_0$ — қўрғошиннинг нормал потенциали.

манфий қутбда: $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$$

ёки умумий кўринишда: $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e$

Демак, манфий электродда ҳосил бўлган потенциал

$$\pi_2 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$$

бўлади.

Электродларда борган реакцияларнинг тенгламалари умумлаштирилса аккумуляторда борган реакция тенгламаси чиқади. Аккумулятор зарядланганда (ундан электр оқими ўтказилганда) бу реакциянинг акси боради. Шундай қилиб, аккумуляторда содир бўладиган реакцияларни қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

зарядсизланганда

$$Pb + PbO_2 + 2SO_4^- + 4H^- \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$$

зарядланганда

Кислотали аккумуляторнинг электр юритувчи кучи $E = \pi_1 - \pi_2 = 2{,}02$ в бўлади. Бу қийматни юқоридаги $\pi_1$ ва $\pi_2$ нинг тенгламаларидан ҳисоблаб топиш мумкин.

Ишқорли аккумулятор: никель (III)-гидроксид (мусбат) ва темир (манфий) электродлардан иборат. Электролит сифатида ўювчи калийнинг тўйинган эритмаси ишла-

тилади. Бу элементнинг занжири қуйидагича ифодаланади:

$$Fe^{-} \mid KOH \mid {}^{+}Ni(OH)_3$$

Аккумулятор зарядсизланган (ишлаган) да қуйидаги жараёнлар боради:

мусбат электродда

$$2Ni(OH)_3 + 2e \rightarrow 2Ni(OH)_2 + 2OH^{-}$$

манфий электродда

$$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e$$

$$Fe + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)2$$

Демак, умумий реакция:

$$Fe + 2Ni(OH)_3 \underset{\text{зарядсизланганда}}{\overset{\text{зарядланганда}}{\longrightarrow}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Ишқорли аккумуляторнинг электр юритувчи кучи 1,35 — 1,39 в га тенг.

Бундан ташқари, кадмий — никель ва кумуш — рух ишқорий аккумулятори ҳам мавжуд.

Ёқилғи элемент — гальваник элементларда электр оқими оксидловчи-қайтарувчи кимёвий реакциялар энергияси ҳисобига вужудга келишини кўрдик. Саноатда ҳам электр энергия оксидловчи кислород билан қайтарувчи ёқилғи (масалан, кўмир) ўртасида борадиган оксидланиш қайтарилиш реакциясидан ҳосил бўладиган энергия ҳисобига вужудга келади. Бу жараён бир оз мураккаброқ боради. Олдин кимёвий энергия иссиқлик энергиясига, иссиқлик энергияси механик энергияга ва ниҳоят, механик энергия электр энергияга айланади. Лекин бу хил жараёнларда фойдали иш коэффициенти 40 % дан ошмайди. Ёқилғи энергиясини тўғридан-тўғри электр энергияга айлантириш мумкин (бу ишнинг мумкинлиги XIX асрнинг охирларида исботланган). Бундай элементлар водород (ёқилғи) ва кислород (оксидловчи) гальваник элементидир:

$$(Ni)H_2 \mid 3O - 40\%\ KOH \mid {}^{+}O_2(Ni)$$

Бу элемент ишлаганда қуйидаги жараён боради:

манфий қутбда: $2H_2 + 4OH^{-} \rightarrow 4H_2O + 4e$



мусбат қутбда: $O_2 + 2H_2O \rightarrow 4\ OH^{-} - 4e$

умумий реакция $2H_2O + O_2 = 2\ H_2O$ (суюқ)

Бу элементни ЭЮК 0,7—0,9 вольтга, оқим зичлиги 200—300 м/см$^2$ га етади.

Ёқилғи элементларнинг мунтазам ишлашини таъмин қилиш ва қутбланишини олдини олиш мақсадида турли катализаторлар қўлланилади. Манфий қутбда — вольфрам карбамид, металл сульфидлари (молибден, кобальт, никель ва вольфрамнинг сульфидлари), мусбат қутбда, платина, кумуш ва магний каби металларнинг катализаторлари қўлланилади.

Ҳозир бошқа ёқилғи элементлари ҳам бор. Уларнинг фойдали иш коэффициенти 75—90%. Коррозия жараёнида металлар ўзларининг оксид ва гидроксидларига айланади. Оксид ва гидроксидлар металлга нисбатан барқарордир, шунга кўра, термодинамика принципларига биноан бу жараён ўз-ўзича борадиган жараёндир.

Масалан, гидразин — ҳаво элементи:

$$N_2H_4\ /KOH/\ \text{ҳаво}$$

Манфий қутбда никель, активланган палладий катализатори қўлланилади.

Метанол — ҳаво элементи

$$CH_3OH \mid \begin{matrix}\text{кислота ёки} \\ \text{ишқор}\end{matrix} \mid \text{ҳаво}$$

Манфий қутбда — платина, палладий катализаторлари қўлланилади.

## МЕТАЛЛАРНИНГ ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ КОРРОЗИЯСИ

**Электрокимёвий коррозия механизми.** Металлар ҳаво, туз, сув, кислота ва ишқор эритмалари таъсирида емирилади. Металларнинг, умуман, турли моддаларнинг ташқи муҳит билан кимёвий ёки электрокимёвий таъсирланиши натижасида бузилиши ва емирилишига *коррозия* дейилади.

Коррозия халқ хўжалигига жуда катта зарар етказади.

Табиий шароитда металлар, коррозияга учраши мумкин. Коррозиянинг хиллари ўзининг моҳияти, механизми жиҳатидан бир-биридан жуда кескин фарқ қилади. Коррозия физик кимёвий табиатига кўра икки хил бўлади: кимёвий коррозия ва электрокимёвий коррозия.

Кимёвий коррозия юқори температурада металлга ноэлектролит суюқлик — газлар таъсир қилганда кимёвий

реакция натижасида содир бўлади. Юқори температура таъсирида ҳавода темирнинг занглаши бунга мисол бўлади. Лекин, паст температурада юқори тезлик билан борадиган электрокимёвий коррозия хили ҳам жуда кўп тарқалган. Кўп зарар халқ хўжалигига шу хил коррозиядан келади. Қуйида биз фақат электрокимёвий коррозия тўғрисида баҳс юритамиз.

*Электрокимёвий коррозия* металлар электролит эритмалари муҳитида турганда содир бўлади. Коррозия оқибатида оксидлар ва гидроксидлар ҳосил бўлади. Шундай қилиб, коррозиянинг кимёвий сабаби, металл оксиди ва гидроксидининг шу металлга нисбатан барқарор бўлишидир. Коррозия мехзанизми гальваник элемент ҳосил бўлишидан иборат. Шундай қилиб, металлнинг электрокимёвий коррозияга учраши уларда электр гальваник элементларнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ.

Металлар кўпинча соф бўлмайди, металл буюмлар эса асосан металл қотишмаларидан тайёрланади. Шунинг учун металл ёки металл буюм электролит эритмасига туширилса ёки нам ҳавода қолдирилса, гальваник элементлар ҳосил бўлади. Металлнинг ўзи бир қутб бўлса, ундаги аралашма иккинчи қутб бўлади ва шу металлнинг ўзи қутбларни туташтирувчи ўтказгич вазифасини бажаради. Натижада гальваник элементлар ишлай бошлайди. Оксидланиш жараёни бораётган қутб *анод*, қайтарилиш жараёни бораётган қутб *катод* дейилади. Шунга кўра, электролизда оксидланиш мусбати қутбда ва қайтарилиш манфий қутбда боради, гальваник-элементларда эса аксинчадир. Шунинг учун ҳам электролизда манфий қутб катод ва мусбат қутб анод бўлади, гальваник элементларда аксинча манфий қутб анод, мусбат қутб эса катод бўлади. Бу вақтда юқорида кўриб ўтилганидек, электр-манфийроқ металл манфий қутб анод бўлиб, металл гидратланган ион ($M^+nH_2O$) ҳолида эритмага ўтади, яъни оксидланади.

Катодда эса эритмадаги $H_3O^+$ ионн металлдан электродни олиб зарядсизланади (қайтарилади):

$$2H_3O^+ + e \rightarrow 2H_2O + H_2$$

Натижада катод майдонида водород ажралиб чиқади. Электрон металл юзаси бўйича ҳаракат қилади ва юқоридаги реакция натижасида юзадан чиқиб кетади. Шундай қилиб, коррозия металл юзасидан электрон кетиши билан бошланган.



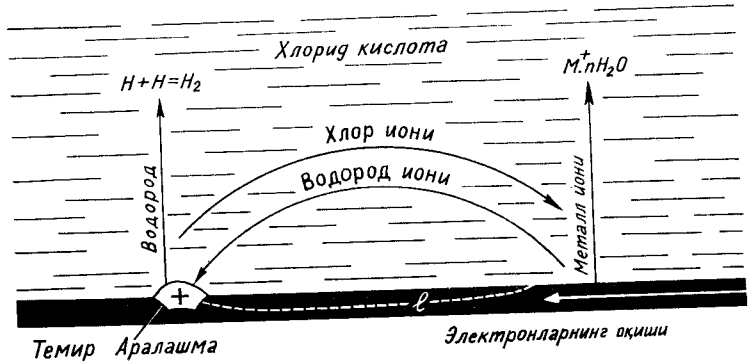
Металл тоза бўлганда ҳам унинг маълум жойлари турли физик кимёвий хоссага эга бўлиши натижасида микроэлемент ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, тоза алюминий ёки темир таёқчаси букилса, букилган жойи анод, букилмаган жойи эса катод бўлади. Темир таёқчаларнинг букилган жойи кўпроқ коррозияланганини кўрган бўлсангиз керак. Кристалларнинг юзаси анод, кристалларнинг ичи эса катод бўлади. XI. 4-расмда кислота эритмасига туширилган металларнинг коррозияланиш жараёни тасвирланган.

Катод жараёнини осонлаштирувчи моддаларнинг мавжудлиги коррозияни тезлатади. Масалан, катод қисмида водород иони қайтарилаётган бўлса, эритмада мавжуд бўлган оксидловчилар (масалан, сувда эриган кислород) ажралиб чиқаётган водород атоми билан бирикиб, H+ ионининг қайтарилишини осонлаштиради (кислороднинг қутбсизланиши).

Юзадан электроннинг кетишини осонлаштирувчи ва электронни ўзига осон бирлаштирувчи факторлар — моддалар коррозияни тезлатади. Бундай модда оксидловчилардир. Масалан, эритмада (сувда) доимо кислород эриган бўлади ва қуйидаги реакция боради:

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$$

Бу реакция бўйича кислороднинг қайтарилиш потенциали $OH^-$ ионининг қайтарилиш потенциалидан мусбатроқ ва демак, «а» реакция «б» га нисбатан осонроқ (олдин) боради.




*XI.4-расм.* Коррозияланиш схемаси.

Демак, электрокимёвий коррозия электр оқимининг вужудга келиши билан боғлиқ экан. Шундай экан, коррозия тезлиги электр оқимининг миқдорига, бу эса элемент қутбларидаги потенциаллар айирмасига пропорционалдир. Электрод потенциал айирмаси анод майдонида водород ионининг концентрациясига ва водороднинг ажралиб чиқиш потенциалига, яъни водороднинг ўта кучланишига боғлиқ, бу эса анод электроднинг табиатига — қайси металлдан ясалганига боғлиқ. $C_{H^+}$ нинг ортиши ва ўта кучланишнинг кичик бўлиши бу айирмани оширади. Ўта кучланишнинг катталашиши эса электроднинг потенциалини манфийлаштиради ва натижада потенциаллар айирмаси камаяди. Шундай қилиб, водород ўта кучланишининг ўзгариши қарама-қарши натижага олиб келади, у кўпайса $\Delta\pi$ камаяди. Натижада коррозия сустлашади, лекин электродда водороднинг ажралишини қийинлаштиради ва аксинча. Анод участкада қутбсизлантирувчи (деполлязатор, масалан, кислород) киритилса, ўта кучланишнинг ўзгариши, сезиларли бўлмайди. Шунинг учун, қутбланиш (қутбловчи моддалар) электрокимёвий коррозияни сусайтиради, аксинча юқорида кислород мисолида кўриб ўтилганидек, қутбсизлантирувчи моддалар коррозияни тезлаштиради.

Коррозиянинг боришига pH нинг қиймати ҳам катта таъсир этади. $H^+$ ионлари концентрациясининг кўпайиши уларнинг катодда зарядсизланишини осонлаштиради ва демак, коррозияни кучайтиради.

## МЕТАЛЛАРНИ КОРРОЗИЯДАН САҚЛАШ УСУЛЛАРИ

Коррозияга қарши кураш усулларининг ҳаммаси металл сиртини электролит муҳитидан ажратиш ва микрогальваник элементлар электр оқимини камайтиришга асосланган. Биз бу усулларнинг баъзилари билан танишиб ўтамиз.

Коррозиянинг боришига оксид ва гидроксидлардан иборат коррозия маҳсулотлари катта қаршилик кўрсатади. Бу маҳсулотлар металл сиртида юпқа парда ҳосил қилади. Бу парда металлни янада коррозияланишдан сақлаб қолади. Оксид ёки гидроксид пардаларни коррозиядан сақлашни В. А. Кистяковский яхши текширган. Масалан, алюминий темирга қараганда юқори мусбат потенциалга эга бўлганлиги учун темирдан кўра осонроқ коррозияланиши



керак. Лекин шунга қарамасдан, атмосферада алюминий коррозияга темирдан кўра анча чидамлидир. Бунинг сабаби шундаки, алюминий коррозияланганда, унинг сирти зич оксид парда билан қопланади. Бу парда қалинлашган сари (уларнинг қалинлиги 50—100 A° га етади) металл ичига ҳавонинг кириши қийинлашади, натижада коррозия тўхтайди. Бундай пардалар ҳамма металларда бўлади. Лекин уларни коррозиядан сақланиш хусусияти ҳар хилдир.

Металлар пассивланганда уларнинг коррозияга бардош бериш хусусияти кучаяди. Металларнинг пассивланишида юқорида айтиб ўтилган оксид ва шу сингари пардаларнинг асосий роль ўйнаши яхши исботланган. Металлар пассивланганда уларнинг ион ҳолида эритмага ўтиши қийинлашади.

Металларни коррозиядан сақлашда металлни пассивлаш усули алоҳида аҳамиятлидир. Металларни реакцияга кириш мойиллигини йўқотишга (ёки сустлаштиришга) пассивланиш жараёни дейилади. Пассивланган металларнинг кимёвий хоссалари ҳам ўзгаради. Улар реакцияга суст киришади. Кучланишлар қаторида ўз ўринларини ўзгартиради. Пассив ҳолдаги темир мис тузлари эритмасидан мисни сиқиб чиқара олмайди. Электролиз вақтида хромдан ясалган анод эритмага актив ҳолда $Cr^{3+}$ катионини, пассив ҳолда эса $CrO_4^{2-}$ анионини беради. Марганецдан ясалган анод пассивланиш даражасига қараб, $Mn^{2+}$, $Mn^{4+}$ ёки $MnO_2^-$ ионини юборади.

Металларни икки усул билан: кимёвий ва электрокимёвий усул билан пассивлаштириш мумкин.

Кимёвий усул. Баъзи металларни (масалан, темир, никель, хром) концентрланган нитрат кислота, бихромат, перманганат, хлорат каби оксидловчилар билан пассивлаштириш мумкин. Баъзи металлар (хром, олтин, платина) совуқда ҳаводаги кислород таъсирида ҳам пассивланиши мумкин.

Электрокимёвий пассивлаш. Анодга, яъни металл электродга мувозанат потенциалидан катта потенциал берилса, у пассивлашиши мумкин. Масалан, никелли электродга ташқаридан бериладиган оқимнинг зичлигини ошира борилса, оқимнинг кичик зичлигида электродда Фарадей қонунига мувофиқ Ni ажралиб чиқади. Оқим зичлиги маълум даражага етганда аноднинг потенциали кескин ошади ва оқим кучи камаяди. Бу вақтда Ni нинг эритмага ўтиши тўхтайди. Шундай қилиб никел пассивлашади.

Пассивланиш шароитига муҳитнинг реакцияси, унда турли аралашмаларнинг мавжудлиги ва температура таъсир кўрсатади. Масалан, никель, молибден, вольфрамларнинг пассивланиши ишқорий муҳитга қараганда кислотали муҳитда камроқ оқим зичлигида содир бўлади, хром учун аксинча эритмада $Cl^-$ ионининг мавжудлиги пассивланиш вақтини узайтиради (секин пассивлашади), аксинча йодат, бромат ионларининг мавжудлиги пассивланишни тезлатади. Температуранинг кўтарилиши пассивланишни қийинлаштиради ва юқори оқим зичлигини талаб қилади.

Пассивланган металлни қайтадан актив ҳолатга келтириш мумкин. Агар пассивланган металлни катод сифатида ишлатилса актив ҳолатга ўтади. Сув остида, суюлтирилган кислотали эритмада, галоид ионларини тутган эритма қайтарувчи моддалар эритмаси ичида суюқланганда, механик равишда металл сирти қириб ташланганда ҳам актив ҳолатга ўтади. Иситиш ўтиш жараёнини тезлатади.

Коррозияга қарши курашнинг энг кўп қўлланиладиган усули коррозияланиши мумкин бўлган *металлнинг сиртини бошқа материаллар билан қоплашдан иборат*. Бу қопламалар, асосан, металл сиртини электролит муҳитидан ажратиб микрогальваник элементлар ҳосил бўлишига йўл қўймайди. Шунинг учун қопламалар зич бўлиши, улар коррозиядан сақланувчи металл юзасига бир текисда ва яхши ёпишиши керак. Ҳозирги вақтда турли қопламалар ишлатилади.

Қандай қопламадан фойдаланиш коррозияланувчи металл ёки металл буюмнинг қайси шароитда ишлашига боғлиқ. Масалан, тураржойларда ишлатиладиган ва зарб емайдиган, ишқаланмайдиган металл буюмлар локланади ёки уларнинг сиртига кимёвий усулда ишлов берилади: темир буюмлар тобланади, фосфатлантирилади, алюминий буюмлар эса оксидлантирилади.

Суюқлик ичида (сувда, туз, кислота ва асос эритмаларида) ишлашга мўлжалланган металл буюмлар металл ва металлмаслар билан қопланади. Сув ёки нам ҳавода ишлайдиган буюмлар рухланади, сульфат кислота ичида ишлайдиган буюмлар қўрғошин билан қопланади, идиш-товоқ, совун заводи асбоблари, умуман, органик моддалар эритмаси ва озиқ-овқат маҳсулотлари учун мўлжалланган буюмлар эса никелланади ва ҳоказо.

Агар буюмларни коррозиядан сақлаш билан бирга, уларни чиройли қилиш ҳам керак бўлса, бундай буюмлар никелланади, хромланади, кумушланади ва ҳоказо.



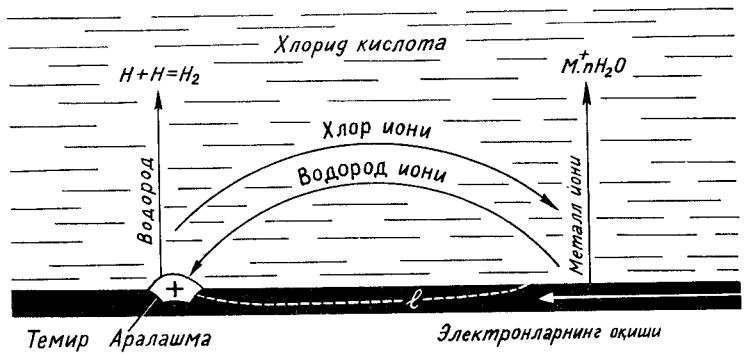
Металл тоза бўлганда ҳам унинг маълум жойлари турли физик кимёвий хоссага эга бўлиши натижасида микроэлемент ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, тоза алюминий ёки темир таёқчаси букилса, букилган жойи анод, букилмаган жойи эса катод бўлади. Темир таёқчаларнинг букилган жойи кўпроқ коррозияланганини кўрган бўлсангиз керак. Кристалларнинг юзаси анод, кристалларнинг ичи эса катод бўлади. XI. 4-расмда кислота эритмасига туширилган металларнинг коррозияланиш жараёни тасвирланган.

Катод жараёнини осонлаштирувчи моддаларнинг мавжудлиги коррозияни тезлатади. Масалан, катод қисмида водород иони қайтарилаётган бўлса, эритмада мавжуд бўлган оксидловчилар (масалан, сувда эриган кислород) ажралиб чиқаётган водород атоми билан бирикиб, H+ ионининг қайтарилишини осонлаштиради (кислороднинг қутбсизланиши).

Юзадан электроннинг кетишини осонлаштирувчи ва электронни ўзига осон бирлаштирувчи факторлар — моддалар коррозияни тезлатади. Бундай модда оксидловчилардир. Масалан, эритмада (сувда) доимо кислород эриган бўлади ва қуйидаги реакция боради:

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$$

Бу реакция бўйича кислороднинг қайтарилиш потенциали $OH^-$ ионининг қайтарилиш потенциалидан мусбатроқ ва демак, «а» реакция «б» га нисбатан осонроқ (олдин) боради.




*XI.4-расм.* Коррозияланиш схемаси.

Демак, электрокимёвий коррозия электр оқимининг вужудга келиши билан боғлиқ экан. Шундай экан, коррозия тезлиги электр оқимининг миқдорига, бу эса элемент қутбларидаги потенциаллар айирмасига пропорционалдир. Электрод потенциал айирмаси анод майдонида водород ионининг концентрациясига ва водороднинг ажралиб чиқиш потенциалига, яъни водороднинг ўта кучланишига боғлиқ, бу эса анод электроднинг табиатига — қайси металлдан ясалганига боғлиқ. $C_{H^+}$ нинг ортиши ва ўта кучланишнинг кичик бўлиши бу айирмани оширади. Ўта кучланишнинг катталашиши эса электроднинг потенциалини манфийлаштиради ва натижада потенциаллар айирмаси камаяди. Шундай қилиб, водород ўта кучланишининг ўзгариши қарама-қарши натижага олиб келади, у кўпайса $\Delta\pi$ камаяди. Натижада коррозия сустлашади, лекин электродда водороднинг ажралишини қийинлаштиради ва аксинча. Анод участкада қутбсизлантирувчи (деполлязатор, масалан, кислород) киритилса, ўта кучланишнинг ўзгариши, сезиларли бўлмайди. Шунинг учун, қутбланиш (қутбловчи моддалар) электрокимёвий коррозияни сусайтиради, аксинча юқорида кислород мисолида кўриб ўтилганидек, қутбсизлантирувчи моддалар коррозияни тезлаштиради.

Коррозиянинг боришига pH нинг қиймати ҳам катта таъсир этади. $H^+$ ионлари концентрациясининг кўпайиши уларнинг катодда зарядсизланишини осонлаштиради ва демак, коррозияни кучайтиради.

## МЕТАЛЛАРНИ КОРРОЗИЯДАН САҚЛАШ УСУЛЛАРИ

Коррозияга қарши кураш усулларининг ҳаммаси металл сиртини электролит муҳитидан ажратиш ва микрогальваник элементлар электр оқимини камайтиришга асосланган. Биз бу усулларнинг баъзилари билан танишиб ўтамиз.

Коррозиянинг боришига оксид ва гидроксидлардан иборат коррозия маҳсулотлари катта қаршилик кўрсатади. Бу маҳсулотлар металл сиртида юпқа парда ҳосил қилади. Бу парда металлни янада коррозияланишдан сақлаб қолади. Оксид ёки гидроксид пардаларни коррозиядан сақлашни В. А. Кистяковский яхши текширган. Масалан, алюминий темирга қараганда юқори мусбат потенциалга эга бўлганлиги учун темирдан кўра осонроқ коррозияланиши



керак. Лекин шунга қарамасдан, атмосферада алюминий коррозияга темирдан кўра анча чидамлидир. Бунинг сабаби шундаки, алюминий коррозияланганда, унинг сирти зич оксид парда билан қопланади. Бу парда қалинлашган сари (уларнинг қалинлиги 50—100 A° га етади) металл ичига ҳавонинг кириши қийинлашади, натижада коррозия тўхтайди. Бундай пардалар ҳамма металларда бўлади. Лекин уларни коррозиядан сақланиш хусусияти ҳар хилдир.

Металлар пассивланганда уларнинг коррозияга бардош бериш хусусияти кучаяди. Металларнинг пассивланишида юқорида айтиб ўтилган оксид ва шу сингари пардаларнинг асосий роль ўйнаши яхши исботланган. Металлар пассивланганда уларнинг ион ҳолида эритмага ўтиши қийинлашади.

Металларни коррозиядан сақлашда металлни пассивлаш усули алоҳида аҳамиятлидир. Металларни реакцияга кириш мойиллигини йўқотишга (ёки сустлаштиришга) пассивланиш жараёни дейилади. Пассивланган металларнинг кимёвий хоссалари ҳам ўзгаради. Улар реакцияга суст киришади. Кучланишлар қаторида ўз ўринларини ўзгартиради. Пассив ҳолдаги темир мис тузлари эритмасидан мисни сиқиб чиқара олмайди. Электролиз вақтида хромдан ясалган анод эритмага актив ҳолда $Cr^{3+}$ катионини, пассив ҳолда эса $CrO^{2-}_4$ анионини беради. Марганецдан ясалган анод пассивланиш даражасига қараб, $Mn^{2+}$, $Mn^{4+}$ ёки $MnO^-_2$ ионини юборади.

Металларни икки усул билан: кимёвий ва электрокимёвий усул билан пассивлаштириш мумкин.

Кимёвий усул. Баъзи металларни (масалан, темир, никель, хром) концентрланган нитрат кислота, бихромат, перманганат, хлорат каби оксидловчилар билан пассивлаштириш мумкин. Баъзи металлар (хром, олтин, платина) совуқда ҳаводаги кислород таъсирида ҳам пассивланиши мумкин.

Электрокимёвий пассивлаш. Анодга, яъни металл электродга мувозанат потенциалидан катта потенциал берилса, у пассивлашиши мумкин. Масалан, никелли электродга ташқаридан бериладиган оқимнинг зичлигини ошира борилса, оқимнинг кичик зичлигида электродда Фарадей қонунига мувофиқ Ni ажралиб чиқади. Оқим зичлиги маълум даражага етганда аноднинг потенциали кескин ошади ва оқим кучи камаяди. Бу вақтда Ni нинг эритмага ўтиши тўхтайди. Шундай қилиб никел пассивлашади.

Пассивланиш шароитига муҳитнинг реакцияси, унда турли аралашмаларнинг мавжудлиги ва температура таъсир кўрсатади. Масалан, никель, молибден, вольфрамларнинг пассивланиши ишқорий муҳитга қараганда кислотали муҳитда камроқ оқим зичлигида содир бўлади, хром учун аксинча эритмада $Cl^-$ ионининг мавжудлиги пассивланиш вақтини узайтиради (секин пассивлашади), аксинча йодат, бромат ионларининг мавжудлиги пассивланишни тезлатади. Температуранинг кўтарилиши пассивланишни қийинлаштиради ва юқори оқим зичлигини талаб қилади.

Пассивланган металлни қайтадан актив ҳолатга келтириш мумкин. Агар пассивланган металлни катод сифатида ишлатилса актив ҳолатга ўтади. Сув остида, суюлтирилган кислотали эритмада, галоид ионларини тутган эритма қайтарувчи моддалар эритмаси ичида суюқланганда, механик равишда металл сирти қириб ташланганда ҳам актив ҳолатга ўтади. Иситиш ўтиш жараёнини тезлатади.

Коррозияга қарши курашнинг энг кўп қўлланиладиган усули коррозияланиши мумкин бўлган *металлнинг сиртини бошқа материаллар билан қоплашдан иборат*. Бу қопламалар, асосан, металл сиртини электролит муҳитидан ажратиб микрогальваник элементлар ҳосил бўлишига йўл қўймайди. Шунинг учун қопламалар зич бўлиши, улар коррозиядан сақланувчи металл юзасига бир текисда ва яхши ёпишиши керак. Ҳозирги вақтда турли қопламалар ишлатилади.

Қандай қопламадан фойдаланиш коррозияланувчи металл ёки металл буюмнинг қайси шароитда ишлашига боғлиқ. Масалан, тураржойларда ишлатиладиган ва зарб емайдиган, ишқаланмайдиган металл буюмлар локланади ёки уларнинг сиртига кимёвий усулда ишлов берилади: темир буюмлар тобланади, фосфатлантирилади, алюминий буюмлар эса оксидлантирилади.

Суюқлик ичида (сувда, туз, кислота ва асос эритмаларида) ишлашга мўлжалланган металл буюмлар металл ва металлмаслар билан қопланади. Сув ёки нам ҳавода ишлайдиган буюмлар рухланади, сульфат кислота ичида ишлайдиган буюмлар қўрғошин билан қопланади, идиш-товоқ, совун заводи асбоблари, умуман, органик моддалар эритмаси ва озиқ-овқат маҳсулотлари учун мўлжалланган буюмлар эса никелланади ва ҳоказо.

Агар буюмларни коррозиядан сақлаш билан бирга, уларни чиройли қилиш ҳам керак бўлса, бундай буюмлар никелланади, хромланади, кумушланади ва ҳоказо.



2. Энергия тўсинининг баландлигини, яъни активланиш энергиясини камайтириш (бунга катализатор ёрдамида эришилади).

3. Реакциянинг активланиш энергиясини молекулалардан кўп энергия талаб қилмайдиган бир қанча майда активланиш энергияларига парчалаш (катализатор ёрдами билан эришилади).

Мономолекуляр реакциялар. Актив тўқнашиш назарияси мономолекуляр реакциянинг активланиш сабабини тушунтиришда муҳим аҳамиятга эга, чунки у мономолекуляр реакциянинг механизмини тушунишга ёрдам беради. Мономолекуляр реакциянинг тезлиги температуранинг ўзгариши билан ўзгаради ва бу ўзгариш Аррениус — Вант-Гофф қонунига бўйсунади. Иккинчи томондан, уларнинг активланиш энергияси бимолекуляр реакцияларнинг активланиш энергияси билан бир хил, яъни деярли бир хил қийматга эга. Буларнинг ҳаммаси мономолекуляр реакциялар ҳам тўқнашишлар натижасида содир бўлишини кўрсатади. Демак, реакция бориши учун зарур тебранма энергияси бор молекулаларнинг бир-бирига тўқнашиши натижасида ҳосил бўлади, деб фараз қилишга тўғри келади. Лекин бундай вақтда реакциянинг тезлиги концентрациянинг иккинчи даражасига боғлиқ бўлиши керак, ваҳоланки, мономолекуляр реакциялар биринчи тартибли реакциялар бўлиб, реакциянинг тезлиги концентрациянинг биринчи даражасига боғлиқдир.

Бу зиддиятнинг сабаби қуйидагича: жараён уч босқичда боради.

1. Активланиш: $A+A \xrightarrow{k_1} A^*+A$

2. Активланган молекуланинг бошқа молекулалар билан тўқнашиши натижасида ўз активлигини йўқотиши (активсизланиш):

$$A^*+A \xrightarrow{k_2} A+A$$

3. Актив молекуланинг парчаланиб, реакция маҳсулотларини ҳосил қилиши

$$A^* \xrightarrow{k_3} B+C+...$$

Стационар шароитда актив молекулаларнинг концентрацияси ўзгармас бўлганлиги учун унинг ҳосил бўлиши ва йўқолиш тезлиги тенг бўлади:

$$k_1[A]^2=k_2[A][A^*]+k_3[A^*]$$

Бу тенгламадан:

$$[A^{\neq}]=\frac{k_1[A]^2}{k_2[A]+k_3}$$

реакциянинг тезлиги

$$-\frac{dA}{dt}=k_3[A^{\neq}]=\frac{k_1k_3[A]^2}{k_2[A]+k_3} \qquad (XII.33)$$

Тўқнашиш натижасида ҳосил бўлган актив молекулалар ўша ондаёқ парчаланмасдан, маълум вақт мавжуд бўлиб туради. Агар актив молекулаларнинг мавжуд бўлиш вақти бирин-кетин келадиган икки тўқнашиш орасидаги вақтдан кўп бўлса, улар парчаланишга улгура олмасдан, иккинчи тўқнашишда активсизланади. Бу вақтда

$$k_2[A]\gg k_3$$

ва

$$-\frac{dA}{dt}=\frac{k_1\cdot k_3}{k_2}[A]=k[A]$$

Актив молекулаларнинг сони концентрацияга пропорционал бўлади ва натижада реакция биринчи тартиб билан боради.

Агар аксинча актив молекулаларнинг мавжуд бўлиш вақти икки тўқнашиш орасидаги вақтдан кам бўлса, актив молекулаларнинг кўпчилиги иккинчи тўқнашишга етмай, активсизланишга улгура олмасдан ажралиб кетади. Бундай ҳолда активланиш энг секин борувчи жараён бўлиб, реакциянинг умумий тезлиги айнан шу жараёнга боғлиқ. Тезлик тўқнашишлар сонига ва концентрациянинг квадратига пропорционал бўлади ҳамда реакция иккинчи тартиб билан боради:

$$k_3\gg k_2[A]$$

ва

$$-\frac{dA}{dt}=k_1[A]^2$$

Демак, активсизланиш ва парчаланиш тезликларининг нисбатига қараб, мономолекуляр реакциялар биринчи, иккинчи ёки касрли тартиб билан бориши мумкин.

Реакциянинг тартиби концентрациянинг ўзгариши билан ўзгартирилиши мумкин. Моддаларнинг концентрацияси ортиши билан актив молекулаларни активсизловчи тўқнашишлар сони ҳам ортади. Натижада актив молекулаларнинг парчаланиш эҳтимоллиги камаяди. Шунинг учун юқори концентрацияда мономолекуляр реакциялар биринчи тартибда боради ва концентрация камайиши билан секин-аста иккинчи тартибга ўтади.



Ўтказилган тажрибалар юқоридаги мулоҳазаларнинг тўғрилигини исботлайди. Масалан, азот (V)-оксиднинг ажралиш реакцияси кўпгина муаллифлар томонидан текширилган.

$$2N_2O_3\rightarrow O_2+2N_2O_4\rightarrow 4NO_2$$

Бу реакция 0,005 мм сим. уст.дан паст босимда (иккинчи тартибли) бўлиши тасдиқланган.

Реакцияни газлар аралашмасида олиб бориш ҳам реакциянинг тартибига таъсир қилади, чунки аралашган газларнинг молекулалари активсизланиш тўқнашишларида иштирок этиб, реакциянинг иккинчи тартибга ўтишига йўл қўймайди. Юқорида кўрсатилган вақтларнинг нисбатига концентрация ва бетараф газлар мавжудлигидан ташқари таъсир қиладиган бошқа омиллар бўлиб, уни ўтар ҳолат назарияси тушунтириб беради.

