A.S. Rafikov, I.I. Ismailov

FIZIK VA KOLLOID KIMYO

DARSLIK

Toshkent - 2021

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

TOSHKENT TO'QIMACHILIK
VA YENGIL SANOAT INSTITUTI

A.S. Rafikov, I.I. Ismoilov

FIZIK VA KOLLOID KIMYO

DARSLIK

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

Toshkent
"Shafoat Nur Fayz"
2021

UO'K 544.7(07)
KBK 24.6ya7
R 27

Rafikov A.S., Ismailov I.I.
Fizik va kolloid kimyo [Matn]: darslik / A.S. Rafikov, I.I. I smailov. – Toshkent: "Shafoat Nur Fayz", 2021. – 324 b.

UO'K 544.7(07)
KBK 24.6ya7

ISBN 978-9943-7604-0-0

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

Taqrizchilar:

Nabiyeva I.A.	TTYESI, "Kimyoviy texnologiya" kafedrasi professori, t.f.d., prof.
Maksumova O.S.	Toshkent kimyo-texnologiya instituti professori, k.f.d., prof.

ISBN 978-9943-7604-0-0

© A.S. Rafikov, I.I. Ismoilov 2021
© "Shafoat Nur Fayz" nashriyoti 2021

SO‘Z BOSHI

Assalomu alaykum aziz talabalar, pedagoglar, ilmiy tadqiqotchilar!

Ushbu darslik Toshkent to‘qimachilik va yengil sanoat instituti “kimyoviy texnologiya” bakalavriat yo‘nalishining “Fizik va kolloid kimyo” fan dasturi asosida yozildi. Agar kimyoni matematika va fizika fanlari bilan bir qatorda insoniyat taraqqiyotini belgilovchi eng muhim fanlardan biri deb qaralsa, “Fizik va kolloid kimyo” fani kimyoviy fanlarning kulminatsion markazidir. Moddiy olamning tuzilishini, shakl, miqdor va sifat o‘zgarishlarining qonuniyatlarini, tabiatda, kundalik turmushda, ishlab chiqarishda sodir bo‘ladigan barcha jarayonlarning fizik-kimyoviy asoslarini o‘rganish, yaratish, rivojlantirish ushbu fanning vazifasidir. Ushbu fan nafaqat nazariy, balki texnik va texnologik fanlarning asosini yaratuvchi beqiyos amaliy ahamiyatga ham egadir, uni tabiiy fanlar bilan texnologik fanlar o‘rtasidagi ko‘prik deyish mumkin. Tabiiy va texnika fanlarining metodologik asoslari, tadqiqot uslublari ushbu fanning predmeti hisoblanadi. Shuning uchun kimyo va texnika sohasida ilmiy tadqiqot bilan shug‘ullanuvchilar uchun “Fizik va kolloid kimyo” fanini yetarli darajada o‘zlashtirilishi muvaffaqiyat kaliti bo‘lib xizmat qiladi.

Ushbu darslikni yozish uchun ustozimiz kimyo fanlari doktori, professor Isroil Ismoilovich Ismoilovning (Alloh raxmatiga olsin) Toshkent to‘qimachilik va yengil sanoat instituti talabalariga ko‘p yillar davomida o‘qigan ma’ruzalari asos qilib olindi. Kitobni yozishda ilg‘or horijiy adabiyotlardan foydalanildi. Matn iloji boricha soddaroq, talabalarga tushinarliroq bo‘lishiga, ko‘rgazmali rasmlar, tasvirlar va grafiklardan ko‘proq foydalanishga harakat qildik. Ilm-fanning fundamental asoslari bilan bir qatorda so‘nggi yangiliklarni ham kiritishga harakat qildik. Ushbu formatda va mazmunda yozilgan darslikning birinchi nashri bo‘lganligi uchun kamchiliklardan holi emas deb o‘ylaymiz. Shu kamchiliklarning bayonini, darslik sifatini oshirish yuzasidan takliflaringizni asrafikov@mail.ru elektron manziliga yuborishingizni so‘raymiz. Biz ularni minnatdorchilik bilan qabul qilamiz.

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

I MOLEKULA VA MODDA TUZILISHI

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

1.1. "Fizik va kolloid kimyo" fanining mazmuni, predmeti, maqsadi va vazifalari, usullari.
1.2. Hozirgi zamon fizik va kolloid kimyosining ahamiyati.
1.3. Fizik va kolloid kimyoning bo'limlari.

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

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

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

Kimyoviy jarayonlar ma'lum bosim, temperatura va hajmda sodir bo'ladi. Bu fizik kattaliklarning kimyoviy jarayonlardagi roli va ahamiyatini fizik kimyo fani o'rganadi. Fizik kimyo asosan ikki tur-

dagi savollarni hal qilishga qaratilgan. Birinchisi, moddalarning xossalarini kimyoviy tarkibi, tuzilishi va mavjud bo'lish sharoitlari bilan bog'liqligini aniqlash. Ikkinchisi, fizik-kimyoviy jarayonlarning sodir bo'lish imkoniyatlari, yo'nalishi, chegarasi, muvozanati kabilarni moddalarning kimyoviy tarkibi, tuzilishi va mavjud bo'lish sharoitlari bilan bog'liqligini aniqlash. Kolloid kimyo bo'limi esa dispers sistemalar va sirt hodisalarni o'rganadi. *Fanning maqsadi* murakkab moddalarda va sistemalarda sodir bo'ladigan kimyoviy jarayonlarning borishini fizika qonunlari va tajribalari asosida tushuntirib berish, kimyoviy jarayonlarning umumlashgan qonunlari, ular orasidagi ichki bog'lanishlar, ularning mohiyatini ochib berishdir.

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

1.2. Hozirgi zamon fizik va kolloid kimyosining ahamiyati

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

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

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

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

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

1.3. Fizik va kolloid kimyoning bo'limlari

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

Fizik kimyoni beshta bo'limga ajratish qabul qilingan:

molekula va moddalar tuzilishi;

kimyoviy termodinamika;

eritmalar haqida ta'limot;

elektrokimyoviy jarayonlar;

kimyoviy kinetika va kataliz.

Kolloid kimyoning bo'limlari:

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

dispers sistemalarning molekulyar-kinetik va optik xossalari;

sirt hodisalar va adsorbtsiya;

dispers sistemalarning elektrokinetik xossalari va barqarorligi;

dispers sistemalarning ayrim vakillari, yuqori molekulyar birikmalarning eritmalari.

Bo'limlar bir necha mavzularni o'z ichiga olishi bilan birga o'z uslub va usullariga ega. Har bir bo'lim bo'yicha fizki va kolloid kimyoning asoslarini, qonuniyatlarini o'rganishga bag'ishlangan nazariy mashg'ulotlar va bu qonuniyatlarni amalda qo'llash va ulardan foydalanish ko'nikmalarin shakllantirishga qaratilgan laboratoriya ishlari rejalashtirilgan.

Nazorat savollari

1. Fizik va kolloid kimyoning ob'yekti nima?
2. Fizik va kolloid kimyoning predmeti nima?
3. Fizik va kolloid kimyoning boshqa fanlar bilan bog'liqligi.
4. Fizik va kolloid kimyo fanining qanday bo'limlari mavjud?
5. Fanning qanday tadqiqot uslublari mavjud?
6. Fizik va kolloid kimyo uslublarini ilmiy tadqiqot ishlaridagi o'rni.
7. Fanning ishlab chiqarish texnologiyasidagi ahamiyati nimadan iborat?

2. Modda tuzilishi

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

2.1. Atom tuzilishining kvant-mexanik taxlili

Molekulalarni va moddalarni tashkil etuvchi atomlarning tarkibi, o'lchamlari, xossalari turlicha. Lekin barcha atomlarning o'x-

shash jihatlari ham bor. Atomlar kimyoviy hodisalarda bo'linmasdan qoladigan eng kichik zarracha, atomdan kattaroq zarrachalar kimyoviy jarayonlarda saqlanmaydi, atomlargacha bo'linadi. Atomlar to'plami moddani hosil qiladi. Atom va molekula tuzilishining zamonaviy nazariyasi *elektron* va boshqa *mikrozarrachalarning* harakatini ifodalovchi *kvant mexanikasi* qonunlariga asoslangan. Ular oddiy ko'z yoki mikroskop bilan ko'rinadigan zarrachalarning harakatini belgilovchi klassik mexanika qonunlaridan keskin farq qiladi.

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

Kvant mexanik nazariya borliqni anglash, modellashtirishning mutlaqo yangicha yondoshividir. Bu nazariya moddiy olamni atom va molekula darajasida tushunish, tasvirlash, uning o'zgarishlarini bilish uchun eng yaxshi asos bo'ladi. Bu nazariya ko'plab tajribalar natijasida ta'riflangan postulatlar shaklida ifodalanadi. Asosiy postulatlar quyidagichadir[1]:

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

to'lqin funksiyasi sistema haqidagi ma'lumotni o'zida saqlaydi;

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

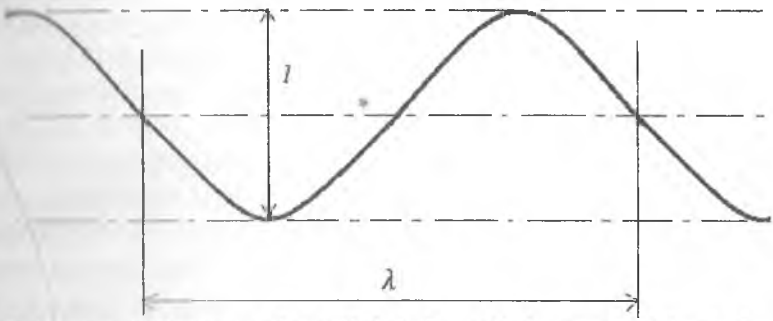
to'lqin funksiyasining eng muhim sharti Shredingerning nostatsionar tenglamasini qanoatlantirishidir. Vaqtni to'lqin funksiyasidan ajratib, Shredinger tenglamasi vaqtga bog'liq emas deb qabul qilinadi;

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

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

---

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



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

To'lqin jarayoni uchun quyidagi ifoda amal qiladi:

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} \qquad (2.1)$$

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

To'dqin uzunligi λ tebranishlar chastotasi ν bilan quyidagi munosabat orqali bog'langan:

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

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

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

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

bu yerda: E – kvant energiyasi.

Shunday qilib, mikrozarrachaning energiyasi $h\nu$ kattalikka karrali tarzda o'zgaradi. Kvant mexanikasida mikrozarrachalarning harakatlanish qonuniyatlari Shredinger tenglamasi orqali ifodalanadi. U esa xususiy ko'paytuvchilarning differensial tenglamasidir. Shre-

dinger tenglamasining yechimi murakkab matematik masala bo'lib, to'lqin funksiyasi Ψ va energiya qiymati E ni topishga qaratilgan.

Shredinger tenglamasi kvant mexanikasining eng muhim g'oyalaridan biridir, chunki u sistemaning eng muhim xossasi bo'lmish energiyaga bag'ishlangan. Atom yoki molekulyar sistemadagi energiya o'zgarishini aniqlash orqali kvant mexanikasi makroolam energiyasining o'zgarishini baholay olishi kerak. Shredinger tenglamasi sistema to'liq energiyasi ko'rsatuvchi Gamilton tenglamasiga asoslangan[2]:

$$E_{um} = K + V \tag{2.4}$$

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

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

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

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

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

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

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

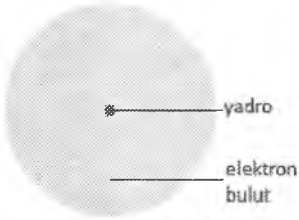
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \widehat{V}(x)\right]\psi = E\psi \tag{2.6}$$

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

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

uchun Shredinger tenglamasini yechimi murakkab matematik hisoblashlarni talab yetadi.

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



2.2-rasm. Atom tuzilishi

Yadro tarkibida 2 xil zarracha bor: *proton* va *neytron*, ular birgalikda *nuklon* deyiladi. Protonning haqiqiy massasi $1{,}67 \cdot 10^{-27}$ kg, nisbiy massasi esa 1 ga teng. Neytronning massasi protonning massasi bilan deyarli bir xil. Elektronning massasi protonning massasidan 1836 marta kichik bo'lgani uchun nisbiy massasi 1/1836 ni tashkil etib, uni 0 deb qabul qilingan. Protonning haqiqiy zaryadi $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Kl (Kulon), elektronning haqiqiy zaryadi ham shunday, ularning nisbiy zaryadlari +1 va -1 deb qabul qilingan. Neytron zaryadsiz zarrachadir.

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

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

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

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

3. Magnit kvant son (m_l). Elektron harakatlanayotgan orbitalning fazoviy yo'nalishini ko'rsatadi. s – elektron orbitali sharsimon, u fazoviy yo'nalishga ega emas, uning uchun $m_l = 0$; p – elektronlar fazoda uchta yo'nalish bo'yicha harakatlanadi, shunga mos ravishda bunday elektronlar uchun $m_l = -1, 0, 1$; d – elektronlar fazoda beshta yo'nalish bo'yicha harakatlanadi: $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$; f – elektron fazoda yettita yo'nalish bo'yicha harakatlanadi: $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$;

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

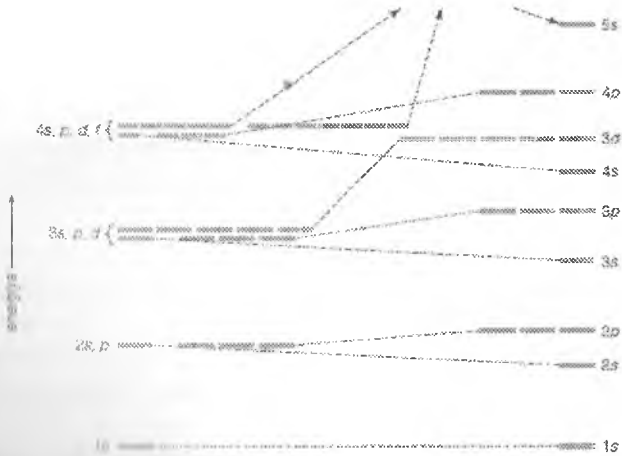
Masalan, *2p* pog'onachada joylashgan 6 ta elektronning kvant sonlari 2.1-jadvalda keltirilgan.