**Ўтар ҳолат назарияси.** Актив тўқнашиш назарияси кимёвий кинетиканинг кўпгина масалаларини тушунишга ёрдам беради. Лекин, баъзан бу назария билан олинган натижалар тажрибадан олинган натижаларга зид келади ва айни масалаларни етарли аниқликда тушунтира олмайди. Масалан, тез ва секин борадиган реакцияларни тушунтиришда яхши асосланмаган қўшимча назариядан (XII.30), (XII.31) тенгламадаги стерик фактор, энергиянинг молекулаларнинг эркинлик даражалари бўйича тақсилманиш назарияларидан фойдаланилади.

Бундан ташқари, тўқнашиш назарияси тўқнашиш жараёнининг механизмини, яъни тўқнашиш вақтида қандай қилиб кимёвий реакция содир бўлишини тушунтира олмади, кимёвий реакция ўзгаришларни ҳаддан ташқари соддалаштирди ва натижада, кўпгина хатоликларга йўл қўйди.

1953 йилда Эйринг ва у билан бир вақтда Поляни кимёвий кинетика масалаларини ҳал қилиш учун янги усул таклиф этдилар. *Бу назария ўтар ҳолат ёки актив комплекс назарияси деб аталади.* Актив тўқнашишлар ва ўтар ҳолат назарияларини бир-бирига қарама-қарши қўйиш керак эмас. Бу назария асосли бўлган бир ҳодисани тушунтиришга интилади ва бир-бирининг камчилигини тўлдиради.

Ўтар ҳолат назариясига мувофиқ, реакцияга киришувчи молекулалар дастлаб бир-бири билан бирлашиб, актив комплекс деб аталадиган оралиқ бирикма ҳосил қилади, сўнгра бу оралиқ бирикма актив комплекс реакция маҳсулотларига ажралади. Агар ВС ва А моддалар реакцияга киришиб, АС ва С моддалар ҳосил қилса, бу реакциянинг боришини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$BC + A \rightleftarrows (BC.A)^{\neq} \rightleftarrows AB + C$$

дастлабки моддалар — актив комплекс — реакция маҳсулотлари

$\neq$ — ишораси актив комплексга тааллуқли. Реакция натижасида B—C боғланиш узилиб, A—B боғланиш ҳосил бўлади. Лекин бу жараён бирданига бормайди. BC молекула A атомига яқинлашган сари B ва C атомлар орасидаги масофа узайиб, B—C боғланиш бўшашиб боради. Худди шу вақтнинг ўзида A ва B атомлар бир-бирига яқинлаша боради, яъни A—B боғланиш ҳосил бўла бошлайди. Маълум бир пайтда B атом бир вақтнинг ўзида ҳам BC ҳам AB молекулага қарашли бўлади, яъни A—B—C комплекси ҳосил бўлади. Атомлар оралиғи ўзгарган сари системанинг энергияси ҳам ўзгара боради. Бу жарённи фазовий координаталар системасида кўрсатиш мумкин. Бунинг учун икки ўққа A—B ва B—C боғланишлари оралиғининг ўзгаришини, бу ўқларга тик бўлган ўққа эса энергиянинг ўзгаришини қўйиш керак. Агар энергия қийматининг ўзгариши A—B ва B—C боғланишлари оралиғининг ўзгариши қўйилган координата ўқлари текислигига туширилса XII.5-расмда кўрсатилган график ҳосил бўлади.

Расмдаги ўқлар реакциянинг йўналишини, рақамлар эса системанинг ҳар хил ҳолатдаги энергиясини кўрсатади. Бу графикни шундай тушунтириш мумкин: тоғли жойни кўз олдингизга келтиринг. Тоғ энг усти пастлашиб ва яна юқорилашиб борсин, яъни эгарга ўхшаш бўлсин. Тоғнинг икки томони чуқур сойлик бўлсин. Агар тоғ ошиб, тоғнинг бир томонидан иккинчи томонига ўтиш керак бўлса, албатта тоғнинг энг паст жойи — эгарнинг ўртаси босиб ўтилади. Тоғнинг энг паст жойи орқали ўтсак ҳам ўтиш вақтида, барибир тоғнинг тепасида бўламиз. Системанинг реакциядан олдинги ҳолатидан сўнгги ҳолатга келиши ҳам худди тоғ ошиб ўтишга ўхшайди (тоғнинг баландлиги системанинг энергиясига ўхшаса, тоғнинг икки томонидаги сой системанинг олдинги ва сўнгги ҳолатига ўхшайди. Система ҳам реакциядан олдинги ҳолатдан реакциядан кейинги ҳолатга ўтишда энергиянинг энг пастини босиб ўтади. Демак, системанинг йўли $p—p'—p''$ бўлади ($p$ — системанинг реакциядан олдинги ҳолати; $p''$ — системанинг реакциядан кейинга ҳолати). $p—p'—p''$ йўлида энг юқори нуқта $p'$ нуқтадир. Демак, система реакцияга киришганда унинг энергияси ортиб, энг юқори қийматга етгандан сўнг яна камая бошлайди. Система эришган энг юқори қийматли энергия активланиш энергиясидир.



2. Энергия тўсининг баландлигини, яъни активланиш энергиясини камайтириш (бунга катализатор ёрдамида эришилади).

3. Реакциянинг активланиш энергиясини молекулалардан кўп энергия талаб қилмайдиган бир қанча майда активланиш энергияларига парчалаш (катализатор ёрдами билан эришилади).

Мономолекуляр реакциялар. Актив тўқнашиш назарияси мономолекуляр реакциянинг активланиш сабабини тушунтиришда муҳим аҳамиятга эга, чунки у мономолекуляр реакциянинг механизмини тушунишга ёрдам беради. Мономолекуляр реакциянинг тезлиги температуранинг ўзгариши билан ўзгаради ва бу ўзгариш Аррениус — Вант-Гофф қонунига бўйсунади. Иккинчи томондан, уларнинг активланиш энергияси бимолекуляр реакцияларнинг активланиш энергияси билан бир хил, яъни деярли бир хил қийматга эга. Буларнинг ҳаммаси мономолекуляр реакциялар ҳам тўқнашишлар натижасида содир бўлишини кўрсатади. Демак, реакция бориши учун зарур тебранма энергияси бор молекулаларнинг бир-бирига тўқнашиши натижасида ҳосил бўлади, деб фараз қилишга тўғри келади. Лекин бундай вақтда реакциянинг тезлиги концентрациянинг иккинчи даражасига боғлиқ бўлиши керак, ваҳоланки, мономолекуляр реакциялар биринчи тартибли реакциялар бўлиб, реакциянинг тезлиги концентрациянинг биринчи даражасига боғлиқдир.

Бу зиддиятнинг сабаби қуйидагича: жараён уч босқичда боради.

1. Активланиш: $A+A \xrightarrow{k_1} A^{\neq}+A$

2. Активланган молекуланинг бошқа молекулалар билан тўқнашиши натижасида ўз активлигини йўқотиши (актвисизланиш):

$$A^{\neq}+A \xrightarrow{k_2} A+A$$

3. Актив молекуланинг парчаланиб, реакция маҳсулотларини ҳосил қилиши

$$A^{\neq} \xrightarrow{k_3} B+C+...$$

Стационар шароитда актив молекулаларнинг концентрацияси ўзгармас бўлганлиги учун унинг ҳосил бўлиши ва йўқолиш тезлиги тенг бўлади:

$$k_1[A]^2=k_2[A][A^{\neq}]+k_3[A^{\neq}]$$

Бу тенгламадан:

$$[A^{\neq}]=\frac{k_1[A]^2}{k_2[A]+k_3}$$

реакциянинг тезлиги

$$-\frac{dA}{dt}=k_3[A^{\neq}]=\frac{k_1k_3[A]^2}{k_2[A]+k_3} \qquad \text{(XII.33)}$$

Тўқнашиш натижасида ҳосил бўлган актив молекулалар ўша ондаёқ парчаланмасдан, маълум вақт мавжуд бўлиб туради. Агар актив молекулаларнинг мавжуд бўлиш вақти бирин-кетин келадиган икки тўқнашиш орасидаги вақтдан кўп бўлса, улар парчаланишга улгура олмасдан, иккинчи тўқнашишда активсизланади. Бу вақтда

$$k_2[A]\gg k_3$$

ва

$$-\frac{dA}{dt}=\frac{k_1\cdot k_3}{k_2}[A]=k[A]$$

Актив молекулаларнинг сони концентрацияга пропорционал бўлади ва натижада реакция биринчи тартиб билан боради.

Агар аксинча актив молекулаларнинг мавжуд бўлиш вақти икки тўқнашиш орасидаги вақтдан кам бўлса, актив молекулаларнинг кўпчилиги иккинчи тўқнашишга етмай, активсизланишга улгура олмасдан ажралиб кетади. Бундай ҳолда активланиш энг секин борувчи жараён бўлиб, реакциянинг умумий тезлиги айнан шу жараёнга боғлиқ. Тезлик тўқнашишлар сонига ва концентрациянинг квадратига пропорционал бўлади ҳамда реакция иккинчи тартиб билан боради:

$$k_3\gg k_2[A]$$

ва

$$-\frac{dA}{dt}=k_1[A]^2$$

Демак, активсизланиш ва парчаланиш тезликларининг нисбатига қараб, мономолекуляр реакциялар биринчи, иккинчи ёки касрли тартиб билан бориши мумкин.

Реакциянинг тартиби концентрациянинг ўзгариши билан ўзгартирилиши мумкин. Молдаларнинг концентрацияси ортиши билан актив молекулаларни активсизловчи тўқнашишлар сони ҳам ортади. Натижада актив молекулаларнинг парчаланиш эҳтимоллиги камаяди. Шунинг учун юқори концентрацияда мономолекуляр реакциялар биринчи тартибда боради ва концентрация камайиши билан секин-аста иккинчи тартибга ўтади.



Ўтказилган тажрибалар юқоридаги мулоҳазаларнинг тўғрилигини исботлайди. Масалан, азот (V)-оксиднинг парчаланиш реакцияси кўпгина муаллифлар томонидан текширилган.

$$2N_2O_3\rightarrow O_2+2N_2O_4\rightarrow 4NO_2$$

Бу реакция 0,005 мм сим. уст.дан паст босимда (иккинчи тартибли) бўлиши тасдиқланган.

Реакцияни газлар аралашмасида олиб бориш ҳам реакциянинг тартибига таъсир қилади, чунки аралашган газларнинг молекулалари активсизланиш тўқнашишларида иштирок этиб, реакциянинг иккинчи тартибга ўтишига йўл қўймайди. Юқорида кўрсатилган вақтларнинг нисбатига концентрация ва бетараф газлар мавжудлигидан ташқари таъсир қиладиган бошқа омиллар бўлиб, уни ўтар ҳолат назарияси тушунтириб беради.

**Ўтар ҳолат назарияси.** Актив тўқнашиш назарияси кимёвий кинетиканинг кўпгина масалаларини тушунишга ёрдам беради. Лекин, баъзан бу назария билан олинган натижалар тажрибадан олинган натижаларга зид келади ва айни масалаларни етарли аниқликда тушунтира олмайди. Масалан, тез ва секин борадиган реакцияларни тушунтиришда яхши асосланмаган қўшимча назариядан (XII.30), (XII.31) тенгламадаги стерик фактор, энергиянинг молекулаларнинг эркинлик даражалари бўйича тақсилманиш назарияларидан фойдаланилади.

Бундан ташқари, тўқнашиш назарияси тўқнашиш жараёнининг механизмини, яъни тўқнашиш вақтида қандай қилиб кимёвий реакция содир бўлишини тушунтира олмади, кимёвий реакция ўзгаришларни ҳаддан ташқари соддалаштирди ва натижада, кўпгина хатоликларга йўл қўйди.

1953 йилда Эйринг ва у билан бир вақтда Поляни кимёвий кинетика масалаларини ҳал қилиш учун янги усул таклиф этдилар. *Бу назария ўтар ҳолат ёки актив комплекс назарияси деб аталади.* Актив тўқнашишлар ва ўтар ҳолат назарияларини бир-бирига қарама-қарши қўйиш керак эмас. Бу назария асосли бўлган бир ҳодисани тушунтиришга интилади ва бир-бирининг камчилигини тўлдиради.

Ўтар ҳолат назариясига мувофиқ, реакцияга киришувчи молекулалар дастлаб бир-бири билан бирлашиб, актив комплекс деб аталадиган оралиқ бирикма ҳосил қилади, сўнгра бу оралиқ бирикма актив комплекс реакция маҳсулотларига ажралади. Агар BC ва A моддалар реакцияга киришиб, AC ва C моддалар ҳосил қилса, бу реакциянинг боришини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$BC + A \rightleftarrows (BC.A)^{\neq} \rightleftarrows AB + C$$

дастлабки моддалар — актив комплекс — реакция маҳсулотлари

$\neq$ — ишораси актив комплексга тааллуқли. Реакция натижасида B—C боғланиш узилиб, A—B боғланиш ҳосил бўлади. Лекин бу жараён бирданига бормайди. BC молекула A атомига яқинлашган сари B ва C атомлар орасидаги масофа узайиб, B—C боғланиш бўшашиб боради. Худди шу вақтнинг ўзида A ва B атомлар бир-бирига яқинлаша боради, яъни A—B боғланиш ҳосил бўла бошлайди. Маълум бир пайтда B атом бир вақтнинг ўзида ҳам BC ҳам AB молекулага қарашли бўлади, яъни A—B—C комплекси ҳосил бўлади. Атомлар оралиғи ўзгарган сари системанинг энергияси ҳам ўзгара боради. Бу жарённи фазовий координаталар системасида кўрсатиш мумкин. Бунинг учун икки ўққа A—B ва B—C боғланишлари оралиғининг ўзгаришини, бу ўқларга тик бўлган ўққа эса энергиянинг ўзгаришини қўйиш керак. Агар энергия қийматининг ўзгариши A—B ва B—C боғланишлари оралиғининг ўзгариши қўйилган координата ўқлари текислигига туширилса XII.5-расмда кўрсатилган график ҳосил бўлади.

Расмдаги ўқлар реакциянинг йўналишини, рақамлар эса системанинг ҳар хил ҳолатдаги энергиясини кўрсатади. Бу графикни шундай тушунтириш мумкин: тоғли жойни кўз олдингизга келтиринг. Тоғ энг усти пастлашиб ва яна юқорилашиб борсин, яъни эгарга ўхшаш бўлсин. Тоғнинг икки томони чуқур сойлик бўлсин. Агар тоғ ошиб тоғнинг бир томонидан иккинчи томонига ўтиш керак бўлса, албатта тоғнинг энг паст жойи — эгарнинг ўртаси босиб ўтилади. Тоғнинг энг паст жойи орқали ўтсак ҳам ўтиш вақтида, барибир тоғнинг тепасида бўламиз. Системанинг реакциядан олдинги ҳолатидан сўнгги ҳолатга келиши ҳам худди тоғ ошиб ўтишга ўхшайди (тоғнинг баландлиги системанинг энергиясига ўхшаса, тоғнинг икки томонидаги сой системанинг олдинги ва сўнгги ҳолатига ўхшайди. Система ҳам реакциядан олдинги ҳолатдан реакциядан кейинги ҳолатга ўтишда энергиянинг энг пастини босиб ўтади. Демак, системанинг йўли $p—p'—p''$ бўлади ($p$ — системанинг реакциядан олдинги ҳолати; $p''$ — системанинг реакциядан кейинга ҳолати). $p—p'—p''$ йўлида энг юқори нуқта p′ нуқтадир. Демак, система реакцияга киришганда унинг энергияси ортиб, энг юқори қийматга етгандан сўнг яна камая бошлайди. Система эришган энг юқори қийматли энергия активланиш энергиясидир.



Агар буюмларни коррозиядан сақлаш билан бирга, уларни механик таъсирларга чидамли ҳам қилиш керак бўлса, бундай буюмларнинг сирти хром билан қопланади.

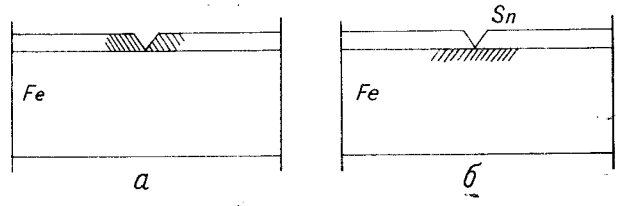
Металл ёки металл буюмларни коррозияга бардош берадиган материаллар билан қоплаш усулларига тўхталиб ўтамиз.

Бу қопламалар коррозиядан сақлаш табиатига кўра икки группага: *анод қоплама* ва *катод қоплама* группаларига бўлинади. Анод қоплама — маълум муҳитда, қопланаётган металл қопланувчи металлга қараганда манфийроқ электрод потенциалига эга бўлади, яъни кучланишлар қаторида қопланувчи металлардан юқорида туради. Катод қоплама эса бунинг аксидир. Темирни рух билан қоплаш анод қопламага, темирни қалай билан қоплаш катод қопламага мисол бўла олади.

Агар қоплама қопланувчи металлни ташқи муҳитдан тўла ажратиб турса, бу икки қоплама орасида принципиал фарқ қолмайди. Лекин қопламаларнинг бир жойи емирилса ва қопланувчи металл ташқи муҳит билан боғланиб қолса, улар орасида фарқ ҳосил бўлади. Бу ҳолатни рухлаш ва қалайлаш мисолида тушунтирамиз (XI.4-расм).

Фараз қилайлик анод қопламада (масалан, рухланиш) қопламанинг бир жойи кўчиб, қопланувчи металл (масалан, темир) нам ҳаво билан тегишиб қолган бўлсин. Бу вақтда худди шу жойда микрогальваник элемент ҳосил бўлади. Рух темирга қараганда электроманфий бўлганлиги учун рух анод қутб, темир эса катод қутб бўлади. Натижада рух коррозиялана бошлайди ва рух тўлиқ емирилиб бўлгунча темир коррозияланмайди. Демак, анод қопланишида қоплама бузилса, яъни бир оз жой кўчиб кетса, қопламанинг ўзи коррозияланиб, қопланувчи металл коррозияланмайди.

Катод қоплашда (қалай билан қоплланганда) анод қоплашнинг акси содир бўлади.




*XI.5-расм.* Катод ва анод қопламалар: *а)* рухлаш (анод қоплама), *б)* қалайлаш (катод қоплама).

Сўнгги вақтларда айниқса, кислотали муҳитда борадиган коррозияга қарши курашда, жараённи *секинлатувчилар (ингибиторлар)* кенг ишлатила бошланди.

Ингибиторлар кўпинча, органик моддалардан иборат бўлади. Улар кимёвий таркиблари жиҳатидан бир неча группага бўлинади. Ингибиторлар таъсир қилиш механизми жиҳатидан ҳам бир неча группага бўлиниши мумкин. Уларнинг баъзилари металлнинг сиртига ўтириб юпқа парда ҳосил қилади ва натижада металлни коррозиядан сақлайди; баъзилари металлнинг ҳамма сиртига бир текис эмас, балки фақат катод ва анод қисмларигагина адсорбиланади, баъзилари эса эриётган металл иони таъсирида коагулланади ва ҳоказо.

Кўпинча, коррозияга қарши курашда коррозияланувчи металлга турли моддалар қўшилади, яъни уларга кимёвий ишлов берилади. Масалан, пўлатга хром ва никель қўшилса пўлат зангламайдиган бўлади.

Қўшиладиган моддаларнинг баъзилари анод фазасининг, яъни анод вазифасини ўтаётган металлнинг термодинамик пухталигини оширади, баъзилари уларни сусайтиради, баъзилари катод фазасининг сиртини яхшилайди. Шунингдек, коррозия маҳсулотини металл сиртига яхши ёпиштиради ва ҳоказо.

XII БОБ

# КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР КИНЕТИКАСИ

## РАСМИЙ (ФОРМАЛ) КИНЕТИКА

Кимёвий реакциялар кинетикаси — кимёвий реакцияларнинг тезлигига турли омилларнинг, яъни реакцияга киришувчи моддаларнинг табиатига, уларнинг концентрациясига, реакция бераётган температураси, катализаторнинг иштирок этиш-этмаслигини ва бошқа бир қанча омилларнинг таъсирини ўрганади.

Реакция тезлигини ошириш ва реакцияга халал берадиган қўшимча реакцияларнинг тезлигини камайтириш саноатнинг ишлаб чиқариш унумини оширишга, хом ашёдан тўлароқ фойдаланишга, кам вақт ичида кўп маҳсулот ишлаб чиқаришга имкон беради.

Илмий жиҳатдан олганда эса кимёвий реакциялар кинетикасини текшириш реакцияларнинг қандай бориши, яъни уларнинг механизмини ўрганишга ёрдам беради. Бу эса кимёвий реакцияларнинг йўналишини ва уларнинг тезлигини бошқаришга имкон беради. Дастлабки вақтларда асосий эътибор кимёвий реакцияларни синфларга ажратишга ҳамда уларнинг боришини ифодалайдиган тенгламаларни топишга қаратилган. Аммо текширишлар оддий реакциялар билан чегараланиб, бунда реакцияни мураккаблаштирадиган омиллар ҳисобга олинмаган эди. Реакцияларни шу тариқа текшириш физик-кимё тарихида *расмий кинетика* номи билан юритилади. Расмий кинетиканинг ривожланишида Вант-Гофф, С. Аррениус, А. В. Раковский ва бошқаларнинг ишлари муҳим аҳамиятга эга.

## КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ ТЕЗЛИГИ

Кимёвий реакцияларнинг ўзгармас температурада реакция тезлиги билан реагентларнинг концентрацияси ора-

сидаги боғланишни текширадиган соҳаси *расмий (формал) кинетика* дейилади.

Реакциялар статик ва динамик шароитларда олиб борилиши мумкин. Статик шароитда реакция берк идишда, демак, ўзгармас ҳажмда олиб борилади. Динамик усулда эса реагентлар реакция бораётган ҳажмдан (масалан, трубкадан) узлуксиз юборилади.

Реакцияга киришувчи моддалар концентрациясининг вақт бирлиги ичида ўзгариши *реакция тезлиги* деб аталади.

Реакцияга киришаётган моддалар миқдори (моль ҳисобида) концентрацияси вақт ўтиши билан камайиб боради. Бунинг натижасида реакция тезлиги массалар таъсири қонунига мувофиқ вақт ўтиши билан камайиб боради. Натижада реакция тезлиги ҳам ҳар хил вақтда турлича бўлади.

Шунинг учун ҳақиқий тезлик реакцияга киришувчи моддалар концентрацияларининг чексиз вақт ичида ўзгарган чексиз кичик миқдорига тенг бўлади:

$$V = \frac{dc}{dt};\ V = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{dm}{dt}$$

бу ерда, $V$ — реакциянинг кузатилган тезлиги, $m$ — моль сони, $C$ —концентрация; $t$ — вақт, $\nu$ — ҳажм.

Турли реакциялар тезлигини таққослаш мумкин бўлсин учун тезлик ҳажм бирлигида ҳисобланади. Лекин ҳажм ўзгармаганда статик тажрибаларда ҳажм ($V$) ифодаси одатда тушириб қолдирилади.

Моддалар эквивалент миқдорида реакцияга киришгани учун реакция тезлигини реакцияга киришувчи моддалардан ёки реакция натижасида ҳосил бўлаётган маҳсулотлардан бирортасининг концентрациясини вақтга қараб ўзгариши билан ифодалаш мумкин. Одатда қайси модданинг миқдорини аниқ ўлчаш (анализ қилиш) осон бўлса, реакция тезлиги айни модда концентрациясининг ўзгариши билан ўлчанади.

Лекин реакцияга киришувчи моддалар концентрацияси вақт ўтиши билан камайиб боради, реакция натижасида ҳосил бўлаётган моддаларнинг концентрацияси эса аксинча кўпайиб боради. Реакция тезлиги ($V$) иккала ҳолда ўлчанганда ҳам мусбат қийматли бўлиши учун, дастлабки моддалар концентрациясининг ўзгаришини ўлчаганда dc/dt олдига манфий (—), реакция маҳсулотлари концентрациясининг ўзгариши ўлчанганда эса мусбат ишора (+) қўйилади. Шундай қилиб:



$$v = \pm \frac{dc}{dt} \qquad \text{(XII.1)}$$

Массалар таъсири қонунига мувофиқ қуйидаги реакция бораётган бўлса:

$$a\text{A}+b\text{B}=d\text{D}+g\text{G}$$

реакциянинг тезлиги қуйидагича қайд этилади:

$$V=k[\text{A}]^a[\text{B}]^b \qquad \text{(XII.2)}$$

Бу ерда, k пропорционаллик коэффициенти бўлиб, у реакциянинг *тезлик константаси* деб аталади. Баъзан бу ифода кимёвий реакцияларнинг асосий постулати деб юритилади. Агар реакцияга киришувчи моддалар ҳар бирининг концентрациялари бирга тенг бўлса:

$$V=k$$

бўлади. Демак, тезлик константаси (k) реакцияга киришувчи моддалар концентрацияларининг бирга тенг бўлгандаги реакция тезлигидир. Шунинг учун баъзан k солиштирма тезлик деб ҳам аталади. Кинетик ҳисоботларда «k» — топилади, зарур бўлса маълум концентрацияда борадиган тезликни ($V$), (XII.2) тенгламадан фойдаланиб ҳисобланади.

Турли реакцияларнинг кузатилган тезликка, яъни реакцияга киришувчи моддаларни хоҳлаган концентрацияда (миқдорда) олиб, ўтказилгандаги реакция тезлиги ($V$) нинг қиймати билан эмас, балки реакциянинг тезлик константаси (k) қиймати билан солиштирилади. Тезлик константасининг қиймати реакцияга киришувчи моддаларнинг табиатига, температурага ва катализаторга боғлиқ бўлиб, реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациясига (ёки парциал босимга) боғлиқ эмас.

## КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИК ЖИҲАТДАН СИНФЛАРГА АЖРАТИЛИШИ

Кимёвий реакцияларни кинетик жиҳатдан бир қанча группаларга бўлиш мумкин. Бу ҳол маълум реакциялар орасида умумийлик борлигини кўрсатади. Бу умумийликка сабаб моддаларнинг реакцияга киришиш хусусиятлари орасидаги умумийликдир.

Реакцияларни группаларга ажратиш натижасида реакцияга киришувчи моддаларнинг хоссаларидаги умумий қонуниятларни очишга муваффақ бўлинди.

Кимёвий реакцияларнинг кинетик жиҳатдан синфларга ажратилишини (классификациясини) дастлаб Вант-Гофф таклиф қилди. Вант-Гофф классификациясида реакциянинг нормал боришига халал берувчи ва уни мураккаблаштирувчи таъсирлар (реакция вақтида чиқадиган иссиқлик, автокатализ, идиш деворларининг таъсири ва бошқалар) ҳисобга олинмаган.

*Кимёвий реакциялар икки хил аломатга кўра: молекулярлигига ва тартибига кўра синфланади.*

*Реакцияларнинг молекулярлиги бир вақтда тўқнашиб кимёвий реакцияга киручи молекулалар сони билан белгиланади.*

Реакциялар молекулярлигига кўра бир молекулали (мономолекуляр), икки молекулали (би молекуляр) ва уч молекулали (три молекуляр) синфларга бўлинади. Лекин тажрибада уч молекулали реакциялардан юқори молекуляр реакциялар учрамайди. Учдан ортиқ молекуланинг бир вақтда тўқнашуви эҳтимолдан жуда узоқ. Уч молекулали реакциялар ҳам жуда кам учрайди.

Одатда, кўпчилик реакциялар бимолекуляр бўлади. Кўпинча реакция тенгламаси бу реакцияда бир қанча молекула иштирок этишини кўрсатади. Реакция тенгламасига қараганда реакция кўп молекулали бўлиши керак эди, лекин ҳақиқатда кўп молекулали бўлмайди. Тенгламада кўрсатилган молекулаларнинг ҳаммаси бир вақтда реакцияга киришади деб бўлмайди. Реакция эса бирин-кетин ёки параллел борадиган бир қанча оддий реакцияларнинг мажмуидан иборат бўлади. Юзаки қараганда, реакциянинг бундай мураккаб йўллар билан бориши уни сустлашишига олиб келади, деб қараш мумкин, лекин кўпинча реакция тезлиги бундай мураккаб йўллар билан борганда бирданига боргандагига қараганда ортиқ бўлади. Қуйида статик шароитда борадиган реакцияларнинг расмий кинетикасини кўриб чиқамиз.

## ОДДИЙ РЕАКЦИЯЛАР

Агар бир вақтда битта реакция борса, *оддий реакция* дейилади. Оддий реакциялар моно-, би- ва кўп молекулали бўлиши мумкин.

### *Мономолекуляр реакциялар*

Мономолекуляр реакцияларни схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин: A→B+C+...



Бу хил реакцияларга баъзи ажралиш реакциялари, молекулалар ичида атомларнинг қайта группаланиши, изомерланиш реакциялари: азот (V)-оксиднинг парчаланиши:

$$2N_2O_5=2N_2O_4+O_2$$

азометаннинг парчаланиши

$$CH_3N_2CH_3=C_2H_6+N_2$$

ва газ фазада борадиган $J_2=2HJ$ реакциялари мономолекуляр реакциялар жумласидандир. (X.12) тенгламага кўра, мономолекуляр реакцияларнинг тезлиги:

$$V= k\cdot C$$

бўлади. Бу ерда, С — реакцияга киришувчи модда концентрацияси (газлардаги реакцияларда концентрация ўрнига парциал босим олинади).

(XII.1) тенгламага мувофиқ:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \qquad \text{(XII.3)}$$

бўлади. Мономолекуляр реакцияларда $k$ нинг ўлчами 1/вақт, яъни $t^{-1}$ билан ифодаланади. Демак, k-нинг сон қиймати вақтнинг қандай ўлчов бирлигида олинишига боғлиқ.

$k$-ни топиш учун (XII.3) тенгламани интеграллаш керак:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \text{ ёки } -\frac{dc}{c} = kdt$$

$$-\ln C = kt + A$$

бу ерда, А — интеграллаш константаси, $t$=0 бўлганда А= $-\ln C_o$ бўлади. $C_o$ — олинган модданинг дастлабки концентрацияси; С эса $t$ вақтдаги концентрация. А нинг қийматини ўрнига қўйсак:

$$K = \frac{1}{t}\ln\frac{Co}{C};\ r = \frac{2,3}{t}\lg-\frac{Co}{C} \qquad \text{(XII.4)}$$

Бундан, $t$ — вақтдаги концентрация (С)

$$C=Co^{l-rt} \qquad \text{(XII.5)}$$

келиб чиқади.

Реакцияга киришувчи моддаларнинг миқдорини уларнинг концентрацияси билан эмас, балки олинган модда-

лари моль сони билан ифодалайлик. Реакциянинг бошланишида, яъни $t=0$ бўлганда, $V$ ҳажмда $a$ — моль модда бор деб фараз қилайлик. $t$ вақт ўтгандан сўнг $X$ моль модда реакцияга киришган бўлсин.

Демак, дастлабки модданинг $t$ вақтдаги миқдори (а—х) моль га тенг ва:

$$C_o = \frac{a}{V};\ C = \frac{a-x}{V};\ \frac{1}{V}\cdot\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V}\cdot\frac{dx}{dt}$$

бўлади. Бу ифодаларни (XII.3) тенгламага қўйсак:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x) \qquad \text{(XII.6)}$$

келиб чиқади. Бу тенгламага ҳажм (V) киритилган эмас, демак, мономолекуляр реакцияларнинг тезлиги суюлтиришга боғлиқ бўлмайди, яъни реакцион аралашмани суюлтирилса, тезлик ўзгармайди. Бошқача қилиб айтганда, реакциядан сўнг олинган модданинг миқдори газлар учун умумий босимга боғлиқ эмас.

Амалий масалалар учун k-нинг қийматини (XII.6) тенгламадан топиш анча қулай. Бу тенглама интегралланса, қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$K = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x};\ K = \frac{2{,}3}{t}\lg\frac{a}{a-x} \qquad \text{(XII.7)}$$

ва х — реакция учун олинган модданинг миқдори

$$x = a(1-e^{-kt}) \qquad \text{(XII.8)}$$

Бимолекуляр реакцияларни схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$A+B=\text{реакция маҳсулоти}$$

$$CH_3COOC_2H_5+NaOH=CH_3COONa+C_2H_5OH$$

Шунингдек: $A+A\rightarrow A_2$

Реакция учун А ва В моддалардан $a$ ва $в$ моль миқдорларда олинган деб фараз қилайлик. Агар моддаларнинг $t$ вақт ичида реакцияга киришган миқдори $x$ моль бўлса, бу пайтда реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияси:

$$\frac{a-x}{V}\cdot\frac{b-x}{V}$$

бўлади, бу ерда, $V$ — реакция учун олинган моддаларнинг умумий ҳажми.



Демак,

$$\frac{1}{v}\frac{dx}{dt} = \frac{k^1}{V^2}(a-x)(b-x)$$

ёки

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k^1}{V}(a-x)(b-x)$$

Демак, бимолекуляр реакцияларнинг тезлиги умумий ҳажмга тескари мутаносиб ёки газ реакциялар учун умумий босимга тўғри мутаносибдир.

$k = \frac{k^1}{v}$ деб олсак:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \qquad \text{(XII.9)}$$

бўлади:

Бимолекуляр (умуман, кўп молекуляр) реакциялар тезлигининг суюлтиришга боғлиқлиги юқоридаги тенгламалардан кўриниб турибди.

Ҳажм ўзгармагандагина k ўзгармас бўлади, унинг қиймати (XII.9) тенгламадан топилади.

Агар А ва В моддалар эквивалент миқдорда олинса (а-в) (XII.9) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

Бу тенглама интегралланса:

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right] \qquad \text{(XII.10)}$$

ёки

$$k = \frac{1}{t}\cdot\frac{x}{a(a-x)} \qquad \text{(XII.11)}$$

келиб чиқади.

Агар А ва В моддаларнинг дастлабки концентрациялари ҳар хил бўлса, (XII.9) тенглама интегралланганда қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{a-b}\left[\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x}\right]$$

интегралланса:

$$kt = \frac{1}{a-b}\left[\ln(a-x) - \ln(b-x)\right] + A$$

А — интегралаш доимийлиги

$$A = \frac{1}{a-b}\left[\ln b - \ln a\right]$$

Демак,

$$kt = \frac{1}{a-b}\left[\ln(a-x) - \ln(b-x) + \ln b - \ln a\right]$$

$$k = \frac{1}{t}\cdot\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \qquad \text{(XII.12)}$$

(X.11) ва (XII.12) тенгламалардан K нинг ўлчамини аниқлаш мумкин:

$$[k]=[t^{-1}\cdot c^{-1}]$$

ўз навбатида $c = \frac{m}{v}$ ёки $[c]=[ml^3]$.

Демак, $k=[t^{-1}m^{-1}l^3]$, яъни л/моль·сек билан ифодаланади.

$$k=[t^{-1}m^{-1}м^3]$$

Демак, бимолекулаларнинг тезлиги ҳажм ўзгариши (суюлтириш) билан ўзгаради.

**Уч молекуляр реакциялар.** Бундай реакцияларга

$$2NO+O_2=2NO_2$$

$$2CO+O_2=2CO_2$$

мисол бўла олади. Лекин бир хил реакциялар кўпинча идиш деворлари иштирокида борадиган жараёнларда кўпроқ учрайди:

$$O+O+M\rightarrow O_2+M$$

M — идиш деворлари.

Уч молекуляр реакцияларнинг тезлик константасини юқорида кўриб ўтилган усуллар ёрдамида топиш мумкин. Агар реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрацияси ўзаро тенг бўлса уч молекуляр реакцияларнинг тезлик константаси:

$$K = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] \qquad \text{(XII.13)}$$



## МУРАККАБ РЕАКЦИЯЛАР

Юқорида кўриб ўтилган оддий реакциялар орасида бир вақтда борадиган фақат битта реакциялар кам учрайди. Кўпинча бир вақтнинг ўзида бир неча хил оддий реакциялар ёнма-ён, кетма-кет боради. Бундай реакциялар *мураккаб реакциялар* деб аталади.

Мураккаб реакциялар кинетика таълимотига кўра ёнма-ён ёки кетма-кет борадиган оддий реакциялар бир-бирига боғлиқ бўлмайди, балки ҳар қайси оддий реакция бир вақтнинг ўзида мустақил (яъни бир-бирига халал бермасдан) боради деган тахминга асосланган. Бу тахминга кўра, маълум системада бир вақтнинг ўзида бир неча реакция борса, бу реакцияларнинг ҳар бири ҳам массалар таъсири қонунига бўйсунади. Системада концентрацияларнинг умумий ўзгариши айрим реакцияларда содир бўлган концентрация ўзгаришлари йиғиндисига тенг бўлади. Мураккаб реакциялардаги оддий реакциялар ёнма-ён бораётган бўлса, бу мураккаб реакцияларнинг умумий тезлиги оддий реакциялар тезликларининг алгебраик йиғиндисига, агар кетма-кет бораётган бўлса, энг секин бораётган реакция тезлигига тенг. Мураккаб реакцияларнинг баъзиларини кўриб чиқайлик.

Қ а й т а р р е а к ц и я л а р. Мисол тариқасида чапдан ўнгга ҳам, ўнгдан чапга ҳам мономолекуляр равишда борадиган, яъни мономолекуляр қайтар реакцияларни текшириб кўрайлик. Қуйидаги реакциялар мономолекуляр қайтар реакциялардир:

тиоцианат аммоний ⇄ тиомочевина

$$NH_4NCS \rightleftarrows (NH_2)_2CS$$

бир-бирига айланувчи изомерлар реакцияси, масалан:

d — ментон ⇄ l — ментон

Бу хил реакцияларни умумий тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

Бундай реакцияларнинг умумий тезлиги:

$$-\frac{dA}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

бўлади. Бу ерда, $k_1$— тўғри реакциянинг тезлик константаси, $k_2$— тескари реакциянинг тезлик константаси.

Реакция учун дастлаб V ҳажмда А моддадан $a$ моль ва В моддадан $в$ моль олинган деб фараз қилайлик, $t$ вақт ўтгандан кейин А модданинг $x$ моли реакцияга киришсин. Бу вақтда А моддадан $(a-x)$ моль қолади ва В модданинг миқдори $(в+x)$ молга тенг бўлади.
Демак:

$$\frac{1}{v}\cdot\frac{dx}{dt} = k_1\frac{(a-x)}{v} - k_2\frac{(b+x)}{v}$$

ёки

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x) = k_1a - k_1x - k_2b - k_2x =$$
$$= k_1a - k_2b - (k_1+k_2)x = (k_1+k_2)\left[\frac{k_1a-k_2b}{k_1+k_2}\right]$$

Агар

$\frac{k_1a-k_2b}{k_1+k_2} = y$ ёки $y = \frac{k_a-b}{k+1}$ (бунда: $k = \frac{k_1}{k_2}$ мувозанат константаси) деб қабул қилинса:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1+k_2)(y-x)$$

бўлади. Бу тенглама интегралланса:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t}\ln\frac{y}{y-x} \qquad \text{(XII.14)}$$

келиб чиқади.

Реакцияни мувозанат қарор топгунга қадар давом эттириб, К орқали унинг қиймати топилади ва реакция мувозанат ҳолатига келганда:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b+x_\infty}{a-x_\infty} \qquad \text{(XII.15)}$$

бўлади. Бу ерда, К — мувозанат константаси $x_\infty$— реакцияга киришган модданинг мувозанат ҳолатдаги миқдори; $(a-x_\infty)$ ва $(b+x_\infty)$ моддаларнинг мувозанат вақтидаги концентрациялари. Реакцияни (XII.14) ва (XII.15) тенгламалардан алоҳида $k_1$ ва $k_2$ нинг қийматини топиш мумкин.



Б и м о л е к у л я р қ а й т а р р е а к ц и я л а р. Бимолекуляр қайтар реакцияларга мураккаб эфирларнинг ишқорланиши, водород йодиднинг ажралиши мисол бўла олади. Бу хил реакцияларни умумий тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D$$

Бундай реакцияларнинг тезлиги

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x)(d+x)$$

бўлади. Бу ерда, $a$, $в$, $c$, $d$ — реакция учун олинган ва реакция натижасида ҳосил бўлган моддаларнинг дастлабки концентрациялари.

Моддаларни дастлабки концентрацияси эквивалент (а-в) миқдорларда олинган ва реакциянинг бошланишида реакция маҳсулоти бўлмаган, яъни $c$=о, $d$=о бўлган деб фараз қилайлик. Бундай ҳолат тажрибада кўпроқ учрайди. Бу ҳолатда юқоридаги тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин;

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_2x^2$$

Бу тенглама интегралланса

$$k_1 - k_2 = \frac{1}{t}\frac{1}{m_1-m_2}\ln\frac{m_1(m_2-x)}{m_2(m_1-x)} \qquad \text{(XII.16)}$$

k нинг қийматини аниқлаб, $m_1$ ва $m_2$ ларнинг қийматларини топиш мумкин.

Мувозанат ҳолатида:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_\infty^2}{(a-x\infty)^2} \qquad \text{(XII.17)}$$

бўлади. (XII.16) ва (XII.17) тенгламалардан $k_1$ ва $k_2$ нинг қийматларини топиш мумкин.

Тенглама қуйидагича интегралланади:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_2x^2 = k_1a^2 - 2k_1ax - k_1x^2 - k_2x^2 =$$
$$= (k_1-k_2)x^2 - 2k_1ax + k_1a^2 = (k_1-k_2)^2\left[x^2 - \frac{2k_1ax}{k_1-k_2} + \frac{k_1a^2}{k_1-k_2}\right]$$

бу тенгламада:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2)\left[x^2 - \frac{2akx}{k-1} - \frac{ka^2}{k-1}\right]$$

$K = \frac{k_1}{k_2}$ — мувозанат константаси.

Бу тенгламанинг илдизлари: $m_1 m_2 = \frac{ak \pm \sqrt{k}}{k-1}$ бўлади.

Демак,

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2)(m_1 - x)(m_2 - x)$$

Параллел (ёнма-ён борадиган) реакциялар. Кўпинча, моддалар бир вақтнинг ўзида икки ва ундан ортиқ йўналишда реакцияга киришади. Қуйидаги реакциялар бунга мисол бўла олади:

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$
$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$$

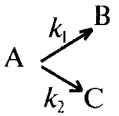
яъни

$$6KClO_3 \quad \begin{matrix} 2KCl + 3O_2 \\ 3KClO_4 + KCl \end{matrix}$$

ёки

$$C_6H_5OH + HNO_3 \rightarrow \begin{matrix} o & \text{–нитрофенол} \\ m & \text{– нитрофенол} \\ p & \text{– нитрофенол} \end{matrix}$$

Бу хил реакцияларни схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:




А модданинг дастлабки миқдори $a$ моль бўлиб, $t$ вақт ичида $X_1$ моль $B$ модда ва $X_2$ моль $C$ модда ҳосил бўлган бўлса, олинган модданинг $X_1+X_2=X$ моль миқдори реакцияга киришган бўлади. Натижада $t$ вақтда $A$ моддадан $(a-x)$ моль қолади.

Демак, В модданинг ҳосил бўлиш тезлиги қуйидагича:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x)$$



С модданинг ҳосил бўлиш тезлиги

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x)$$

бўлади. А модданинг реакцияга киришиш тезлиги бу тезликлар йиғиндисига тенгдир:

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x)$$

ёки

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)$$

Бу тенглама интегралланса:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \qquad \text{(XII.18)}$$

келиб чиқади.

Бу тенгламани оддий мономолекуляр реакциянинг (XII.7) тенгламаси билан солиштирсак, улар орасидаги фарқ шу тенгламанинг чап томонида бир тезлик константаси ўрнида иккита константа йиғиндисининг туришидан иборат эканини кўрамиз.

Ҳар қайси оддий реакциянинг тезлик константасини аниқлаш учун, реакция натижасида ҳосил бўлаётган моддалар концентрациясининг нисбатидан фойдаланилади.

$k_1$— қиймати В модданинг, $k_2$— қиймати эса С модданинг ҳосил бўлиш тезлигини ифодалаганлиги учун $t$ вақтда В ва С моддаларнинг миқдорини ўлчаб, қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1(a-x)}{k_2(a-x)} = \frac{k_1}{k_2} = D = \text{Const} \qquad \text{(XII.19)}$$

Хоҳлаган вақтда ҳосил бўлган В ва С моддаларнинг концентрацияларини ўлчаб топиб, буларнинг нисбати $\frac{[B]}{[C]}$ дан Д нинг қиймати аниқланади.

$$\left.\begin{aligned} k_2 + k_1 &= \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \\ \frac{k_1}{k_2} &= D \end{aligned}\right\}$$

Бу тенгламаларнинг ўнг томондаги қиймати тажрибадан топилади. Демак, (XII.18) ва (XII.19) тенгламаларда $k_1$ ва $k_2$ нинг қийматларини топиш мумкин.

Консекутив (кетма-кет борадиган) реакциялар. Бундай реакцияларда оралиқ моддалар ҳосил бўлади. Шунинг учун бу реакциялар кетма-кет борадиган реакциялар деб аталади. Бу хил реакциялар жуда кўп учраганлиги учун улар алоҳида аҳамиятга эга.

Қуйидаги реакциялар кетма-кет борадиган реакцияларга мисол бўла олади:

$$C_2H_4\begin{matrix}\nearrow COOC_2H_5\\ \searrow COOC_2H_5\end{matrix} + NaOH = C_2H_4\begin{matrix}\nearrow COOC_2H_5\\ \searrow COONa\end{matrix} + C_2H_5OH$$

$$C_2H_4\begin{matrix}\nearrow COOC_2H_5\\ \searrow COONa\end{matrix} + NaOH = C_2H_5\begin{matrix}\nearrow COONa\\ \searrow COONa\end{matrix} + C_2H_5OH$$

Энг оддий кетма-кет реакция мономономолекуляр реакциядир, бу реакцияни схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

$A \to B$ ва $B \to C$ реакцияларнинг ҳар қайсиси мономолекуляр. Шунга кўра, бу реакция мономолекуляр деб аталади. Дастлаб, А моддадан $a$ моль миқдор олинган (реакцион аралашмада эса В ва С моддалар йўқ деб фараз қилайлик). $t$ вақт ичида $x$ моль В модда ва $y$ моль С модда ҳосил бўлса, $y$ вақтда А моддадан $(a - x)$ моль қолади, ҳосил бўлган $x$ моль В модладан $(x - y)$ моль қолади, яъни

| | $\xrightarrow{k_1}$ | | $\xrightarrow{k_2}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | A | → | B | → C |
| $t$=0 | $a$ | | 0 | 0 |
| $t$ | $a-x$ | | $x-y$ | $y$ |

А модданинг реакцияга киришиши, яъни В модданинг ҳосил бўлиш тезлиги:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$$

В модданинг реакцияга киришиши, яъни С модданинг ҳосил бўлиш тезлиги эса:



$$\frac{dy}{dt} = k_2(x-y)$$

бўлади. Бу тенгламаларни интеграллаб, $x$ ва $y$ нинг қийматини топамиз:

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}) \qquad \text{(XII.20)}$$

$$y = a\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} l^{-k_2 t}\right) \qquad \text{(XII.21)}$$

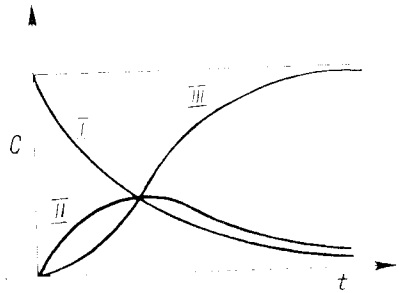
Демак, $t$ вақтда В модданинг миқдори

$$x - y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} + e^{-k_2 t}\right) \qquad \text{(XII.22)}$$

бўлади, XII.1-расмда тенгламаларнинг графиги берилган.

Расмдаги I эгри чизиқ А модда концентрациясининг, II эгри чизиқ В модда концентрациясининг, III эгри чизиқ эса С модда концентрациясининг ўзгаришини кўрсатади. Расмдан кўриниб турибдики, В модданинг (оралиқ модданинг) концентрацияси олдин кўпайиб, сўнгра камая бошлайди, яъни эгри чизиқ максимумдан ўтади.

(XII.22) тенгламадан В модданинг максимум миқдори қайси вақтга тўғри келишини билиш мумкин. Бунинг учун (XII.22) тенгламани вақт бўйича дифференциаллаб, ҳосилани нолга тенглаштириш керак:




*XII.1-расм.* Кутбланиш.

$$\frac{d(x-y)}{dt} = 0$$

Шундан сўнг қуйидаги ифода ҳосил бўлади:

$$t_m = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}$$

бу ерда, $t_m$ — оралиқ модданинг энг кўп (максимум) тўпланган вақти.

Агар $\frac{k_1}{k_2} = r$ деб олинса, $k_1 = k_2 r$ бўлади. $k_1$ нинг бу қийматини юқоридаги тенгламага қўйсак,

$$t_m = \frac{\ln r}{k_2(r-1)}$$

келиб чиқади. $k_1$ ва $k_2$ нинг қиймати (XII.22) тенгламага қўйилса:

$$(x-y)_{max} = \frac{ar}{1-r}\left(e^{-\frac{r\ln r}{r-1}} - e^{-\frac{\ln r}{r-1}}\right) \qquad \text{(XII.23)}$$

бўлади. Демак, оралиқ В модданинг энг кўп тўпланган вақти тезлик константаларининг мутлақ қийматларига эмас, балки уларнинг нисбатига боғлиқ, $\frac{k_1}{k_2} = r$ қанчалик катта бўлса, II эгри чизиқнинг максимуми шунчалик юқори бўлади. Демак, В модданинг йиғилиши ҳам шунча кўп бўлади.

Аксинча $\frac{k_1}{k_2} = r$ нисбат кичик бўлса, яъни $B \rightarrow C$ реакциянинг тезлиги $A \rightarrow B$ реакциянинг тезлигига қараганда жуда катта бўлса, В модда жуда кам йиғилади.

Агар кетма-кет реакциялар моно-молекуляр бўлмасдан, бимолекуляр ёки ҳар хил молекуляр реакциялар аралашмасидан иборат, ёхуд қайтар бўлса, уларнинг тенгламаси анчагина мураккаблашади. Одатда, бу тенгламалар электрон ҳисоблаш машиналари (ЭВМ) ёрдамида текширилади.

Юқорида кўриб ўтилганидек параллел ва кетма-кет бораётган реакциялар маҳсулотлари аралашмаси маълум вақтда анализ қилинса, уч модда — А, В ва С нинг мавжудлиги аниқланади. Бу реакцияларнинг параллел ёки кетма-кет бораётганлигини аниқлаш учун реакцион аралашма реакция давомида бир неча бор анализ қилинади. Агар реакция маҳсулотлари концентрациясининг нисбати турғун қолса, параллел реакция бораётгани (агар улар бир хил тартибли бўлса), агар реакция маҳсулотлари концентрацияси ўзгарса кетма-кет тартибли реакция бораётганини кўрсатади.

## ОҚИМДА (ДИНАМИК ШАРОИТДА) БОРАДИГАН РЕАКЦИЯЛАР КИНЕТИКАСИ

Ҳозир турли кимёвий реакциялар саноатда деярли шу усул билан ўтказилади. Бу усулда газ ёки суюқлик оқими қувурдан ўтказилади. Қувурнинг ичи бўш ёки унга катализатор доначалари тўлдирилган бўлиши мумкин. Реакцияни бу усулда ўтказишда формал кинетик тенгламалар ўз кучини сақлаб қолади. Бунда фақат икки нарсани эътиборга олиш керак бўлади. Биринчидан, кимёвий реакция натижасида реакцион ҳажм ўзгаради ва реагентларнинг реактор ичида қанча вақт турганлигини — контакт вақтини ҳисоблаш керак. Фараз қилайлик, реакторда температура ва босим ўзгармас бўлсин. Реакциядан олдин ва реакциядан кейин молекулалар сони ўзгармасдан қолсин, демак, реакцион ҳажм ҳам ўзгармасин.



Реакцион аралашма бетараф газлар билан суюлтирилган бўлса ёки дастлабки олинган моддаларнинг камроқ қисми реакцияга киришаётган бўлса рекция вақтида ҳажм ўзгаришини эътиборга олмаслик мумкин. Бундай ҳолда ҳисоб бир оз соддалашади.

Кўпинча динамик тажрибаларда моддалар реактор ичидан газ-буғ ҳолида ўтказилади. Шунга кўра, формал кинетик тенгламалардаги концентрация ифодаси ўрнига парциал босим қўйилади.

Динамик усулда олиб бориладиган реакцияларнинг формал кинетик тенгламаси Г. М. Панчеков томонидан берилган. Биз бу тенгламанинг тайёр ҳолдаги кўринишини келтирамиз:

$$v = n_{0,i}\frac{dx}{dv}$$

Қайтар бўлмаган реакциялар учун:

$$n_{0,i}\frac{dx}{dV} = k_1 c_1^n c_2^m$$

$dV$ — реакция бораётган реактор (катализатор) ҳажми;

$n_{0,i}$ — вақт бирлигида реакцион зонанинг дастлабки чегарасидан ўтган $i$ — газнинг грамм молекулалари сони:

$x$ — реакцион зонанинг дастлабки чегарасидан $l$ — узоқликда реакцияга киришган $i$ — модда миқдори.

Юқоридаги тенглама мономолекуляр реакция учун ечилса қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$k = n_{0,i}\frac{RT}{PV}\ln\frac{1}{1-x}$$

Демак, контакт вақти

$$t = \frac{PV}{n_{0,i}RT}$$

Кўпинча, содда тақрибий ҳисоблашдан фойдаланилади. Контакт вақти — реагентларнинг реакцион зонада қанча вақт турганлигига ёки катализатор сирти билан қанча вақт тегишиб турганлигига, реактордан ўтаётган газнинг тезлигига тескари пропорционал бўлиб, реактор (катализатор) ҳажмига тўғри пропорционалдир. Газнинг ўтиш тезлиги $V$:

$$V = \frac{V_1}{V_2}$$

$V_1$ — вақт бирлиги ичида (одатда бир соат) ўтган газнинг ҳажми (баъзан бу ҳажм нормал шароитда келтирилади): $V_2$ — катализаторнинг ҳажми — тўғрироғи, катализаторлар ўртасидаги бўшлиқнинг ҳажми.

Контакт вақти $t = \frac{\tau}{V}$ бўлиб, $\tau$ — маълум миқдордаги газнинг реактордан ўтган вақти.

## РЕАКЦИЯ ТАРТИБИ

*Реакция тартиби реакция тезлигининг қайси даражадаги концентрациясига боғлиқлигини кўрсатади, яъни реакция тезлиги концентрациянинг қандай даражага чиқарилганига боғлиқ бўлса, реакция тартиби ўша даражани кўрсатувчи сонга тенг бўлади.* Масалан, $V = kC_1^nC_2^m$ бўлса, $n+m_2$ йиғиндиси реакциянинг тартибини билдиради.

Реакциялар ноль, бир, икки, уч ва юқори тартибли бўлиши мумкин. Реакцияларнинг тартиби, ҳатто касрли ҳам бўлиши мумкин.

Бундан бир қанча вақт илгари реакциянинг тартиби билан молекулярлиги бир хил деб ўйлаган эдилар. Лекин уларнинг иккаласи икки хил тушунчадир. Мисол учун, мураккаб эфирнинг суюлтирилган эритмада гидролизланишини кўриб чиқайлик.

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Реакцияда сув кўп бўлганлиги учун, реакция натижасида унинг концентрацияси амалий жиҳатдан ўзгармай қолади. Шунинг учун реакциянинг тезлиги фақат эфирнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Демак, бу реакция икки молекуляр бўлиб, биринчи тартибли реакциядир. *Лекин бир хил молекулалар ва тартибли реакцияларнинг кинетик тенгламаси бир хил бўлади.*



Реакциянинг тезлиги реакция давомида ўзгармаса, бундай реакция ноль тартибли бўлади. Радиоактив моддаларнинг парчаланиши ҳам ноль тартибли реакциялардир.

Реакциянинг тартибини аниқлаш учун бир неча экспериментал усуллар мавжуд. Булар: молекуляр тенгламаларга мувофиқ келиш, Вант-Гофф, ярим ажралиш вақти ва изоляциялаш усулларидир.

Молекуляр тенгламаларга мувофиқ келиш ёки тезлик константасининг ўзгармай қолиш усули.

(XII.7, 11, 12) тенгламаларга мувофиқ $\lg = \frac{a}{a-x}$ ёки $\lg x$, $\lg(a-x)$ нинг вақт ($t$) билан тўғри чизиқ қонуни бўйича ўзгариши реакция тартибини бирга тенг эканлигини, $\frac{1}{a}$ нинг $t$ билан ёки $\frac{1}{x}$ нинг $\frac{1}{t}$ билан тўғри чизиқ қонуни бўйича ўзгариши эса реакция тартиби икки эканлигини кўрсатади, яъни бу боғланишлар диаграммасида тўғри чизиқ ҳосил бўлиши керак.

Ярим ажралиш вақти усули. Дастлабки модданинг ярми реакцияга киришган вақтни $t_{1/2}$ билан белгилайлик. $X$ нинг қиймати $\frac{a}{2}$ ни моно-, би- ва уч молекуляр реакцияларнинг тенгламаларига қўйсак, қуйидаги ифодалар келиб чиқади:

$t_{1/2} = \frac{1}{k}\ln 2$ — мономолекуляр реакцияларда,

$t_{1/2} = \frac{1}{k}\cdot\frac{1}{a} = \frac{1}{k}a^{-1}$ — бимолекуляр реакцияларда,

$t_{1/2} = \frac{3}{3}a^{-1}$ — уч молекуляр реакцияларда.

Бу тенгламалардан кўриниб турибдики $t_{1/2}$ билан дастлабки концентрация ($a$) орасида маълум бир боғланиш бор. Бу боғланишни (дастлабки моддалар эквивалент миқдорда олинганда) умумий кўринишда қуйидагича ифода қилиш мумкин:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)ka^{n-1}} \qquad \text{(XII.24)}$$

бу ерда: $n$ — реакция тартиби.

Бу усулда реакция тартиби аниқланганда бир неча дастлабки концентрациялар билан тажриба ўтказилади. Олин-

ган натижалар юқорида келтирилган тенгламаларнинг қайси бирини қаноатлантирса, реакция шу тартибда боради. Бу усулда ҳам графикдан фойдаланиш осонроқ. Агар ординаталар ўқига $t_{1/2}$ нинг қиймати, абсциссалар ўқига эса $a$ нинг тегишли даражадаги қиймати қўйилса, тўғри чизиқ ҳосил бўлиши керак. Масалан, реакция биринчи тартибли бўлса, абсциссалар ўқига (параллел тўғри чизиқ ҳосил бўлиши учун), яъни барча дастлабки концентрацияларда $t_{1/2}$ учун бир хил қиймат чиқариш керак. Реакция иккинчи тартибли бўлса, абсциссалар ўқига $a^{-1}$ нинг қиймати қўйилганда координаталар бошида бошланғич тўғри чизиқ ҳосил бўлиши керак. Агар реакция учинчи тартибли бўлса, абсциссалар ўқига $a^{-2}$ нинг қиймати қўйиб чиқилганда ана шундай тўғри чизиқ ҳосил бўлиши керак.

Реакция тартибини аниқлаш реакция механизмини билишга ёрдам беради. Буни қуйидаги мисолда кўриш мумкин.

Вант-Гофф қуйидаги:

$$4AsH_3=As_4+6H_2$$

реакцияни текшириб, унинг биринчи тартибли эканлигини кўрсатди. Демак, бу реакция бир неча босқичдан иборат бўлиб, реакциянинг тезлигини $AsH_3 \rightarrow As+3H$ босқич белгилайди.

## РЕАКЦИЯНИНГ КИНЕТИК НАЗАРИЯСИ РЕАКЦИЯНИНГ ТЕЗЛИГИГА ТЕМПЕРАТУРАНИНГ ТАЪСИРИ

Реакция бораётганда температура кўтарилган сари реакциянинг тезлиги орта боради ва температуранинг таъсири сезиларли бўлади.

Кўпчилик реакцияларда температура 10°С га кўтарилганда реакция тезлиги 2—4 марта ортади (Вант-Гофф қоидаси).

Температуранинг реакцияга таъсири миқдорий жиҳатдан Вант-Гофф — Аррениус тенгламаси билан ифодаланади.

Вант-Гоффнинг изохорик-изобарик тенгламасига кўра:

$$\frac{d\ln k}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

бўлади. Бу ерда: К — мувозанат константаси; $\Delta H$ — иссиқлик эффекти; $R$ — газларнинг универсал доимийси. $K=\frac{k_1}{k_2}$



бўлганлигидан иссиқлик эффекти ($\Delta H$) ни $A_1$—$A_2$ га тенг деб қабул қилсак, у ҳолда изохорик-изобарик тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{\Delta \ln k_1}{dt} - \frac{d\ln k_2}{dt} = \frac{A_1}{RT^2} - \frac{A_2}{RT^2}$$

$B_1$ ва $B_2$ аниқликда эса:

$$\frac{d\ln k_1}{dt} = \frac{A_1}{RT^2} + B_1, \quad \frac{d\ln k_2}{dt} = \frac{A_2}{RT^2} + B_2$$

Умуман:

$$\frac{d\ln k}{dt} = \frac{A}{RT^2} + B$$

Бу тенгламада В — ўзгармас катталик ёки температурага боғлиқ бўлмаган ихтиёрий функция.

Аррениус В=0 деб қабул қилиб, қуйидаги тенгламани чиқаради:

$$\frac{d\ln k}{dt} = \frac{A}{RT^2}$$

Бу тенглама интегралланганда:

$$\ln k = -\frac{A}{RT} + c$$

ҳосил бўлади, бунда $c$ — интеграллаш константаси. Агар $c=\ln z$ қабул қилинса, у ҳолда

$$\left.\begin{aligned} \ln k &= \ln z - \frac{A}{RT} \\ \lg k &= \lg z - \frac{A}{2{,}3RT} \end{aligned}\right\}$$

ёки

$$k = z \cdot e^{-\frac{A}{RT}} \qquad \text{(XII.25)}$$

бўлади. *Тезлик константасининг температурага қараб ўзгаришини миқдорий жиҳатдан ифодалайдиган бу тенглама Аррениус-Вант Гофф қонуни деб аталади.*

Агар бу тенглама икки температура учун ёзилса:

$$\ln k_1 = \ln z - \frac{A}{RT_1}$$

$$\lg k_2 = \ln z - \frac{A}{RT_2}$$

бўлади. Биринчи тенгламадан иккинчи тенглама айрилса:

$$\left.\begin{aligned} \ln \frac{k_1}{k_2} &= \frac{A}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \\ \ln \frac{k_1}{k_2} &= \frac{A}{2{,}3R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII.26)}$$

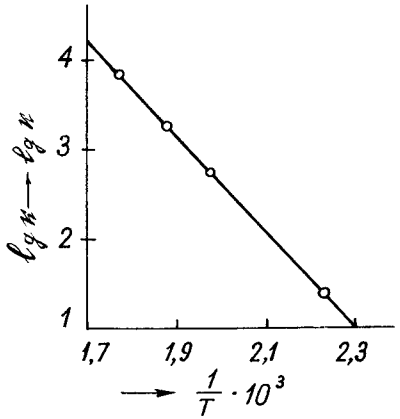
келиб чиқади. Демак:

$$A = \frac{2{,}3R\lg k_1/k_2}{1/T_2 - 1/T_1} \qquad \text{(XII.27)}$$

бўлади.

(XII.25) тенгламанинг график ифодаси XII.2-расмда берилган.

Абсциссалар ўқига $\frac{1}{T}$ нинг қиймати, ординаталар ўқига эса турли температурадаги $k$ нинг қиймати қўйилса, тўғри чизиқ ҳосил бўлади (XII.2-расм). Бу чизиқнинг абсциссалар ўқи билан ҳосил қилган тангенс бурчаги $\alpha$ бўлса, демак, бу графикдан $A$ — нинг қийматини ҳисоблаб топиш мумкин. Ординаталар ўқидаги кесма эса tg$z$ га тенг бўлади. $A$ ва $z$ миқдорининг физик маъносини Аррениус очиб берган эди. Бу тўғрида кейинги параграфларда баён этилади.




*XII.2-расм.* Температуранинг тезлик константасига таъсири.

Актив тўқнашишлар назарияси. Моддаларнинг реакцияга киришиши учун биринчи шарт, юқорида айтиб ўтилганидек, молекулалар (заррачалар)нинг бир-бири билан ўзаро тўқнашишидир. Вақт бирлигида тўқнашишлар сонини ҳисоблаб чиқиш мумкин. Газ молекулаларининг ўзаро тўқнашувини ҳисоблаш осон бўлганлигидан мисол тариқасида $H_2+I_2=2HI$ реакциясини текшириб кўрайлик. Агар водород ва йод буғининг парциал босимлари йиғиндиси атмосфера босимига тенг бўлса, улар молекулаларининг ўзаро тўқнашиш сони бир секундда (18°C да) $5\cdot10^9$ га ёки тахминан $10^{10}$ га тенг бўлади. Демак, ҳар бир тўқнашиш натижасида кимёвий реакция содир бўлганда эди, бу реакция жуда тез бориб, тахминан $10^{-10}$ секундда тамом бўлар эди. Ваҳоланки, кузатилган тезлик бу тезликдан бир неча марта кам эканлигини кўрсатади. Демак, содир бўлган тўқнашишларнинг ҳаммаси ҳам ўзаро кимёвий таъсирга олиб келавермайди, балки жуда кам қисмигина кимёвий реакцияга сабаб бўлади.

Аррениус: «Нормал молекулалар билан бир қаторда катта энергияга эга бўлган актив молекулалар ҳам мавжуд ва шундай актив молекулалар тўқнашгандагина кимёвий реакция содир бўлади» деган эди. Актив молекулаларда ортиқча энергия бўлиб, уларда катта кинетик энергия ёки катта тебранма энергия, ёхуд юқори энергетик даражадаги электронлар бўлади ва бунинг ҳисобига нормал молекулалар актив молекулаларга айланади, ҳамда кимёвий тўқнашишларга сабаб бўлади. Нормал молекулаларнинг актив молекулаларга айланиш жараёни активланиш деб аталади.

*Кимёвий реакцияларга олиб келган тўқнашишлар эффектив (унумли) тўқнашишлар дейилади.* Тўқнашишларнинг кимёвий реакцияларга олиб келиши учун бу тўқнашишларда маълум минимум энергия ажралиб чиқиши керак. Бу минимум энергия *активланиш энергияси* дейилади. Демак, эффектив тўқнашишлардагина активланиш энергияси ажралиб чиқади. Маълум минимум энергияси бўлган актив молекулалар тўқнашгандагина активланиш энергияси ажралиб чиқади ва кимёвий реакция содир бўлади. Активланиш энергияси ажралиб чиқиши учун тўқнашувчи молекулалар энг камида $\varepsilon$ энергиясига (молекулаларнинг ўртача энергиясидан ортиқча энергияга) эга бўлиши керак, деб фараз қилайлик. Больцман қонунига мувофиқ энергияси $\varepsilon$ энергиядан ортиқ бўлган молекулаларнинг сони ($N$) қуйидагига тенг бўлади:

$$N = N_0 e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}$$

Бу ерда: $N_0$ — молекулаларнинг умумий сони, $\varepsilon$ — актив молекулаларнинг ўртача энергияси.

1 мл ҳажмда икки хил газ молекулаларининг сони $n_1$ ва $n_2$ бўлса бир секундда бу молекулаларнинг ўзаро тўқнашишлар сони $z$ қуйидагига тенг:

$$z=n_1 \cdot n_2 (r_1+r_2)^2 \sqrt{\frac{8\pi RT(M_1+M_2)}{M_1 \cdot M_2}}$$

умуман:

$$z=\text{const} n_1 \cdot n_2 \text{ бўлади.}$$

$r_1$, $r_2$ — газ молекулаларининг радиуси;
$M_1$, $M_2$ — газларнинг молекуляр массаси;
Т — мутлақ температура.

Агар активланиш энергияси ажралиб чиқиши учун биринчи газнинг молекулалари энергияси энг камида $\varepsilon_1$, иккинчисиники эса $\varepsilon_2$ бўлиши керак бўлса, Больцман қонунига мувофиқ биринчи хил газнинг актив молекулалар сони $n_1 e^{-\varepsilon_1/RT}$ га, иккинчи хил газнинг актив молекулалар сони эса $n_2 \cdot e^{-\varepsilon_1/RT}$ га тенг бўлади. Демак, газлар молекулаларининг ўзаро эффектив тўқнашишлар сони қуйидагича аниқланади:

$$z=\text{const } n_1 \cdot n_2 = \text{const } n_1 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}} n_2 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}} = \text{const } n_1 \cdot n_2 \cdot e^{\frac{(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}{RT}}$$

Агар $\varepsilon_1+\varepsilon_2=\varepsilon$ деб қабул қилинса, у ҳолда

$$z=\text{const} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \text{ бўлади.}$$

Бу ерда, $E$ — активланиш энергияси (тажрибада топилган, яъни эмперик активланиш энергияси). Иккинчи томондан, эффектив тўқнашишлар сони $z$ реакциянинг кузатилган тезлигига тенг бўлади. Агар $n_1=n_2=1$ бўлса, $z=k$ бўлади.