2.1-jadval

2p pog'onacha elektronlarining kvant sonlari

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

Ko'p elektronli atomlardagi elektronlarning holati V.Pauli tomonidan ta'riflangan kvant-mexanik qonunga (*Pauli prinsipi*ga) to'g'ri keladi: atomda barcha to'rtta kvant sonlari bir xil bo'lgan ikkita elektron bo'lmaydi. Energiyaning asosiy ulushini bosh (n) kvant soni tashkil yetadi, uning qiymati ortib borganda elektron energiyasi ham ortib boradi (2.3 rasm). Energiyaning ozroq ulushini esa orbital (l) kvant soni tashkil yetadi.



2.3-rasm[1]. Ko'p elektronli atomda bosh kvant soni ortib borishi bilan elektron energiyasining ortib borishi.

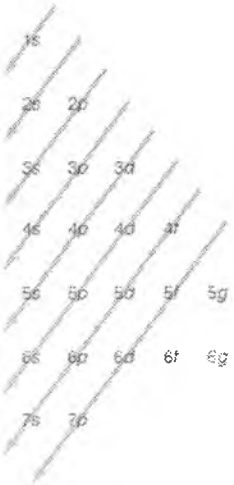
Klechkovskiy qoidasi:

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

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

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

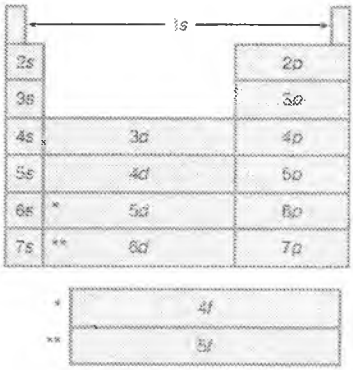
Gund qoidasi. Pog'onachalarda elektronlar *spin kvant sonlari yig'indisining* minimal yoki maksimal qiymati bo'yicha joylashadi, ya'ni bo'sh orbitalga bittadan elektron joylashadi. Barcha orbitallar band bo'lgandan keyin, keyingi elektronlar birinchisiga juft bo'lib joylashadi.



2.4-rasm. Klechkovskiy qoidasi sxemasi[4]

[1] David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 383.
[4] David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 386.

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



2.5 rasm. Davriy jadvalning zamonaviy strukturasi[5].

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

1. Elektron o'z orbitali bo'ylab harakatlanganda uning energiyasi o'zgarmaydi.

2. Elektron o'z orbitali o'zgartirganda uning energiyasi ham o'zgaradi. Elektron yadroga yaqinroq orbitalga ko'chganda uning energiyasi kamayadi, yadrodan uzoqroq orbitalga ko'chganda esa energiyasi ortadi.

3. Elektron energiyasining o'zgarish qiymati uning dastlabki va keyingi holatdagi energiyalarining ayirmasiga teng.

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

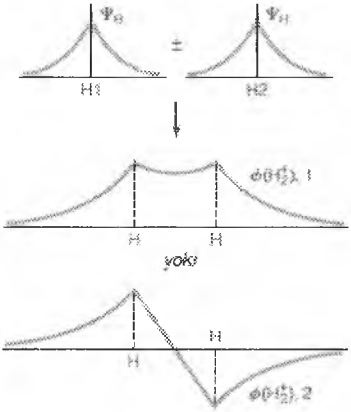
Molekula – moddaning kimyoviy xossalarini o'zida saqlaydigan, mustaqil mavjud bo'la oladigan eng kichik zarrachadir. U bir yoki bir necha elementlarning atomlaridan tuzilgan bo'lib, atomlarning yadrolari va elektronlaridan iborat dinamik sistema sifatida mavjud bo'ladi. Atomlar kimyoviy bog'lar orqali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

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

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

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

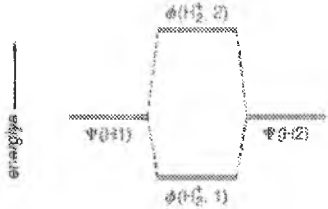
MON VBN ga nisbatan kengroq, unga ko‘ra bog‘ hosil bo‘lishida bir yoki bir necha juft elektronlar emas, molekula tarkibidagi barcha atomlarning yadrolari va elektronlari qatnashadi (2.6-rasm).

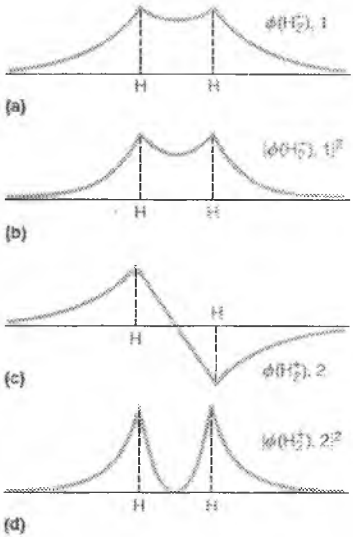


2.6-rasm[6]. Vodorodning atom orbitallaridan molekulyar orbitallarining hosil bo‘lishi. Atom orbitallari qo‘shilishidash hosil bo‘lgan molekulyar orbitallarda elektron zichligi ko‘proq yadrolar oraladagi fazoni egallaydi (o‘rtadagi grafik). Pastki grafikda atom orbitallarining ayirilishidan hosil bo‘lgan molekulyar orbital tasvirlangan, burda elektron zichligi ko‘proq yadrolardan tashqaridagi fazoda to‘plangan.

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

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



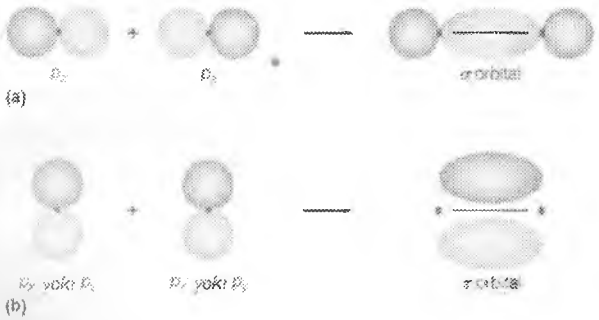


2.7-rasm[7]. Qarama-qarshi spinli elektronlardan molekulyar orbitallar hosil bo'lishida, ularning atom orbitallaridagi energiyalari yig'indisidan molekulyar orbitallardagi energiyalarining yig'indisi kichikroq bo'ladi. Parallel spinli elektronlarning molekulyar orbitallardagi energiyalari yig'indisi atom orbitallardagi energiyalari yig'indisidan katta bo'ladi (yuqorida).

Molekulyar orbitallarda energiyasi kamayadigan elektronlar bog'lovchi elektronlar bo'ladi (2.7-rasm, a), bunda elektronlarning yadrolar orasida joylashish ehtimoli yuqori bo'ladi (b). Ajratuvchi orbitallarda (c) elektronlarning yadrolar orasida joylashish ehtimoli kamayadi (d). Demak, qarama-qarshi spinli elektronlar – bog'lovchi, parallel spinli elektronlar – ajratuvchi elektronlar deyiladi.

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

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



2.8-rasm[8]. p_z atom atom orbitallari yadrolaaro o'qda joylashgan bog'lovchi va ajratuvchi orbitalni hosil qiladi. p_x va p_y atom orbitillari elektron zichligi yadrolararo o'qdan tashqarida joylashgan molekulyar orbitallarni hosil qiladi.

2.3. Kimyoviy bog'ning xossalari

Kimyoviy bog'lar quyidagi *xossalar*ga ega.

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

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

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

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

2. *Bog'ning uzunligi* – bog'langan atomlarning yadrolari orasidagi masofa. Atomlarning radiusi ortganda bog'ning uzunligi ham ortadi. Masalan, *HF, HCl, HBr, HI* qatorida bog' uzunligi ortib boradi. Vodorod atomining kovalent radiusi 0,03 nm, brom atomining kovalent radiusi 0,14 nm bo'lsa, vodorod bromid molekulasida bog' uzunligi 0,17 nm bo'ladi. Bog'ning uzunligi ortganda energiyasi, ya'ni mustahkamligi kamayadi. Masalan, vodorod galogenidlar molekulasida davriy jadval bo'yicha tepadan pastga qarab vodorod va

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

galogen bog'ining uzunligi ortib boradi, shu yo'nalishda bog'lanish energiyasi kamayib boradi.

3. Bog'ning karraligi – 2 atom orasidagi bog'lar soni *karralilik* deyiladi:

a) yakka bog' ; b) qo'sh bog' ; c) uch bog' bo'lishi mumkin.

Karralilik ortganda bog' uzunligi kamayadi, energiyasi ortadi.

4. Bog'ning qutbliligi bog'langan atomlarning nisbiy elektromanfiyliklari farqiga (ΔQ_m) qarab belgilanadi. NEM qancha ko'p farq qilsa, kimyoviy bog'lar shuncha ko'p qutblangan bo'ladi. Masalan, quyidagi moddalar qatorida bog'ning qutbliligi ortib boradi.

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

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

Qutblilikning miqdoriy o'lchami dipol momentidir. *Dipol* deb ikki qarama-qarshi zaryadli atomlar bog'lanmasiga aytiladi. *Dipol momenti* atomlardagi zaryad miqdorini bog' uzunligiga ko'paytmasiga teng:

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

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

5. Bog'ning qutblanishi. Molekula tashqi elektromagnit maydoniga joylashtirilganda, shu maydon ta'sirida molekula, atom, elektronlarda sodir bo'ladigan o'zgarishlar qutblanish deyiladi. Qutbsiz modda elektromagnit maydoniga kiritilganda qutblanadi, qutbli moddaning esa qutbligi ortadi. Qutblanish uch xil bo'ladi: *elektron qutblanish* (P_{el}) – elektronlarni yadroga nisbatan siljishi, *atom qutblanish* (P_a) – atomlarni bir-biriga nisban siljishi, *orientatsion yoki joylanish qutblanish* (P_j) – qutbli molekulalarni magnit maydoni yo'nalishi bo'yicha joylashishi. Umumiy qutblanish har uchala qutblanishlarning yig'indisidan iborat:

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

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

Klauzius-Mossotti tenglamasiga muvofiq qutblanish:

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

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

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

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

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

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

Gibridlanishning asosiy turlari:

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

b) sp^2–gibridlanish – bitta *s* va ikkita *p* orbitallari gibridlanishda qatnashadi. Molekula tekis *uchburchak* tuzilishida, valent burchagi esa 120^0 bo'ladi. *BCl_3; $AlBr_3$; GaF_3; AlH_3; SO_2; SO_3; NO_3^-; BO_3^{3-}; O_3; O_4; C_2H_4; C(grafit) va boshqalar misol bo'ladi.*

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

biror orbital bo'sh qolsa valent burchagi va molekulaning fazoviy tuzilishi boshqacharoq bo'lishi mumkin, masalan suv va ammiak molekulalaridagi valent burchagi biroz kichikroq.

d) sp^3d*–gibridlanish.* Molekulaning fazoviy tuzilishi *bipiramidal* shaklda, valent burchagi 90^0. Masalan: PCl_5; AsF_5 kabi moddalarda.

e) sp^3d^2*–gibridlanish.* Molekulaning fazoviy tuzilishi *oktaedr* shaklida, valent burchagi 90^0. Masalan: SCl_6 ; SeF_6 kabi moddalarda.

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

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

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

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

moddalarning suyuqlanish va qaynash temperaturasi qutbli molekulali moddalarga nisbatan pastroq bo'ladi.

2.4. Modda tuzilishini aniqlash usullari: refraksiya va paraxor

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

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

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

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

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

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

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

Paraxor yordamida ham modda molekulasining tuzilishini tekshiriladi. Uning uchun suyuqlikning sirt taranagligini aniqlanadi, chunki suyuqlikning sirt tarangligi sirt qismidagi molekulalarga suyuq va gaz fazalar tomon yo'nalgan ta'sir kuchlarni bir xil qiymatli bo'lmaganligiga asoslagan. Termodinamika nuqtai nazaridan sirt tarangligi bu suyuqlik sirtini kengaytirish uchun ya'ni uning sirt tarangligini yengish uchun ma'lum ish bajarish shart. Sirtni 1 sm^2 kengaytirish uchun zarur bo'lgan ish sirt tarnglik koeffisienti deyiladi. Sirt tangligining o'lchami J/m^2, erg/sm^2. A.I.Bachinskiy tomonidan sirt taranglik va o'zaro muvozanatda turgan suyuqlik va bug'ning zichligi orasidagi bog'lanish topilgan:

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

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

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

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

Bu tenglamani o'zgartirib yozishimiz mumkin:

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

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

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

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

2.5. Spektroskopiya usullari

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

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

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

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

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

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

2.2-jadvalda elektromagnit tebranishlarining to'liq spektri keltirilgan.

2.2-jadval

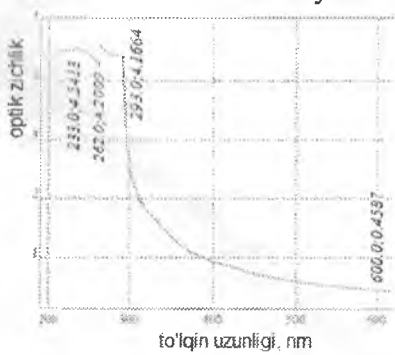
Elektromagnit nurlarning tavsifi

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

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

Zamonaviy spektrofotometrlar, masalan "Spektrofotometr EMC-3", "2000 FT–IR Parken–Elmer", IK-Fure spektrometr "Nicolet iN 10 MX" kompyuterga ulangan bo'lib, yutilish spektrlarini elektron tarzda hosil qiladi. Bu spektrlarni hohlagan formatda va ko'rinishda chiqarish mumkin. Spektlar elektrmagnit nurlarnig to'lqin uzunligi yoki tebranishlar chastotasi bilan yutilish intensivligining bog'liqlik grafigi tarzida qayd etiladi. Yutilish spektrlarida maksimal yutilish chizig'i qaysi to'lqin uzunligiga mos kelishiga e'tibor qaratish kerak. Molekula tarkibidagi atomlar va kimyoviy bog'lar faqat o'ziga tegishli bo'lgan to'lqin uzunligida yutilish maksimumlarini hosil qiladi. Shu asosida modda tarkibida qanday atomlar va bog'lar borligi to'g'risida xulosa qilinadi.

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



2.9-rasm. Kollagen eritmasining UB-spektri

To'lqin uzunligi / optik zichlik

233.0▒/4,5413
262.0▒/4,2009
263.0▒/4,5940
292.0▒/4,0589
293.0▒/4,1664
600.0▒/0,4587
908.0▒/0,3017
975.0▒/0,4559

Izoh:

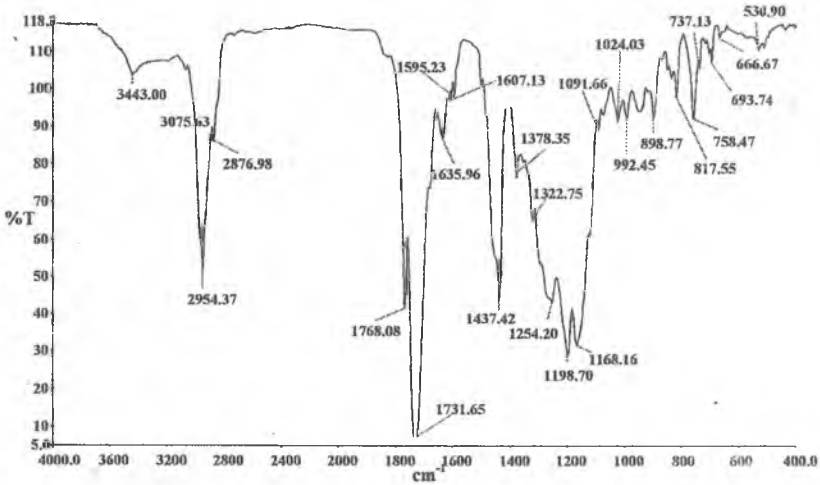
▒ - cho'qqining maksimumi,
▒ - cho'qqining minimumi.

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

Katta intervaldagi elektromagnit to'lqinlarni yutganda na faqat elektronlar, balki atom va molekulalar ham tebranadi, aylanadi. Elektron energiyasini o'zgartirish uchun katta kvant energiyasi kerak bo'ladi (1-7 eV), tebranma energiyani o'zgarishi uchun kamroq (0,05-0,5 eV) kvant energiyasi yetarli bo'ladi. Elektronning har bir energetik holatiga bir qator tebranma pog'onalar mos keladi. Yo-rug'lik energiyasini yutgan molekula turli xil tebranma va aylanma qo'zg'alish darajalariga o'tadi, natijada yutilish chizig'i yoyilib ketadi.

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

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



2.10-rasm. Metilmetakrilatning IQ spektri.

2.10-rasmdagi spektrda ko'plab keskin yutilish chiziqlarinig ko'rish mumkin. Bu holat namunaning yuqori molekulyar tartibli ekanligini bildiradi. Har bir yutilish chizig'i alohida bog'larning tebranishlariga tegishlidir. Yutilish chiziqlarining to'lqin uzunligi yoki tebranishlar chastotasi bo'yicha moddani sifat taxlili bajarilsa, bu chiziqlarning intensivligi bo'yicha miqdoriy taxlili bajariladi. Masalan, $1443 - 2877\ sm^{-1}$ tebranishlar chastotasi sohasidagi chiziqlar CH, CH_2 guruhlari bog'larining valent tebranishlariga tegishli bo'lsa, xuddi shu bog'larning deformatsion tebranishlari $1437 - 1378\ sm^{-1}$ sohada namoyon bo'ladi. $C = O$ karbonil gurihining valent tebranishlari $1732\ sm^{-1}$ sohada, murakkab efir guruhlarining valent tebranishlari $1254 - 1168\ sm^{-1}$ sohalarda yutilish chiziqlarini namoyon yetadi.

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

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

signali namoyon bo'ladi. Deman EPR spektroskopiya moddalardagi erkin elektronlarni, radikallarni aniqlash uchun qo'llaniladi.

Yadro magnit rezonansi (YAMR). YAMR ham radiospektroskopik usul hisoblanadi. U atom yadrolarini kuchli magnit maydonida bir energetik pog'onadan boshqasiga o'tgan vaqtida ma'lum chastotadagi radio to'lqinlarini yutishiga asoslangan. Spin kvant soni no'ldan farq qiluvchi yadrolargina YAMR signaligi namoyon yetadi. Shuning uchun juft protonli atomlarni bu usulda aniqlab bo'lmaydi. Usulning mohiyati ham shunda. Organik birikmalardagi $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$ atomlari signal bermaydi. $^{14}_{7}N$ kabi toq protonli va juft nuklonli atomlar ham signal beradi, lekin intensivligi jadayam past. Shuning uchun YAMR usuli bilan modda namunasida qanday va qancha proton – vodorod atomi $^{1}_{1}H$ borligi, u qaysi atomlar bilan bog'langanligi orqali taxlil qilinadi. Tekshirilayongan moddaga $^{13}_{6}C$, $^{15}_{7}N$ izotoplarini kiritib, moddalarni juda samarali sifat va miqdoriy taxlilini bajarish mumkin.

Nazorat savollari

1. Makrozarrachalar va mikrozarrachalar deganda nimani tushinasiz?
2. Mikrozarrachalarning korpuskulyar xossalari nimalardan iborat?
3. Mikrozarrachalarning to'lqin xossalari nimalardan iborat?
4. Kvant-mexanik nazariya so'zining ma'nosi nima?
5. Mikrozarrachalarning to'liq energiyasi qanday tashkil etuvchilardan iborat?
6. Shredinger tenglamasiga ko'ra to'liq energiya qanday aniqlanadi?
7. Elektronlarning energiyasi qanday kvant sonlari bilan tavsiflanadi?
8. Klechkovskiy qoidasi bo'yicha elektronlar energetik pog'onalarda qanday joylashadi?
9. Atom tuzilishi to'g'risida Bor nazariyasining postulatlari.
10. Kimyoviy bog'lanishning qanday turlarini bilasiz?
11. Valent bog'lari nazariyasining mohiyati nimada?
12. Molekular orbitallar nazariyasining asosiy jihatlarini izohlang.
13. Qanday elektronlar ajratuvchi yoki bog'lovchi deyiladi? Nima uchun?
14. Kimyoviy bog'larning qanday xossalarini bilasiz?

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

II. KIMYOVIY TERMODINAMIKA ASOSLARI

3. Termodinamikaning birinchi qonuni

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

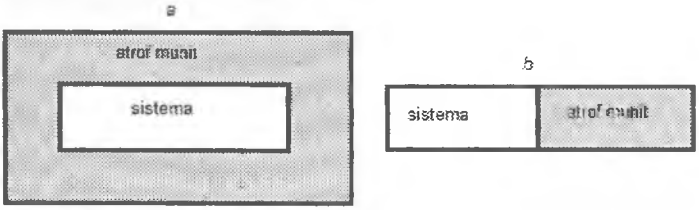
3.1. Termodinamikaning asosiy tushunchalari

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

Termodinamika qonunlarni mantiqiy rivojlantirish orqali matematik yo'l bilan chiqarilgan qonuniyatlar to'plami *an'anaviy termodinamika*ning mazmunini tashkil yetadi. An'anaviy termodinamika jismlardagi makroskopik jarayonlarni, ya'ni ularda mavjud bo'lgan ko'plab miqdordagi atomlar va molekulalar bilan bog'liq bo'lgan jarayonlarni o'rganadi. U moddaning tuzilishi va issiqlikning fizik tabiati to'g'risida hech qanday maxsus gipoteza va qarashlarni shakllantirmaydi. Termodinamika jarayon tezligi va mexanizmini ham

o'rganmaydi. Sistemaning makroskopik xossalaridan foydalangan holda muvozanatdagi sistemalar uchun umumiy qonuniyatlarni aniqlaydi. Kimyoviy termodinamikaning predmeti – an'anaviy termodinamika qonunlarini turli kimyoviy va fizik-kimyoviy jarayonlarga qo'llash, moddalar va aralashmalarning fazaviy o'zgarishlari, kimyoviy muvozanatdir.

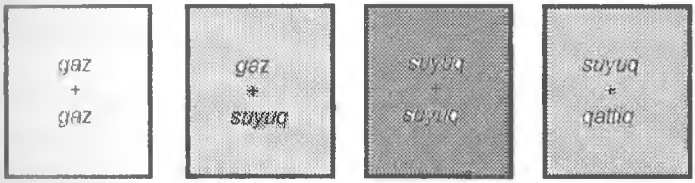
Termodinamika qonunlarini o'rganishda ba'zi tushunchalar qo'llaniladi. Termodinamikaning ob'yekti – termodinamik sistemadir. *Sistema* – tashqi muhitdan amalda yoki hayolda ajratib olingan va bir-biriga ta'sir etib turadigan modda yoki moddalar guruhidir (3.1 rasm). Izolirlangan sistema deb boshqa sistemalar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



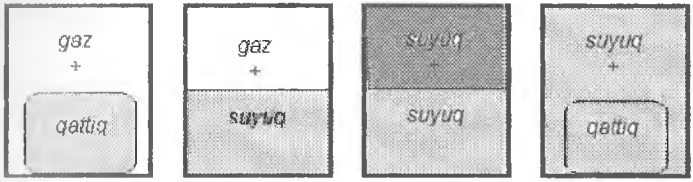
3.1-rasm[9]. Barcha tomonlari (a) yoki bir tomoni atrof muhitdan amalda yoki hayolan ajratilgan sistema.

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

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

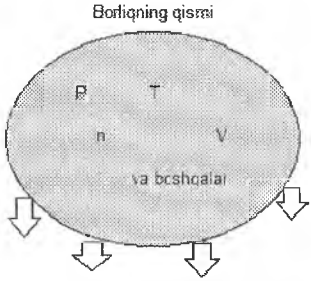


3.2-rasm. Gomogen sistemalar. Bu sistemalar bir fazali.



3.3-rasm. Geterogen sistemalar. Bu sistemalar ikki fazali.

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

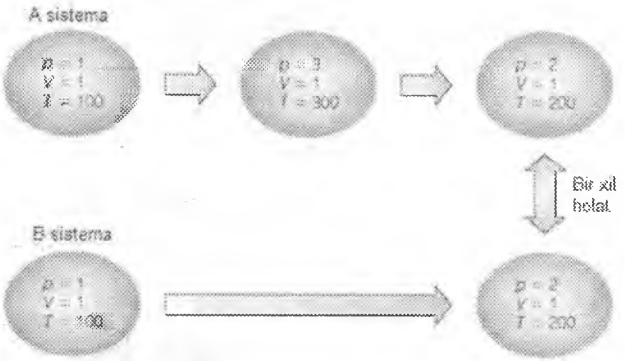


3.4-rasm. Sistema borliqning bir qismi ekanligi. Sistemaning holati bosim, temperatura, hajm, modda miqdori va boshqa kattaliklar bilan tavsiflanadi. Sistemani atrof muhit o'rab turadi. Masalan, sovitkich (xolodilnik) sistema bo'lsa, u joylashgan xona atrof muhit bo'ladi.

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

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

rishi (ichki energiyaning o'zgarishi, reaksiyaning issiqlik effekti va boshqalar) hisobga olinadi (3.5-rasm).



3.5-rasm[10]. Sistemaning holati jarayonning borish yo'liga bog'liq emas, termodinamik parametrlarning o'zgarishiga bog'liq. Rasmda A sistemaning o'zgarishi ikki bosqichda B sistemaning o'zgarishi 1 bosqichda sodir bo'ldi. Lekin ikkala sistemada parametrlar bir xil o'zgardi va bir xil holatga keldi.

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

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

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

3.2. Termodinamika birinchi qonuning postulatlari, ahamiyati

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

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

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

Termodinamika birinchi qonunining postulatlari quyidacha ta'riflanadi.

Izolirlangan sistemaning energiya zahirasi doimiydir.

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

postulatiga ko'ra, birinchi turdagi abadiy dvigatel bo'lishi mumkin emas.