Демак,

$$k=\text{const} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(XII.28)}$$

Бу тенгламани (XII.25) тенглама билан солиштирсак, $A=E$ ва $z=$const эканлигини кўрамиз.

А ни аниқлашнинг юқорида баён этилган усули $E$ ни аниқлаш учун ҳам қўлланилади. Одатда $E$=А деб олинса ҳам ҳақиқатда $A$ дан $E$ озроқ фарқ қилади. Агар молекулалар ҳаракат тезлигининг температурага боғлиқлиги ҳисобга олинса,

$$A=E+\frac{1}{2}RT$$



бўлади. $\frac{1}{2}RT$=1,24 кЖ/моль га тенг. $E$ нинг қиймати эса 50—200 кЖ моль га тенг бўлади. Шунга кўра, $\frac{1}{2}RT$ ни $E$ га қараганда жуда кичиклигидан, биринчи тахминда уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади.

Иккита газ молекулалари орасидаги умумий тўқнашишлар сони ($z$) ни актив тўқнашишлар қиймати $e^{-\frac{E}{RT}}$ га кўпайтмаси 1 мл ҳажмда 1 секундда реакцияга киришган молекулалар сонига, яъни реакциянинг тезлик константасига тенг бўлади:

$$k=z \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(XII.29)}$$

*Бу тенглама Аррениус тенгламасидир. Бу тенглама температуранинг кимёвий реакциялар тезлигига таъсирини миқдорий ифода қилади.*

Бу тенглама турли реакциялар учун синаб кўрилганда, газлар орасидаги кўпгина реакцияларнинг (ҳатто, баъзи эритмалар ҳам) бу қонунга яхши бўйсуниши, юқоридаги назария билан ҳисоблаган тезликнинг тажрибада топилган тезликка тенг келиши аниқланган. Лекин шу билан бир қаторда баъзи реакцияларнинг бу қонунга бўйсунмаслиги ҳам аниқланди. Баъзи реакциялар учун назарий ҳисоблаб чиқилган тезлик тажрибада топилган тезликка қараганда бир неча марта, ҳатто $10^9$ марта фарқ қилиши маълум бўлди. Бу реакциялар учун (XII.26) тенгламани қуйидагича ёзиш қабул қилинган;

$$k=pze^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(XII.30)}$$

Агар $k_0=pz$ дейилса, Аррениус тенгламаси қуйидаги кўринишда бўлади:

$$k=k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \text{ ёки } \frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{RT_2} \qquad \text{(XII.31)}$$

$K_0$ — экспоненциал олдидаги сон дейилади.

$P$ — катталик *эҳтимоллик фактори ёки стерик (фазо) фактор (омили)* деб аталади. Углеводород радикалларининг водород атоми билан алмашиш реакциясида стерик факторнинг $10^{-3}$—$10^{-4}$ бўлиши кўрсатилган. Одатда $P$ нинг қиймати бирдан кам бўлиб, кўпчилик алмашиниш реакциялари учун 0,1—1 орасида ўзгаради.

Стерик фактор юқорида баён этилган факторлардан ташқари, кимёвий реакцияларнинг тезлигига таъсир

қилувчи бошқа ҳамма факторлар умумий таъсирини акс эттирувчи катталикдир.

Бу факторлар ичида, тўқнашувчи молекулаларнинг тўқнашган вақтида бир-бирига нисбатан жойлашиши ва тўқнашган ҳолда қанча вақт туриб қолиши алоҳида аҳамиятга эга бўлса керак деб фараз қилинади. Бу назарияга кўра, кимёвий реакциянинг содир бўлиши учун реакцияга киришувчи молекулалар тўқнашганда активланиш энергиясининг ажралиб чиқишигина кифоя қилмайди. Кимёвий реакция учун активланиш энергияси ажралиб чиқиши, шунингдек, молекулалар бир-бирига нисбатан маълум тартибда жойлашган бўлиши ҳам керак. Бу ҳолни мисолда кўриб чиқайлик: $H—C_4H_9Cl$ молекуласи А молекула билан реакцияга киришаётган бўлсин. Агар А молекула $H—C_4H_9Cl$ молекуласининг метил радикали томонига (чап томонга) келиб урилса, реакция содир бўлмайди, бундай тўқнашиш натижасида Cl нинг ўрнини А олмайди. Cl — нинг ўрнини олиш учун, А молекула $H—C_4H_9Cl$ нинг Cl ли учи (ўнг томони) билан тўқнашиши керак.

Молекулаларнинг умумий қутблилиги ёки улардаги айрим боғларнинг қутблилиги (ёхуд электр зарядларнинг мавжудлиги) молекулаларнинг бир хил қутбли учлари билан тўқнашуви амалий жиҳатдан мумкин эмас. Аксинча, турли қутбли учлари билан учрашиш эҳтимоли кўп ва тўқнашган ҳолда узоқ вақт туриб қолиши мумкин. Бунинг натижасида молекулаларнинг қайта тузилиш ва моддаларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоли ортади.

Молекуладаги атомлар орасидаги боғларнинг узунлиги ҳам маълум аҳамиятга эга.

Р нинг қиймати бирга тенг, бирдан кам ва баъзан бирдан ортиқ бўлиши мумкин. Шунга кўра, реакциялар ҳам нормал, тез ва секин борадиган реакциялар деб юритилади.

Больцман ва Аррениус тенгламаларидан қуйидаги тенгламани чиқариш мумкин:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{\overline{E}_a - E}{RT^2}$$

Бу тенглама (XII.31) билан таққосланса *активланиш* энергияси актив тўқнашишлар энергиясининг ўртача энергияси ($E_a$) билан ҳамма тўқнашишларнинг ўртача энергиясининг ($E$) фарқига тенг. $E_a—E$ лар температурага боғлиқ, демак, активланиш энергияси ҳам температура ўзгариши билан ўзгариши керак. $E_a—E$ лар температура билан



бир хил ўзгарганда ёки температуранинг кичик ўзгариш чегарасидагина активланиш энергияси температурага боғлиқ бўлмаслиги мумкин.

Реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияси температурага боғлиқ бўлмаганидан, Аррениус тенгламаси кузатилган тезлик $V$ га нисбатан ҳам ўз кучини сақлайди:

$$V = V_0 e^{-E/RT} \qquad \text{(XII.32)}$$

бунда:

$$V = V_0[A]^n(B)^m$$

Температура ўзгариши билан тезлик қанчалик ўзгаришини билиш учун юқоридаги тенгламани температура бўйича дифференциаллаш керак:

$$\frac{d\ln V}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

Демак, $E$ — қанча катта бўлса, температура ўзгариши билан тезлик шунча кескин ўзгаради.

Мураккаб реакцияларда, активланиш энергияси $E$ ўзининг юқорида баён этилган оддий физик маъносини йўқотади; бундай ҳолларда баъзан *E эффектив* ёки *эмперик активланиш энергия* деб юритилади. Тажрибада бевосита топилган бундай активланиш энергияси мураккаб реакциядаги тезликни аниқловчи (энг секин борувчи) реакция босқичининг активланиш энергияси бўлади.

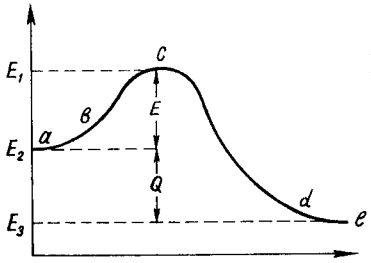
Баъзи мураккаб реакциялар Аррениус қонунига бўйсунмайди, $\lg k = \frac{1}{T}$ координатанинг ордината ўқига $\lg k$ ни, абсцисса ўқига $\frac{1}{T}$ қийматларини қўйганда ($\lg k — \frac{1}{T}$ координатада) тўғри чизиқ эмас, эгри чизиқ олинади. Бу эса $k_0$, $V_0$, $E$ ларнинг температура билан ўзгаришини кўрсатади. Бундай ҳолларда ҳам $E$ активланиш энергияси дейилади. Лекин $\lg k — \frac{1}{T}$ координатада турли температурада эгри чизиқдан ўтказилган уринманинг оғишидан топилган $\operatorname{tg}\alpha$ — турли қийматга эга бўлади.

**Энергия ғови.** Юқорида $\Delta H = A_1 — A_2$ энергия ғови деб қабул қилинган эди. Демак, $A_1 = E_1$ ва $A_2 = E_2$ кўра $\Delta H = E_1 — E_2$ ёки $E_1 = \Delta H + E_2$ бўлади. Бу тенгламадан кўринадики, қайтар реакцияларда тўғри ва тескари жараёнлар активланиш энергиялари орасидаги фарқ реакциянинг иссиқлик эф-

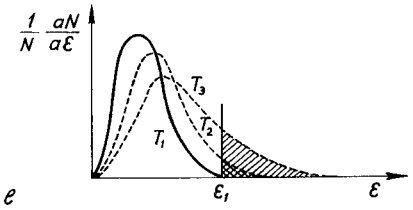
фектига тенгдир. Масалан, $\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}I_2=HI$ реакцияда тўғри реакциянинг активланиш энергияси $18{,}423\cdot10^7$ Ж/ккал (4000 кал/моль) тескари реакциянинг активланиш энергияси эса $16{,}748\cdot10^7$ Ж/кмоль (40000 кал/моль). Тажриба йўли билан топилган иссиқлик эффектининг қиймати $12{,}561\cdot10^7$ Ж/кмоль атрофидадир (30—40 ккал/моль). Бу муносабатлар XII.3-расмда график тарзда кўрсатилган. Ординаталар ўқига системанинг энергияси, абсциссалар ўқига эса реакциянинг координати қўйилган.

Расмда $E_2$ системанинг реакциядан олдинги ва $E_3$ системанинг реакциядан сўнгги энергия даражаси бўлсин. Агар реакция экзотермик бўлса, реакция маҳсулотининг умумий энергия захирасидан кам бўлади ва система юқори энергия даражасидан паст энергия даражасига ($E_2$ даражадан, $E_3$ даражага) ўтади. $E_2$ ва $E_3$ энергия даражаларининг фарқи эса иссиқлик эффекти $\Delta H$ га тенг. С нуқта тўқнашишлар вақтида кимёвий реакция бўлиши учун молекулаларда мавжудлиги зарур бўлган минимум энергия даражасидир. С билан $E_2$ даражанинг фарқи ($E_1-E_2$) тўғри реакциянинг активланиш энергияси ($E_m$) С билан $E_3$ даражанинг фарқи ($E_1-E_3$) эса тескари реакциянинг активланиш энергияси ($E_k$) бўлади. Шундай қилиб, система реакциядан олдинги ҳолатдан реакциядан кейинги ҳолатга келиши учун активланиш энергиясига тенг энергия ғовини ($E_m$) енгиши керак.

Энергия ғовидан фақат актив молекулаларгина оша олади.




*XII.3-расм.* Каталитик активликнинг ёювчидаги катализатор миқдорига боғлиқлиги.




*XII.4-расм.* Ярим ўтказгич катализаторларда АВ—СД=АС—АД алмашиниш реакциясининг бориши.



Ҳар қандай кимёвий реакцияларда атомлар ва атом группалари орасидаги эски боғланишлар узилиб, янги боғланишлар ҳосил бўлади. Масалан, $\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}I_2=HI$ реакциядан H—H ва I—I боғланишлари узилиб, уларнинг ўрнига *H—I* боғланишлар ҳосил бўлади. *a* нуқтада реакцияга киришувчи молекулалар бир-биридан узоқ туриб, ҳали реакцияга киришмаган бўлади. Лекин бу нуқтада молекулалар ортиқча энергияга эга ва бунинг натижасида метастабил ҳолатда, яъни термодинамик беқарор ҳолатда бўлади. Молекулаларнинг термодинамик беқарор, яъни метастабил ҳолатда туришида давом этиши активланиш энергиясининг мавжудлигидан келиб чиқади. Шу сабабли молекулаларнинг беқарор, яъни стабил ҳолатга ўтиши учун улар кинетик ғовни — активланиш энергиясини енгиши шарт. Кинетик ғов, яъни активланиш энергияси уларни беқарор ҳолатда узоқроқ ушлаб туриши мумкин.

*b* нуқтада молекулалар бир-бирига яқин келиб, реакция бошланган бўлади, яъни эски боғланишлар узила бошлайди. Эски боғланишларни узишга ва молекулалар ўзаро яқин келганда ҳосил бўладиган итарилиш кучини енгишга энергия сарф қилиш керак. Системанинг энергияси *c* нуқтагача етганда эски боғланишларнинг ҳаммаси узилиб, янги боғланишлар ҳосил бўла бошлайди. Бу жараён *d* нуқтагача давом этади ва *e* нуқтага етганда тугайди, яъни кимёвий реакция охирига етади. Бу вақтда $E_m+\Delta H$ энергия ажралиб чиқади. Демак, реакциянинг бориши учун сарф қилинган энергия, реакциядан сўнг ортиғи билан ажралиб чиқади. Натижада система беқарор ҳолатдан барқарор ҳолатга ўтади.

Активланиш механизми. Аррениус актив молекулаларни реакцияга киришаётган молекулаларнинг махсус бир таутомер формаси деб фараз қилган ва уларнинг табиатини ойдинлаштириб бермаган эди. Актив молекулаларнинг табиатини Д. В. Алексеев очиб берди, у бунда Максвеллнинг молекулаларнинг тезлик жиҳатидан тақсимланиш қонунига асосланади.

Максвелл қонунига мувофиқ, ҳар онда (қисқа вақт давомида) газ молекулалари орасида энергияси, ўрта миқдор энергиядан ортиқча энергияга эга молекулалар мавжуд бўлади.

XII.4-расмда Максвелл қонуни график тарзда тасвирланган. Бу графикда абсциссалар ўқига молекулаларнинг тезлиги, ординаталар ўқига эса маълум тезликка эга бўлган молекулаларнинг сони (қисми) қўйилган. Тақсимланиш қонуни графикда уч хил температура, яъни $T_1<T_2<T_3$ учун

берилган. Актив молекулаларнинг тезлиги, яъни эффектив тўқнашиб, активланиш энергиясини ажратиб чиқариши мумкин бўлган молекулаларнинг тезлиги $E_1$ дан кам бўлмаслиги керак, деб фараз қилайлик. Графикдан кўриниб турибдики, температура кўтарилиши билан актив, яъни энергия ғовини енга оладиган молекулаларнинг сони ортади. Бу молекулалар реакцияга киришган сари уларнинг сони камайиб, реакция тезлиги сусайиши керак эди, лекин, аксинча уларнинг тўқнашишлари натижасида ажралиб чиққан иссиқлик нормал молекулаларни активлаштиради.

Молекулаларнинг кимёвий реакцияга киришуви учун энергиянинг қайси тури ва қандай формада бўлиши керак, деган савол туғилади. Молекуланинг ичида активланиш энергиясининг маълум бир шакли йўқ.

Активланиш энергияси-молекуланинг кимёвий реакцияга киришуви учун тўқнашиш вақтида ўртача энергияга эга бўлган молекула энергиясидан ортиқча энергия миқдоридир. Актив молекулаларда ортиқча энергия турли шаклда бўлиши мумкин; масалан: 1) илгариланма ва айланма ҳаракатнинг юқори энергияли бўлиши; 2) молекулани ташкил қилган атом ва атом группалари тебранма ҳаракати энергиясининг юқори бўлиши; 3) электронларнинг юқори энергия даражасида бўлиши.

Ҳар хил реакциялар учун бу энергия шаклларининг аҳамияти ҳар хил бўлади. Мономолекуляр реакцияларда атомларнинг тебранма ҳаракат энергияси алоҳида аҳамиятга эга. Лекин бу масала ҳали яхши ўрганилган эмас.

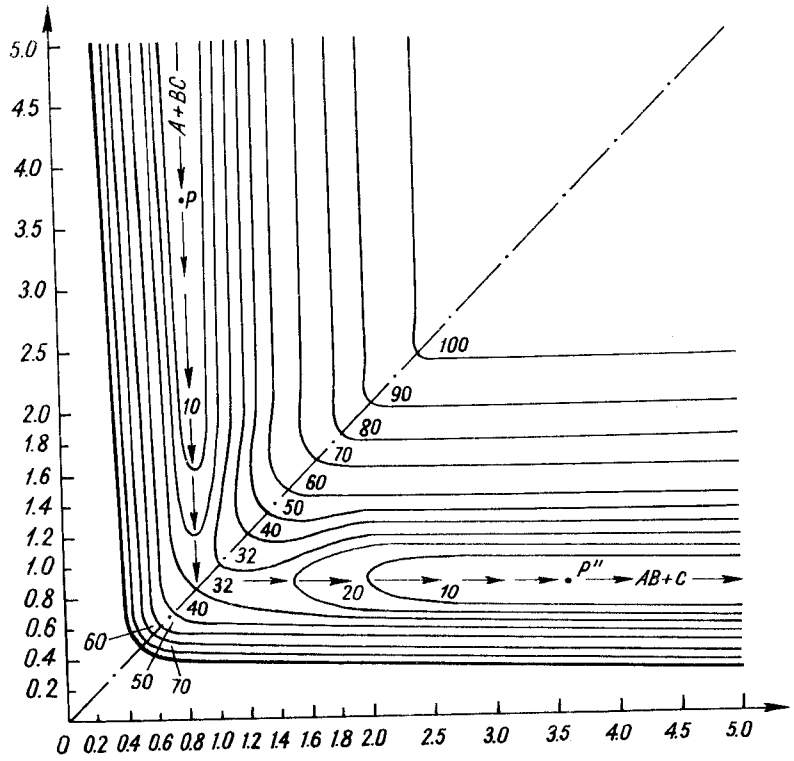
Молекулаларнинг илгариланма ва айланма ҳаракатларининг кинетик энергиясини температура таъсири остида ошириш мумкин. Электронларга нур юттириш ёки уларни юқори энергия даражасига кўтариш йўли билан шу электронлар ҳаракатини юқори энергияли қилиш мумкин. Атомларда валент боғланишлар узилган вақтда электронларнинг энергияси ортиши мумкин, масалан, водород ва хлор молекулалари атомларга ажратилганда бу ҳол содир бўлади. Атомлар идиш деворларига урилганда ҳам бундай активланиш содир бўлади.

Баъзи муаллифларнинг фикрича, актив молекулаларнинг нормал молекулалардан фарқи уларнинг махсус квант ҳолатида бўлишидир.

*Юқорида баён этилган фикрлар реакцияни тезлатиш учун асосан қуйидаги тадбирларни кўриш кераклигини кўрсатади:*

1. Актив молекулаларнинг сонини кўпайтириш, асосан реакциянинг температурасини ошириш, нур ва бошқа хил энергияни юттириш билан эришилади.






*XII.5-расм.*

Реакциянинг кузатилган тезлиги $p—p'—p''$ йўлидаги комплексларнинг концентрациясига ва уларнинг ҳаракат тезлигига пропорционалдир. Демак,

$$V=kC_1\cdot C_2=\bar{V}C^{\neq}\bar{V} \qquad \text{(XII.34)}$$

бўлади. Бу ерда, $C_1$ ва $C_2$ моддаларнинг дастлабки концентрациялари:

$C^{\neq}$ — актив комплексларнинг бир чизиқ бўйича концентрацияси;

$\bar{V}$ — актив комплекснинг ўртача ҳаракат тезлиги, $l$ — трансмиссион коэффициент, яъни актив комплексларнинг реакция маҳсулотига айланган қисми. Актив комплекслар ўнг томонга ($p''$ — соҳасига) силжиб, реакция маҳсулоти ҳосил қилиши, уларнинг бир қисми яна $p$ соҳасига сил-

жиб, дастлабки моддаларга айланиши мумкин. (XII.34) тенгламадан қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$k = l\frac{C^{\neq}}{C_1 \cdot C_2}\bar{V} = lk^{\neq}\bar{V}$$

бу ерда, $K^{\neq}$ актив комплекс ҳосил бўлиш реакциясининг $BC+D \rightleftarrows [CBA]^{\neq}$ мувозанат константаси. Термодинамикадан ва газларнинг кинетик назариясидан фойдаланиб, тенгламадаги катталикларнинг қийматларини топсак, бу тенглама қуйидагича бўлади:

$$k = l\frac{RT}{n}e^{\Delta G^{\neq}/RT} \qquad \text{(XII.35)}$$

Шундай қилиб, тезлик константасининг қиймати Гельмгольц энергиясининг (ёки Гиббс энергиясининг) актив комплекс ҳосил бўлишидаги ўзгаришига боғлиқ. Агар икки реакцияда $\Delta C^{\neq}$ бир хил бўлса, бу реакцияларнинг тезлиги ҳам тенг бўлади. Термодинамиканинг II қонунига кўра:

$$\Delta C^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$$

бўлганлиги учун

$$k = l\frac{RT}{n}e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\neq}/RT} \qquad \text{(XII.36)}$$

Бу ўтар ҳолат назариясининг асосий тенгламасидир. (XII.31) ва (XII.35) тенгламалардан:

$$E = RT^2\frac{d\ln k}{dT} = RT^2\left(\frac{1}{T} + \frac{\Delta G^{\neq}}{R}\cdot\frac{1}{T^2} - \frac{1}{RT}\cdot\frac{d\Delta G^{\neq}}{dT}\right) =$$

$$= RT + \Delta G^{\neq} + T\Delta S^{\neq} = \Delta H^{\neq} + RT$$

Демак: $E = \Delta H^{\neq} + RT$; $\Delta H^{\neq} = E - RT$.

Шундай қилиб активланиш энтальпия тажрибада топилган активланиш энергиясидан ($E$ дан) $RT$ га фарқ қилади (298°К да $RT$=2,48кЖ/моль (0,592 ккал/моль).

$\Delta H^{\neq}$ нинг бу қийматини (XII.36) тенгламага қўйсак:

$$k = l\frac{RT}{n}e^{-\Delta S^{\neq}/T} \cdot e^{-E/RT} \qquad \text{(XII.37)}$$

(XII.30) ва (XII.37) тенгламалардан қуйидаги ифода келиб чиқади:



$$k_0 = pZ = l\frac{kT}{n}\cdot l^{\Delta S^{\neq}/R} \qquad \text{(XII.38)}$$

Демак, стерик фактор (омил) актив комплекс ҳосил бўлиш реакциясида энтропиянинг ўзгаришига боғлиқ. Шунга кўра, р — энтропия фактори дейилади. Тахминан $\Delta S^{\neq} \sim \Delta S$ деб қабул қилиш мумкин.

$\Delta S$ реакцияда энтропиянинг ўзгариши. Шундай қилиб, ўтар ҳолат назарияси стерик факторнинг маъносини тушунтириб берди ва уни ҳисоблашга имкон берди. Оддий реакциялар учун бу хил ҳисоблашлар яхши натижа беради.

Шунингдек, ўтар ҳолат усулининг тенгламаси кимёвий реакцияларнинг тезлиги реакцияга киришувчи моддаларнинг тузилишига боғлиқ. Агар актив комплекснинг тузилиши маълум бўлса, статистика усулида $\Delta S^{\neq}$ ни ҳисоблаб топиш мумкин.

Ниҳоят Е спектр усулида ёки бошқа бир усулда ўлчанса, у ҳолда реакциянинг тезлигини назарий йўл билан ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Ўтар ҳолат усули бир қанча афзалликларга эгалигига қарамасдан унинг баъзи камчиликлари ҳам бор. Масалан, энтропияни ва бошқа катталикларни ҳисоблаб чиқиш анча мураккаб. Бу усулда мураккаб реакцияларни текшириш жуда қийин ва аниқ миқдорий натижалар олиб бўлмайди. Бу усул воситаси билан фақат оддий реакциялар тезлигини ҳисоблаб чиқиш мумкин. Масалан, $N_2O_5$ нинг ажралиш реакцияси тезлиги ҳисобланганда яхши натижалар олинган. Квант механикаси қонунига мувофиқ системанинг дастлабки тўла энергияси нолинчи энергиядан ($E_0$) кам бўлиши мумкин эмас:

$$E_0 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n_k} n \cdot V_i$$

$V_i$ — атомларнинг ноль температурадаги тебраниш частотаси,

$n_k$ — система тебранма ҳаракатининг эркин даражаси умумий сони.

Худди шундай актив комплекснинг ҳам тебранма энергияси $E_0$дан кам бўлиши мумкин эмас:

$$E_0^{\neq} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n_k^{\neq}} n \cdot V_i^{\neq}$$

$E_0^*$ — актив комплекснинг ноль энергияси. Демак, актив комплекснинг жами энергияси $E_0 = E + E_0^*$ дан кам бўлиш мумкин эмас. Агар дастлабки ҳолатда система $E_0$ дан кам энергияга эга бўлса, энергия тўсиқдан ўта олмайди. Реакция содир бўлмайди. Кимёвий реакция содир бўлиши учун системага қўшимча энергия ($E_a$) бериш керак:

$$E_a = E_0^* + E_u \qquad \text{(XII.39)}$$

$E_a$ — реакциянинг чин активланиш энергияси. Агар системанинг ҳолатига қараб системанинг энергияси р—р′—р″ бўйича ўзгаришини графикда ифода қилинса, XII.3-расмда келтирилган график олинади. Энергия ғовининг физик маъноси ойдинлашади.

## ЗАНЖИР РЕАКЦИЯЛАР

Барча кимёвий реакциялар механизмига қараб икки группага бўлинади:

1. Молекуляр реакциялар — реагентлар реакцияга киришувчи моддалар бир-бири билан *бевосита* таъсирлашиб актив комплекс ҳосил қилиш орқали реакция маҳсулотини беради.

2. Занжир реакциялар — реагентлар бевосита таъсирлашмайди, реакцияга киришмайди. Реакция бошланиши учун энг аввало *актив марказ деб аталган модда ҳосил бўлиши керак.*

Занжир реакциялар тўғрисида бахслашишдан аввал радикал ва озод валентлик тушунчалари билан танишайлик. Атом ва молекулаларнинг ташқи орбиталида жуфтланган электронлар билан бир қаторда жуфтланмаган (якка) электронлар бўлиши мумкин. Мана шундай якка электронга эга бўлган моддаларга *радикал* (ёки *озод радикал*) дейилади. Радикаллар зарядланган (ион радикал) бўлиши мумкин.

Масалан H, N, O, галоидлар, ишқорий металлар жуфтлашмаган якка электронга эгалар. Баъзан бундай атомлар озод атом деб аталади. Квант механика назариясига мувофиқ валентлик якка электронлар сонига тенг. Бу хил валентлик *озод валентлик* дейилади. Демак, радикаллар озод валентликка эгадирлар. Радикал нейтрал молекула системасида электронлар сони тоқ бўлади. Реакциядан сўнг ҳам шу тоқ сонлик сақланиб қолади ва натижада реакцияларда ҳосил бўлган моддаларнинг биттаси якка электронни бирлаштиради. Шунга кўра, бу хил реакция натижасида



озод валентлик йўқолмайди (*озод валентларнинг йўқолмаслик принципи*).

Масалан:

$$Cl_2 + H = HCl + \dot{Cl}$$

$$CH_4 + \dot{O}H = H_2O + \dot{C}H_3$$

Радикаллар нейтрал ёки зарядланган (ион радикал) бўлиши мумкин. Агар сув ($H_2O$) *а* — боғи узилиш билан диссоциаланса $H^+$ ва $OH^-$ ионлари ҳосил бўлади, агарда *в* — боғи бўйича диссоциаланса радикаллар $\dot{H}$ ва $\dot{O}H$ ҳосил бўлади: $H:\ddot{O}:/\overset{a}{\dot{H}}:H:\ddot{O}\cdot/\cdot\overset{b}{\dot{H}}$.

Валенти тўйинган заррача бир электронни бирлаштирса ёки берса ион — радикал ҳосил бўлади: $SO_3^{2-} - e \rightarrow \dot{S}O_3$ жуфтланмаган электрон битта бўлса монорадикал ($\dot{H}$, $\dot{O}H$), иккита бўлса $\left(\cdot\ddot{O}\cdot,\ \cdot\ddot{S}\cdot\right)$ бир радикал дейилади.

Одатда радикаллар, яъни якка электронлар сони нуқта билан ишораланади. Радикалларнинг мавжудлиги тажрибада (ЭПР асбоби ёрдамида) исбот қилинган.

Радикаллар валенти тўйинмаган зарралар бўлганлигидан реакцион актив бўладилар, валенти тўйинган моддалар билан реакцияга осон киришадилар, яъни реакциянинг активланиш энергияси жуда кичик бўлади. Қарорли радикаллар ҳам мавжуд. Дастлабки моддаларнинг реакция маҳсулотларига, озод радикаллар иштирокида ва озод валентлик сақланган ҳолда, бир қанча реакцияларнинг тартиби қайтарилиши билан борадиган жараёнга занжир реакциялар дейилади.

Занжир реакциялар кўп тарқалган, масалан, ҳамма оксидланиш — ёниш, портлаш, крекинг, полимерланиш, галогенлаш ва ҳоказолар занжир реакциялардир. Занжир реакцияларнинг назарияси асосан, Н. Н. Семенов ва унинг илмий мактаби томонидан яратилган.

Н. Н. Семеновнинг назариясига мувофиқ ҳамма *занжир реакциялар уч босқични ўз ичига олади: занжирнинг ҳосил бўлиши, занжирнинг узилиши, занжирнинг давом этиши.*

## АКТИВ МАРКАЗЛАРНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ

а. Идиш ичида. Валенти тўйинган молекуладан радикалларни ҳосил бўлиш реакциясига занжирнинг ҳосил (баъзан занжирнинг бошланиш) бўлиши дейилади.

Актив марказлар икки жойда — ҳажм ичида гомоген равишда, идиш деворларида эса гетероген равишда ҳосил бўлиши мумкин.

Актив марказларнинг ҳажм ичида ҳосил бўлиш реакциялари, асосан, иссиқлик ва нур таъсирида гомоген жараён натижасида юз беради. Актив марказлар, асосан, молекулаларнинг диссоциланиши натижасида ҳосил бўлади. Масалан, Na молекуласи 373°К (100°С)да Na атомларига батамом ажралади. Na — атомнинг ташқи орбиталида якка электрон бор. Агар молекулада бир қанча боғланиш бўлса, диссоциланиш энг бўш боғланишнинг узилиши билан боради. Масалан, $C_2H_6$ молекуласида С — С боғланишнинг энергияси 335, 52·10⁶ Ж/кмоль С — Н боғнинг энергияси эса 410,33 10⁶ Ж/кмоль. Шунинг учун $C_2H_6$ молекула С — С боғнинг узилиши билан диссоциаланиб, $2CH_3$ радикал ҳосил қилади (агар С — Н боғи узилганда эди $C_2H_5$ ва Н радикаллар ҳосил бўлар эди). Иссиқлик таъсирида молекулаларни диссоциалантириб актив марказлар ҳосил қилиш учун юқори температура, яъни жуда катта энергия керак бўлади, демак, бу жараён кўпинча жуда қийин боради.

Актив марказлар фотокимёвий реакциялар натижасида ҳам ҳосил бўлиши мумкин, айниқса қисқа тўлқинли нурлар таъсирида молекулаларнинг эркин атом радикалларига диссоциаланиши мумкин.

Баъзан, занжир актив марказларнинг диссоциаланиши натижасида эмас, балки икки молекуланинг ўзаро реакцияга киришиши натижасида ҳам ҳосил бўлиши мумкин:

$$C_2H_4+C_2H_6\rightarrow 2C_2H_5$$

Бундай жараёнлар актив марказларнинг диссоциаланишидан кўра осонроқ боради. Электролит эритмаларида валентлиги тўйинган ионлар электрон бериб ёки электрон бириктириб олиб, эркин радикаллар ҳосил қилади:

$$SO_3^{2-} - e \rightarrow \dot{S}O_3^-$$

ва ҳоказо.



б. Актив марказларнинг идиш деворларида вужудга келиши. Ҳосил бўлаётган актив марказлар — атом ва радикаллар идиш деворлари билан тўқнашиб, деворларда тутилади (адсорбиланади). Бу тутилиш натижасида радикал билан девор орасида координацион ва ҳатто валент боғланиш вужудга келади. Бу реакцияни шартли равишда қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$\dot{C}l + \text{девор} \rightarrow |C|$$

бу ерда, (С) деворда тутилган радикал.

Лекин бу жараённинг акси юз бериши, яъни деворда тутилган радикаллар ҳажмга ажралиб чиқиши ҳам мумкин. Бу жараённи схема холида қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$Cl_2 \rightarrow |C\dot{l}| + C\dot{l}$$

$$|C\dot{l}| \rightarrow Cl$$

Шундай қилиб, актив марказлар идиш деворларида гетероген равишда ҳосил бўлиши мумкин.

Одатда, деворларда радикалларнинг қайта вужудга келиш тезлиги ҳажмдаги тезликка қараганда катта бўлади. Шунинг учун, девор яқинида реакция тез боради ва температура идиш ичидаги температурага қараганда юқори бўлади. Актив марказларнинг девор юзасида ҳосил бўлиш жараёнига қўшимча моддалар ҳам таъсир қилади.

## ЗАНЖИРНИНГ УЗИЛИШИ

**а. Ҳажмда.** Занжирнинг узилиш реакциясида актив марказлар (озод валентлик) йўқолади. Бу жараён ҳажмда гомоген ва идиш деворларида гетероген ҳолатда бориши мумкин.

— атом ва радикалларнинг бир-бири билан бирикиш реакцияси рекомбинация деб аталади. Рекомбинация натижасида радикаллар йўқолиб, уларнинг ўрнига барқарор молекулалар ҳосил бўлади. Одатда рекомбинация учинчи заррача (молекула) иштирокида боради. Бу учинчи заррача рекомбинация вақтида чиққан энергияни ютиб олиб рекомбинация натижасида ҳосил бўлган молекуланинг барқарор ҳолга келишига сабаб бўлади. Бу жараён қуйидагича ёзилади:

$$\dot{Cl} + \dot{Cl} + M \rightarrow Cl_2 + M$$

бу ерда: M — учинчи заррача.

Занжирнинг узилиши одатда, бир қанча (энг камида иккита) эркин радикал ($R_1$ ва $R_2$) иштирокида боради. Демак, энг камида уч хил рекомбинация бўлиши мумкин:

$$1)\ 2R_1 \rightarrow (R_1)_2;\ 2)\ 2R_2 \rightarrow (R_2)_2;\ 3)\ R_1 + R_2 \rightarrow R_1 \cdot R_2$$

Масалан, $H_2+Cl_2=2HCl$ реакцияда занжир $\dot{H}$ ва $\dot{Cl}$ актив марказлар ёрдамида ўсади. Демак, бу реакция вақтида қуйидаги уч хил рекомбинация бўлиши мумкин:

$$1)\ \dot{H} + \dot{H} \rightarrow H_2;\ 2)\ \dot{Cl} + \dot{Cl} \rightarrow Cl_2;\ 3)\ \dot{H} + \dot{Cl} \rightarrow HCl$$

Қандай рекомбинация устун бориши, асосан радикалларнинг реакция вақтидаги концентрациясига, уларнинг диаметрига ва стерик факторига боғлиқ. Қандай рекомбинация устун боришига қараб, йиғинди реакция тезлигининг реагент концентрациясига боғлиқлиги ва реакциянинг активланиш энергияси ҳар хил бўлади.

Агар занжир узилиш реакциясининг тезлиги эркин радикаллар концентрациясининг биринчи даражасига пропорционал бўлса, *тўғри чизиқ бўйича узилиш* (занжирнинг деворда узилиши, ўзгарувчан валентли ион таъсирида узилиши) агар эркин радикалларнинг концентрациясига нисбатан иккинчи тартибли бўлса — квадрат равишда рекомбинацияда узилиш реакцияси дейилади.

И н г и б и т о р таъсирида занжирнинг узилиши. Агар системада қўшимча моддалар бўлса, занжир фақат рекомбинация натижасидагина эмас, қўшимча моддалар таъсирида ҳам узилиши мумкин. Агар қўшимча моддаларнинг молекулаларида осон узилувчи боғланиш бўлса, занжирнинг радикаллари бу молекулалар билан реакцияга киришиб, натижада кам актив янги радикаллар ҳосил бўлади. Бу радикалларнинг реагент молекулалари билан реакцияга киришиш тезлиги рекомбинация тезлигидан кичик бўлади. Улар бошқа радикаллар ёки идиш деворларига тўқнашиб йўқолади ва занжирнинг давом этишида иштирок этмайди, натижада занжир узилади. Бундай қўшимча моддалар *кучли ингибиторлар* дейилади. Баъзан бу таъсирланишда ҳосил бўладиган радикал реакцияни давом эттирадиган радикалга нисбатан ноактив бўлади, яъни улар занжирни бир қадар давом эттириши мумкин, бунда занжир бутунлай тўхтамаса ҳам бир қадар секинлашади. Бундай радикаллар *кучсиз ингибиторлар* дейилади.



Ингибиторлар жуда оз миқдорда қўшилганда ҳам реакция тезлиги сезиларли даражада камаяди. $H_2+Cl_2$ фотокимёвий реакцияда $O_2$ — молекуласи ингибитор бўлади. $O_2$ — молекуласи занжир радикали ($\dot{H}$) билан реакцияга киришиб, активлиги кам $\dot{H}O_2$ радикалини ҳосил қилади. Аралашмада 1% ли $O_2$ нинг бўлиши реакция тезлигини бир неча минг марта камайтиради. Бу реакциянинг тезлигини $NCl_2$ $O_2$ га қараганда кучлироқ камайтиради. $O_2$ — занжирининг секин борувчи босқичидаги (бўғими) актив марказни, яъни реакция зонасида бўлган кам концентрацияли $\dot{H}$ ни йўқотади. $NCl_2$ эса занжирнинг тез борувчи босқичидаги актив марказни ва реакция зонасида концентрацияси кўп бўлган $\dot{C}l$ ни йўқотади.

**б. Актив марказларнинг идиш деворларида гетероген равишда йўқолиши.** Занжирнинг идиш деворларида узилиши бирин-кетин борадиган икки жараён натижасида содир бўлади: актив марказларнинг идиш деворлари томон диффузияланиши ва деворларда тутилиши. Бу жараёнларнинг қайси бири аниқловчилигига (секин боришига) қараб, занжирнинг гетероген узилиши реакциясининг кинетик соҳасида (агар идиш деворидаги жараён секин борса) ёки диффузион соҳасида (агар радикалларнинг идиш ичида уриниши секин борса) бориши мумкин.

Кинетик соҳада узилиш тезлиги эркин радикалларнинг девор билан реакцияга киришиш тезлигига боғлиқ бўлади. Бу асосан идиш деворларининг қандай материалдан ясалганлигига ва уларнинг холатига, ҳамда қандай модда эритмаси билан ишлов берилганига боғлиқ.

Агар узилиш диффузион соҳада борса, реакция тезлигига идиш диаметри таъсир кўрсатади.

$H_2+Cl_2$ реакцияси бораётган бўлсин. Идиш қанча кенг бўлса занжирнинг идиш деворларига диффузияланиб бориши учун шунча кўп вақт кетади. $\dot{H}$ ва $\dot{C}l$ атомлари деворларга бориб етгунча шунча кўп $Cl+H_2$ ва $H+Cl_2$ реакциялари содир бўлади. Диффузия вақти идиш диаметрининг квадратига боғлиқ бўлгани учун реакция тезлиги ҳам идиш диаметрининг квадратига тўғри пропорционалдир.

$H_2+Cl_2$ аралашманинг босими ортган сари занжирнинг ҳажмда узилиши девордаги узилишга нисбатан бўла бошлайди.

Агар идишнинг диаметри катта бўлса, босим ошгандаги ҳолат юз беради, яъни деворлардаги узилишлар сони камаяди, аксинча ҳажмдаги узилишлар сони эса кўпаяди.

**Занжирнинг давом этиши**. Занжирнинг давом этиш механизмига қараб занжир реакциялар икки группага бўлинади:

1) тармоқланмаган занжир реакциялар
2) тармоқланган занжир реакциялар.

$H_2+Cl_2=2HCl$ реакцияси қуйидагича боради.

$$\left.\begin{array}{l} Cl_2+h\nu=Cl+Cl \\ \dot{C}l+H_2=H\dot{C}l+\dot{H} \end{array}\right\}$$ занжирнинг ҳосил бўлиши

$$\left.\begin{array}{l} H+Cl_2=HCl+Cl \\ Cl+\dot{H}_2=HCl+\dot{H} \end{array}\right\}$$ занжирнинг давом этиши

ва ҳоказо.

Занжирнинг давом этишида бирин-кетин борадиган реакциялар тўплами *занжир бўғими (звеноси)* дейилади. Занжирнинг ҳосил бўлиш жараёни бўғимларнинг кўп маротаба такрорланишидан ташкил топади ва ҳар қайси реакциялар занжир бўғимларидан иборат бўлади. Занжирнинг вужудга келишида ҳосил бўлган *ҳар қайси эркин радикалга тўғри келган бўғимларнинг ўртача сонига, яъни радикал ҳосил бўлганидан узилгунча содир бўлган реакция бўғимларининг сонига занжирнинг узунлиги дейилади.* Энг олдин ҳосил бўлган актив марказ бирор реакцияда, ё занжирни давом этишга ёки занжирнинг узилишига олиб келади. Агар актив марказ занжирнинг давом этиш реакциясига киришиб ўз ўрнига бошқа бир янги актив марказ ҳосил қилишига қараб занжирнинг узунлиги

$$V=\frac{\alpha}{\beta}=\frac{1-\beta}{\beta}$$

бўлади.

Бунда: $\alpha$ — занжирни давом эттириш эҳтимоллиги, $\beta$ — занжирнинг бирор бўғимидаги узилиш эҳтимоллиги: бу эҳтимолларнинг йиғиндиси бирга тенг бўлади: $\alpha+\beta=1$.

Иккинчидан занжирнинг давом этиши ва узилиши эҳтимолликлари бу реакцияларнинг тезлигига пропорци-



налдир. Шунга кўра занжир узунлиги занжирнинг давом этиш тезлигининг узилиши тезлигига нисбатига тенг бўлади:

$$V=\frac{\alpha}{\beta}=\frac{V_{дав}}{V_{уз}}$$

**Боденштейннинг стационар концентрация усули.** Бир неча босқич билан борадиган реакциялар реакция тезлигини ҳисоблашда ҳар қайси босқичга хос дифференциал тенгламалар тузишга тўғри келади. Бу дифференциал тенгламалар тўпламини интеграллаш анча мураккаб ва уларни ечиш ҳам мумкин эмас. Бундай мураккаб реакцияларда дифференциал тенгламалар тўпламини соддалаштириш учун тақрибий усул таклиф қилинган. Бу *усул Боденштейннинг стационар (вақт бўйича ўзгармайдиган) концентрация усулидир.*

Бу усул реакцияга киришиш хусусияти кучли, оралиқ моддалар ҳосил қилиш билан борадиган, бирин-кетин содир бўлувчи ёки бирин-кетин параллел борувчи мураккаб реакциялар учун қўлланилади. Ҳамма каталитик ва занжир реакциялар мана шундай реакцияга осон киришувчи оралиқ моддалар ҳосил қилиш билан содир бўлади.

Бу хил мураккаб реакцияларда реакция бошлангандан кейин кўп вақт ўтмасданоқ, оралиқ моддаларнинг ҳосил бўлиш тезлиги $V_0$ ва йўқолиш тезлиги $V_ю$ тенглашади, реакция давомида оралиқ моддаларнинг концентрацияси ўзгармай қолади, бу *концентрация стационар концентрация* дейилади. Оралиқ модда $R$ — концентрациясининг вақт бўйича ўзгариши

$$\frac{dR}{dt}=V_0-V_ю \qquad \text{(XII.40)}$$

бўлади. Стационар ҳолатда:

$$\frac{dR}{dt}=V_0-V_ю=0$$

Демак: $V_0=V_ю$.

$V_0, V_ю$ лар дастлабки моддалар ва оралиқ модда концентрациясига боғлиқ бўлганлиги учун $V_0=V_ю$ тенгламаси оралиқ модда концентрациясини (ўлчаш қийин ёки бутунлай мумкин эмас) дастлабки моддалар концентрацияси билан ифодалашга ёрдам беради.

Бу усулнинг яна бир яхши томони шундаки, у дифференциал тенгламалар тўпламини битта дифференциал тенгла-

мага келтиришга ҳамда дифференциал тенгламани алгебраик тенгламалар билан алмаштиришга имкон беради.

### ТАРМОҚЛАНМАГАН ЗАНЖИР РЕАКЦИЯЛАР КИНЕТИКАСИ

Радикаллар занжир реакцияларига киришганда ҳар бир бўғимда йўқолган ҳар бир актив марказ ўрнига бошқа битта янги актив марказнинг ҳосил бўлиши билан борадиган занжир реакциялар *тармоқланмаган занжир реакциялар* дейилади. Масалан, $H_2+Cl_2$ да ҳар бўғимда битта $\dot{C}l$ ўрнига битта $\dot{H}$ ҳосил бўлади ёки аксинча радикал ҳосил бўлади.

Занжир реакциялар тезлиги аввалги параграфларда кўрсатилган молекуляр реакцияларда баён этилган кинетик тенгламаларга бўйсунади. Мисол тариқасида фосгеннинг ҳосил бўлиш реакциясини кўриб чиқайлик.

$$CO+Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

Ўтказилган тажрибалар натижасида бу реакция тезлигининг қуйидаги тенглама бўйича бориши аниқланган:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[CO][Cl_2]$$

Бу олинган натижани «реакция қуйидаги босқичларда боради», деб фараз қилиб тушунтириш мумкин:

$$Cl_2 + M \xrightarrow{k_1} 2Cl + M \qquad (а)$$

$$CO + Cl \xrightarrow{k_2} CO\dot{C}l \qquad (б)$$

$$CO\dot{C}l + Cl_2 \xrightarrow{k_3} COCl_2 + \dot{C}l \qquad (в)$$

ва ҳоказо.

Занжирнинг узилиши қуйидаги реакциялар натижасида содир бўлиши мумкин:

$$CO\dot{C}l \xrightarrow{k_4} CO + \dot{C}l \qquad (г)$$

$$\dot{C}l + \dot{C}l \xrightarrow{k_5} Cl_2 + M \qquad (д)$$

«в» реакцияга мувофиқ реакция тезлиги:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_3[CO\dot{C}l][Cl_2] \qquad (е)$$

иккинчи томондан:



$$\frac{[Cl]}{dt} = k_1[Cl_2][M] + k_3[COCl][Cl_2] + k_4[COCl] - k_2[CO][Cl] - k_5[Cl]^2 \qquad (ё)$$

$$\frac{d[COCl]}{dt} = k_2[CO][Cl] - k_3\left[CO\dot{C}l\right][Cl_2] - k_4\left[CO\dot{C}l\right] \qquad (ж)$$

Реакция бошлангандан бир оз вақт ўтгач, жараён стационар ҳолатга келади ва Боденштейн принципига мувофиқ: $\frac{d[Cl]}{dt} = 0$; $\frac{d\left[CO\dot{C}l\right]}{dt} = 0$. (з) ва (е) тенгламалар қўшилса, актив марказларга хос бўлган (з) ва (е) дифференциал тенгламалар алгебраик тенглама билан алмаштирилади:

$$k_1[Cl_2][M] = k_5[Cl]^2[M]$$

Бундан:

$$[Cl] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[Cl_2]$$

ва (е) тенгламадан: $\left[CO\dot{C}l\right] = \frac{k_2[Cl][CO]}{k_3[Cl_2]+k_4}$

бу тенгламага (Cl) қиймати қўйилса, актив марказ (оралиқ модда) $CO\dot{C}l$ нинг концентрациясини дастлабки моддалар концентрацияси орқали ифодалаш мумкин бўлади:

$$\left[CO\dot{C}l\right] = \frac{k_2[CO]\sqrt{\frac{k_1}{k_2}[Cl_2]}}{k_3[Cl_2]+k_4}$$

(COCl) бу қиймат «*е*» тенгламага қўйилса

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k_2k_3[CO]\sqrt{k_1/k_2[Cl_2]}}{k_3[Cl]+k_4}$$

яъни реакция тартиби CO га нисбатан биринчи, $Cl_2$ га нисбатан 3/2 га тенг бўлган юқоридаги тажрибада олинган тенгламага эга бўламиз.

## ТАРМОҚЛАНГАН ЗАНЖИР РЕАКЦИЯЛАР

Баъзи бир занжир жараёнларнинг айрим бўғимларида реакция актив марказларнинг кўпайиши билан боради (битта актив марказ ўрнига икки ва ундан кўп актив марказ ҳосил бўлади, яъни занжир тармоқланади).

Тармоқланган занжир реакцияларни биринчи марта 1926 йилда Н. Н. Семенов ва унинг шогирдлари фосфорнинг оксидланиш реакцияси тажрибасида текширдилар. Бу хил занжир реакцияларнинг назариясини асосан Н. Н. Семенов ва унинг шогирдлари яратдилар.

Кўпгина оксидланиш (ёниш, портлаш) реакциялари тармоқланган занжир реакциялари механизми билан боради. Водороднинг ёниши (оксидланиши) бунга яққол мисол бўла олади. Бу реакциянинг бориши паст босимда (бир неча ўн мм симоб уст.да) қуйидаги механизм билан бориш мумкин эканлиги аниқланган: $H_2 + O_2 \xrightarrow{k_1} \dot{H} + \dot{O}H$

б) $\dot{H} + O_2 \xrightarrow{k_2} O\dot{H} + \bullet O \bullet$ — занжирнинг тармоқланиши

в) $\bullet O \bullet + H_2 \xrightarrow{k_1} O\dot{H} + \dot{H}$ — занжирнинг давом этиши

$O\dot{H} + H_2 \xrightarrow{k_1} H_2O + \dot{H}$

г) $\dot{H} + O_2 = O\dot{H} + \bullet O \bullet$ —занжирнинг тармоқланиши

$\bullet O \bullet + H_2 = O\dot{H} + \dot{H}$

д) $\dot{H} + M \xrightarrow{k_4} \frac{1}{2} H_2$ — занжирнинг деворда узилиши

г) $\dot{H} + O_2 + M \xrightarrow{k_6} H\dot{O}_2 + M$ — занжирнинг ҳажмда узилиши.

Келтирилган бу механизм реакция тажрибада текширилганда кузатилган ҳодисаларни тушунтириб берди.

$H\dot{O}_2$ — радикал кам актив радикал бўлиб, занжирни давом эттира олмайди. Шунга кўра, $HO_2$ радикал ҳосил бўлишини занжирнинг узилиши дейиш мумкин.

Занжирнинг бир бўғимида $\dot{H} + O_2 \rightarrow O\dot{H} + \dot{O}$ реакцияси боради, бу бўғимда битта $\dot{H}$ актив марказ ўрнига икки-



та актив марказ ва $\dot{H}$даги битта озод валентлик ўрнига учта озод валентлик, битта ОН да ва иккита О да ҳосил бўлаяпти.

Иккита озод валентликни, яъни иккита актив марказнинг ҳосил бўлиши иккита занжирнинг ҳосил бўлишига, яъни занжирнинг тармоқланишига олиб келаяпти. Гўё бир занжир икки занжирга тармоқланаяпти.

I занжир

$\dot{H} + O_2 \rightarrow O\dot{H} + \dot{O}$

$O\dot{H} + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$

$\dot{H}_2 + O_2 \rightarrow O\dot{H} + \dot{O}$

$O\dot{H} + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$

II занжир

$\dot{O} + H_2 \rightarrow O\dot{H} + \dot{H}$

$O\dot{H} + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$

$\dot{H} + O_2 \rightarrow O\dot{H} + \dot{O}$

$\dot{O} + H_2 \rightarrow O\dot{H} + \dot{H}$

Агар занжирнинг ўсишида бирон бир бўғим экзотермик ҳолатда борса, реакция маҳсулотининг «ғалаёнланиши» натижасида парчаланиш иккита актив марказнинг ёки биттадан радикал ва молекула ҳосил қилиши билан ҳам занжир тармоқланиши мумкин. Масалан,

$$\dot{F} + CH_3I \rightarrow HF + C\dot{H}_2I$$

$$C\dot{H}_2I \rightarrow F_2 \rightarrow CH_2IF^{\neq} + \dot{F}$$

Бу занжир реакциянинг иккинчи босқичида 374 кЖ/моль иссиқлик ажралади ва

$$CH_2IF^{\neq} \rightarrow CH_2I + \dot{F}$$

реакцияси боради.

Юқорида қайд этилган парчаланиш реакцияси содир бўлмаган тақдирда эса ғалаёнланиш энергияси бошқа молекулага берилиб тармоқланиш содир бўлиши мумкин. $H_2+F_2$ реакциясида

$$\dot{H} + F_2 \rightarrow HF^{\neq} \text{ —476 кЖ/моль.}$$

энергияни $F_2$ ёки $H_2$ бериши мумкин. Бу вақтда

$$HF^{\neq} + F_2 \rightarrow HF + \dot{F} + \dot{F}$$

ёки

$$HF^{*} + H_2 \rightarrow HF + H_2^{*}$$

$$H_2^{*} + F_2 \rightarrow HF + \overset{\bullet}{H} + \overset{\bullet}{F}$$

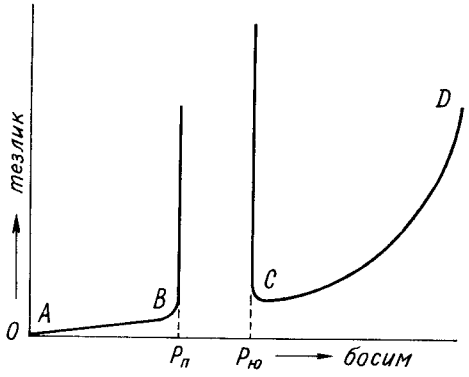
бериди.

Актив марказ иштирокида тармоқланиш реакциясига *занжирнинг тармоқланиши,* қарорли маҳсулотларнинг озод радикаллар ҳосил қилишига *занжирнинг бузилиши дейилади.*

Тармоқланиш занжир реакцияларида эркин радикаллар концентрацияси тобора орта боради ва реакция тезлашади. Бундай узлуксиз тезланиш натижасида реакция алангаланади (ёки портлайди). Бу кузатишларда алангаланишнинг пастки ва юқориги чегараси муҳим роль ўйнайди.

Алангаланишнинг пастки ва юқориги чегарасига тўғри келган босимдан паст ёки юқорида реакция секин боради, бу босимлар орасида эса реакция шиддатли бориб, алангаланиш тез боради, ҳатто, портлаш ҳодисалари юз беради. Масалан, XII. 6-расмда кўрсатилганидек босим $P_п$ кам бўлганда реакция секин боради (АВ эгри чизиқ). Босимнинг қиймати $P_п$ га етганда реакция жуда тез бориб алангаланиш юз беради. Босим $P_ю$ дан юқорида реакция секин боради, босим $P_ю$ да эса реакция шиддатли бориб алангаланиш содир бўлади. Демак, босим $P_п - P_ю$ орасида алангаланиш — портлаш рўй беради. Шундай қилиб, $P_п$ алангаланишнинг пастки чегараси, $P_ю$ алангаланишнинг юқори чегарасидир.

Бу чегаралар турли шароитда занжирнинг тармоқланиш эҳтимоли билан узилиш эҳтимолининг турлича бўлишига асосланган. Реакциянинг тезлиги шу икки эҳтимолликнинг нисбатига боғлиқ.




*XII.6-расм.* Тармоқланмаган занжир реакциясининг бориш схемаси.

Агар занжирнинг узилиш эҳтимоллиги тармоқланиш эҳтимоллигидан кўп бўлса, тармоқланиш узоққа бормайди ва реакция тармоқланмайдиган реакциялар каби секин ва оҳиста боради. Бу ҳодиса паст босимда кузатилади, чунки паст босимда актив марказларнинг деворларга диффузияси осонлашади, натижада деворларда узилиш кучаяди. Босим ортганда бундай узилиш қийинлашади, тармоқланиш кучайиб, реакция тезлашади. Паст босимда идиш деворларида бўладиган узилишлар асосий роль ўйнаганлиги учун босимнинг пастки чегараси идиш деворларига боғлиқ бўлиб, идиш диаметрининг квадратига тескари пропорционалдир.



Юқори босимда узилишлар асосан ҳажмда юз беради. Шунинг учун юқори босим чегарасига идиш девори ҳам таъсир қилади ва юқори чегаранинг қиймати фақат системадаги қўшимча моддаларнинг мавжудлиги ва унинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

Одатдаги портлашга реакция вақтида ажралиб чиқадиган иссиқлик сабаб бўлади. Бундай портлаш *иссиқлик портлаши* деб аталади. Иссиқлик портлашининг моҳиятини дастлаб Вант-Гофф тушунтириб берган, бу ҳодисанинг математик назарияси эса Н. Н. Семенов томонидан яратилган.

Иссиқлик портлаши юқорида айтиб ўтилган занжир портлашидан ўз моҳияти жиҳатидан фарқ қилади. Занжир портлаши реакция натижасида чиққан иссиқлик таъсиридан эмас, балки занжирнинг тармоқланиши ва реакциянинг бирданига ўз-ўзидан тезланиши натижасида юз беради. Агар реакция вақтида ҳосил бўлаётган иссиқлик бирор йўл билан ташқарига чиқариб турилса, яъни аралашма температураси ўзгармай сақланса, реакциянинг ўз-ўзидан изотермик тезлашиб, катта тезликка эга бўлиши ва портлашнинг юз бериши турган гап. Шундай қилиб, занжирнинг портлашига иссиқлик сабаб бўла олмайди. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, иссиқлик ва занжир портлашларини бир-бирига қарши қўйиш ва уларга алоҳида-алоҳида портлашлар деб қараш тўғри эмас. Улар орасидаги муносабатни Н. Н. Семенов текширган ва уларнинг бир-бири билан боғлиқ эканлигини аниқлаган.

## КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР ТЕЗЛИГИГА ЭРИТУВЧИЛАРНИНГ ТАЪСИРИ

Эритувчиларнинг кимёвий реакция кинетикасига таъсирини аниқлаш мақсадида турли хил эритувчи ва эритувчилар аралашмасида бир нечта реакциялар олиб бори-

либ, уларнинг кинетик табиати аниқланди. Бу текширишлар натижасида баъзи реакциялар газ муҳитидан эритувчи муҳитига кўчганда бир эритувчидан бошқа эритувчига ўтганда асосий кинетик табиатини ўзгартирмаслиги аниқланди: газ ҳолатда ва айрим эритувчиларда Аррениус тенгламасидаги (XII.30, XII.31)$K^z_0$ тахминан бир хил қийматга эга бўлган.

Кўпчилик реакциялар эритувчи таъсирида ўз тезлигини ўзгартиради. Реакциянинг кинетикасини характерловчи асосий катталиклар ва $K_0$, $E$ — ҳам ўзгаради, реакция тезлашади ёки секинлашади.

Эритувчиларнинг реакция тезлигига таъсирини уларнинг бирор физик хоссаси билан боғлашга уриниш эритувчиларнинг турлича таъсир этиш сабабларини тўла-тўкис тушунтириб бера олмади.

Эритувчиларнинг таъсирини ўрганишда эритувчи муҳитида дастлабки моддаларнинг ўзаро таъсирланишини ва актив комплекснинг ташқи муҳит билан таъсирланишини эътиборга олиш керак. Ўтар ҳолат назарияси тенгламасида:

$$K = l\frac{KT}{h}e^{-\Delta G_0^{\neq}/RT}$$

$\Delta G_0^{\neq}$ актив комплекс билан дастлабки моддалар (1 моль бўлганда) Гиббс функциясининг фарқи. Реал системалар учун:

$$G=G_0+RT\ln a=G_0+RT\ln C+RT\ln\gamma$$

$\Delta G_0$-активлик коэффициенти $\gamma$=I бўлгандаги ва эритма таркибига боғлиқ бўлмаган термодинамик ўзгармас миқдордир ва C=I бўлганда:

$$G=G_0+RT\ln\gamma$$

ва бу тенгламалардан

$$k = l\frac{KT}{h}\cdot e^{\frac{-\Delta G_0^{\neq}}{RT}}\cdot\frac{\gamma_1\gamma_2}{\gamma^{\neq}} = k_0\frac{\gamma_1\gamma_2}{\gamma^{\neq}}$$

$k_0$ — дастлабки ва актив комплекснинг $\gamma$=I муҳитдаги тезлик константаси. Демак, эритувчиларнинг таъсири дастлабки ва актив комплекснинг термодинамик активлик коэффициентларини $\gamma$ — эритувчидаги қийматига



боғлиқ. Шундай қилиб, эритувчиларнинг реакция тезлигига таъсирини аниқлаш, дастлабки ва актив комплекснинг маълум эритувчидаги $\gamma$ ни аниқлашдан иборат.

Эритувчиларда борадиган реакцияларнинг яна бир хусусияти — ячейка эффектининг мавжудлигидир. Бу эффект қуйидагилардан иборат — дастлабки, масалан, икки модда бир-бирига яқин турган эритувчи молекулаларининг ўрамига (қамоғига) гўё ячейкасига тушади. Дастлабки моддалар бундай ячейкада бўлганларида, бирданига бир-биридан узоқлаша олмайдилар ва натижада вақт бирлигида тўқнашишлари ҳам кўп бўлади, реакция тезлиги ошади. Бу икки заррачанинг ячейкадан чиқиб кетиш эҳтимоли, уларнинг ячейкага кириш эҳтимоли тенг реакция тезлигига эритувчининг таъсири бўлмайди. Умуман ячейка эффективлигининг мавжудлиги турли ўзгаришларнинг содир бўлишига сабаб бўлади.

## ФОТОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР

Нур таъсирида борадиган кимёвий *реакциялар фотокимёвий реакциялар* деб аталади. Фотокимёвий реакциялар моддаларнинг ҳамма агрегат ҳолатларида содир бўлиши мумкин. Фотокимёвий реакциялар кенг тарқалган реакциялар бўлиб, ўсимликларда қуёш нури таъсирида борадиган турли фотосинтез жараёнлари, люминесценция жараёнлари ва бўёқларнинг қуёш нури таъсирида ўз рангини йўқотиши фотокимёвий реакциялардир. Фотокимёвий реакциялар турли хил бўлади. Масалан, нур таъсирида моддалардаги синтез (фосген ёки HCl нинг ҳосил бўлиши) парчаланиши ($H_2O_2$ нинг парчаланиши), оксидланиши қайтарилиши ва бошқа реакциялар фотокимёвий йўл билан бориши мумкин.

Бирор фотокимёвий реакциянинг бошланиши учун биринчи шарт нурнинг ютилишидир, яъни нур ютилиши натижасидагина реакция содир бўлиши мумкин.

Фотокимёвий реакцияларнинг асосий қонуни миқдор қонуни бўлиб, у Эйнштейннинг квант эквивалентлик қонунидир. Бу қонунга кўра ютилган ҳар бир фотон $P_\phi$=hν бир молекулани ўзгартиради, бошқача айтганда, нур таъсирида кимёвий реакцияга киришган ҳар бир молекула бир квант энергияни ютади. Молекуланинг ўзгариши кимёвий ёки физикавий бўлиши мумкин. Шундай қилиб, бир моль модда фотокимёвий реакцияга киришганда ютилган нур энергиясининг миқдори:

$$E = N_0 h\nu = \frac{N_0 hc}{\lambda}$$

бўлади, бу ерда $N_0$ — Авагадро сони, $h$ — Планк константаси: λ— тўлқин узунлиги (см ҳисобида), с — нур тезлиги (см/сек) ν — тебраниш частотаси (сек$^{-1}$). Шундай қилиб, молекулаларга ютиладиган энергия миқдори нур (электромагнит тебранишлар) тўлқиннинг узунлигига тескари пропорционалдир. Тўлқин узунлигига кичик бўлган нурлар энергияси ва кимёвий активлиги катта бўлади. Демак, ютилган энергиядаги фотонларнинг сони фотонлар энергиясига ёки нурнинг частотасига, ёхуд нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқ. Шунинг учун, тўлқин узунликлари ҳар хил нурлар таъсирида борувчи фотокимёвий реакцияларнинг механизми текширилганда реакцияга киришган моддаларнинг миқдорини ютилган энергиянинг миқдорига нисбатан ҳисоблаш билан кифояланиш тўғри эмас. Энергиянинг миқдорини ҳисобга олиш билан бирга энергия миқдори бир хил бўлган фотонларнинг сонини ҳам ҳисобга олиш керак.

Фотокимёвий реакцияларнинг кўпи Эйнштейн қонунига бўйсунади. Лекин баъзи реакцияларнинг бу қонунга бўйсунмаслиги аниқланган. Бу хил реакцияларда бир квант энергиянинг бир молекулани эмас, бир неча молекуланинг реакцияга киритилганлиги, яъни реакцияга киришган молекулаларнинг сони ютилган квантлар сонидан кўплиги маълум бўлган. Шунинг учун квант энергиянинг молекулаларни реакцияга киритиш хусусияти квант унуми билан ўлчанади. Ютилган бир квант энергия таъсирида кимёвий реакцияга киришган молекулаларнинг сони квант унуми деб аталади, яъни:

$$\varphi = \frac{\text{реакцияга киришган молекулаларнинг сони}}{\text{ютилган нурнинг квантлар сони}}$$

бу ерда φ-квант унуми.

Демак, квант унуми бирга тенг бўлса, реакция Эйнштейннинг эквивалентлар қонунига бўйсунган бўлади. Лекин, баъзан, квант унум бирдан катта ёки бирдан кичик бўлиши мумкин. Масалан, $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ реакцияда φ=0,23. Квант унумнинг бирдан кичик бўлишига сабаб ҳосил бўлган радикалларнинг рекомбинацияси ва дезактивацияси (айниқса суюқликда)дир. Ютилган квант фақат актив марказ ҳосил қилишга сарф бўлиши мумкин, сўнгра актив марказ занжир реакцияни бошлаб юборади. Занжирнинг узунлигига қараб, квант унуми ҳам ҳар хил бўлиши мумкин.



Шундай қилиб, фотокимёвий реакциялар икки босқичда боради. Бу босқичлар бирламчи ва иккиламчи фотокимёвий реакциялар деб аталади. Бирламчи фотокимёвий реакциянинг биринчи босқичи бевосита нур таъсирида боради. Иккиламчи фотокимёвий реакциялар эса «қоронғу» реакциялар бўлиб, реакциянинг иккинчи босқичидир, бу реакцияларнинг боришида нур иштирок этмайди. Масалан, $H_2+Cl_2$ реакциясидан $Cl_2 + h\nu = \dot{C}l + \dot{C}l$ реакция бирламчи, занжир реакция эса иккиламчи реакциядир. Эйнштейннинг эквивалентлар қонуни фақат бирламчи фотокимёвий реакциялар учунгина хосдир.

Иккиламчи фотокимёвий реакциянинг яна бири фотофизикавий жараён бўлиб, нур ютиб ғалаёнланган дастлабки моддалар қайтадан нур чиқариб (флюоресценция ёки фосфоресценция) қарорлашиб кимёвий реакцияга киришмаслиги мумкин.

## НОИЗОТЕРМИК ШАРОИТДА БОРАДИГАН РЕАКЦИЯЛАР

Юқорида кимёвий реакциялар кинетикасининг қонун ва тенгламаларини келтириб чиқаришда, реакцияни бориш жараёнида температура ўзгармасдан (изотермик) қолади деб фараз қилинди. Лабораторияда термостатда реакцияни олиб бориш билан бунга бир қадар эришиш мумкин.

Маълумки кўпчилик реакциялар экзотермик — иссиқлик ажратиш билан боради, агар реакцияда чиқаётган иссиқликни ташқарига (атрофга) ўтказилмаса, системада температура мунтазам кўтарила боради, демак жараён ўзгарувчан температурада — ноизотермик шароитда боради. Температуранинг узлуксиз кўтарилиши натижасида аланғаланиш ёки портлаш содир бўлиши мумкин. Саноат корхоналаридан чиқаётган иссиқликни ташқарига олиш мумкин эмас (бунга бир қадар эришилса ҳам). Шунга кўра, бу шароитда реакция кинетик жиҳатдан анча мураккаб бўлади ва кинетик тенгламалар ҳам анчагина мураккаблашади.

Реакция эндотермик бўлса — иссиқлик ютиш билан борса, аксинча реакцияни давом этиши учун ташқаридан иссиқлик бериб туриш керак бўлади, бу ҳам бир онда бўладиган тадбир эмас.

Бу масалалар анчагина мураккаб бўлганлигидан, шуларнигина эслатиш билан кифояланамиз.

## ТОПОКИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР

Қаттиқ моддалар ўртасида (иштирокида), юза чегарасида — гетероген системаларда (баъзан газ ва суюқлик билан бирга) борадиган *топокимёвий* реакциялар, кўпгина саноат тармоқларида жараёнларнинг асосини ташкил қилади (силикат, сопол, цемент, ғишт, чинни, ойна, оҳак, бўр, оловга чидамли материаллар олишда, металлургияда ва ҳоказо).