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

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

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

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

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

Cheksiz kichik o'zgarishlar uchun 3.1 tenglama differensiallanadi:

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

3.3. Ichki energiya. Entalpiya

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

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

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

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

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

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

$$\Delta U = Q - A$$

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

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

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

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

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

$$dA = pdV$$

$$dQ = dU + dA = dU + PdV \qquad (3.5)$$

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

$$dQ = dA \qquad (3.6)$$

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

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

$$dQ = dU$$

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

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

$$\int_1^2 dA = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} RT\frac{dV}{V}$$

$$A = RTln\frac{V_2}{V_1} \quad yoki \quad A = RT \cdot 2{,}3lg\frac{V_2}{V_1} \qquad (3.7)$$

hosil bo'ladi. Agar

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

ekanligini nazarda tutsak quyidagi tengliklar kelib chiqadi:

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

(3.5) tenglamani biroz boshqacha shaklda ifodalansa:

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

$$Q = (U_2 + PU_2) - (U_1 + PV_1)$$

Qavs ichdagi kattaliklarni H ga teng deb qabul qilinsa:

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

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

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

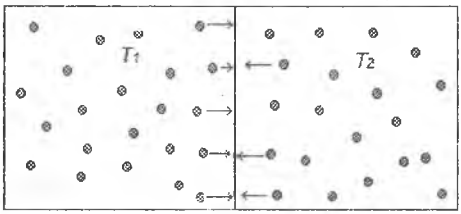
Entalpiya xuddi ichki energiya kabi holat funksiyasidir, 3.9 tenglamaning o'ng tomonidagi U, P va V kattaliklar sistemaning xossalaridir. Etpalpiya o'zgarishi $\Delta H = H_2 - H_1$ jarayonning borish yo'liga bog'liq emas, faqat sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq. Ertalpiya kimyoda alohida ahamiyatga ega, chunki kimyoviy reaksiyalarda issiqlikning uzatilishi ko'pinchi o'zgarmas bosimda sodir bo'ladi. Shuning uchun kimyoviy jarayonlarda H ni bilish U ni bilishdan muhimroq, chunki U sistema hajmini

o'zgarishiga sarflangan energiyani hisobga olmaydi. Gazlar uchun H i U larning farqi suyuqlik va qattiq moddalarga nisbatan ko'proq, chunki keyingi moddalar temperatura o'zgarganda hajmini kam o'zgartiradi. Entalpiya holat funksiyasi bo'lganligi uchun, ΔN – uning to'liq differensiali. Huddi ichki energiya singari termodinamikada entalpiyaning mutloq qiymati emas, balki uning jarayon natijasida o'zgarishi ΔN hisobga olinadi. ΔN ham ΔU kabi Dj/mol birligida o'lchanadi, agar jarayon sodir bo'lganda entalpiya ortsa, musbat deb qabul qilinadi.

3.4. Issiqlik va ish

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

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



3.6-rasm. Gaz joylashgan ikki qismdan iborat idish. Idishning chap qismidagi gazning tempertarasi T_1, o'ng qismidagi gazning temperaturasi esa T_2 bo'lsin.

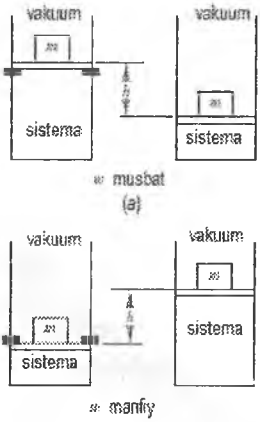
Agar $T_1 > T_2$ bo'lsa, idishning chap qismidagi gaz molekulalari kattaroq tezlik blan harakatlanadi va to'xtovsiz ajratuvchi to'siqqa uriladi. Molekularni to'siqqa urilganida ajraladigan energiya idishning o'ng tomonidagi molekulalarga uzatiladi, chunki o'ng tomondagi molekulalar sekinroq harakatlanadi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

ajralish chegarasiga urilishi natijasida bir sistemadan boshqasiga o'tgan energiya o'lchovi issiqlik miqdori deyiladi.

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

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

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

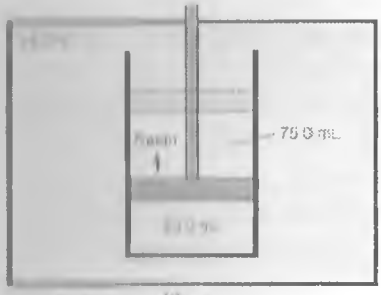


Birinchi holatda idish tayanchlari olinganda m massali yuk ta'sirida sistemadagi gaz siqiladi va hajmi kamayadi. Ma'lum vaqtdan keyin muvazanatga keladi.

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

3.7-rasm[11]. Tashqi kuchlar sistemaga nisbatan ish bajaradi (a) yoki sistema tashqi kuchlarga nisbatan ish bajaradi (b).

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



3.8-rasm[12]. O'zgarmas temperaturada gazning kengayish ishi.

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

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

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

Ish tushunchasini kimyoviy jarayonlarga ham qo'llash mumkin.

3.5. Termokimyo. Fizik-kimyoviy jarayonlarning issiqlik effektlari

Kimyoviy reaksiyalarda issiqlikning o'zgarishini, reaksiyalarning issiqlik effektlarini tadqiq yetadigan termodinamikaning bo'limi termokimyo deb ataladi. Turli xil jarayonlarning issiqlik balansini tuzganda va kimyoviy muvozanatni tadqiq etganda issiqlik effektlarini hisoblash kerakligini e'tiborga olib, termokimyoning amaliyotdagi ahamiyati juda katta ekanligini aytish kerak. Odatda

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

kimyoviy reaksiyalar o'zgarmas hajmda yoki o'zgarmas bosimda amalga oshiriladi. O'zgarmas hajmda:

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

O'zgarmas bosimda:

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

(3.10) va (3.11) tenglamalar jarayonning boshidan oxirigacha hajm yoki bosim o'zgarmaydigan holatlar uchun to'g'ri keladi. Q_V va Q_P issiqlik miqdorlarini ko'pincha reaksiyalarning izoxor va izobar issiqlik effektlari deyiladi.

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

Kristallanish issiqligi (uning aksi *suyuqlanish issiqligi*) – 1 mol modda kristallanganda (suyuqlanganda) ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori. *Bug'lanish issiqligi* (uning aksi *kondensatlanish issiqligi*) – 1 mol modda bug'langanda (kondensatlanganda) ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori.

Integral *erish issiqligi* – 1 mol modda qandaydir miqdordagi toza erituvchida eriganda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori (entalpiya o'zgarishi). Erish issiqligi erituvchining mollar soniga bog'liq va ma'lumotnomalarda keltiriladi. Qattiq modda biror erituvchida eritilganda quyidagi jarayonlar sodir bo'ladi: kristall panjaraning buzilishi, solvatlanish yoki gidratlanish, diffuziya. Modda kristall panjarasining buzilishi issiqlik yutilishi bilan sodir bo'ladi. Solvatlanish – erituvchi molekulalarning modda parchalanganda hosil bo'ladigan zarrachalar bilan ta'sirlashuviga aytiladi. Agar erituvchi suv bo'lsa, bu jarayon gidratlanish deyiladi. Solvatlanish yoki gidratlanish natijasida moddaning barcha zarrachalari erituvchi molekulalari qurshovida joylashadi. Bu jarayon issiqlik ajralib chiqishi bilan sodir bo'ladi. Erish issiqligining ishorasi kristall panjaraning buzilish va solvatlanish energiyalarining

nisbatiga bog'liq. Agar kristall panjarani buzilish energiyasi solvatlanish energiyasidan ko'proq bo'lsa, erish jarayoni issiqlik yutilishi bilan sodir bo'ladi, ya'ni mubat bo'ladi $\Delta H>0$. Aksincha solvatlanish energiyasi kattaroq bo'lsa, erish jarayoni issiqlik ajralib chiqishi bilan sodir bo'ladi va manfiy ishoraga ega bo'ladi $\Delta H<0$.

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

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

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

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

Neytrallanish issiqligi vodorod va gidroksil ionlaridan 1 mol suv hosil bo'lishining issiqlik effektiga aytiladi. Kuchli asos va kuchli kislotalar neytrallanganda neytrallanish issiqligi deyarli bir xil

bo'ladi. Kuchsiz asos yoki kuchsiz kislotaning neytrallanishi ularning ma'lum issiqlik effektiga ega bo'lgan dissotsilanish bilan sodir bo'ladi. Shuning uchun bu holda neytarllanish issiqligi ionlardan suv hosil issiqligidan farq qiladi.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

yoki

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

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

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

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

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

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

$$C_{grafit} \rightarrow C_{olmos}$$

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

$$C_{grafit} + O_2 \rightarrow CO_2 + 393{,}51\ kJ$$
$$C_{olmos} + O_2 \rightarrow CO_2 + 392{,}34\ kJ$$
$$C_{grafit} \rightarrow C_{olmos} + 1{,}83\ kJ$$

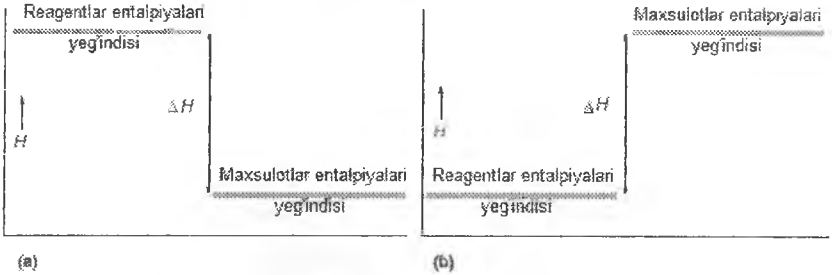
Shunday qilib, grafitning olmosga aylanishi nisbatan kichik miqdorda issiqlik yutilishi bilan borar ekan.

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

Bu holatda har bir reaksiya ikkita ketma-ket boruvchi reaksiya bilan almashtirilishi mumkin: boshlang'ich moddalarning oddiy moddalarga parchalanishi va reaksiya mahsulotlarini oddiy modda–lardan hosil bo'lish reaksiyasi.

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

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



3.9-rasm[13]. (a) – ekzotermik reaksiya: reagentlar yoki boshlang'ich moddalar hosil bo'lish issiqliklar yoki entalpiyalari yig'indisi mahsulotlar hosil bo'lish issiqliklari yoki entalpiyalari yig'indisidan katta. Reaksiya natijasida sistemaning issiqlik zahirasi kamayadi, $\Delta H<0$.

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

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

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

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

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

Issiqlik sig'imi. Termokimyoviy va termodinamikaviy hisoblashlarda va molekulalarning tuzilishini aniqlashda gazlarning, suyuq va qattiq moddalarning issiqlik sig'imidan foydalaniladi. Modda massa yoki miqdor birligining temperaturasini 1 K ga ko'tarish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdoriga issiqlik sig'imi deyiladi.

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

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

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

$$C = \frac{dQ}{dT} \tag{3.18}$$

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

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \tag{3.19}$$

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

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

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

bu yerda: C_V – izoxor issiqlik sig'imi.

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

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

bu yerda: C_P – izobar issiqlik sig'imi.

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

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

bu yerda: Q_1 – reaksiyali T_1 temperaturadagi issiqlik effekti, Q_2 – shu reaksiyaning T_2 temperaturasidagi issiqlik effekti, ΣC_1 – reaksiya uchun olingan moddalarning issiqlik sig'imlari yig'indisi, ΣC_2 – reaksiya mahsulotlarining issiqlik sig'imlar yig'indisi.

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

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

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

ΔC_P – reaksiya mahsulotlarining issiqlik sig'imi bilan reaksiyaga krishuvchi moddalarning issiqlik sig'imi orasidagi ayirma.

Issiqlik effektini temperaturaning funksiyasi sifatida ifodalash uchun yuqoridagi tenglamalarni integrallanadi:

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

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

$Q_V = \Delta U$ va $Q_P = \Delta H$ bo'lganligidan:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Misollar.

1) Reaksiyada qatnashuvchi moddalar tarkibidagi kimyoviy bog'larning energiyalari[14] asosida ammiakni quyidagi parchalanish reaksiyasini issiqlik effektini hisoblang:

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$$

$$E_{N-H} = 391 \frac{kJ}{mol}; \quad E_{N \equiv N} = 946 \frac{kJ}{mol}; \quad E_{H-H} = 436 \frac{kJ}{mol}$$

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

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

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

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

$$C_6H_{12}O_6(q) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(s)$$

$$\Delta H[C_6H_{12}O_6(q)] = -1277\ kJ/mol;\ \Delta H[CO_2(g)] = -393\ kJ/mol;$$

$$\Delta H[H_2O(s)] = -286\ kJ/mol$$

Yechish. Gess qonunining xulosasiga ko'ra reaksiyaning issiqlik effekti mahsulotlar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisidan reagentlar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisining ayirmasiga teng:

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

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

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

$$\begin{array}{rcrcrcrl} & & 2N & + & 2M & \rightarrow & K & + & 270 \\ & & L & + & M & \rightarrow & K & + & 120 \\ \hline & & 2N & + & M & - & L & \rightarrow & 150 \end{array}$$

Yoki

$$2N + M \rightarrow L + 150\ \text{kJ}$$

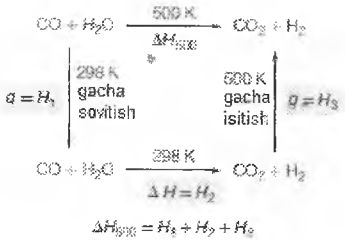
4) Moddalarning issiqlik sig'imi va standart entalpiyasidan foydalangan holda 500K da va o'zgarmas bosimda quyidagi reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang[15]:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

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

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

Yechish. Masalani 3.10-rasmda tasvirlangan sxema asosida yechamiz.



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

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

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

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

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

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

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

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

1 mol·(29,12 J/mol·K)·(-202K) + 1 mol·(33,58 J/mol·K)·(-202K) = -12665 J

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

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

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

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

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

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

1 mol·(37,11 J/mol·K)·(+202K) + 1 mol·(29,89 J/mol·K)·(+202K) = +13534 J

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

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

Nazorat savollari

1. Kimyoviy termodinamikaning predmeti nima?
2. "Sistema" tushunchasiga ta'rif bering. Sistemaning qanday turlari bor? Ularga misol keltiring.
3. Sistemaning holati deb nimaga aytiladi?
4. Termodinamik parametr, jarayon, holat parametri, jarayon parametri nima?
5. Intensiv va ekstensiv xossa nima? Misollar bilan izohlang.
6. Jarayonning qanday turlari bor?
7. Termodinamika birinchi qonunining asosiy vazifasi nimadan iborat?
8. Energiya nima?
9. Termodinamika birinchi qonunining postulatlarini ta'riflang.
10. Termodinamika birinchi qonunining asosiy matematik tenglamasini izohlang.
11. Sistemaning ichki energiyasi deganda nimani tushinish kerak? Ichki energiya qanday nomlar bilan atalishini bilasizmi?
12. Termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasidan ichki energiyaga qanday ta'rif berish mumkin?
13. Gazning kengayish ishini hisobga olganda termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasi qanday yoziladi?
14. Aylanma jarayonning issiqlik effekti nimaga teng?
15. Entalpiyaning ichki energiya, bosim va hajmga bog'liqlik formulasini ketirib chiqaring.
16. Nima uchun kimyoviy jarayonlarda entalpiya ichki energiyaga nisbatan muhimroq?
17. Jism parmalanganda parma qiziydi, bunda mexanik energiya qaysi turdagi energiyaga aylanadi?
18. Elektr toki motorni harakatga keltirganda elektr energiya qaysi turdagi energiyaga aylanadi?
19. "Issiqlik" tushunchasiga tavsif bering. Issqlik zahirasi haqida gapirish mumkinmi? Issiqlikni cheksiz kichik o'zgarishi umumiy holda to'liq differensial bo'lmasligini matematik isbotlang.

20. "Ish" tushunchasini tavsiflang. Ish zahirasi haqida gapirish mumkinmi? Umumiy hollarda ishning cheksiz kichik o'zgarishi to'liq differensial bo'lmasligini isbotlang.
21. Issiqlik va ishning o'xshashlik va farqlarini izohlang.
22. Termokimyo nima? Kimyoning bu bo'limi qanday vazifalirni bajaradi?
23. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti deb nimaga aytiladi?
24. Turli fizik-kimyoviy jarayonlarning issiqlik effektlarini nomi va fizik ma'nosini tushintiring.
25. Hosil bo'lish issiqligi nima? Uni entalpiya deb nomlasa bo'ladimi?
26. Qanday sharoitga standart sharoit deyiladi, u nima uchun kerak?
27. Izobar va izoxor issiqlik effektlarining farqi nimaga teng?
28. Gess qonuni qanday ta'riflanadi? Misol bilan tushintiring.
29. Gess qonunidan qanday xulosalar kelib chiqadi?
30. Gess qonunining qaysi xulosasi asosida kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti hisoblanadi?
31. Eksperimental yo'l bilan topish mumkin bo'lmagan reaksiyaning issiqlik effekti qanday hisoblanadi?
32. Issiqlik sig'imi nima? Solishtirma va molyar issiqlik sig'imi, chin va o'rtacha issiqlik sig'imi tushunchalarini ma'nosi nima?
33. Kirxgoff qonuni termodinamikaning birinchi qonuni xulosasi ekanligini isbotlang. Qanday sharoitlarda reaksiya issiqlik effekti temperaturaga bog'liq bo'lmaydi?
34. N+M=K+55kJ va K+M=T+30kJ termokimyoviy tenglamalar asosida N+M=T reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.
35. N+M=T+85kJ va K+M=T+30kJ termokimyoviy tenglamalar asosida N+M=K reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.
36. N+M=K+55kJ va N+M=T+85kJ termokimyoviy tenglamalar asosida K+M=T reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.

4. Termodinamikaning ikkinchi qonuni

4.1. Jarayon turlari: o'z–o'zidan boradigan va bormaydigan, termodinamik qaytar va qaytmas jarayonlar.
4.2. Ikkinchi qonunning asosiy vazifasi va postulatlari.
4.3. Entropiya. Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan matematik ifodasi.

4.4. Xarakteristik funksiyalar va termodinamik potensiallar.
4.5. Jarayonlarning borish imkoniyatlari va yo'nalishining mezonlari.
4.6. Termodinamikaning uchinchi qonuni.

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

Tabiatda sodir bo'ladigan hodisalarni kuzatish natijasida ular ma'lum yo'nalishda sodir bo'ladi degan xulosa chiqarish mumkin. Masalan, issiqlik hamma vaqt issiqroq jismdan sovuqroq jismga o'tadi; suv baland joydan past joyga oqadi; bir gazga boshqa gaz qo'shilsa, bu gazlar o'zaro aralashib ketadi; elektr yuqori potensialdan past potensialga ko'chadi. Ish issiqlikka bevosita aylanadi (masalan ishqalanish), lekin issiqlikni ishga aylantirish uchun qo'shimcha mexanizm kerak, shunda ham issiqlikning bir qismi ishga aylanmay qoladi va hokazo. Bu hodisalarning hammasi ham o'z-o'zicha sodir bo'ladi, lekin ular teskari tomonga bormaydi. Bu hodisalarning hammasi qaytmas hodisalardir. Masalan suv pastdan balandga oqmaydi, issiqlik sovuq jismdan issiq jismga o'tmaydi; vaholanki issiqlikning sovuq jismdan issiq jismga o'tishi termodinamikaning birinchi qonuniga hilof emas, chunki bu hodisa energiyaning saqlanish qonuniga zid kelmaydi. Demak, termodinamikaning birinchi qonuniga asoslanib hodisalarning yo'nalishi haqida fikr yuritib bo'lmaydi. Bu masalani termodinamikaning ikkinchi qonunigina hal qila oladi.

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

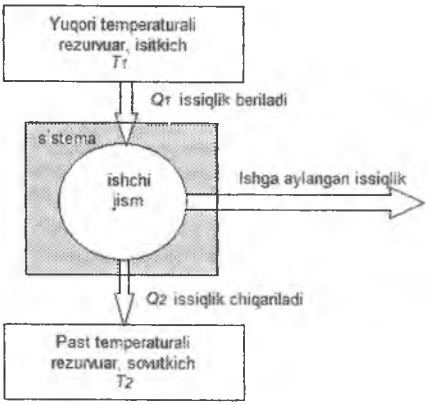
Qaytarlik belgisiga ko'ra jarayonlar qaytar va qaytmas bo'lishi mumkin. Kimyoviy termodinamikada qaytar va qaytmas, muvozanatli va muvozanatsiz jarayonlar katta ahamiyatga ega. Cheksiz

sekin sodir bo'ladigan va cheksiz ko'p sondagi muvozanat holatlaridan o'tadigan jarayon muvozanatli deyiladi. Muvozanatli jarayon uchun maksimal ish va qaytarlilik hosdir. Qaytar jarayon deb tashqi muhitda yoki sistemaning o'zida hech qanday energetik o'zgarishlarsiz cheksiz kichik kuch ta'sirida boshlang'ich holatga qayta oladigan jarayonga aytiladi. Qaytar jarayon bir vaqtda ikkita qarama-qarshi yo'nalishda sodir bo'ladi. Qaytmas jarayon deb sistemaga cheklangan ta'sirlar natijasida sodir bo'ladigan, cheksiz kichik kuch ta'sirida o'z yo'nalishini o'zgartirmaydigan muvozanatsiz jarayonga aytiladi. Qaytmas jarayon faqat bir tomonga sodir bo'ladi. Termodinamik qaytarlik bilan kimyoviy qaytarlik tushunchalarining farqini ta'kidlab o'tish kerak. Kimyoviy qaytarlik jarayonning yo'nalishini, termodinamik qaytarlik esa sodir etish usulini tavsiflaydi.

4.2. Ikkinchi qonunning asosiy vazifasi va postulatlari

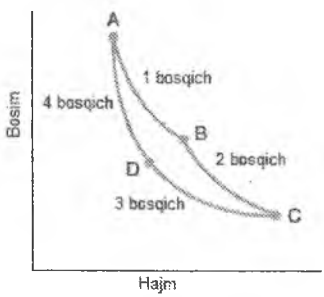
Termodinamika ikkinchi qonunining asosiy vazifalari jarayonlarga bag'ishlanadi. Berilgan sharoitda jarayonning borish imkoniyatini aniqlash, jarayonning yo'nalishini, chegarasini, muvozanatini aniqlash. Jarayon sodir bo'lgan taqdirda tashqi kuchlarga nisbatan bajarilgan ishning miqdorini aniqlash. Agar jarayon bormasa, uni sodir etish uchun tashqi sharoitlarni qanday o'zgartirish kerak, qanday miqdordagi ish bajarish kerakligini aniqlash. Termodinamikaning ikkinchi qonuni xuddi birinchi qonun kabi mantiqiy isbot talab etmaydi, insoniyat tajribasi natijasida postulatlar tarzida ta'riflanadi.

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



4.1-rasm. Issiqlik mashinasini ishlash prinsipi.

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



4.2-rasm[16]. Karno sikli. 1-bosqich: gazning izotermik kengayishi – AB izotermasi; 2-bosqich: gazning adiabatik kengayib, sovishi – BC adiabatasi; 3-bosqich: gazning izotermik siqilishi – CD izotermasi; 4-bosqich: gazning adiabatik siqilib, isishi – DA adiabatasi.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

T_1 – issiqlik manbasining temperaturasi, T_2 – sovutgichning temperaturasi.

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

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

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

Ikkinchi usul shunga asoslanganki, har qanday termodinamik sistema uchun uni berilgan mavjud bo'lish sharoitlarida qandaydir umumiy mezon borki, jarayonni o'z-o'zidan borish imkoniyati, yo'-

nalishi va chegarasi shu mezon bilan tavsiflanadi. Izolirlangan sistema uchun shunday mezon sifatida entropiya xizmat qiladi. Entropiyaning ortishi bilan boradigan jarayonlar o'z-o'zidan sodir bo'ladi.

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

Termodinamika ikkinchi qonuni postulatlarini taxlil qilinganda, ularning hammasi energiya sarf qilmasdan, o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarning yo'nalishi va chegarasini tavsiflaydi. Masalan, gazning kengayishi, issiq jismni atrof-muhit temperaturasigacha sovishi va h.k. jarayonni o'z-o'zidan sodir bo'lish va muvozanatga kelish sharoitlarini aniqlash katta nazariy va amaliy ahamiyatga egadir. Jarayonlarning o'z-o'zidan borishi issiqlik energiyasining yoyilishi bilan kuzatiladi. Energiya yoyilishini miqdoriy tavsiflash uchun sistema bir holatdan boshqa holatga o'tganda energiya o'zgarishini ko'rsatuvchi termodinamik funksiya zarur bo'ldi. Bu funksiyani R.Klauzius fanga kiritib, *entropiya* deb nomladi va S harfi bilan belgiladi. Entropiyaning matematik ifodasini issiqlik mashinasining ishlashini asoslagan Karno siklidan hosil qilindi. Q/T nisbatni jarayonning keltirilgan issiqligi deyiladi. Karno siklida keltirilgan issiqliklar yig'indisi no'lga teng.

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

$$Q = S \cdot T \tag{4.3}$$

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

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

Cheksiz kichik o'zgarishlar uchun:

$$dS = \frac{dQ}{T} \tag{4.4}$$

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

$$dS > \frac{dQ}{T} \tag{4.5}$$

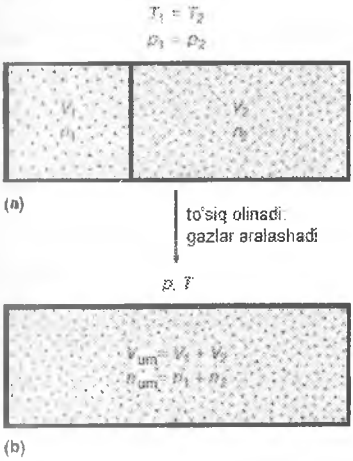
Entropiyaning mutloq qiymatini aniqlash mumkin emas. Jarayon natijasida sistema entropiyasining o'zgarishini aniqlash mumkin. Entropiya sistema holatining funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi jarayonning borish yo'liga bog'liq emas, boshlang'ich va oxirgi holatlar entropiyalarining ayirmasiga teng:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \tag{4.6}$$

Izotermik va izobar jarayonda:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \tag{4.7}$$

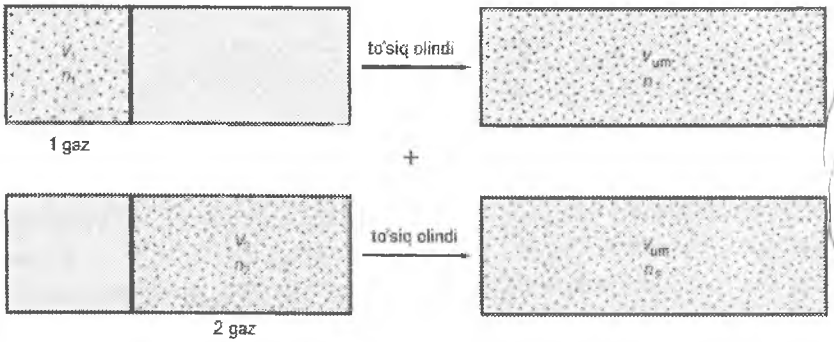
Jarayon sistema entropiyasining ortishi tomonga o'z-o'zidan sodir bo'ladi. Ikkita idishda joylashgan gazlarni aralashishi misolida ko'rib chiqamiz (4.3-rasm).