Топокимёвий реакциялар гомоген системада — газ ва суюқлик системаларда боралиган реакциялардан ўзининг бориш шароити, механизми билан тубдан фарқ қилади. Шунга кўра гомоген системалар учун хос бўлган қонун ва кинетик тенгламалар топокимёвий реакцияга тўғри келмайди, аввало, юқори температурада боришлиги, кўп босқичли бўлишлиги, янги фазаларнинг ҳосил бўлиши ва моддаларнинг бу фазалар бўйича реакция давомида турлича тақсимланиши каби хусусиятлари билан фарқланади. Бу хил мураккаблик, улар учун умумий қонун ва кинетик тенглама чиқаришга имкон бермайди.

Топокимёвий реакциялар турли аломатларига қараб турлича синфланади, масалан, физик кўрсаткичларига қараб қуйидагича синфланади:

а) қаттиқ моддалар ўртасида бевосита борадиган реакциялар — Полиморф айланишлар, цемент, оксид ва силикатларнинг қаттиқ фазада реакцияга киришиши.

б) газ ҳолидаги моддалар иштирокида борадиган реакциялар — карбонат, сульфат ва оксидларнинг газ ажратиб диссоциаланиши.

в) суюқ фазада борувчи реакциялар — суюқланма ҳосил қилиш билан борувчи реакциялар.

*Қаттиқ, суюқ ва газ ҳолида борувчи реакциялар* . Масалан, PbO нинг қайтарилиши: PbO (суюқланмада)+$CO_{(газ)}$=$Pb_{(қат)}$+$CO_{2(газ)}$.

Бу реакцияларнинг ҳаммаси бирин-кетин борадиган бир қанча босқичда боради. Бу босқичларнинг тезлиги умумий жараённинг тезлигини белгилайди. Жараённинг тезлиги энг суст борувчи босқичнинг тезлигига тенг бўлади. Топокимёвий реакциялар қуйидаги босқичлар билан боради: 1) кимёвий реакция; 2)реакцияда иштирок этувчи



моддаларнинг реакция зонасига ташқаридан келиши (ташқи диффузия) ва реакцияга киришувчи моддаларнинг, иккита қаттиқ модда (кристалл) ўртасида ҳосил бўлган реакция маҳсулоти орқали ўтиши (ички диффузия); 3) суюқлик ёки газ иштирокида борадиган реакцияларда буғланиш ва ҳайдалиш (сублимация).

Агар жараённинг тезлиги кимёвий реакция тезлиги билан ўлчанса (тенг бўлса) — жараён кинетик областда, агар диффузия тезлиги билан ўлчанса жараён диффузия областида бораяпти дейилади. Жараённинг кинетик тенгламаси, белгиловчи (реакция ёки диффузия тезлиги) областнинг кинетик тенгламаси билан ифодаланади. Топокимёвий реакцияларнинг ўзига хос томонларидан бири, уларни юқори температурада боришидир. Қаттиқ ҳолдаги моддалар (масалан, оксид туз аралашмаси) аралашмаси қиздирилганда, компонентларнинг суюқланиш температурасидан пастда ҳам реакция бошланади, бироз юқорида ҳам реакция бошланади ва давом этади. Яна бири, реакцияга киришувчи моддаларнинг бўлакчалари ўлчами ва шакли, аниқроғи уларнинг тегиб турган юза (сатх) ларининг ўлчами реакция тезлигига жуда катта таъсир кўрсатади.

Юқорида айтиб ўтилгандек, қаттиқ моддалар аралашмасини физик кимёвий ўзгариш жараёни, қатор оддий кимёвий, физикавий-элементар ўзгаришлардан (босқичлардан) иборат бўлади. Топокимёвий жараён масалан, модда бўлакларининг силжиши, унинг тузилишини ўзгариши, агрегат ҳолатини ўзгариши, кимёвий таркибининг ўзгариши ва ҳоказо босқичлардан иборат. Бу босқичлардан кимёвий реакция, диффузия, ҳайдаш (сублимация), буғланиш, суюқланиш, кристалланиш жараёнлари катта аҳамиятга эга бўлиб, реакция тезлигига таъсир қилади. Бундай ўта мураккаб жараённинг кинетик тенгламаларини бериш анча қийин. Шунга кўра, топокимёвий реакцияларнинг кинетик тенгламасида, жараён соддалаштирган ҳолда тасаввур этиб берилади. Лекин ҳатто бундай ҳолатларда ҳам берилган тенгламалар мураккаб бўлиб анча ноаниқ бўлади.

XIII БОБ

# КАТАЛИЗ

## КАТАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАР ВА УЛАРНИНГ АҲАМИЯТИ

Катализ сўзи грекча бўлиб, унинг маъноси парчаланиш — бузилиш демакдир. Лекин катализатор тушунчаси бутунлай бошқа маънони билдиради. Реакцияни тезлатувчи моддалар катализатор деб, катализаторлар иштирокида борувчи реакциялар эса каталитик реакциялар ва бундай реакцияларнинг бориш ҳодисаси *катализ* деб аталади. Катализатор маҳсулот таркибига кирмайди ва реакциядан сўнг тўла ажралиб чиқади.

Катализ ҳодисаси табиатда жуда кўп бўлиб туради. Ўсимлик ва ҳайвон организмида кўпгина жараёнлар биокатализаторлар (ферментлар) таъсирида боради. Бундай катализаторлар қадимги замонлардан маълум бўлиб, улардан кишилар ўз эҳтиёжлари учун (масалан, хамирни ачитиш, узум ва меваларни бижғитиб спиртли ичимликлар тайёрлаш, сирка олиш ва бошқалар учун) фойдаланганлар.

XVII асрда кимё фани тараққий этиши натижасида саноат мақсадлари учун сунъий катализаторлар топилди.

Ҳозирги вақтда катализдан кимё саноатининг деярли ҳамма соҳасида кенг фойдаланилади. Катализаторлар ёрдамида янги моддалар ҳосил қилишга муваффақ бўлинди, технологик жараёнлар соддалаштирилди, саноат ускуналарининг техника иқтисодий кўрсаткичлари анчагина кўтарилди. Катализ ҳодисасини текширишда олинган натижалар кимё саноатининг талабларига бевосита жавоб бергани учун катализ ҳодисасига қизиқиш жуда кучайди ва бу соҳада анчагина муваффақиятларга эришилди. Сунъий каучук ҳосил қилиш, водород ва азотдан аммиак олиш, сунъий усуллар билан спирт, полимерланиш жараёнлари ёрдамида турли пластмассалар олишда, ёқилғи саноатида ва крекинг саноатида, шунингдек, саноатнинг бошқа тармоқларида кенг равишда катализаторлардан фойдаланилади. Ҳозир кимё саноатининг катализатор ишлатилмайдиган тармоғи жуда кам.



Яқин вақтгача асосан катализ жараённинг амалий томонига аҳамият бериб келинган эди, фақат сўнгги вақтлардагина унинг назариясига алоҳида аҳамият берила бошланди. XII бобда реакциянинг тезлиги активланиш энергиясига тескари пропорционал эканлиги кўриб ўтилган эди.

Демак, катализаторларнинг реакциялар тезлигини оширишга асосий сабаб, катализатор иштирокида реакция активланиш энергиясининг камайишидир (ёки унинг майдаланишидир). Аррениус тенгламасида, активланиш энергия (E)

$$K = K_0 e^{-E/RT}$$

даражада, шунга кўра унинг озгина камайиши тезликнинг (K) жуда кўп марта ошишига олиб келади.

Актив комплекс назариясига мувофиқ (XII.38)

$$K_0 = l \frac{RT}{h} e^{\Delta S^{\neq} / R}$$

ва энтропиянинг актив комплекс ҳосил бўлишдаги ўзгаришини ошириши ҳисобига ҳам реакция тезлашади.

Катализ иштирокида борадиган реакцияларни, яъни каталитик реакцияларнинг синфланиши (классификацияси) каталитик реакция борган соҳага ва реакция механизмига қараб икки хил бўлади.

Катализ реакция борган соҳага кўра гомоген ва гетероген (контакт) катализаторга бўлинади. Гомоген катализда реагентлар ва катализатор бир муҳитда, бир хил агрегат ҳолатда бўлади. Масалан, эфирларнинг ишқорланиш реакциясида реагент эфир, катализатор кислота — суюқлик, нитроза усули билан $HNO_3$ олишга эса реагент ҳам, катализатор ҳам газдир.

Гетероген катализда реагентлар ва катализатор турли муҳитда, турли агрегат ҳолатда бўлади. Масалан, аммиакнинг синтез реакцияси ($3H_2+N_2=2NH_3$) да реагентлар газ ҳолатда, катализатор (Fe, Pt) эса қаттиқ ҳолатда бўлади.

Амалда энг кўп тарқалган катализ гетероген катализ бўлиб, кимё саноатида тахминан 80% маҳсулот шу усулда олинади.

Катализ реакциянинг механизмига қараб, кислота-асос ва оксидланиш-қайтарилиш катализига бўлинади. Кўпчилик гомоген катализлар кислота — асос катализ механизми протон алмашиниши билан, гетероген катализ эса, асосан оксидланиш-қайтарилиш катализ — электрон алмашиниш механизми билан боради.

## КАТАЛИЗНИНГ УМУМИЙ ПРИНЦИПЛАРИ

Катализ ҳодисаси бир нечта умумий принципга эга. Қуйида шулардан айримлари билан танишамиз.

*Катализаторлар сайлаш (селективлик) хоссасига эга.* Ҳамма кимёвий реакциялар учун умумий катализатор бўлмайди.

Маълум катализатор маълум реакцияни ёки реакциялар группасини, агар реакция бир қанча йўналишлар билан борса, маълум йўналишнигина тезлатади. Катализаторнинг бу хоссаси керакли реакция йўналишини тезлатиб қўшимча реакцияларнинг боришига йўл қўймайди.

*Катализаторлар реакция мувозанати константа қийматини ўзгартирмайди.* Катализаторлар назарий йўл билан ҳисоблаб топилганига қараганда кўп маҳсулот ҳосил қилишга ёрдам бермайди, яъни реакция унумини ўзгартирмайди. Фақат керакли унумни қисқа вақтда олишга ёрдам беради.

*Катализатор таъсирида қайтар (тўғри ва тескари)реакциянинг тезланиши.* Бундай катализаторлар реакция мувозанатини силжитмасдан уларнинг тўғри ва тескари реакцияларининг тезлигини бир хилда оширади. Масалан:

$$CO+2H_2=CH_3OH$$

Бу реакция босим остида турли катализаторлар ($ZnO$; $Cr_2O_3\cdot 8ZnO$; $8ZnO\cdot Cr_2O_3\cdot CrO_3$ ва бошқалар) иштирокида олиб борилади. Улар юқори босимда реакцияни чапдан ўнгга, паст босимда эса ўнгдан чапга томон тезлатади.

## А. ГОМОГЕН КАТАЛИЗ

Гомоген катализнинг бориш механизми катализнинг *кимёвий назарияси* билан тушунтирилади. Бу назария баъзан *оралиқ бирикмалар* назарияси деб ҳам айтилади. Бу назарияга мувофиқ, гомоген катализда жараённинг тезланишига асосий сабаб активланиш энергиясининг майда-



нишидир. Жараён бирин-кетин борадиган қатор жараёнлардан иборат бўлиб, бунда беқарор бир қанча оралиқ моддалар ҳосил бўлади. Бу оралиқ моддаларни ҳамма вақт ажратиб олиб бўлмаса ҳам, уларнинг борлигини турли усуллар билан аниқлаш мумкин.

Фараз қилайлик,

$$A+B\overset{k}{\rightarrow}C$$

реакцияси К — катализатор иштирокида борадиган бўлсин. Бу реакция қуйидаги босқичлар билан боради.

а) реагентлардан биттаси катализатор билан бирикма беради:

$$A+K\rightleftarrows AK$$

б) бу АК оралиқ бирикма иккинчи компонент билан актив комплекс ҳосил қилади:

$$AK+B\rightarrow(AB)^*K$$

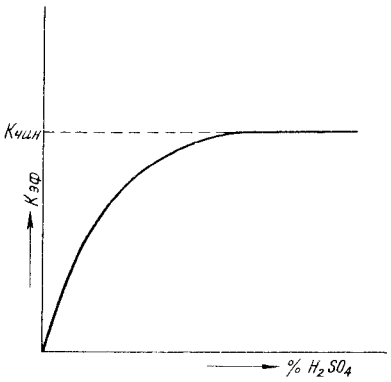
в) актив комплекс ажралиб маҳсулотни (С) беради:

$$(AB)^*K\rightarrow K+C$$

Агар катализатор иштирокисиз ҳосил бўлган актив комплекс катализатор мавжудлигида ҳосил бўлган актив комплексга ўтганда иссиқлик ажралса, яъни

$$(AB)^*+K\rightarrow(AB)^*K+Q$$

экзотермик бўлса, катализатор мавжудлигида активланиш энергия $\Delta E$ га камаяди (XIII.1-расм).




*XIII.1-расм.* Активланиш энергиясининг пасайиши: *а)* катализаторлар иштирокида борувчи реакция; *б)* каталитик реакция.

1. Агар бунда, масалан Г=300°да $\Delta E$=10 000 кал/моль бўлса тезлик

$$l-\frac{(E+10000)RT}{l-E/RT}=l^{-10000\ /\ 1.98\ \cdot\ 300}\approx 2{,}5\cdot 10^{8}$$

марта ошади.

**Кислота — асос катализ.** Агар кислота катализатор бўлганда фақат оксоний иони $H_3O^+$, асос катализаторда гидроксид ион $OH^-$ катализатор бўлганда бу хил катализга *специфик (ўзига хос) кислота — асос катализ* дейилади. Агар $H_3O^+$, $OH^-$ — ташқари диссоциаланмаган кислота — асос молекуласи ва эритувчи ($H_2O$) катализатор бўлса, бу хил катализга умумий кислота асос катализ дейилади. Фақат специфик кислота — асос катализни бахс этиш билан чегараланамиз.

Кислота — асос катализ қуйидаги механизм билан боради:

а) $A + H_3O^+ \xrightarrow{k_1} AH^+ + H_2O$

б) $AH^+ \xrightarrow{k_2} H_3O^+ + C$

$k_1 \gg k_2$ бўлади.

А — субстрат (реакцияга кирувчи модда), С — маҳсулот Демак:

$$V = k_2[AH^{\neq}] \qquad \text{(XIII.1)}$$

$k_2$ — чин тезлик константа

Агар $\alpha = \frac{[AH^{\neq}]}{[A]}$ бўлса (XIII.2)

$$V = K_2\alpha[A] = K_{эф}[A] \qquad \text{(XIII.3)}$$

$K_{эф}$ — эффектив тезлик константа бўлиб, уни тажрибада топилади. $K_{эф}$ дан $K_2$ ни қуйидагича топилади. Реакцияни турли концентрацияли кислотада ($H_2SO_4$) олиб борилади ва олинган натижалар XIII.2-расмда тасвирланган юқоридаги реакцияда активлик коэффициентини ҳисобга олинса,

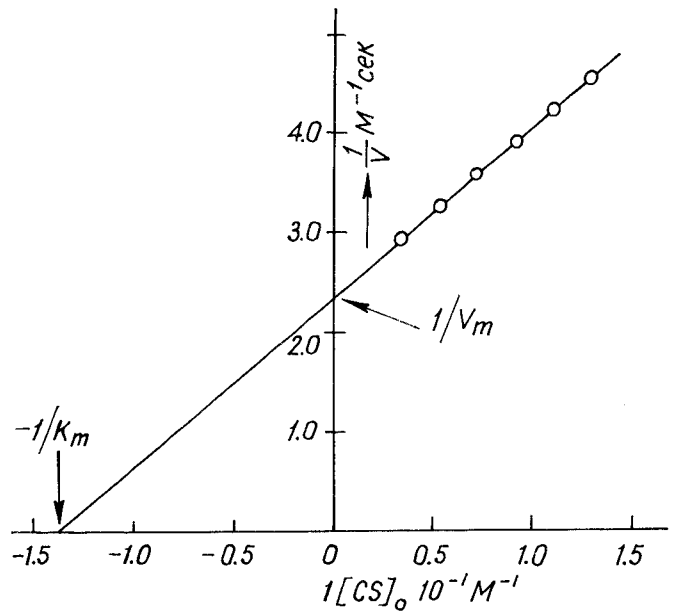
$$A + H_3O^+ \rightleftarrows AH^{\neq} + H_2O \text{ реакция}$$

учун.

$$K_в = \frac{a_{AH^{\neq}} \cdot a_{H_2O}}{a_{H_3O^+} \cdot a_A} \cdot \frac{a_{H_2O}}{a_{H_3O^+}} \cdot \frac{a_{AH^{\neq}}}{[A]} \cdot \frac{\gamma_{AH^{\neq}}}{\gamma_A}$$ бўлади

$\gamma$, $\gamma_{AH^{\neq}}$ ионлашмаган ва ионлашган асоснинг активлик коэффициенти ёки






*XIII.2-расм.* Гетероген катализда активланиш энергиясининг пасайиши.

$$\frac{[AH^{\neq}]}{[A]} = K_в \cdot \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{A}{AH^+} = K_в h_o \qquad \text{(XIII.4)}$$

бунда

$$h_0 = \frac{a_{H_2O^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{\gamma_a}{\gamma_{AH^{\neq}}}$$

кучсиз кислота учун реакция муҳитини pH кўрсатса, кучли кислоталар учун реакция муҳитини $H_0$ — кўрсатади

$$P_H = -\lg a_{H_3O+} \qquad \text{(XIII.5)}$$

$$H_o = -\lg h_o \qquad \text{(XIII.6)}$$

$H_o$ — *кислоталик функцияси баъзан Хаммет функцияси деб ҳам аталади,* суюлтирилган эритмаларда $a_{H_2O} = 1$, $\gamma = 1$. $a_{H_3O^+} \approx C_{H_3O^+}$ тенг. Демак, $H_o = P_н$.

(XIII.3) тенгламага $\alpha$-нинг қийматини (XIII.2) тенгламадан олиб қўйилса, дастлабки А — модданинг реакция

вақтидаги миқдори уни реакция киришган ($AH^+$) ва реакцияга киришмаган миқдори йиғиндисига тенглигини — [A=(AH⁺)+(A)] ва (XIII.4) тенгламани эътиборга олинса:

$$K_{эф} = K_{\alpha} = k \cdot \frac{[AH^+]}{[A]} = \frac{[AH^+]}{[AH^+]+[A_2]} = \frac{1}{1+\frac{[A_2]}{[AH^+]}} = \frac{1}{1+\frac{1}{k_в h_0}} =$$

$$= \frac{k_в h_0}{k_в h_0 + 1} = k k_в h_0$$

ва $lgk_{эф}=lgkk_в+lgh_0$

ёки

$$lgk_{эф}=lgB-H_0 \qquad (XIII.7)$$

кучсиз кислоталар учун:

$$lgk_{эф}=lgB-Pн \qquad (XIII.8)$$

Тажрибаларнинг кўрсатишича, маълум муҳитда (кислотанинг маълум концентрациясида $\gamma_A/\gamma_{AH+}$ нисбатининг қиймати асос А нинг табиатига боғлиқ эмас. Шундай қилиб $h_0$ — қиймати, асосан муҳитнинг хоссасига боғлиқ. $h_0$ — қиймати қанча катта бўлса, $(AH^+)/(A)$ нисбати қиймати ҳам шунчалик катта бўлади, яъни маълум асос кучлироқ протонлашган бўлади. Шундай қилиб, $h_0$ — қиймати муҳитнинг протон бериш қобилиятини характерлайди. Шунга кўра $h_0$ни муҳитнинг кислоталилиги дейилади.

Агар реакцион аралашмага кислота билан бирга шу кислотанинг тузи қўшилса, каталитик эффект ортади. Ваҳоланки, туз таъсирида кислотанинг диссоциаланиши камайиши натижасида водород ионлари ҳам камайиб, пировардида каталитик активлик камайиши керак эди. Бу ҳодиса *иккиламчи туз эффекти* дейилади. Кислота шу кислотанинг тузи қўшилганда анион кўпаяди, демак, кислота аниони ҳам катализатордир.

Реакцион аралашмага кислота билан бир қаторда бошқа кислотанинг тузи қўшилганда ҳам каталитик эффект ортади. Бу ҳодиса **бирламчи туз эффекти** дейилади. Бу ҳодисага сабаб туз қўшилганда эритманинг ион кучи ортади. $H_3O^+$ нинг термодинамик активлиги ошади, актив массалар қонунига биноан тезлик ошади.

### ФЕРМЕНТ КАТАЛИЗ

Ферментлар биокатализлар бўлиб жуда катта активликка эгадирлар, масалан, жуда кам миқдорда ($10^{-9}$—$10^{-7}$ мол-



яр) концентрацияли фермент қўшилганда реакция тезлиги $10^{10}$ марта чамаси ошади.

Шу билан бир қаторда, уларнинг аҳамиятли хоссаларидан бири субстратини (реакцияга киришаётган моддани-нг) тузилишига нисбатан жуда юқори танловчанлик хоссасидир; кўп ҳолларда, бир фермент битта маълум моддани-нг реакцияга киришини тезлатади, уларнинг бошқа ҳосилаларини ва гомологларини тезлатмайди.

Реакция фермент катализатори махсус участкаларидаги актив марказларда боради.

Ферментлар юқори молекулали бирикмалари оқсиллар бўлиб, бир-бири билан пептид (амид) боғ билан боғланган аминокислоталардан иборат. Актив марказлар турли биоорганик моддаларнинг радикалларидан иборат бўлиб, бир-бирига яқин жойлашган, адсорбиланган субстрат молекулалари билан бир вақтда бирданига таъсирланиши қулай ҳолатда жойлашган бўлиб, актив марказларнинг сони жуда кўп бўлади. Фермент ва уларнинг актив марказлари ва унинг таъсир қилиши механизми анчагина мураккаб бўлганлигидан умумий тасаввур бериш билан чегараланамиз.

**Фермент катализ кинетикаси.** Фермент катализда энг содда схема, икки босқичли схема деб аталган механизмдир. Шу схеманинг механизми қуйидагичадир.

$$E + S \xrightarrow{ks} ES \xrightarrow{k_2} E + P \qquad (XVIII.9)$$

$E$ — фермент, $S$ — субстрат (реакцияга киришувчи модда) $Ks$ фермент субстрат комлексининг ($ES$) диссоциаланиш константаси. k2 фермент +субстрат ($ES$) комплекснинг (биринчи тартиб билан реакция парчаланиб реакция маҳсулот «$P$» га ва ферменти қайтадан ($E$) ажралиб чиқиш (регенерация) реакциясининг тезлик константаси. $ES$ — комплекснинг ҳосил бўлиш реакциясининг мувозанат константаси (Rs)

$$K_s = \frac{[E][S]}{[ES]} \qquad (XVIII.10)$$

$E_0$ ва $S_0$ — бошланғич миқдорлар бўлиб, амалда $[S_0] \gg [E_0]$ бўлади. Ферментнинг умумий миқдори ($E_0$):

$$[E_0] = E+[ES] \qquad \text{бўлади (XVIII. 11)}$$

Яъни реакцияга киришиб комплекслаги ($ES$) ва озод ҳолдаги (реакцияга киришмаган) миқдори ($E$) нинг йиғиндисига тенг. (XIII. 10) ва (XIII. 11) тенгламалардан

$$[ES] = \frac{[E][S]}{ks} = \frac{\{(E0) - (ES)\}[S]}{ks} = \frac{[E_0][S] - [ES][S]}{k_s}$$

$[ES] = \frac{[E_0][S]}{k_2 + [S]}$ келиб чиқади. Фермент субстрат комплексининг ажралиш тезлиги эса,

$$v = k_2[ES] = \frac{k_2[E_0][S]}{k_2 + [S]}$$

реакция бошларида $S$ нинг кам реакцияга киришганини ва тажриба учун бошқа субстрат кўп миқдорда олинганини эътиборга олиб бошда олинган субстрат миқдорига нисбатан субстратни реакция киришган миқдорини ҳисобга олмаса ҳам бўлади ($S_0$—$S$=$S_0$), яъни $[S] = [S_0]$ деб қабул қилиши мумкин. ($S_0$) субстратнинг умумий (тажриба учун олинган миқдори) ва

$$V = \frac{k_2[E_0][S_0]}{k_s + [S_0]} \qquad \text{(IXIII. 12)}$$

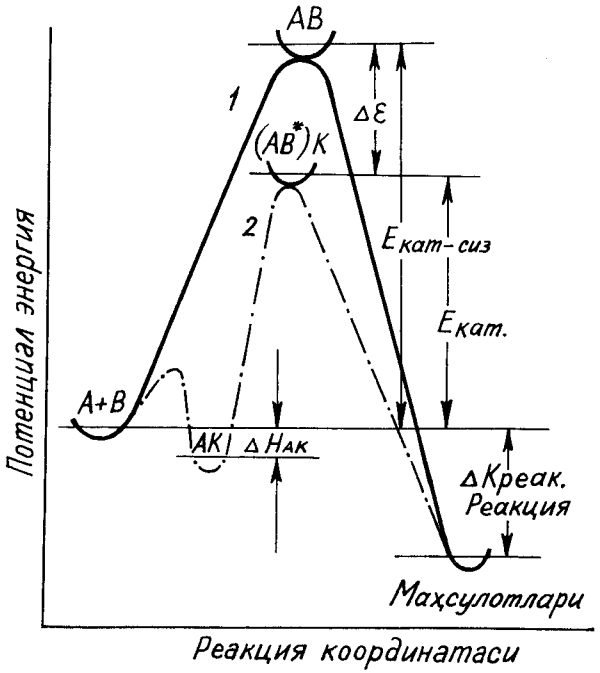
(XIII. 12) тенглама, (XIII. 9) — схема бўйича борадиган ферменттатив реакция тезлиги, субстрат ва ферментларнинг дастлабки олинган миқдори билан ўзгаришини ифода қилади ва (XIII.12.) тенглама бу хил каталитик реакцияга аҳамиятли катталиклар $k_2$ ва $k_3$ ни ҳисоблашга имкон беради. Реакция тезлигига ($v$) — га реагентларнинг миқдоридан (концентрация) ташқари тажриба шароитида мавжуд ҳар хил омиллар таъсир қилади. Масалан муҳитни $P_н$ система ингибаторлар (реакцияни секинлатувчилар), активаторлар (реакцияни тезлатувчилар) мавжудлиги, (XII.9) кўрсатилган яна бошқа қўшимча босқичлар мавжудлиги каби омиллар таъсир қилади. Бу хил омиллар таъсир қилмайдиган шароитда олиб борилган ва демак актив массалар таъсири қонунига мувофиқ аниқланган тезлик *чин тезлик* дейилади, юқорида кўрсатилган омиллар мавжудлигида тажриба ўтказиб топилган тезлик *кузатилган*



*(ёки эффектив) тезлик* дейилади. Кўпчилик тажрибаларда кузатилган тезлик олинади. Тезлик константа ($k$) ҳам, мувозанат константа (к) тўғрисида ҳам шу мулоҳазаларни қайтариш мумкин. Агар $k_2$, $k_3$ — эффектив бўлса, бу катталикларни маълум каталитик реакциянинг каталитик тезлик константаси ($k_{кат}$) деб аталади ва (XIII. 12) тенглама қуйидаги кўринишда бўлади:

$$V = \frac{k_{кат}[E_0][S_0]}{k_m + [S_0]} \qquad \text{(XIII. 13)}$$

*Бу тенглама фермент катализнинг асосий тенгламаси бўлиб Михаэлис— Менен тенгламаси дейилади.*




*XIII.3-расм.* Каталитик активликнинг ёювчидаги катализатор миқдорига боғлиқлиги.

Тезлик ўлчами $k_{кат.}$ $(E)_0$ кўпайтмаси реакциянинг максимал тезлиги $V_m$ дейилади, $(S_0) \gg k_m$ бўлганда $V=V_m$ бўлади. Демак

$$V = \frac{V_m [S_0]}{k_m + [S_0]} \qquad \text{(XIII.14)}$$

бу тенгламани тўғри чизиқли тенглама ҳолига келтириш мумкин:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{k_m}{V_m} \cdot \frac{1}{[S_0]}$$

Ордината ўқига $1/V$ ни ва абсцисса ўқига $\frac{1}{[S_0]}$ ни қўйиб, XIII. 3-расмда кўрсатилган диаграмма олинади. Шу усул билан $V_m$, $k_m$ ларни аниқлаш мумкин.

## Б. ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИЗ

**Гетероген каталитик жараёнлар.** Бу хил жараёнларда кўпинча катализатор қаттиқ модда, реагентлар эса суюқ ёки газ (буғ) ҳамда бўлади. Жараён фазалар чегарасида боради, шунга кўра, катализ асосан бирин-кетин борадиган уч жараёндан иборат бўлади:

1. Дастлабки моддаларнинг катализатор юзасига сўрилиши — диффузия;
2. Катализатор юзасидаги реакциялар;
3. Маҳсулотларнинг катализатор юзасидан ҳажмга десорбция ёки актив марказларнинг бўшаши.

Бу жараёнларнинг қайси бири секин борса, умумий жараён тезлиги шу босқичнинг тезлигига тенг бўлади. Бу босқичга чегараловчи — белгиловчи (лимитловчи) босқич дейилади. Одатда иккинчи босқич (кинетик соҳа) чегараловчи бўлишга интилади. Қайси босқичнинг чегараловчи бўлишлиги катализаторнинг хоссасига (активлигига) ва реакция шароитига боғлиқ.

### КАТАЛИЗАТОР АКТИВЛИГИГА ТУРЛИ ФАКТОРЛАРНИНГ ТАЪСИРИ

Температуранинг таъсири. Каталитик реакциянинг унумига нисбатан Вант-Гоффнинг изохора — изобара тенгламаси бу тенгламадан чиқадиган хулосалар ўз



кучини сақлаб қолади. Лекин температура катализаторнинг активлигига таъсир қилади. Ҳар бир катализатор таркиби ва тайёрлаш шароитига қараб, маълум реакция учун маълум температура чегарасида энг катта активликка эга бўлади. Одатда, катализатор қанча актив бўлса унинг паст температурадаги активлиги шунча катта бўлади ва температуранинг катализатор активлигига таъсири кескинроқ сезилади. Температуранинг катализатор нормал ишлайдиган иш температурасидан ошиши унинг активлигини камайтиради ва ҳатто, уни бутунлай пассив қилиб қўяди. Шунинг учун каталитик реакцияларда температуранинг ўзгариб туриши ва айниқса ҳалдан ташқари ошиб кетиши катализатор учун хавфлидир. Шунга кўра реакция натижасида, айниқса, экзотермик реакцияларда иссиқликнинг кераксиз қисмини реакция муҳитидан четлатиш керак бўлади. Кўпинча катализатор маълум температурадан пастда унча актив бўлмайди.

Баъзан температура минимум иш температурасидан ошганида катализаторнинг активлиги узлуксиз ошмайди, балки маълум температурадан сўнг активлик ўзгармас бўлиб қолади. Бу ҳол гидрогенлаш реакцияларида кўп учрайди.

Катализаторнинг активлиги намоён бўладиган минимум температура катализаторларнинг қандай тайёрланганлигига ва реакция механизмига боғлиқ.

Босимнинг таъсири. Босим ўзгариши билан каталитик реакцияларнинг унуми, умуман, Ле-Шателье принципига бўйсунади. Лекин гетероген каталитик реакцияларда жараённинг биринчи босқичи адсорбцияланиш бўлгани учун босим ўзгариши билан реакциянинг тезлиги, бинобарин, катализаторнинг активлиги ҳам ўзига хос равишда ўзгаради.

Гетероген каталитик реакцияларда эффектив концентрация газ муҳитидаги газларнинг парциал босимига эмас, балки уларнинг катализаторга адсорбцияланган концентрациясига тенг бўлгани ва адсорбциланиш тўйинишгунча бу концентрация ошиб борган сабабли, тўйиниш босимигача босим ошиши билан реакциянинг тезлиги ҳам ошиб боради. Шунинг учун босимнинг ўзгариши фақат молекулалар сонининг ўзгариши билан борадиган реакцияларнинг (масалан, $3H_2+N_2 = 2NH_3$) тезлигини эмас, ҳатто молекулалар сони ўзгармасдан борадиган реакцияларнинг тезлигини ҳам ўзгартиради. Адсорбциланиш тўйиниш бо-

симидан сўнг юзадаги концентрация ўзгармаганлиги учун юқори босимда реакция тезлигини ўзгартирмайди.

Босим ўзгариши билан реакция тезлиги ўзгаришининг табиати турлича бўлиши мумкин. Баъзан, тўғри чизиқ қонуни асосида, кўпинча эса, ўзига хос равишда ўзгаради.

Босимнинг ўзгариши реакциянинг йўналишини ҳам ўзгартириши мумкин. Водород билан углерод (II) - оксиди орасида борадиган реакция бунга мисол бўла олади. Реакция оксид катализатор иштирокида юқори босимда олиб борилса, метил спирт, жуда юқори босимда эса юқори молекулали спиртлар ҳосил бўлади.

Катализаторлар майдаланганлик даражасининг таъсири. Маълум миқдордаги катализатор доначаларининг ўлчами кичрайган сари унинг юзаси ортиб боради, натижада унинг активлиги ҳам ошади. Иккинчи томондан доначалар кичиклашган сари реагентларнинг диффузияланиши камая боради, бу эса катализатор активлигининг камайишига сабаб бўлади. Коллоид ҳолдаги катализаторлар оптимал даражада майдаланган бўлади.

**Катализатор заҳарлари.** Баъзи моддалар катализаторнинг активлигини камайтиради ёки бутунлай йўқотади. Бундай моддалар *катализатор заҳари* (*ёки контакт заҳар*, баъзан эса, *антикатализатор*) деб аталади. Типик захарларга Br бирикмалари, HCN, As, $PH_3$, $AsH_3$, $As_2O_3$, $P_2O_5$, CO, $H_2S$, $HgCl_2$, $HgBr_2$ лар мисол бўла олади.

Катализаторнинг заҳарланишни 4 хил бўлиши мумкин: 1) қайтар заҳарланиш; 2) қайтмас заҳарланиш; 3) кумулатив заҳарланиш ва 4) қулай заҳарланиш.