4.3-rasm[17]. Ikki gazning adabiatik aralashishi.
(a) Chap tarafda ma'lum hajm va miqdorga ega bo'lgan 1 gaz joylashgan, o'ng tomonda esa o'z hajmi va miqdoriga ega bo'lgan 2 gaz joylashgan. Gazlarni ajratuvchi to'siqni olib tashlanganda gazlar aralashib ketadi. Gazlarning umumiy hajmi va miqdori har bir tarafdagi hajm va miqdorlarning yig'indisiga teng. Adiabatik jarayonda sistemaning energiyasi o'zgarmaydi, demak gazlarning aralashishi entropiya effekti hisobiga sodir bo'ladi.

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

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



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

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

$$\Delta S_1 = n_1 R ln \frac{V_{um}}{V_1} \tag{4.8}$$

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

$$\Delta S_2 = n_2 R ln \frac{V_{um}}{V_1} \tag{4.9}$$

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

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \tag{4.10}$$

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

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

$$TdS = dU + dA \tag{4.11}$$

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

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

Ifodani qaytmas jarayonlar uchun tengsizlik ko'rinishida quyidagicha yoziladi:

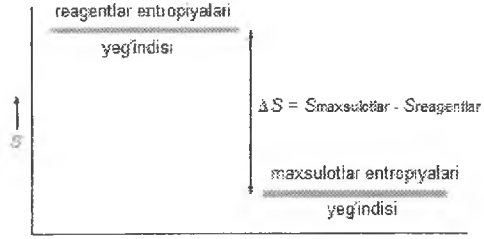
$$TdS > dU + PdV \qquad (4.13)$$

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

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

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

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



4.5-rasm. Kimyoviy reaksiyalarda entropiyaning o'zgarishi.

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

$$\Delta S_{reaksiya} = \sum S^o_{maxsulotlar} - \sum S^o_{reagentlar} \qquad (4.15)$$

Misollar.

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

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

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

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

2) Quyidagi reaksiyaning 99°C va standart bosimda entropiya o'zgarishini aniqlang:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(s)$$

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

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

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

$$\Delta S_1 = n(H_2)C(H_2)ln\frac{T_2}{T_1} + n(O_2)C(O_2)ln\frac{T_2}{T_1} = 2\,mol \cdot 28{,}8\ \frac{J}{mol \cdot K} \cdot ln\frac{298K}{372K} + 1\,mol \cdot 29{,}4\ \frac{J}{mol \cdot K} \cdot ln\frac{298K}{372K} = -19.3\ \frac{J}{K}$$

Temperatura kamayganda entropiya kamayganligi uchun manfiy ishora qo'yildi.

Ikkinchi bosqich: 298K da reaksiya entropiyasining ΔS_2 o'zgarishi:

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

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

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

Reaksiyaning entropiyasi bosqichlar entropiyalarining yig'indisiga teng:

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

4.4. Xarakteristik funksiyalar va termodinamik potensiallar

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

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

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

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

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

yoki

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

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

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

Har qanday izotermik jarayon uchun:

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

Izotermik va izoxor sharoitda maksimal ish:

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

Entropiyaning o'zgarishi izolirlangan sistemalarda o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayonlarning yo'nalishi va chegarasini belgilashligi aytib ketilgan edi. Xuddi shunga o'xshash bu yangi funksiya o'zgarmas temperaturada va o'zgarmas hajmda boradigan jarayonlarning yo'nalishi va chegarasini belgilaydi. Izotermik va izobar sharoitda jarayonlarning o'z-o'zidan borish imkoniyatini izobar potensial belgilaydi. Agar izoxor potensial sistemaning ichki energiyasi bilan bog'liq bo'lsa, izobar potensial entalpiya bilan bog'liqdir:

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

Har qanday izotermik jarayon uchun:

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

Izotermik jarayonda maksimal foydali ish:

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

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

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

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

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

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

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

Misol.

Standart sharoitda ma'lumotnomalarda berilgan kattaliklardan foydalanib quyidagi reaksiyaning Gibbs energiyasini ikki xil usul bilan hisoblang[18]:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(s)$$

Standart sharoit (T = 298K, P = 1 atm) uchun ma'lumotnomadan olingan kattaliklar:

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

Yechish.

a) Birinchi usul. Avval reaksiyaning issiqlik effektini hisoblaymiz:

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

Entropiya o'zgarishini hisoblaymiz:

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

$$= -0{,}32668 \frac{kJ}{K}$$

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

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

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

$$\Delta G = \sum \Delta G^o_{maxsulotlar} - \sum \Delta G^o_{reagentlar} = 2 \cdot (-237{,}13) - (2 \cdot 0 + 1 \cdot 0) = -474{,}26 \text{ kJ}$$

Ikkala usulda bir xil qiymat olindi.

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

4.5. Jarayonlarning borish imkoniyatlari va yo'nalishining mezonlari

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

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

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

4.1-jadval

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

Sistemaning mavjud bo'lish sharoitlarini tavsiflovchi o'zgarmas parametrlar	Jarayonni o'z-o'zidan sodir bo'lish mezoni	Jarayon muvozanatining mezoni
U va V	S ning ortishi	Maksimum S
H va P	S ning ortishi	Maksimum S
T va P	G ning kamayishi	Minimum G
T va V	F ning kamayishi	Minimum F
S va P	H ning kamayishi	Minimum H
S va V	U ning kamayishi	Minimum U

Agar $\Delta H < 0$ bo'lsa, $\Delta G < 0$ bo'lish ehtimoli ko'p. Ekzotermik jarayonlarda entalpiya manfiy ishorali bo'ladi, ya'ni no'ldan kichik bo'ladi. Demak, ekzotermik reaksiyalarning o'z-o'zidan sodir bo'lish ehtimoli yuqori. Endotermik reaksiyalarda $\Delta H > 0$ bo'ladi, u holda $\Delta G > 0$ bo'lish ehtimoli va shunga mos ravishda jarayonning sodir bo'lmaslik ehtimoli yuqori. Ushbu holatda entropiya musbat bo'lib, $T\Delta S$ ko'paytmasining qiymati ΔH qiymatidan katta bo'lsa, ΔG no'ldan kichik bo'ladi va reaksiya sodir bo'ladi. Masalan, suvning parchalanishi endotermik reaksiya, ikkita molekuladan uchta molekula hosil bo'ladi, ya'ni $\Delta S > 0$. Temperatura taxminan 1200K dan yuqoriroq bo'lganda $T\Delta S$ ΔS ko'paytmasi yetarlicha katta qiymatga ega bo'ladi va suvning parchalanishi sodir bo'ladi. Demak, endotermik reaksiyalar ko'pincha yuqori temperaturada sodir bo'ladi.

Misol.

Standart sharoitda quyidagi reaksiya va ma'lumotlar berilgan:

$$Fe_2O_3(q) + 3H_2(g) \rightarrow 2Fe(q) + 3H_2O(g)$$

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

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

Yechish.

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

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

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

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

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

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

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

4.6. Termodinamikaning uchinchi qonuni

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

Keyinchalik Plank, Lyuis i Rendal termodinamika uchinchi qonunining postulatini ta'riflashdi. Bu qonunning ham bir nechta postulatlari mavjud. Mutloq no'l temperaturada kristall panjarasida nuqsonlari bo'lmagan toza (ideal) moddaning entropiyasi no'lga teng.

Temperatura pasayganda sistema entropiyasi ham kamayib borib, mutloq no'lda uning qiymati no'lga teng bo'lsa, berilgan temperaturada har qanday sistemaning entropiyasi doim musbat qiymatga ega. Mutloq no'l temperaturaga erishish mumkin emas. Hozir 0,0001K temperatura olingan.

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

$$\lim_{t \to 0} S = 0 \qquad (4.19)$$

Bu holat aniqlashtirilib quyidagicha ta'riflanadi: mutloq no'lda har qanday element yoki birikmaning to'g'ri tashkil topgan sof

holdagi kristalining entropiyasi nolga teng, moddaning hamma boshqa holatlardagi entropiyasi esa noldan kattadir.

Nazorat savollari

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

23. Endotermik reaksiyalar qanday sharoitda o'z-o'zidan borishi mumkin? Nima uchun?
24. Nima uchun termodinamikaning uchinchi qonuni Nernstning issiqlik teoremasi deyiladi?

5. Kimyoviy reaksiyalar muvozanati

5.1. Massalar ta'siri qonuni. Muvozanat konstantasi.
5.2. Muvozanat konstantasining turli ifodalari va ular o'rtasidagi bog'lanish.
5.3. Kimyoviy potensial. Kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamalari.
5.4. Muvozanat konstantasining temperaturaga bog'liqligi. Reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari.
5.5. Kimyoviy muvozanatni siljishiga ta'sir etuvchi omillar.

5.1. Massalar ta'siri qonuni. Muvozanat konstantasi

Ko'p kimyoviy reaksiyalar qaytar bo'ladi. Bir vaqtda ikkita yo'nalishda – reaksiya mahsulotlari hosil bo'ladigan tomonga (o'ngga yoki to'g'riga) va mahsulotlar dastlabki moddalarga aylanadigan tomonga (chapga yoki teskariga) boradigan reaksiyalar qaytar reaksiyalar deyiladi. Reaksiyaning qaytarligi tufayli u oxirigacha bormaydi.

Reaksiya boshlanishida reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari katta bo'lgani uchun tog'ri reaksiya tezligi katta bo'ladi. Vaqt o'tishi bilan dastlabki moddalar kamayib, mahsulotlar ko'payib boradi. Shuning uchun teskari reaksiya tezlashib boradi. Ma'lum vaqt o'tgandan keyin to'g'ri va teskari reaksiya tezligi tenglashadi. Bu holat *kimyoviy muvozanat* deyiladi. Kimyoviy muvozanat – dinamik holatdir. Vaqt birligi ichida reaksiyaga kirishuvchi moddalarning qanchasi mahsulotni hosil qilsa, shuncha mahsulot yana dastlabki moddalarga aylanadi. Sistemadagi har bir moddaning konsentratsiyasi (yoki bug' bosimi) o'zgarmasdan turadi, izobar yoki izoxor potensial minimal qiymatga ega bo'ladi. Mahsulotlar va dastlabki moddalar konsentratsiyalarining nisbati muvozanat konstantasiga bog'liq.

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

$$nA + mB \leftrightarrow qE + lD \qquad (5.1)$$

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

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

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

Teskari reaksiya tezligi:

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

bu yerda: v_1 – teskari reaksiya tezligi, k_2 – teskari reaksiyaning tezlik konstantasi, $[E]$ va $[D]$ – reaksiya mahsulotlarining muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi, q va l – shu moddalarning reaksiya tenglamasidagi koeffitsienti.

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

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

bundan:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$MgSO_3(q) \leftrightarrow MgO(q) + SO_2(g)$$

muvozanat konstantasi:

$$K_P = P_{SO_2}$$

5.3. Kimyoviy potensial. Kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamasi

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

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

$$nA + mB \leftrightarrow qE + lD$$

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

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

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

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

Gazlarning kimyoviy potensiali bosimga bog'liq. Yuqorida bayon etilgan qonuniyatlarni ideal gazlar uchun qabul qilgan edik. Lekin amalda "ideal gaz" mavjud emas. Real gazlar ideal gazlarning

qonuniyatlariga bo'ysinmaydi va murakkabroq holat tenglamalariga ega. Real gazlar uchun bosim yoki konsentratsiya kattaliklari o'rniga fugitivlik yoki uchuvchanlik tushunchasi qo'llanilishini avvalroq aytib ketilgan edi.

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

$$\Delta G = nRTln\frac{P_2}{P_1} \qquad (5.10)$$

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

$$\Delta\mu = nRTln\frac{P_2}{P_1} \qquad (5.11)$$

bu yerda P_1 va P_2 gazning boshlang'ich va oxirgi hajmi.
$\Delta G = G_2 - G_1$ hamda $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1$ ekanligini hisobga olib, yuqoridagi tenglamalarni biroz boshqacharoq yozishimiz mumkin:

$$G_2 - G_1 = nRTln\frac{P_2}{P_1} \qquad (5.12)$$

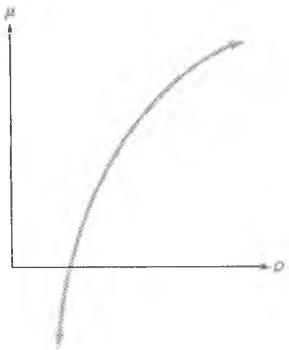
$$\mu_2 - \mu_1 = nRTln\frac{P_2}{P_1} \qquad (5.13)$$

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

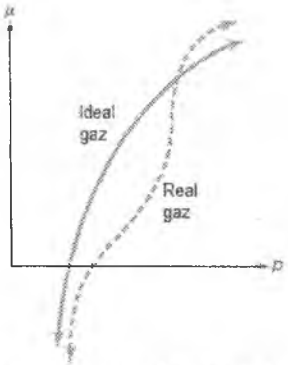
$$G = G^o + nRTln\frac{P}{P^o} \qquad (5.14)$$

$$\mu = \mu^o + nRTln\frac{P}{P^o} \qquad (5.15)$$

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



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



5.2-rasm. Real gazlarning bosimi va kimyoviy potensialini bog'liqligi[19]

Juda kichik bosimlarda gazlar o'zini ideal gaz kabi namoyon yetadi, shuning uchun uni kimyoviy potensiali ideal gaznikiga yaqin bo'ladi. O'rtacha bosimlarda gazning berilgan kimyoviy potensialida bosimi pastroq bo'ladi. Chunki bunda gaz molekulalari o'zaro tortilishi natijasida bosimi ideal gaznikiga nisbatan kamayadi. Juda katta bosimlarda molekulalar shunchalik zichlashib ketadiki, ular endi o'zaro itarila boshlaydi. Natijada bosim ideal gaznikidan yuqoriroq bo'ladi. Real gazlar holatini uning uchavchanligi (*f*) to'g'ri ifodalaydi. Shuning uchun real gazlarning kimyoviy potensialini quyidagi formula bilan ifodalash to'g'riroq bo'ladi:

$$\mu = \mu^o + RTln\frac{f}{P^o} \qquad (5.16)$$

O'z navbatida:

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

bu yerda ϕ – uchuvchanlik koeffitsienti, u o'lchovsiz kattalik. Shuning uchun uchuvchanlik bosimning o'lchov birligiga ega.

Bosim qancha kichik bo'lsa real gazning holati ideal gaznikiga shuncha yaqinlashib boradi. Bosim 0 ga yaqin bo'lganda uchuvchanlik koeffitsienti 1 ga teng bo'ladi. Shuning uchun quyidagi ifodalar o'rinli bo'ladi:

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

$$\lim_{P\to 0}(f) = P; \qquad \lim_{P\to 0}\phi = 1$$

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar uchun ideal gaz qonunlarini qo'llash mumkin deb qabul qilamiz. U holda $\mu_i = \overline{G_i} = k_{G_i} + RTlnP_i$ munosabatdan foydalangan holda, undagi aniqlanayotgan $\mu_E, \mu_D, \mu_A, \mu_B$ kimyoviy potensiallarning qiymatlarini (5.9) tenglamaga qo'yamiz. Tenglama hadlarini guruhlab, quyidagi tenglamani hosil qalamiz:

$$\Delta G = (qk_E + lk_D - nk_A - mk_B) + RT(qlnP'_E + llnP'_D - nlnP'_A - mlnP'_B)$$

P' bilan moddalarning boshlang'ich holatdagi bug' bosimlari belgilangan. Birinchi qavs ichidagilarning yig'indisi $-RTlnK_P$ ga teng bo'lganligi uchun quyidagicha yozish mumkin:

$$\Delta G = RT(qlnP'_E + llnP'_D - nlnP'_A - mlnP'_B) - RTlnK_P$$

yoki

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

O'zgarmas temperaturada va hajmda sodir bo'ladigan jarayonlar uchun sistema tarkibini konsentratsiyalarda ifodalab, shunga o'xshash tenglamani izoxor potensialning o'zgarishi ΔF uchun chiqarish mumkin:

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

Har ikkala (5.18) va (5.19) *kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamalari* yoki *Vant-Goff tenglamalari* deb nomlanadi. Ularning ikkinchisini suyultirilgan eritmalardagi reaksiyalar uchun ham qo'llash mumkin. Bu tenglamalar o'rganilayotgan reaksiya uchun berilgan tarkibda ΔG va ΔF ni hisoblash hamda berilgan sharoitda reaksiya qaysi yo'nalishda sodir bo'lishligini va uning chegarasini aniqlash imkonini beradi.

Jarayonni o'z-o'zidan sodir bo'lishligining umumiy shartlari va kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamalari reaksiya imkoniyati bilan reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining bog'liqligini aniqlash imkonini beradi. Turli kimyoviy reaksiyalarni sodir bo'lish imkoniyatlarini solishtirish uchun reaksiyada qatnashuvchi barcha moddalarning standart sharoitdagi termodinamik parametrlarini bilish kerak. Standart sharoitda hamma moddalarning aktivligi

birga teng. Gazsimon moddalar uchun standart sharoitda boshlang'ich bug' bosimlari 760 mm simob ustuni yoki 101,325 kPa ga teng bo'ladi. Bu holatda izoxora tenglamasidagi $ln\frac{P'_E P'_D}{P'_A P'_B}$ hadi no'lga teng bo'ladi va (5.18) tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\Delta G^o = -RTlnK_P \qquad (5.20)$$

bu yerda ΔG^o standart sharoitdagi izobar potensialning o'zgarishini ifodalaydi.

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

$$\Delta F^o = -RTlnK_C \qquad (5.21)$$

bu yerda ΔF^o standart sharoitdagi izoxor potensialning o'zgarishini ifodalaydi.

Izobar va izoxor potensialning o'zgarishi turli moddalarning kimyoviy ta'sirlashuvda qatnashish qobiliyatini belgilaydi hadma jarayonning borish yo'liga bog'liq emas, moddalarning tabiatiga bog'liq. ΔG^o ning ishorasi o'z-o'zidan boruvchi jarayonning yo'nalishini ko'rsatadi. Uning manfiy qiymati qancha katta bo'lsa, K_P (yoki K_C) shuncha katta bo'ladi, jarayon shuncha chuqurroq sodir bo'ladi. Muvozanat vaqtida ΔG va ΔF qiymatlari no'lga teng, ya'ni sistemada keyingi jarayonlar o'z-o'zidan sodir bo'lmaydi.

5.4. Muvozanat konstantasining temperaturaga bog'liqligi. Reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari

Reaksiyaning tashqi sharoitlari o'zgarishi muvozanat konstantasining o'zgarishiga olib keladi. Muvozanat konstantasining temperaturaga bog'liqligi Vant-Goffning izoterma tenglamalari orqali hosil qilinadi. (5.18) tenglamani temperatura bo'yicha differensiallab, har bir ishtirokchining bug' bosimi berilgan va temperaturaga bog'liq emasligi hisobga olganda quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$\frac{d\Delta G}{dT} = Rln\left(\frac{P_E^q P_D^l}{P_A^n P_B^m} - lnK_P\right) - RT\left(\frac{dlnK_P}{dT}\right) \qquad (5.22)$$

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

$$\Delta H = RT^2 \frac{dlnK_P}{dT}$$

yoki

$$\frac{dlnK_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (5.22)$$

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

$$\Delta U = RT^2 \frac{dlnK_C}{dT}$$

yoki

$$\frac{dlnK_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad (5.23)$$

(5.22) va (5.23) tenglamalardagi $\frac{K_P}{dT}$ va $\frac{K_C}{dT}$ kattaliklar kimyoviy reaksiya konstantasining temperatura koeffitsienti deb ataladi, ya'ni temperatura birligida lnK_P va lnK_C o'zgarishini ko'rsatadi. Tenglamalarning chap tomonida reaksiyaning issiqlik effekti qatnashadi. Shundan ma'lum bo'ladiki, muvozanat konstantasining temperatura bilan bog'liqligi reaksiya issiqlik effektining ishorasi va qiymati bilan aniqlanadi. Reaksiyada issiqlik effekti kuzatilmasa, $\Delta H = 0$ bo'lganda K_P temperaturaga bog'liq emas. Endotermik reaksiyalarda ($\Delta H > 0$) temperatura ortishi bilan muvozanat konstantasi ham ortadi. Shunday qilib, (5.22) va (5.23) tenglamalar muvozanat konstantasini temperaturaga bog'liqligini sifat jihatdan aniqlash imkonini beradi. Temperaturani reaksiyaning muvozanat konstantasiga miqdoriy bog'liqligini aniqlash uchun izobara (yoki izoxora) tenglamasini kerakli temperatura intervalida integrallash talab etiladi, bu intervalda issiqlik effekti o'zgarmas deb hisoblash kerak.

5.5. Kimyoviy muvozanatning siljishiga ta'sir etuvchi omillar

Qaytar reaksiyalar oxiriga bormasdan, mahsulot kam hosil bo'ladigan vaqtda muvozanat holatiga kelishi mumkin. Bu esa ishlab chiqaruvchilar uchun salbiy holatdir. Ishlab chiqaruvchi xom ashyodan imkon qadar ko'proq mahsulot olishga harakat qiladi. Buning

uchun qaytar reaksiya muvozanatini mahsulotlar hosil bo'lish tomonga siljitish kerak. Buni bajarish mumkinmi? Ha, mumkin.

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

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

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

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

Katalizator. Muvozanatni siljishiga ta'sir qilmaydi. To'g'ri va teskari reaksiya tezligini bir xil oshiradi. Shuning uchun muvozanat qaror topishini tezlashtiradi. Muvozanatni siljishini ammiak sintezi misolida ko'ramiz. Bu ekzotermik reaksiyadir:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + Q$$

Azot va vodorodni aktiv holatga o'tkazish uchun aralashmani qizdirish kerak, 400^0C dan kichik temperaturada azot reaksiyaga kirishmaydi. Lekin temperaturani oshirsa, endotermik reaksiya sodir bo'ladi, ammiak parchalanib ketadi. Ammiak unumini oshirish uchun temperatura iloji boricha pastroq bo'lishi kerak. Reaksiyaning chap tomonida 3 mol gazlar, o'ng tomonida esa 2 mol gazlar bor. Demak, mahsulot hosil bo'lishini ko'paytirish, ya'ni muvozanatni o'ngga

siljitish uchun bosimni oshirish kerak. Reaksion aralashmaga doim azot va vodorod qo'shib turish, aralashmadan ammiakni chiqarib turish kerak. Bu ham muvozanatni o'ngga siljishiga olib keladi.

Nazorat savollari

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

III NOELEKTROLIT ERITMALARI VA FAZALAR MUVOZANATI

6. Noelektrolitlarning eritmalari

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

6.1. Eritmalarning umumiy tavsifi

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

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

Erigan moddaning miqdori asosida eritmalar quyidagi turlarga ajratiladi:

1. Konsentrlangan eritma – unda erigan moddaning miqdori ko'p bo'ladi.

2. Suyultirilgan eritma – unda erigan moddaning miqdori kam bo'ladi.

3. To'yingan eritma – unga erigan moddadan yana qo'shilsa erimaydi.

4. To'yinmagan eritma – unga erigan moddadan yana qo'shilsa erib ketadi.

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

6.2. Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash usullari

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Misol.

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

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

Sulfat kislotaning modda miqdori:

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

(6.4) formuladan kislotaning molyar konsentratsiyasi:

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

Sulfat kislotaning ekvivalent massasi:

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

Kislotaning ekvivalent miqdorini topamiz:

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

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

$$C_N(H_2SO_4) = \frac{n\ ekv(H_2SO_4)}{V(eritma)}; \qquad C_N(H_2SO_4) = \frac{0,5}{0,2} = 2,5N$$

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

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

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

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

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

$$= 2,16\ molyal$$

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

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

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

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

Eritmaning (6.7) formula bo'yicha titri:

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

6.3. Eritmalarning tabiati va erish mexanizmi haqida zamonaviy tasavvurlar

Erish jarayoni fizik hodisami yoki kimyoviymi? Suyuq eritmalar tabiati va xossalariga ko'ra turli-tumandir, shuning uchun turli eritmalarning hosil bo'lishi va mavjudligini izohlovchi yagona miqdoriy nazariyani yaratish mushkul. Fanning rivojlanishi davrida eritmalarning tabiati to'g'risida ikki xil nazariya ilgari surildi: fizikaviy va kimyoviy. Fizikaviy nazariya erish jarayonini erigan modda molekulalarini erituvchining butun hajmi bo'yicha teksi taqsimlanishi sifatida talqin yetadi. Erituvchini indiffirent muhit deb qabul qilinadi. Erish jarayonida moddalarning tarkibi o'zgarmaydi, modda molekulalari saqlanib qoladi. Eritmadan erigan moddani fizik usullar bilan ajratib olish mumkin. Demak, erish jarayoni – fizik hodisa. Lekin ba'zi hollarda eritmadagi zarrachalarni eritmadan mustaqil modda sifatida ajratib ololmaysiz. Masalan, osh tuzi – natriy xloridning suvdagi eritmasida natriy ionlari, xlorid ionlari va suv molekulalari mavjud. Natriy va xlorid ionlarini modda sifatida ajratib ololmaysiz, suv va natriy xlorid moddasini olishingiz mumkin. Yana eritma hosil bo'lishida issiqlik ajraladi yoki yutiladi, eritmaning temperaturasi dastlabki moddalarning temperaturasiga nisbatan ortib yoki kamayib ketadi. Issiqlik ajralishi yoki yutilishi kimyoviy reaksiyalarning belgisidir. Kimyoviy nazariya eritmalarni elektrostatik kuchlar yoki molekulalararo bog'lar hisobiga erituvchi va erigan modda zarrachalaridan hosil bo'ladigan beqaror kimyoviy birikmalardan iborat sistema deb qaraydi.