*Қайтар заҳарланишда* заҳарланиб активлигини йўқотган катализаторни турли усуллар билан яна актив ҳолга келтириш мумкин. Бу усуллардан бири катализатор юзасидан заҳарни газ ёки суюқлик оқими ёрдамида десорбциялантириб йўқотишдир. Лекин заҳар катализатор қаттиқ ёпишганлигидан, бу усул ҳамма вақт ҳам яхши натижалар беравермайди. Иккинчи усул — заҳар қандай бўлмасин бирор модда билан кимёвий реакцияга киритилиб, заҳар бўлмаган, ёмон адсорбиланувчи моддага айлантирилиши мумкин. Масалан, $H_2O_2$ ни Pt катализатор иштирокида парчаланиш реакциясида CO гази заҳардир. Бу заҳар иштирокида реакция олдин тез сусайиб, сўнгра секинаста ўз-ўзидан яна тезлаша бошлайди. Бунинг сабаби $H_2O_2$ нинг парчаланишидан ҳосил бўлган кислороднинг CO ни



$CO_2$ га оксидлашидир. $CO_2$ эса ёмон адсорбиланади; $CO_2$ катализатор учун заҳар эмас, $CH_4$ га айлантириш йўли билан ҳам ($CH_4$ захар эмас) CO ни йўқотиш мумкин.

*Қайтмас заҳарланишда* заҳар катализаторнинг активлигини бутунлай йўқотади. Заҳарланган катализаторнинг активлигини қайтадан тиклаб бўлмайди. Масалан, $H_2S$ ва $PH_3$ — газлари катализаторларни қайтмас захарлайди.

Баъзан реагент таркибидаги озгина заҳар ҳам катализаторнинг активлигини кескин пасайтиради. Бу хил заҳарланиш *куммулатив* ёки *йиғилиб борадиган захарланиш* дейилади. Масалан, $H_2O_2$ ни Pt катализатори иштирокида парчалашда катализаторни йод захарлайди (вақт ўтиши билан реакция тезлиги камая боради).

Баъзан катализаторнинг активлигини камайтирувчи қўшимчалар катализатор активлигини камайтириш билан бирга, унинг хусусиятини ва функцияларини ўзгартиради. Натижада кўп босқич билан борадиган жараён бирорта оралиқ босқичда тўхтаб қолади. Катализаторнинг бундай заҳарланиши *қулай заҳарланиш* дейилади. Масалан, бензол эритмасида бензол хлорид платина катализатори иштирокида гидрогенланганда тулол ҳосил бўлади. Лекин бу реакция бир қанча босқич билан боради.

$$C_6H_5COCl \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CHO \xrightarrow{+H_2} C_6H_3CH_2OH$$
$$\xrightarrow{+H_2} C_6H_5CH_3$$

Агар тоза бензол ўрнига ифлосроқ бензол ёки хинолин аралашган бензол ишлатилса, катализаторнинг активлиги камаяди ва жараён альдегиднинг ҳосил бўлиш босқичида тўхтаб қолади. Бу эса катализатор сатхини (юзанинг) ҳамма жой бир хил табиатга эга эмаслигини, яъни бир жинсли бўлмасдан, турлича активликка эга бўлган актив марказлар мавжудлигини, *юзанинг кўп жинслилигини* кўрсатади.

Контакт заҳарларнинг ўзига хос хусусиятларидан бири булар жуда оз миқдорда бўлганида ҳам катализаторнинг активлигини сезиларли даражада камайтириб юбориши ва ҳатто, бутунлай йўқ қилишидан иборат. Масалан, Ni катализаторнинг активлиги 0,000005 г HCN таъсирида икки баравар камаяди. 0,00003 г HCN таъсирида эса катализатор тамомила пассивлашади. Мис катализатор иштироки-

да метил спиртни гидрогенлашда $CS_2$, $CHCl_3$, $Br_2$, $HgI_2$ лар заҳардир. Бу реакцияда бир г-атом катализаторнинг активлигини тамомила йўқотиш учун қуйидаги миқдордаги (г-атом) заҳар кифоя қилади: $CS_2$ дан 0,0069; $CHCH_3$ дан 0,0069; Br дан 0,016; $HgI_2$ дан 0,00022. Заҳарнинг биринчи улуши катализаторнинг активлигини 70 — 80 % кесади. Бу чегарада активликнинг камайиши тўғри чизиқ қонуни бўйича боради:

$$\frac{A_3}{A_0} = 1\alpha \cdot C \qquad \text{(XIII. 15)}$$

$A_0$, $A_3$ — катализаторнинг олдинги ва заҳарлангандан кейинги активлиги; $\alpha$ — заҳарланиш коэффициенти. С — заҳар концентрацияси. Заҳарнинг сўнгги улушларида активлик аста-секин ўзгаради.

Заҳарларда ҳам катализаторлардаги сингари сайлаш хусусияти бор. Бирор заҳар маълум катализатор учун маълум реакциядагина заҳар бўла олиши мумкин. Бир реакция катализаторнинг активлигини камайтирувчи заҳар бошқа бир реакцияда шу катализатор учун заҳар бўлмаслиги мумкин. Масалан, темир группаси катализаторлари учун гидрогенлаш реакциясида висмут бирикмалари заҳар, бошқа реакцияларда эса, масалан, темир (II)-оксид катализатор иштирокида аммиакни нитрат кислотагача оксидлашда заҳар эмас, балки промотор (активловчи) дир.

Температура кўтарилиши билан заҳарларнинг таъсири пасаяди. Масалан, $V_2O_5$ катализатор одатдаги температурада мишьяк бирикмалари заҳари таъсиридан жуда тез захарланади, лекин 500° С да кучли заҳар $As_2O_3$ таъсирига бардош беради. Умуман, юқори температурада, масалан, 700 — 1000 ° С дан юқорида заҳарланиш ходисаси жуда кам кузатилади.

Қилинган ҳисоблашлар шуни кўрсатадики, катализаторнинг активлигини тамомила йўқ қилувчи заҳарларнинг миқдори, баъзан катализатор юзасида мономолекуляр қават (битта молекула қолипдаги парда) ҳосил қилишга ҳам етмайди.

Актив марказ назариясига мувофиқ заҳарланишнинг асосий сабаби заҳарнинг катализатордаги актив марказларга мустаҳкам адсорбиланиб, уларни қоплаб қўйиш ва катализатор билан кимёвий бирикмалар ҳосил қилишидир. Шундай экан, заҳар билан катализатор орасида катта кимёвий мойиллик бор ва шунинг учун заҳар катализаторнинг актив марказларига жуда мустаҳкам адсорбиланади. Натижада реагентлар молекуласининг заҳарни сиқиб чиқариб, актив марказларга ўтириши қийинлашади. Масалан, заҳар СО нинг кўпчилик металл катализаторларга жуда мустаҳкам адсорбиланиши аниқланган. Fовак платинага адсорбиланган 5 $см^3$ СО дан 250 С да насос ёрдамида атиги 0,3 $см^3$ СО ни буғлатиб чиқариш мумкин бўлган.

Олтингугурт бирикмалари билан Ni катализаторининг заҳарланиши NiS нинг ҳосил бўлиши натижасидир. Ni нинг S га мойилллиги шу қадар кучлики, никель катализатори олтингугуртни унинг исталган бирикмасидан ажратиб чиқариб, ўзига бириктириб олади.

*Промоторлар.* Кўпинча, катализаторларнинг активлиги турли қўшимчалар таъсирида ошади. Бу қўшимчалар *активловчилар* ёки *промоторлар* дейилади.

Маълумки реакция учун катализаторнинг активлигини ошириш қўшиладиган қўшимчалар *промоторлар* деб, бу жараённи эса *промоторлаш* деб аталади. Масалан, церий ва торий моддалари гидрогенловчи катализатор эмас, лекин уларнинг ҳар бири никелга 5% дан қўшилганда, $CO_2$ ни $CH_4$ га айлантиради ва катализаторнинг активлигини 10 марта оширади. Никелга $Al_2O_3$ дан 14,5 % қўшиб тайёрланган катализатор СО нинг метангача гидрогенланиш жараёнини 15 марта оширади.

Активловчи қўшимчалар, ўз ҳолича асосий (активланувчи) катализатор сингари катализатор бўлиши ҳам мумкин. Саноатда кўпинча, катализаторларнинг маълум нисбатларда олинган аралашмаси ишлатилади. Бундай аралашмадан тайёрланган катализатор *аралаш катализатор* дейилади. Аралаш катализаторнинг активлиги уни ташкил қилган катализаторлар активлигининг йиғиндисидан ортиқ бўлади. Масалан, водородни натрий хлорид билан оксидлашда осмий оксид ва палладий катализатор бўла олади. Бу икки катализатор катализаторлар аралашмасини ҳосил қилади. Агар маълум оғирликдаги осмий оксиднинг активлиги бир ва шу оғирликдаги палладийнинг активлиги 3 деб қабул қилинса, булардан ҳосил бўлган аралаш катализаторнинг активлиги 15 га тенг бўлади.

**Шуни ҳам уқтириб ўтиш керакки, қўшимча таъсирида активланган катализаторларни, промоторланган катализатор билан аралаш катализаторга бўлиш жуда ҳам тўғри эмас. Чунки улар орасидаги фарқни билиш ва қайси катализатор муҳимроқ аҳамият касб этаётганини аниқлаш мумкин эмас.**

*Промоторлар икки группага — структура ҳосил қилувчилар ва модифицирловчи промоторларга* бўлинади. Структура ҳосил қилувчи промоторлар фақат юқори концентрацияда таъсир қилади. Масалан, Ni катализатор иштирокида фенолни циклогексанга айлантириш учун 20 % ли сода эритмаси қўшилгандагина промоторланиш яхши боради. Структуралар ҳосил қилувчи промоторлар катализаторнинг тузилишини яхшилайди, хусусан, катализаторнинг мувозанат тузилишини (вақт ўтиши билан бузилмайдиган қарорли тузилишни) мустаҳкамлайди, кристалларнинг аморфланишига тўсқинлик қилади, юзанинг кўп жинслилигини сақлайди, солиштирма юзани кўпайтиради. Масалан, аммиак синтезида $Fe_3O_4$ катализатори ва $Al_2O_3$ промотордир. Реакциядан сўнг, $Fe_3O_4$ нинг ғовак заррачалардан иборат бўлишини ва улар кристалларнинг бир-бирига бирлашишига йўл қўймайдиган $Al_2O_3$ пардалари билан қопланганлиги кузатилган.

*Модифицирловчи промоторлар* жуда кам миқдорда таъсир қилади. С. З. Рогинскийнинг фикрича, бу хил промоторлар таъсирида катализатор юзасида кимёвий реакция содир бўлади ва кўп жинслилик ҳосил бўлади ва натижада, актив марказларнинг сони ортади. Ҳар қандай катализатор ҳам ҳеч қачон соф бўлмайди, унинг юзасида маълум миқдорда бошқа модда (масалан, газлар) ҳамма вақт адсорбиланган бўлади ва бу модда активловчи ролини ўйнайди. Агар катализатор насос билан яхши тозаланса ва унинг юзасидан адсорбиланган газларни чиқариб ташланса, унинг активлиги йўқолади.

Активликнинг ошиши фақат қўшимчанинг табиатигагина эмас, балки унинг миқдорига ҳам боғлиқ. Кўпинча асосий катализаторнинг активланиши учун қўшимчанинг концентрацияси маълум минимумдан кам бўлмаслиги керак. Масалан, $H_2O_2$ нинг парчаланишида $Fe_2O_3$ катализаторининг активлиги камида 2% $Al_2O_3$ қўшилгандагина энг кўп бўлади. Фенолнинг Ni катализатори иштирокида циклогексанга гидрогенланиши $Na_2CO_3$ дан 20 % қўшилгандагина тезлашади. Агар $Na_2CO_3$ миқдори бундан кўп бўлса, аксинча, катализаторнинг активлиги камаяди. Ортиқча олинган қўшимчанинг катализатор активлигини камайтириши қуйидаги мисолда аниқ кўринади. Ароматик альдегидларни платина катализатори иштирокида спирт ва углеводородларгача гидрогенлашда $Fe_2O_3$ дан 0,00001 моль миқдорда қўшиш реакцияни анча тезлатади, агар $Fe_2O_3$ нинг миқдори бундан ошса, реакциянинг тезлиги анча камаяди. Лекин



минимум миқдор қоидасига доими риоя қилинмайди. Активланиш ҳодиса турлича ҳолатда кузатилади: қўшимча миқдор ошиши билан активлик эгри чизиғи минимум ва максимумдан ўтади. Шунингдек бир текис кўтарилиши, бир текис пасайиш ва ҳоказо ҳодисалар кузатилади. Бу мураккаб ҳодисанинг заҳарланиш ва промоторланишини С. З. Рогинский модификацияланиш деб атади.

Юқорида, катализатор мавжудлигида реакциянинг тезланишига асосий сабаб активланиш энергиясининг камайиши дейилган эди. Катализаторлар активлигининг турли қўшимчалар таъсирида ўзгаришига сабаб, активланиш энергияси (Е) билан бир қаторда Аррениус тенгламасидаги (XII. 31) экспоненциал олдидаги соннинг ($K_0$) ўзгариши эканлиги аниқланди.

Катализаторнинг активлиги ўзгарганда Е нинг камайиши билан бир қаторда Аррениус тенгламаси (XII. 38). $K_0$ нинг қиймати ортади, бир эффект иккинчи эффект билан қопланади. Бу ҳодиса *компенсацион (қопланиш) эффекти* дейилади. Бу миқдорлар қуйидаги тенглама бўйича ўзгаради:

$$\Delta \lg k_0 = \frac{\Delta E}{\text{const}} = \frac{\Delta E}{RT_c} \qquad \text{(XIII. 16)}$$

Бирор $T_c$ температурада Е нинг камайиши $k_0$ нинг кўпайиши билан тўла қопланади, яъни тезликка Е ва $k_0$ ларнинг таъсири қарама-қарши бўлади ва бир хил қийматли бўлади ва бундай катализаторнинг активлиги ўзгармайди. Активлик эгри чизиқнинг минимумдан максимумга ўтишига сабаб Е $k_0$ нинг қарама-қарши томонга ўзгаришидир.

Активланиш жараёни мураккаб бўлиб, унинг ҳамма сабабларини оддий усулда аниқлаб бўлмайди. Активловчиларни оддий усулда аниқлаб бўлмайди, чунки улар кўп эффект катализда кенг тарқалган ҳодиса бўлишига қарамасдан, ҳали унинг сабаби тўлиқ назарий тушунтирилганича йўқ.

## ЁЮВЧИЛАР

Кўпинча катализаторлар ғовак материаллар (моддалар) юзасига суртилган — ёйилган ҳолда қўлланилади. Бундай ғовак моддалар *катализатор ёювчилари ёки тегерлар* деб аталади. Катализаторлардан бундай фойдаланилганда:

1) катализатор тежалади (тежамлилик Pt, Pd, Os, Au каби қимматбаҳо катализаторларни ишлатишда айниқса муҳимдир); 2) катализатор бир жойда тўпланиб турмай ёйилган, яъни тарқалган ҳолда бўлади. Натижада катализатор юзаси катталашади; 3) реакция жараёнида чўкиб қолмайди; 4) катализаторнинг механик мустаҳкамлиги ортади ва суюқланганда бир-бирига ёпишиши қийинлашади; 5) ёйилган катализаторлар заҳарланишга камроқ мойил бўлади.

Ёювчилар маълум реакциялар учун инерт ёки ўз ҳолича катализатор бўлиши мумкин. Ёювчи сифатида кўпинча тупроқ, асбест, кўмир, металлар, металл оксидлари сингари ғовак моддалар ишлатилади.

Маълум реакция ва катализатор учун ёювчи танлашда ёювчининг табиатини ва унинг хоссаларини эътиборга олиш керак. Бундан бир қанча вақт илгари ёювчи катализаторни фақат ёяди холос деб фараз қилинар эди. Сўнгги вақтларда И. Е. Абадуров ишлари натижасида ёювчининг катализаторга физик кимёвий таъсири ва бунинг натижасида катализатор активлигининг ошиши тасдиқланган. И. Е. Абадуровнинг фикрича ёювчи таъсирида катализатор активлигининг ошишига сабаб ёювчи катализаторнинг атом ва молекулаларини деформациялайди, уларни қутблантиради ва ташқи майдон потенциалини ўзгартиради. И. Е. Абадуровнинг ишлари маълум реакция ва катализатор учун ёювчини назарий ҳисоблаш, уни танлашга имкон беради.

Ёювчи таъсирида катализатор табиатининг ўзгариши ҳамда жараённинг йўналиши ўзгариши мумкин. Масалан, мис катализатори этил спиртни водородсизлантириб (дегидрогенлаб) ацеталдегидга айлантиради. Худди шу мис кўмирга ёйилганда спиртни этилен билан сувга парчалайди.

**Катализаторнинг эскириши**. Реакция давомида ҳар қандай катализаторнинг активлиги ўзгаради, яъни активлик ошади, ёки кўпинча камаяди, шунингдек, бора-бора бутунлай пассивлашади, яъни катализаторлар абадий ишламайди. Катализаторни кўпга чидайдиган қилиш амалий аҳамиятга эга. Вақт ўтиши билан катализатор активлигининг камайишига *каталиэаторнинг эскириши* дейилади.

**Вино спирти ZnO катализатори иштирокида дегидрирланганда (водородсизлантирилганда) вақт ўтиши билан ZnO нинг бир қисми қайтарилиши натижасида унинг активлиги ортади. Платина иштирокида циклогексан бензолгача гидрирланганда қўшимча моддалар полимерланиб, катализатор сиртига адсорбциланиши натижасида Pt нинг активлиги камаяди. NiO катализатор иштирокида CO ни**



$CO_2$ гача оксидланганда NiO кристалл панжарасида ортиқча кислороднинг кўпайиши натижасида катализаторнинг активлиги камаяди ва ҳоказо.

Шундай қилиб, катализаторнинг эскиришига бир қанча сабаблар бор. Масалан, реакция вақтида ҳосил бўладиган қўшимча моддалар катализатор сиртига адсорбциланиши, катализаторнинг кимёвий таркиби ва кристалл тузилиши (айниқса, юқори температурада) ўзгариши мумкин ва ҳоказо.

## ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИЗ НАЗАРИЯСИ

Катализ ҳодисаси катта амалий аҳамиятга эга. Юзаки қараганда тушуниш қийин бўлган ҳодисаларнинг юз бериши оқибатида катализ ҳодисасининг назариясини ўрганиш зарурияти туғилди. Ҳозирча катализни тўла-тўкис тушунтириб берадиган ягона назария йўқ, лекин катализнинг турли томонларини алоҳида тушунтириб берувчи назариялар мавжуд. Аммо бу назариялар ҳам мукаммал эмас.

Катализ назарияси тарихий нуқтаи назардан икки группага: *кимёвий назария* (оралиқ бирикмалар назарияси) билан *физикавий назариясига* бўлинади.

Оралиқ бирикмалар назарияси гомоген катализни яхши тушунтириб берса-да, гетероген катализда кузатилган турли фактларнинг сабабини тушунтириб бера олмади. Масалан, катализатор юзасининг тузилиши таъсирини ва заҳарланиш ҳодисаси сингари бир қанча фактларни тушунтириб бера олмади. Бундан ташқари бу назария катализ ҳодисасининг фақат кимёвий томонини ҳисобга олган.

Сўнгги вақтларда бу назария катализнинг физикавий томонини — адсорбцияни эътиборга олди ва оқибатда катализ ҳодисасини тўлароқ тушунишга имкон берди.

Каталиэнинг физик назарияси катализнинг биринчи босқичи реагентларнинг катализатор юзасида адсорбиланишидир. Бу назария адсорбиланиш жараёнига асосланади. Физик назария гетероген катализдаги кўпгина кузатишлар ва тажрибадан олинган натижаларни тушунтириб бера олади. Шунинг учун адсорбция ҳақида қисқача тўхталиб ўтамиз.

Газ ва буғларнинг қаттиқ моддаларга ютилиши мураккаб жараён бўлиб, асосан, уч хил айрим жараёндан — адсорбиланиш, абсорбиланиш ва капилляр суюқланиш деб аталадиган жараёндан иборат.

Газнинг қаттиқ модда ичида диффузияланиб, унинг бутун массаси бўйича ютилиши, умуман, бир модданинг иккинчи модда ичида эриши *абсорбиланиш* дейилади.

Газнинг қаттиқ модда юзасига зичланиши ва умуман, бир модданинг иккинчи модда юзасида ушлабниб қолиши *адсорбиланиш* дейилади.

Кўпинча, адсорбиланиш ва абсорбиланиш жараёнлари бир вақтда боради. Бундай жараён *сорбиланиш* дейилади.

Ютувчи модда *абсорбент (сорбент)* деб, ютилаётган модда эса *абсорбтив (сорбтив)* деб аталади.

Агар адсорбиланиш жараёни газнинг критик температурасидан пастда бораётган бўлса, сиқилган буғ қатлами сорбент ғовакларида суюқланиши мумкин. Бу жараён, яъни буғнинг сорбент ғовакларида суюқланиши ҳисобига борган ютилишига *капилляр суюқланиш* дейилади. Адсорбиланиш икки хил — физик ва кимёвий адсорбиланиш бўлади. Адсорбиланишда адсорбтив адсорбент юзасига турли кучлар воситасида тортилиши мумкин (бу уларнинг табиатига боғлиқ).

Физик адсорбиланишда адсорбтив адсорбент юзасига кучсиз боғланган бўлиб, бир-бирига Ван-дер Ваальс кучи билан тортилиб туради. Жумладан, агар адсорбтив молекулалари қутбланган бўлса, у юзага ориентацион куч билан тортилади. Адсорбтив молекулалари қутбланган бўлмаса, улар адсорбент юзасидаги мавжуд зарядлар ёки диполь молекулалар таъсирида индукцион диполга эга бўлиши мумкин. Бундай ҳолда улар юзага индукцион куч таъсирида тортилади ва ниҳоят дисперсион куч билан водород боғланиш воситасида тортилади.

Кимёвий адсорбиланишда адсорбент валент кучлари таъсирида адсорбтив молекулалари адсорбент юзасига кимёвий боғланган бўлади. Бу хил адсорбиланиш хемосорбиланиш ҳам дейилади. Адсорбтив адсорбент юзасидаги молекула, атом ёки ионлар билан кимёвий реакцияга киришиб ёки бўлинмаган электрон жуфт ҳисобига (Льюис типидаги бирикма ҳолида) *юза бирикма* ҳосил қилади.

Масалан, кислородни актив кўмирга 0°С да адсорбилаб, сўнгра чиқарилса, унинг кўп қисми шу температурада қайтадан кислород ҳолида, бир қисми эса (айниқса юқори температурада) углерод атомлари томонидан кучли тортилиши натижасида CO ва $CO_2$ ҳолида ажралиб чиққанлиги кузатилган. Демак, бу тажрибага мувофиқ, кислороднинг кўп қисми кўмир билан физикавий адсорбиланган бўлса, озроқ қисми кўмир сиртидаги атомлар билан жуда мустаҳкам кимёвий боғланган бўлади. Хемосорбция ва унда ҳосил бўлган сиртдаги бирикмалар кимёвий бирикмалардан фарқ қилади.



Гетероген катализда биринчи жараённинг биринчи босқичи реагентларнинг катализатор юзасига адсорбиланишидан иборат. Фарадейнинг фикрича реакцияга киришувчи моддалар катализатор юзасига адсорбиланганда улар ўзаро шу қадар яқин масофада турадики, натижада улар орасида кимёвий таъсирланиш вужудга келиб, реакция бошланади. Ҳосил бўлган модда катализатор юзасидан узоқлашади ва унинг ўрнига реакцияга киришувчи моддаларнинг янги қисмлари адсорбиланади.

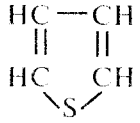
Баъзи муаллифларнинг фикрича, реакцияга киришувчи моддалар адсорбиланганда, уларнинг юза бирлигидаги концентрацияси ортади ва натижада массалар таъсири қонунига мувофиқ кимёвий реакция тезлиги ҳам ошади. Бу назария бир қадар тўғри бўлса-да, улар катализда кузатилган турли ҳодисалар сабабини тушунтириб беришда ожизлик қилади.

Катализнинг асосий назариясини Д. И. Менделеев яратди. Бу назарияга кўра адсорбиланган молекула маълум ўзгаришларга учрайди. Катализатор юзасидаги актив марказлар таъсири натижасида молекуладаги боғланишлар бўшашади ва ҳатто, узилади. Бунинг натижасида реакция учун кам активланиш энергияси керак бўлади ва реакциянинг бориши осонлашади.

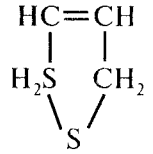
Активланган адсорбиланишда сорбент юзасида кимёвий бирикмалар ҳосил бўлиши — активланган адсорбиланиш ўз механизми жиҳатидан катализга яқин келади. Уни катализнинг биринчи босқичи деса бўлади. Шу сабабдан активланган адсорбиланишни текшириш унга қараганда мураккаброқ бўлган катализ жараёнини ўрганишга ёрдам беради.

Сўнгги вақтда олиб борилган текширишлар ҳақиқатан ҳам катализнинг биринчи босқичи реагент билан катализатор орасида кимёвий бирикмалар ҳосил бўлишидан иборат эканини кўрсатади. Шу жиҳатдан олганда кимёвий ва физикавий назариялар орасида принципиал фарқ йўқ. Кимёвий ва физикавий назариялар бирғаликдагина катализатор ҳодисасини яхшироқ тушунтиради.

Кимёвий адсорбциянинг каталитик жараёндаги вазифасини тиофенни гидрогенлаш (водород бирлаштириш) мисолида кўриб ўтамиз:



Бу жараённи проф. А. С. Султонов ўрганган. Бу жараёнда катализатор сифатида $Al_2O_3$ — NiO — MoO олинган. 100 — 400° С да олиб борилган тажрибаларда тиофенни катализаторга физикавий адсорбиланганлиги тегишли асбоб-усуллар билан тасдиқланган ва бу температура оралиғида гидрогенлаш жараёни бормаган. 400° С дан юқорида реакция борган ва реакция натижасида транс-бутен —2 ва сульфид кислота $CH_3 — CH = CH — CH_3 + H_2S$ ҳосил бўлган. Ҳозир оптик усуллар воситасила моддаларнинг адсорбилангандаги ҳолатини аниқлаш мумкин. Юқоридаги реакцияда катализатор юзасида қуйидаги юза бирикма ҳосил бўлиши ИК — спектр воситасида тасдиқланган:



Демак, катализатор юзасида Льюис назариясига мос келувчи, яъни ковалент бирикма ҳосил бўлган, икки қўшбоғ ўрнига битта қўшбоғ қолган ва бу қўшбоғ 3 — 4-ҳолатга кўчган. 2 ва 5-ҳолатдаги гидрогенлаш $Al_2O_3$ таркибидаги ОН даги водород ҳисобига борган. Реакциянинг сўнгги босқичларида дастлаб 1 — 5, сўнгра 1 — 2 боғлар узилиб *m* — бутен — 2 ҳосил бўлган.

Адсорбцион актив марказларнинг табиати, уларнинг кимёвий таркиби ва физика ҳолати тўғрисида турли назариялар мавжуд. Биз бу назарияларнинг баъзилари билан танишамиз.

Т е й л о р н и н г  э н е р г е т и к  н а з а р и я с и. Бу назарияга кўра адсорбент юзасидаги атомлар адсорбент ичидаги атомлардан ўз энергияси жиҳатидан фарқ қилади. Шунинг учун бу назария энергетик назария деб аталади. Адсорбент ичидаги атомларни бошқа атомлар бир текис қуршаб олди. Шунга кўра уларнинг валентликлари тўйинган. Адсорбент юзасига жойлашган атомлар, фақат ўзидан пастроқ жойлашган атомлар билан ўралган ва улар билан таъсирлашади. Шу сабабдан адсорбент жойлашган юзадаги атомларнинг валентликлари эса тўйинмаган. Шу сабабли уларда ортиқча энергия бўлади. Юзадаги атом юзанинг қаерида туришига қараб, унинг энергияси турлича бўлади. Кристаллнинг қирраларида жойлашган атомларнинг валентликлари текис юзада жойлашган атомларнинг валентликларидан кўра камроқ тўйинган. Ҳақиқатан ҳам кристалл қирраларининг адсорбилаш хоссаси текис юзаларникига қараганда кучлироқ бўлади. (Адсорбент юзасининг бир хил бўлмаслигини, адсорбиланиш бутун юза бўйлаб эмас, фақат актив марказларда боришини Лэнгмюр ўз назариясида кўрсатиб ўтган эди).



Катализаторни заҳарлаш учун жуда кам миқдор заҳар кифоя қилиши ва қулай заҳарланиш ҳодисаси катализаторнинг бутун юзасида эмас, балки унинг жуда кичик қисмида катализ жараёнида иштирок этишини ва шу қисмидагина актив марказлар бўлишлигини, улар табиатининг турлича эканини кўрсатади. Масалан, дипропил кетон, нитробензол ва пиперонал платина катализатор иштирокида бир вақтда гидрогенланганда $CS_2$ ўз миқдорига кўра турли марказларни заҳарлайди. Биринчи навбатда, катализаторнинг заҳарланиши натижасида дипропил кетоннинг спиртгача қайтарилиши тўхтайди, $CS_2$ кўпроқ қўшилса, пипероналнинг қайтарилиши ҳам тўхтайди.

Кўпинча, адсорбиланишдан чиққан иссиқлик адсорбиланган газнинг миқдорига боғлиқ. Дастлаб кўп иссиқлик чиқиб, юзанинг кўп қисми газ билан қопланган сари кам иссиқлик чиқа бошлайди, яъни дифференциал иссиқлик турлича бўлади. Масалан темир катализаторга $NH_3$ адсорбиланганда қуйидаги натижалар олинган (биринчи қаторда $NH_3$ нинг адсорбиланган миқдори, иккинчи қаторда эса бу миқдорлар адсорбиланганда чиққан иссиқлик кўрсатилган):

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_3$ | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |
| $Q_{кал}$. | 8 | 16 | 14 | 12,5 | 11,3 | 10,5 | 9,9 |

Бу олинган натижалар темирда бир неча хил актив марказ борлигини ва адсорбиланиш дастлаб кучли актив марказларда, сўнгра кучсизроқ актив марказларда содир бўлишини кўрсатади.

Дифференциал иссиқликнинг миқдорига адсорбиланган газнинг табиати ҳам таъсир қилади. Бу таъсир эътиборга олинганда ҳам дифференциал иссиқлик ҳар хил бўлади.

Активланган адсорбиланишда активланиш энергиясининг ва адсорбиланиш иссиқлигининг адсорбиланган газ миқдорига боғлиқлиги ҳам актив марказларнинг турлича бўлишини кўрсатади. Кислород активланган кўмирга адсорбиланганда унинг уч хил кислород, CO ва $CO_2$ ҳолида

қайтиб чиқишини кўриб ўтган эдик. Бу эса кумир юзасида камида уч хил актив марказ бўлишини кўрсатади.

Шундай қилиб, кўпгина кузатишлар ва ўтказилган тажрибалар адсорбент сиртида бир жинсли бўлмаган актив марказларнинг мавжудлиги, фақат шу актив марказларгина адсорбция жараёнида иштирок этишини тасдиқлайди.

## ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИТИК ЖАРАЁНЛАРДА АКТИВЛАНИШ ЖАРАЁНИ

Биз XII бобда ўтар ҳолат (актив комплекс) назарияси билан танишиб ўтган эдик. Бу назарияни катализ ҳодисасига татбиқ қилса бўлади. Катализатор юзасида реагент ва катализатор атомлари актив комплекс ҳосил қилиши мумкин. Бу жараён схематик равишда қуйидагича ифодаланади:

$$\underset{\text{дастлабки моддалар}}{A+B+K} \rightarrow \underset{\substack{\text{адсорбцион}\\ \text{оралиқ}\\ \text{бирикма}}}{(ABK)} \rightarrow \underset{\text{актив комплекс}}{(ABK)^{\neq}} \rightarrow K + \text{маҳсулот}$$

Катализатор юзада ҳосил бўлган бирикмаларнинг табиати (тузилиши ва улардаги боғланишлар хили) асосан кимёвий хоссалари, катализатор юзасининг хусусиятига (табиатига) боғлиқ.

1) реагент молекуласи катализатор юзасида унчалик деформацияланмаса, водород боғланиш ёки бўлинмаган электрон ҳисобига Льюис типидаги кучсиз боғланишлар ҳисобига бирикма ҳосил бўлади; 2) молекула қисман деформацияланса, гетерополяр боғланишли қутбланган бирикма ҳосил бўлади; 3) реагент молекуласи катализаторнинг юзаси таъсирида диссоциланганда радикал ёки ион бирикмалар ҳосил бўлиши мумкин.

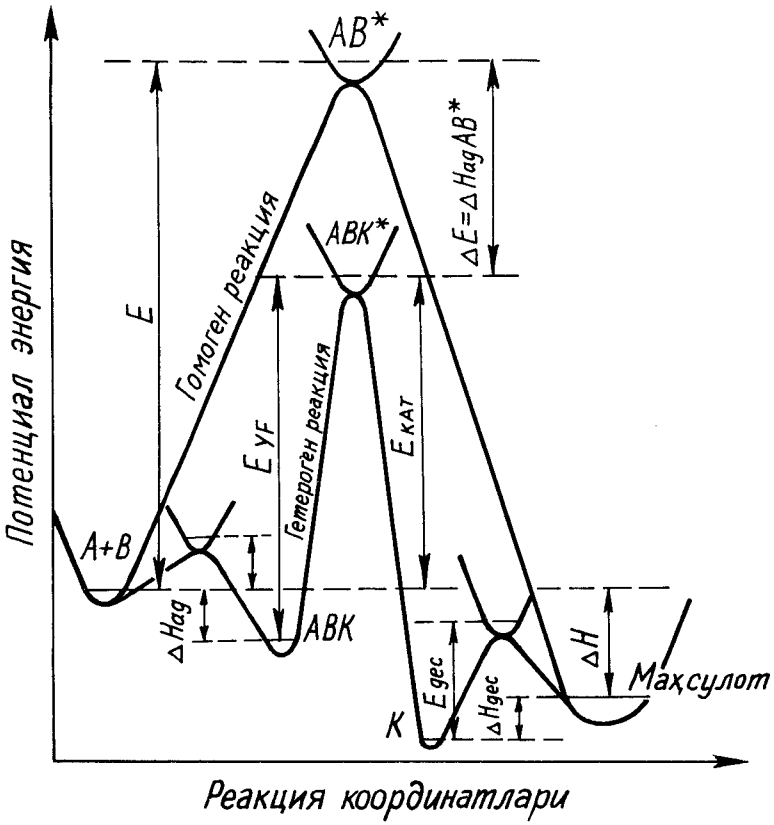
Катализатор юзасида ҳосил бўлган бирикмалар оралиқ бирикмалар бўлиши мумкин. Бу ҳолда кимёвий назарияда баён этилган фикрлар ўз кучини сақлаб қолади. Шундай қилиб, катализ жараёни адсорбиланиш жараёнидан ва юзада бирин-кетин борадиган бир қанча кимёвий жараёнлардан иборат.

Фараз қилайлик, катализатор бўлмаганда реакция қуйидагича борсин:

$$A + B \rightarrow AB^{\neq} \rightarrow \text{маҳсулот}$$

**$AB^*$ — актив комплекс.** Бу реакцияда K — катализатор **мавжудлигида ҳам, нокаталитик реакция борганда ҳам бир хил маҳсулот берсин.** Бунда каталитик реакцияни қуйида-






*XIII.4-расм.* Ярим ўтказгич катализаторларда АВ—СД=АС—АД алмашиниш реакциясининг бориши.

гича бирин-кетин борадиган жараёнлар билан тасвирлаш мумкин (XIII. 4-расм).

1. Дастлабки моддалар K — катализатор юзасига адсорбиланади:

$$A+B+K \rightarrow ABK$$

Бу адсорбиланиш активланган адсорбиланиш ва экзотермик бўлгани учун ABK ни потенциал энергияси A+B+K системанинг потенциал энергиясидан кам бўлади.

2. Система адсорбцион ҳолатда адсорбцион актив комплексга айланади. $ABK \rightarrow ABK^{\neq}$; бу жараён чин активланиш энергиясини талаб қилади.

3. Адсорбцион актив комплекс катализатор юзасида адсорбиланган маҳсулотга айланади.

Дастлабки моддалар актив адсорбиланганда улардаги кимёвий боғланишлар бўшашган бўлиб, натижада система энергиясининг янгидан тақсимланиши осонлашади. Ниҳоят бу реакция активланиш энергиясини кам талаб қилади ($E_{кат}$)

$$АВК^{\neq} \rightarrow (маҳсулот)\ К$$

4. Маҳсулотлар катализатор юзасидан десорбиланади ва катализатор тикланади:

$$(маҳсулот)\ К \rightarrow К + (маҳсулот)$$

Бу жараён кўпроқ эндотермикдир. XIII. 4-расмда кўрсатилганидек $\Delta E > 0$, яъни адсорбция экзотермик бўлгани учун $E > K_{кат}$ бу ҳолат реакцияни тезлаштиради. Расмдан кўринадики, ноактив ва каталитик реакцияларда реакция иссиқлиги бир хил. Катализаторга адсорбиланган дастлабки моддалар комплексининг актив комплексга ўтиши учун керак бўлган энергия *чин активланиш энергияси* ($E_{чин}$) дейилади.

Тажриба усули билан (XII. 31) ва (XII - 32) тенгламалар ёрдамида топилган кузатилган активланиш энергияси ($E$к) билан $E_{чин}$ — активланиш энергияси қуйидагича боғланган:

$$E_{кат} = E_{чин.} + \lambda g + \lambda m \qquad (XIII.\ 17)$$

$\lambda_g$, $\lambda_м$ дастлабки ва сўнгги маҳсулотларнинг адсорбиланиш иссиқлиги.

**Мультплет назарияси.*** Актив марказларнинг табиатини ўрганиш, ўтар ҳолат назариясини катализга татбиқ этиш, юзада ҳосил бўлган оралиқ бирикмаларнинг табиатини ва уларнинг ҳосил бўлиш механизмини ўрганиш катализининг кўпгина ҳодисаларини тушунишга ёрдам берди.

Юзада икки ўлчамда борадиган реакцияларнинг йўналишига, сайлаш ҳодисасига ва бошқа ҳодисаларга актив марказларнинг табиати, сони ва активлигидан ташқари, бир-бирига нисбатан қандай жойлашганлиги таъсир қилса керак. Бу мулоҳазаларни дастлаб А. А. Баландин эътиборга олди. У ўзининг мультплет назариясида бу масалаларни ёритди.

Мультплет назариясига кўра, адсорбцион актив марказ билан каталитик актив марказ бир хил эмас. *Адсорбцион актив марказларнинг маълум сондаги группаси каталитик марказларни ҳосил қилади.* Актив марказлар юзада геометрик жиҳатдан маълум тартибда жойлашади. Бундай тартибли жойлашиш билан кристалл панжара акс этади. Катализатор юзасида реакцияга киришувчи модданинг молекуласи биргина адсорбцион актив марказ билан эмас, балки икки (дублет), уч (триплет) ва умуман бир қанча (мультплет) марказлар томонидан тортилиши мумкин. Агар реакцияга киришувчи модда молекуласи биргина актив марказга тортилса, яъни (битта актив марказ таъсирида бўлса), у жуда кам деформацияланиши (бўшашади) ва натижада реакцияга киришмаслиги мумкин. Агар реакцияга киришувчи модданинг молекуласи бир вақтда икки ёки бир нечта актив марказларга тортилса (улар таъсирида бўлса), бу актив марказларнинг майдони кучи биттагина актив марказнинг майдонидан кучли бўлгани сабабли адсорбиланган молекула кучли деформацияланади ва молекуланинг бу актив марказларга тортилиш кучи (энергияси) ундаги боғланишлар кучидан (энергиясидан) ортиқ бўлса молекула хатто диссоциаланади.

*Геометрик мувофиқлик принципи: катализ жараёни содир бўлиши учун реагентлар молекуласининг тузилиши билан актив марказларнинг тузилиши орасида маълум геометрик мувофиқлик бўлиши керак.* Масалан, $H_2$ молекуласи деформацияланиши ёки диссоциланиши учун Н — Н атомлар икки актив марказга тортилиши, бунинг учун эса актив марказлар орасидаги масофа Н — Н боғланиши узунлигига тахминан тенг бўлиши керак. Агар шундай бўлмаса, водород атомлари икки актив марказ таъсирида бўлмайди.

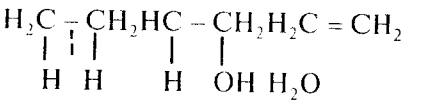
Агар актив марказлар тузилиши билан реагент молекулалари тузилиши орасида юқорида айтилган геометрик мувофиқлик бўлса, дастлаб реагент катализатор билан мультплет комплекс ҳосил қилади. Натижада боғлар қайта тақсимланиб янги маҳсулот ҳосил бўлади. Бу комплекс ўтар ҳолат назариясида актив комплекс эмас. Катализ жараёни бориши учун бу комплекс бошқача йўналиш билан парчаланиши ва ҳосил бўлган маҳсулот десорбиланиши керак.

Актив марказларнинг жойлашишини кристалл панжараси акс эттиргани сабабли, металларнинг катализаторлик хоссаси кристалларининг шаклига боғлиқ бўлади. Шунга мувофиқ гидрогенлаш реакциялари учун, куб ёки гексагонал шаклли панжарали ва атомлар орасидаги масофа 2,8 А° ($2{,}8 \cdot 10^{-10}$ М) —2,47 А° ($2{,}47 \cdot 10^{-10}$ М) бўлган металларнинг катализатор бўла олиши аниқланган. Бундай металлар Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Ph, Pd, Ir, Os металлари

*Мультплет — кўп сондан иборат, бир қанча демакдир.

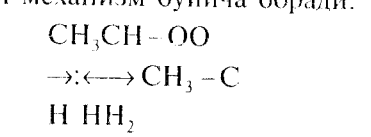
бўлиб, уларнинг юзаларида актив марказлар тўртбурчак ёки тенг ёнли учбурчак шаклида жойлашади.

Этил спиртнинг сувсизланиши ($C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$) ни қуйидагича схема билан ифодалаш мумкин:



Қора нуқталар билан актив марказлар кўрсатилган. Актив марказларнинг тортиш кучи катта бўлгани учун, бир актив марказ бир вақтда икки атомни тортиши мумкин. H ва OH группаларининг актив марказларга тортилиши натижасида C — H ва C — OH боғлар бўшашади ва узилади.

Этил спиртнинг водородсизланиши ($C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CH_3CHO$) қуйидаги механизм бўйича боради:



Этилацетат эфирнинг парчаланиш реакцияси:

$$2CH_3COOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3COOCH_3 + C_2H_5OH + C_2H_4 + CO_2$$

Бу вақтда уч (триплет) актив марказлар таъсири остида боради. Мультплет назарияси танлаш ҳодисаси сабабини яхши тушунтириб берди.

Бу назария заҳарланиши ва активланиш сабабларини қуйидагича тушунтиради. Катализатор заҳарланганда айрим актив марказларнинг ишдан чиқишига сабаб улар орасидаги масофанинг бузилиши натижасида реакция тезлигининг камайиши ёки реакциянинг тўхташидир.

Промоторланган ва аралаш катализаторда эса реакциянинг боришини осонлаштирувчи янги актив марказлар вужудга келади.

*Энергиявий мувофиқлик.* Юзада борадиган реакциянинг механизмига актив марказларнинг юзадаги геометрияси (жойлашиши) билан бир қаторда, уларнинг энергиялари ҳам таъсир қилиши керак.

Мультплет комплексининг ҳосил бўлишига ва ажралишига энергия сарф бўлади. Баландиннинг фикрича кимёвий жараён жуда тез боради, дастлабки моддаларнинг адсорбиланиши ва реакция маҳсулотларининг десорбцияси секин боради. Демак, жараённинг тезлиги ва активланиш энергияси, адсорбиланиш-десорбиланиш жараёнларининг бориш тезлигига ва юзага келадиган энергиянинг ўзгаришига боғлиқ. Агар дастлабки моддалар актив марказларга кучли тортилса, яъни дастлабки моддалар билан актив марказ ўртасидаги боғланиш энергияси катта бўлса, десорбция осонлашади.



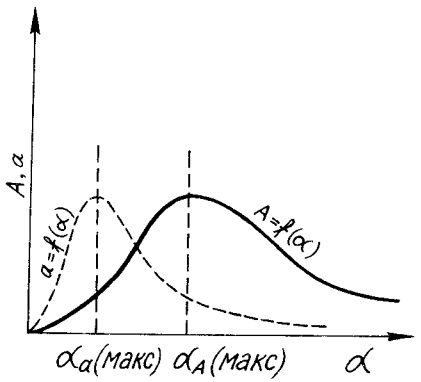
Агар дастлабки моддалар актив марказлар томонидан кучсиз тортилса, аксинча, мультплет комплекс ҳосил бўлмайди (ёки қийинлашади). *Шунга кўра бу энергия маълум оптимумда бўлиши керак.*

**Н. М. Кобозевнинг актив ансамблар назарияси.** Н. М. Кобозевнинг фикрича, актив марказларнинг табиатини кристалл холат билан боғлаш, катализнинг асосий турлари бўлмиш гомоген, гетероген ва микрогетероген (коллоид ва фермент) катализларни бир нуқтаи назардан қараб изоҳлашга имкон бермайди ва бу катализнинг умумий назариясини яратишга тўсқинлик қилади. Демак, актив марказларнинг табиатини кристалл ҳолат билан боғлаш нотўғри.

Ёювчидаги катализаторнинг миқдори одатда унинг ёювчини қоплаш даражаси ($\alpha$) билан ифодаланади, $\alpha$ — ёювчига сочилган катализатор миқдорининг ёювчи юзасини молекуляр қатлам (бир молекула қалинлигидаги қатлам) билан қоплаш учун керак бўлган катализатор миқдорига нисбати. Ёювчи сочилган катализаторнинг солиштирма активлиги (а) умумий активлик (А) нинг қоплаш даражаси (а) га бўлган нисбатига тенг $\left(a = \frac{A}{\alpha}\right)$. Бу миқдор жуда кичик бўлганда, яъни унинг ёювчи юзасига жуда кам миқдорда катализатор сочилгандаги қиймати *катализаторнинг суюлтирилган қатлами* дейилади.

Катализаторнинг жуда кучли суюлтирилган қатламида олиб борилган тажрибалар каталитик активликнинг умумий (А) ва солиштирма (а) активликнинг сочилган катализатор миқдорига экстремал боғлиқлигини (эгри чизиқнинг максимум ёки минимумдан ўтишини) кўрсатади (XIII. 5-расм).

Бу графикда ординаталар ўқига катализаторнинг активлиги, абсциссалар ўқига эса қопланиш даражаси қўйил-




*XIII.5-расм.*

ган. Расмдан кўринадиган, каталитик активлик қопланишнинг маълум даражасида максимум қийматига эга бўлади ва бу максимум жуда кучли суюлтиришда (одатда, $\alpha = 0{,}001 - 0{,}01$ да) намоён бўлади.

Бу тажриба маълумотларига асосланиб Н. И. Кобозев 1939 йилда ўзининг *актив ансамблар назариясини* яратди.

Бу назарияга кўра, *актив марказлар маълум миқдордаги бир қанча атомлар ансамблидан иборат бўлади.* Ансамбль бир хил атомлардан (фақат катализатор атомларидан) ёки ҳар хил атомлардан иборат бўлиши мумкин. У аморф ҳолатда, яъни кристалланиш олди ҳолатида бўлади. Бундай актив марказлар юзанинг маълум жойига адсорбция кучи билан боғланади.

Кристалл фаза аморф ҳолатдаги ансамбларга нисбатан ёювчи вазифасини ўтайди. Кристалл фаза, ҳар қандай реал юза сингари, бир текис бўлмасдан, (мозаик) тузилишда бўлади. Унинг юзаси айрим катакчалардан тузилган бўлиб, бу катакчалар силжиш (миграция) катакчаси ёки силжиш соҳаси деб аталади. Катакчалар бир-биридан геометрик ва энергетик ғовлар билан тўсилган. Шунинг учун, маълум температурада атомларнинг группаси маълум катакча ичидагина силжиб юради, қўшни катакчага ўта олмайди.

Бу назариянинг математик ифодасидан А ва $\alpha$ маълум бўлса актив марказни ҳосил қилга атомларнинг сонини маълум температурадаги силжиш соҳаларининг ўртача юзасини, бир актив марказнинг каталитик активлигини ва силжиш соҳаларининг умумий сонини ҳисоблаб топиш мумкин. Назариянинг математик ифодасига мувофиқ, катализатордаги актив марказ (маълум n сондаги атомдан иборат ансамбль учун) $a/a_{мак}$ ва $A/A_{мак}$нинг $\alpha$ — га қараб ўзгариши катализаторнинг турига, реакциянинг хилига ёювчига, муҳитга, температурага ва бошқа факторларга боғлиқ бўлмайди. Бир эгри чизиқ бу ҳолларнинг ҳаммасини ўз ичига олади. Ўтказилган тажрибалар ва кўпгина каталитик жараёнлар назариянинг бу хулосасини тасдиқлади.



Катализатор атомларнинг ва заҳар молекулаларининг силжиш катакчалари бўйича тақсимланиши бу назарияга мувофиқ бир хил табиатга эга. Бу назарияга кўра, заҳарланиш вақтида катализаторнинг активлиги экспонециал қонун асосида ўзгаради, яъни заҳарнинг дастлабки қисми кучлироқ таъсир қилиши керак. Заҳарланиш даражаси заҳарнинг табиатига, катализ жараёнининг табиатига боғлиқ бўлмасдан, фақат катализатор юзасидаги силжиш катакчаларининг сони қанча кўп бўлса, заҳарланиш шунча қийин боради. Бу хулосалар ҳам тажрибада яхши тасдиқланган.

Бу назарияга кўра, катализаторнинг активлиги силжиш катакчаларининг катталиги ва 1 г катализатордаги (ёки юза бирлигидаги) силжиш катакчаларининг сонига боғлиқ. Шунинг учун актив катализаторни тайёрлаш учун силжиш катакчаларининг сонини кўпайтириш керак. Бунга эса ёювчидаги мозаикаларнинг сонини ошириш, масалан, микроғоваклар ва микроёриқларни бузиш йўли билан эришиш мумкин. Металл ёювчиларда силжиш катакчаларининг юзаси, металл оксиди (ғовак) ёювчилардаги силжиш катакчаларига нисбатан анча кичик бўлади. Бинобарин металл ёювчида силжиш катакчаларининг сони ғовак ёювчилардагига қараганда кўп бўлади. Шунга кўра, бу назарияга мувофиқ, металл катализатор актив ва заҳарланишга чидамли бўлади.

## КАТАЛИЗНИНГ ЭЛЕКТРОН НАЗАРИЯСИ

**Бу назария С. З. Рогинский ва Ф. Ф. Волькенштейн томонидан ишлаб чиқилган. Кўпгина яримўтказгичлар (B, C, Si, Se, Te, CSi, CoO, ZnO, $V_2O_5$, Zn ва ҳоказо) катализатордир. Бу назария, асосан, шу хил катализаторларга мансуб. Бу назария тўғрисида жуда қисқа ва соддалаштирилган тасаввур бериш билан чегараланамиз.**

**Айтайлик, идиш девори ZnO билан қопланган бўлсин. Шунингдек ZnO кристалл $Zn^{2+}$ ва $O^{2-}$ ионлардан ташкил**

топган, Zn ва O лар бир юза бўйлаб жойлашган деб фараз қилайлик:

$$Zn^{2+}O^{2-}\ Zn^{2+}\ O^{2-}$$
$$O^{2-}Zn^{2+}O^{2-}Zn^{2+}$$

Иссиқлик ҳаракати таъсирида ёки квант энергия ютиш натижасида $O^{2-}$ дан битта электрон $Zn^{2+}$ га эндотермик равишда (энергия ютиш билан) ўтиши мумкин:

$$O^{2-} + Zn^{2+} \xrightarrow{e} O^{-} + Zn^{+}$$

натижада иккита ион — радикал $O^{-}$ ва $Zn^{+}$ ҳосил бўлади, яъни юзада эркин валентлик ҳосил бўлади. Қуйидагича электрон алмашиниш:

$$O^{2-} + O \xrightarrow{e} O^{-} + O^{-};\quad Zn^{+} + Zn^{+} \xrightarrow{e} Zn^{+}$$

натижасида эркин валентлик кристалл юзаси бўйлаб силжиши мумкин. Ион кристаллда эркин валентлик стехиометрик таркиб бузилганда ёки жуда оз миқдор аралашма мавжудлигида ҳам намоён бўлади. Масалан, ZnO кристалида бир оз рух атоми аралашган бўлса, иссиқлик ҳаракати натижасида рух атоми диссоциланиши мумкин. $Zn \rightarrow Zn^{+}+e$. Ҳосил бўлган электрон бир иондан иккинчи ионга ўтиб юради:

$$Zn^{+}+e \rightarrow Zn$$

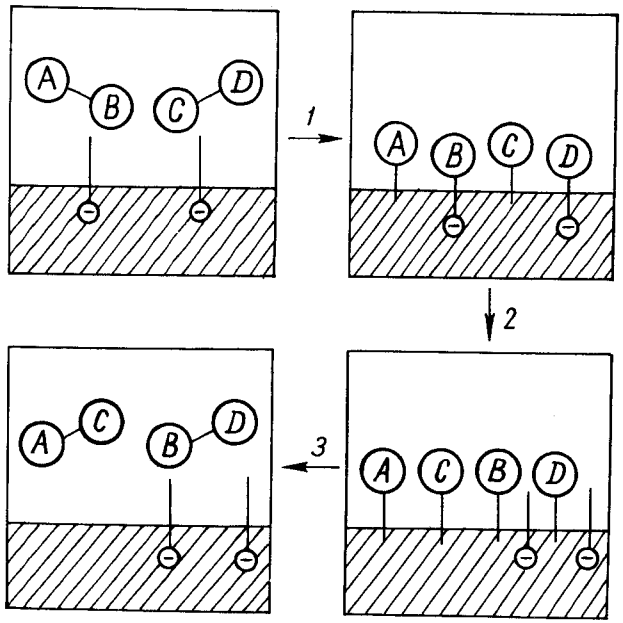
Шундай қилиб, $Zn^{+}$ панжаранинг бўғимлари бўйлаб ҳаракат қилади. Бу жараёнлар натижасида ҳам юзада эркин валентлик пайдо бўлади. Юзада эркин валентнинг мавжудлиги дастлабки моддаларнинг кристалл юзасига адсорбиланишига олиб келади.

Агар бундай юзага бирор атом яқинлашса, у юза билан уч хил боғланиб кимёвий адсорбиланиши мумкин: а) бир электрон орқали **кучсиз** гомеополяр боғланиш; б) икки электрон орқали **боғланиш**, яъни ковалент — мустаҳкам гомеополяр боғланиш **ва в) ион** боғланиш.

Катализда кучсиз **боғланиш** — кучсиз гомеополяр боғланиш муҳим аҳамиятга эга. **Фараз** қилайлик, қуйидаги реакция бораётган **бўлсин:**

$$AB+CD \rightleftarrows AC+BD$$






*XIII.6-расм.*

Бу реакциянинг бориши (XIII, 6-расмда) схематик равишда тасвирланган:

1. Реакцияга киришаётган моддалар кристалл юзасидаги эркин валентлар билан «кучсиз» — А, С ҳамда «мустаҳкам» В ва Д юзада адсорбиланган юза радикалларини ҳосил қилади.

2. «Мустаҳкам» боғланишлар «кучсиз» боғланишларга айланади.

3. «Кучсиз» боғланган радикаллар маҳсулот молекулаларини ҳосил қилиб юзадан десорбиланади.

## КАТАЛИЗНИНГ РАДИКАЛ НАЗАРИЯСИ

Бу назария Н. Н. Семёнов ва В. В. Воеводскийлар томонидан яратилган. Бу назария катализнинг электрон назарияси билан занжир реакциялар механизмига асосланган. Электрон назарияда юзада эркин валентликлар ҳосил бўлишини кўриб ўтган эдик.

$A_2+B_2 \rightarrow 2AB$ реакциясини радикал назария асосида қуйидагича тасвирлаш мумкин: $A_2$ ва $B_2$ молекулалари юзада

эркин валентлик орқали катализатор юзаси билан боғланади:

$$A_2+V=AV+A$$
$$B_2+V=BV+B$$

V — эркин валентлик, AB эркин атом ёки радикаллар занжир реакцияда кўрилган актив марказ вазифасини бажаради ва ҳажмда ёки гетероген равишда юзада занжир реакцияни бошлаб боради. Агар (A) ва (B) юза билан бир электрон орқали боғланган атомлар бўлса, қуйидагича реакциялар маҳсулоти ҳосил бўлади:

$$A+BV\rightarrow AB+V$$
$$B+AV\rightarrow AB+V$$

Масалан, $C_2H_4$ нинг $C_2H_6$ гача гидрогенланиши қуйидаги занжир реакция билан боради деб фараз қилинади:

$$CH_2=CH_2+V\rightarrow VCH_2CH_2-$$
$$VCH_2CH_2-+H_2\rightarrow VCH_2CH_3+H$$
$$VCH_2CH_3+H\rightarrow CH_3CH_3+V$$
$$H+V\rightarrow HV+V$$

ва ҳоказо.

Юқорида баён этилган назариялар камчиликдан холи эмас. Улар ҳар қайсиси катализнинг маълум томонини ойдинлаштиради. Улар ҳаммаси ҳам ҳозир мукаммаллаштириляпти.

## АДАБИЁТЛАР


Х. У. Усмонов, Ҳ. Р. Рустамов, Ҳ. Р. Раҳимов. «Физик химия», Тошкент, 1974 й.

Ҳ. Р. Рустамов. «Физик химия», Тошкент, 1983. «Ўқитувчи».

В. А. Киреев. Курс физической химии, М., «Химия», 1975 й.

А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. «Физическая химия», М. «Высшая школа» 1973.

Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. «Курс химической кинетики. М. «Высшая школа», 1969 й.

В. В. Скорчеллетти. «Теоретическая электрохимия». «М. Госхимиздат» 1963 й.

М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика «Госхимиздат», 1953.

Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. «Химическая кинетика и катализ», М. изд., МГУ., 1961 г.

А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. Физическая химия. изд. 2-е. М., Металлургиздат, 1968 г.

Мишенко К. П., Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин», «Химия», М., -Л., 1967.

## МУНДАРИЖА


Сўз боши ... 3
Физик кимё фани ҳақида ... 4
Физик кимё фанининг текшириш объекти ... 6

I б о б. **Молекулаларнинг тузилиши**

Квант механика назарияси ... 7
Кимёвий боғлар ... 12
Валентлик ... 35
Валентликларнинг йўналиши ... 40
s ва p боғланишлар ... 42
Молекуляр орбиталлар усули ... 45
Молекулаларнинг электр ва магнит хоссалари ... 49
Қутбланиш ... 49
Молекулалараро куч ... 56
Молекулаларнинг тузилишини аниқлаш усуллари ... 63
Атом ва молекулаларнинг магнит хоссалари ... 68
Радиоспектроскопия ... 68

II б о б. **Термодинамика қонунлари**

Термодинамиканинг биринчи бош қонуни ... 71
Ички энергия ... 72
Иш ... 75
I бош қонуннинг математик ифодаси ... 76
Термокимё ... 78
Иссиқлик эффекти ... 78
Стандарт иссиқлик эффектлари ... 80
Гесс қонуни ... 80
Иссиқлик сиғими ... 83
Ўртача ва чин иссиқлик сиғими ... 84
Газ ва қаттиқ моддаларнинг иссиқлик сиғими ... 85
Кирхгоф қонуни ... 88
Иссиқлик эффекти турлари ... 90
Молекулаланинг ҳосил бўлиш иссиқлик эффекти ... 90
Эриш иссиқлик эффекти ... 94
Концентрлаш парциал эриш иссиқлиги ... 96

III б о б. **Термодинамиканинг иккинчи бош қонуни**

Термодинамик жараёнлар ... 99
Термодинамик қайтар жараёнлар ... 100
Карно цикли ... 108
Энтропия ... 111
Иккинчи бош қонуннинг асосий тенгламаси ... 113
Жараёнларнинг йўналиши ва мувозанатнинг шарти ... 114
Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши ... 116
Гиббс энергияси. Гельмгольц энергияси (изотермик потенциаллар) . 120
Термодинамик функцияларнинг қиймати ... 125
Характеристик функциялар ... 126
Гиббс-Гельмгольц тенгламаси ... 128
Кимёвий потенциал ... 129
Учувчанлик (Фугитивлик) ... 132





Клаузиус-Клапейрон тенгламаси ... 135
Қайтмас жараёнлар термодинамикаси ... 138
Онзагер назарияси ... 139
Кимёвий реакцияларда энтропиянинг вужудга келиши ... 142
Қайтар ва қайтмас жараёнларда энтропиянинг ўзгариши ... 144
II бош қонуннинг статистик табиати ... 146
Энтропия ва эҳтимоллик ... 146

IV б о б. **Термодинамиканинг III бош қонуни**

Нернст-Планк постулатлари ... 152
Энтропиянинг абсолют қиймати ... 154
Абсолют ноль температурани олиш мумкин эмаслиги Постулати ... 155

V б о б. **Кимёвий мувозанат**

Мувозанат константаси ... 157
Гетероген системали кимёвий реакциялар мувозанати ... 162
Мувозанат константасининг диссоциланиш даражаси орқали ифодаланиши ... 165
Системанинг мувозанат ҳолатдаги таркибини аниқлаш ... 168
Кимёвий реакцияларнинг изотерма тенгламаси ... 168
Кимёвий реакцияларнинг изохора ва изобара тенгламалари ... 171
Мувозанатнинг силжиши. Ле-Шателье принципи ... 174
Мувозанат константа қийматини аниқлаш ... 175

VI б о б. **Статистик термодинамика**

Термодинамик функцияларнинг математик ифодаси ... 180
Ҳолат йиғиндиси ... 184
Илгариланма ва электрон ҳаракатга эга бўлган молекулаларнинг термодинамик функциялари ... 185

VII б о б. **Ноэлектролит эритмалар**

Дисперслик ўлчамида тушунча ... 191
А. Эритмаларнинг хоссалари ... 193
Парциал моляр катталиклар ... 193
Эритмаларнинг синфлари ... 196
Реал эритмалар. Термодинамик активлик ... 198
Эритмаларнинг мувозанати ... 200
Компонентларнинг эритма устидаги буғ босимлари ... 200
Эритмаларнинг мувозанат ва қайнаш температуралари ... 203
Осмотик босим ... 207
Термодинамик активликни аниқлаш ... 209
Б. Эрувчанлик ... 211
Газларнинг суюқликларда эриши ... 211
Суюқликларнинг суюқликларда эриши ... 214
Икки суюқлик қатнашда учинчи модданинг тақсимланиши. ... 215
Экстракция ... 215

VIII б о б. **Фазалар мувозанати**

А. Бир компонентли системалар ... 219
Компонентларнинг фазалар бўйича тақсимланиши мувозанат шартлари ... 222

Фазалар қоидаси ... 223
Сувнинг ҳолат диаграммаси ... 225
Фазаларнинг монотроп ва энантиотроп ўзгариши ... 227
Икки компонентли системалар ... 231
Икки компонентли системаларни график усулда тасвирлаш ... 231
Суюқлик билан буғ фаза мувозанати ... 232
Бир-бирида чексиз эрувчи суюқ моддалар аралашмаси ... 232
Икки компонентли системаларда суюқлик ва буғ фазалар таркиби ... 232
Суюқ аралашмаларнинг ҳолат диаграммаси ... 235
Суюқ аралашмаларни ҳайдаш ... 239
II — III тип диаграммалар ҳосил қилувчи системалар ... 241
Анеотроп аралашмаларни ҳайдаш ... 241
Амалда бир-бирида эримайдиган суюқликлар аралашмаларининг буғ босими ва уларни ҳайдаш ... 242
Қаттиқ ва суюқ фазалар мувозанати ... 243
Бир-бири билан қаттиқ эритма ҳосил қиладиган системалар ... 250
Уч компонентли системалар ... 252
Уч компонентли системаларнинг график тасвири ... 252
Ҳажмий диаграмма ... 256
Тузларнинг эрувчанлик диаграммаси ... 258
Маълум чегарагача аралашадиган уч компонентли системалар ... 260
Физик кимёвий анализ усули ... 262
Физик кимёвий анализнинг оптик усули ... 264
а. Изомоляр сериялар усули ... 266
б. Нисбий чиқим усули ... 267
в. Моляр нисбатлар усули (тўйинтириш усули) ... 268

## IX б о б. **Электролит эритмалар**

А. Электролитик диссоциаланиш ... 270
Эритмаларда ионларнинг сольватланиши ва гидратланиши ... 274
Диссоциаланиш даражаси. Кучсиз ва кучли электролитлар ... 275
А. Кучсиз электролитлар. Ионлар мувозанати ... 277
Б. Электр ўтказувчанлик ... 289
В. Кучли электролитлар ... 299
Ион атмосфераси ... 300
Ионларнинг термодинамик активлиги ... 301
Ион кучи ... 302
Электролитларнинг электростатик назарияси (Дебай-Хюккель назарияси). Активлик коэффициентини ҳисоблаш ... 303
Кучли электролитларнинг электр ўтказувчанлиги ... 305
Суюқланмаларнинг электр ўтказувчанлиги ... 309
Кислота асос назарияси ... 311

## X б о б. **Электродларда борадиган жараёнлар ва электр юритувчи куч**

Электрокимёвий жараёнлар ... 316
Электрокимёвий реакциялар термодинамикаси ... 317
Фазалар чегарасидаги электрод потенциаллар ... 319
Электрод потенциалларнинг ҳосил бўлиши ... 319
Оксидланиш-қайтарилиш потенциали ... 324
Электрокимёвий кучланишлар қатори ... 330
Гальваник элементлар ... 332
Қайтар гальваник элементлар ... 342
Потенциометрия ... 345



## XI б о б. **Электролиз**

Электролиз ... 355
Моддаларнинг электродда ажралиб чиқиш тартиби ... 357
Қутбланиш ... 358
Ажралиш потенциали ва ажралиш кучланиши ... 363
Катионларнинг биргаликда қайтарилиши ... 369
Электр қўш қаватининг тузилиши ... 370
Электрокимёвий реакциялар тезлиги ... 372
Туз суюқланмаларининг электролизи ... 375
Электролизнинг амалий аҳамияти ... 377
Аккумуляторлар ... 380
Материалларнинг электрокимёвий коррозияси ... 383
Металларни коррозиядан сақлаш усуллари ... 386

## XII б о б. **Кимёвий реакциялар кинетикаси**

Расмий (формал) кинетика ... 391
Кимёвий реакцияларнинг тезлиги ... 391
Кимёвий реакцияларнинг кинетик жиҳатдан синфларга ажралиши ... 393
Оддий реакциялар ... 394
Мураккаб реакциялар ... 399
Оқимда (динамик шароитда) борадиган реакциялар кинетикаси ... 406
Реакция тартиби ... 408
Реакциянинг кинетик назарияси ... 410
Реакция тезлигига температуранинг таъсири ... 410
Занжир реакциялар ... 428
Актив марказларнинг ҳосил бўлиши ... 430
Занжирнинг узилиши ... 431
Тармоқланмаган занжир реакциялар кинетикаси ... 436
Тармоқланган занжир реакциялар ... 438
Кимёвий реакциялар тезлигига эритувчиларнинг таъсири ... 441
Фотокимёвий реакциялар ... 443
Ноизотермик шароитда борадиган реакциялар ... 445
Топокимёвий реакциялар ... 446

## XIII б о б . **Катализ**

Каталитик реакциялар ва уларнинг аҳамияти ... 448
Катализнинг умумий принциплари ... 450
А. Гомоген катализ ... 450
Фермент катализ ... 454
Б. Гетероген катализ ... 458
Катализатор активлигига турли факторларнинг таъсири ... 458
Ёювчилар ... 465
Гетероген катализ назарияси ... 467
Гетероген каталитик жараёнларда активланиш жараёни ... 472
Катализнинг электрон назарияси ... 479
Катализнинг радикал назарияси ... 481
Адабиётлар рўйхати ... 483

*Хусни Рустамович Рустамов*
**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

На узбекском языке

*Учебник для студентов высших технических учебных заведений*

Издательство «Ўзбекистон» — 2000. 700129, Ташкент, Навои, 30.

Бадиий муҳаррир *У. Т. Солихов*
Техник муҳаррир *Т. Харитонова*
Мусаҳҳиҳлар *Ш. Орипова, Н. Умарова*

Теришга берилди 15.06.99. Босишга рухсат этилди 01.02.2000. Бичими 84×108 1/32, тип «Таймс» гарнитурада офсет босма усулида босилди. Шартли бос. т. 25.7. Нашр т. 25,48. Нусхаси 2000. Буюртма № 940.

«Ўзбекистон» нашриёти, 700129, Тошкент, Навоий кўчаси, 30.
Нашр № 117-97

Ўзбекистон Республикаси Давлат матбуот кўмитасининг ижарадаги Тошкент матбаа комбинати. 700129, Тошкент, Навоий кўчаси, 30.