Eritmalarning zamonaviy nazariyasi fizikaviy va kimyoviy qarashlarni birlashtirib, erish hodisasini fizik-kimyoviy jarayon sifatida talqin yetadi. Nima uchun erish jarayonida energiya o'zgaradi? Suyuq yoki gazsimon modda biror erituvchida eritilganda uning molekulalari va erituvchining molekulalari qutbliklari bo'yicha yo'naltiriladi. Biror qattiq moddani biror suyuqlikda eritganingizda, avvalo, erituvchi molekulalari ta'sirida shu moddaning kristall panjarasi buziladi. Bu jarayon issiqlik yutilishi bilan sodir bo'ladi.

Kristall panjaradan ajralib chiqqan zarrachalar erituvchi molekulalari bilan ta'sirlashadi. Erigan moddaning har bir zarrachasini erituvchi molekulalari o'rab oladi. Bu jarayon solvatlanish deyiladi. Erituvchi sifatida suv qo'llanilgan bo'lib, erigan modda zarrachalarining suv molekulalari bilan ta'sirlashuvi gidratlanish deyiladi. Solvatlanish va gidratlanish jarayonlarida yangi bog'lar hosil bo'lganligi uchun jarayon issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi. Agar modda kristall panjarasini buzish uchun sarflangan energiya solvatlanish yoki gidratlanish energiyasidan katta bo'lsa, erish jarayoni endotermik bo'ladi. Erish jarayonida issiqlik yutiladi, eritmaning temperaturasi pasayadi, sistemaning energiyasi ortadi.

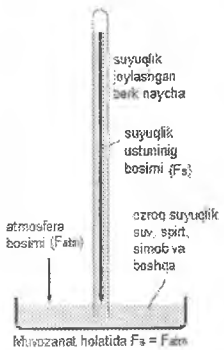
Agar modda kristall panjarasini buzish uchun sarflangan energiya solvatlanish yoki gidratlanish energiyasidan kichik bo'lsa, erish jarayoni ekzotermik bo'ladi. Erish jarayonida issiqlik ajralib chiqadi, eritmaning temperaturasi ortadi, sistemaning energiyasi kamayadi. Moddaning erish jarayonida ajralib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

6.4. Osmos va osmotik bosim. Vant-Goff qonuni

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

lash uchun bug‘ molyar kattaliklari qo‘llaniladi. Eritma tarkibidagi bir xil va har xil molekulalarning ta’sirlashuv kuchlari bir xil bo‘lgan komponentlardan tuzilgan eritma ideal deb ataladi. Masalan, A va B komponentlardan tashkil topgan eritmada A-A, A-B va B-B molekulalarning ta’sirlashish kuchi teng bo‘lsa. Ideal eritmalardagi har bir komponentning xossalari ularni toza holatdagi xossalaridan farq qilmaydi, shuning uchun ideal eritmalarning tabiati yetarlicha sodda. Ularning xossalari ideal eritmalar qonunlari deb nomlanadigan Vant-Goff va Raul qonunlariga to‘liq mos keladi. Bu qonunlardan biri eritmaning osmotik bosimi to‘g‘risida, ikkinchisi bug‘ bosimi to‘g‘risidadir. Eritmalarning kollegativ xossalaridan biri bo‘lgan osmotik bosimga biz yetarlicha e’tibor qaratmaymiz. Aslida osmotik bosim eritmalarning eng muhim xossalaridan biridir, chunki ko‘plab biologik sistemlarda, jumladan bizning xujayralarimizda ham uning ta’siri kattadair. Bosim yuza birligiga ta’sir ko‘rsatuvchi kuch sifatida belgilanadi. Suyuqlikda joylashgan har qanday jismga suyuqlik tomonidan bosim ko‘rsatiladi. O‘z navbatida suyuqlik yuzasiga atmosfera bosimi ta’sir ko‘rsatadi.

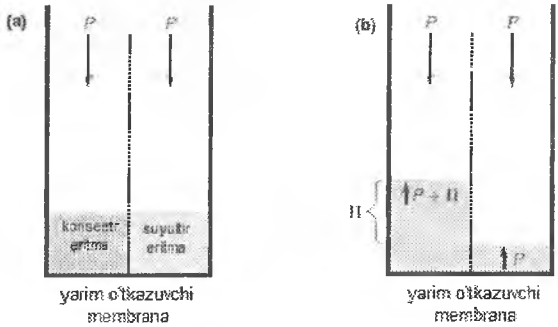
Bosimni o‘lchovchi birinchi barometr suvli naycha bo‘lgan, keyinchalik simobli naycha paydo bo‘ldi. 6.1-rasmda shunday qurilma sxemasi tasvirlangan. Bu misolda atmosfera bosimi va uzun naychada joylashgan suyuqlik ustunining bosimi qarama-qarshi ta’sir ko‘rsatishi ko‘rinadi. Muvozanat vaqtida bu ikki bosim o‘zaro tenglashadi. (Oddiy barometrning ishlash prinsipi). Ma’lumki, eritmadagi zarrachalar doimiy issiqlik harakatida bo‘ladi. Erigan modda zarrachalarining eritmadagi diffuziya jarayoni eritma hosil bo‘lishining molekulyar-kinetik shartidir. Osmos hodisasi zarrachalarning diffuziya jarayoni bilan bog‘liq.



6.1-rasm. Suyuqlik va atmosfera bosimining o‘zaro ta’siri[1].

Osmos hodisasini izohlash uchun yarim o‘t
siq, membrana) bilan ikki qismga ajratilgan idishning bir qismiga toza erituvchi, ikkinchi qismiga eritma joylashtiramiz. Yarim o‘tkazuvchi to‘siq xom teri, sellofan, viskoza kabi materiallardan tayyor-

lanib, ularning mikrog'ovoklari erituvchi molekulalarini o'tkazib, erigan modda zarrachalarini o'tkazmaydi. Eritmada erituvchining kimyoviy potensiali toza erituvchinikidan pastroq, shuning uchun erituvchi molekulalari eritmaga o'ta boshlaydi. Yarim o'tkazgich to'siq bilan ajratilgan eritmaga erituvchini o'tish hodisasi osmos deb nomlanadi. 6.2-rasmda tasvirlangan idish yarim o'tkazuvchi to'siq yoki membrana bilan ikki qismga ajratilgan. Idishning o'ng qismida konsentratsiyasi yuqoriroq bo'lgan konsentrlangan eritma, o'ng qismida konsentratsiyasi kamroq bo'lgan suyultirilgan eritma joylashgan. Eritmalarga atmosfera bosimi qarama-qarshi ta'sir ko'rsatadi. Har bir eritma bilan atmosfera bosimining barqarorlashishi turlicha, natijada erituvchi molekulalari yarim o'tkazuvchi membrana orqali konsentratsiyasi kamroq eritmadan konsentratsiyasi ko'proq eritmaga o'tadi. O'ng tomondagi suyuqlik sathi ko'tariladi. Sathlarning farqi osmotik bosimga proporsional bo'ladi.

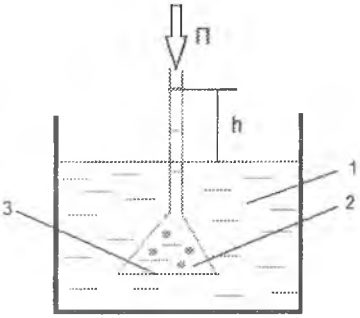


6.2-rasm. Osmotik bosimning paydo bo'lishi: suyuqliklarning dastlabki holati (a) va osmotik bosim ta'sirida keyingi muvozanat holati (b)[20].

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

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

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



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

Eritmadagi gidrostatik bosim ortishi natijasida erituvchining bir qismi yana orqaga qaytadi. Ma'lum vaqtdan keyin erituvchidan eritmaga va aksincha o'tuvchi molekulalarning soni tenglashadi va eritma sathi h balandlikka etganda ko'tarilash to'xtaydi. Kapillyardagi eritma sathini erituvchi sathi bilan tenglashtirish uchun zarur bo'lgan P bosimning qiymati eritmaning osmotik bosimiga teng.

Osmotik bosim yarim o'tkazuvchi pardaning va erigan moddaning tabiatiga bog'liq emas, eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq va uning qiymati uncha katta emas. Masalan, 6%-li shakar eritmasining T=293K dagi osmotik bosimi $4{,}36 \cdot 10^5$ Pa, dengiz suvining osmotik bosimi esa $2{,}83 \cdot 10^6$ Pa.

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

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

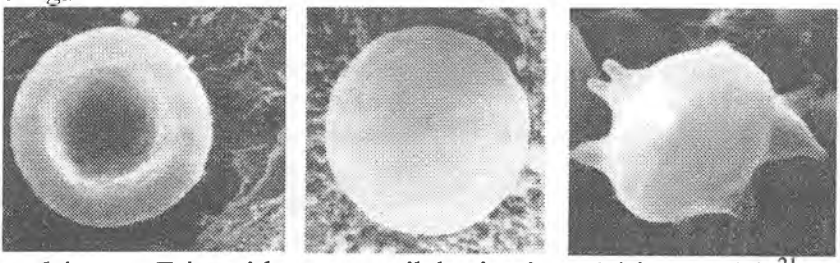
bu yerda Π – osmotik bosim, Pa; V – suyultirilgan eritmaning hajmi, l; n – erigan moddaning miqdori, mol; R – universal gaz doimiysi; T – temperatura, K. Modda miqdorini hajmga nisbati konsentratsiyaga

teng ekanligini hisobga olib n/V konsentratsiyaga almashtirilsa, Vant-Goff qonunining matematik ifodasi kelib chiqadi:

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

bu yerda C – eritmaning konsentratsiyasi, mol/l.

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



6.4-rasm. Eritratsitlarga osmotik bosimning ta'siri namoyishi[21].

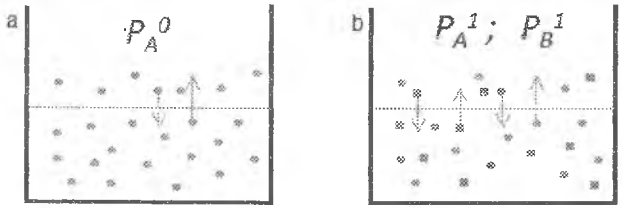
Xujayrani ichida va tashqarisida osmotik bosim bir xil bo'lsa xujayra normal ko'rinishga ega (6.4-rasm, chapdagi surat). Xujayradan tashqarida osmotik bosim juda past bo'lsa, suvning xujayraga ko'p o'tishi natijasida u shishib ketadi (o'rtadagi surat). Xujayra tashqarisidagi osmotik bosim juda katta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

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

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

6.5. Eritmalarning bug‘ bosimi. Raul qonuni

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



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

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

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

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

$$P_A^1 = P_A^o N \qquad (6.10)$$

(6.10) ifoda Raul qonuni deb ataladi.

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

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

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

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

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

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

$$P = P_A^o N_A + P_B^o N_B \qquad (6.13)$$

$N_A + N_B = 1$ ekanligini hisobga olganda:

$$P = P_A^o (1 - N_B) + P_B^o N_B \qquad (6.14)$$

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

$$P_A^1 = P_A^o N_A = P_A^o (1 - N_B) = P_A^o - P_A^o N_B$$

$$N_B = \frac{P_A^o - P_A^1}{P_A^o} = \frac{\Delta P_A}{P_A^o} \qquad (6.15)$$

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

6.6. Krioskopiya va ebulioskopiya

Eritmaning qaynash temperaturasi erituvchinikidan yuqoriroq bo‘ladi. Eritmani qaynash temperaturasini ortishiga asoslangan tadqiqot usuli ebulioskopiya deyiladi. Eritmaning qaynash temperaturasini ortish darajasi erigan moddaning tabiatiga bog‘liq bo‘lmasdan,

uning konsentratsiyasiga bog'liq. Eritma qaynash temperaturasining ortishi eritmaning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional:

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

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

Ebulioskopik konstanta quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

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

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

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

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

bundan:

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

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

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

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

Krioskopik konstanta quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

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

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

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

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

bundan:

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

Nazorat savollari

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

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

7. Fazalar muvozanati

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

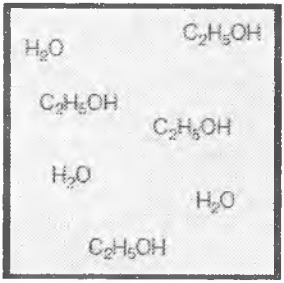
7.1. Asosiy tushunchalar. Gibssning fazalar qoidasi

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

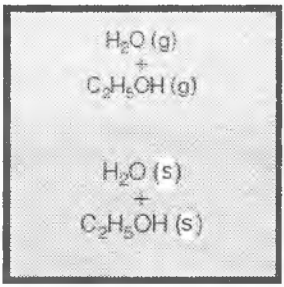
Sistema bir yoki bir nechta komponentlardan tashkil topgan bo'lishi mumkin. *Komponent* (*K*) – sistemadan ajratib olish mumkin bo'lgan, mustaqil mavjud bo'la oladigan, sistemaning tarkibiy qismi hisoblanuvchi alohida kimyoviy modda. Sistema bir yoki bir necha komponentlardan tashkil topgan bo'lishi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

Termodinamik sistemaning barcha fazalarini hosil qilishga zarur bo'lgan va har qanday fazaning tarkibini matematik ifodalashi mumkin bo'lgan individual moddalarning eng kam soniga *komponentlar soni* (K) deyiladi. Sistemadagi zarrachalar soni komponentlar sonidan farq qilishi mumkin. Masalan, osh tuzining suvdagi eritmasida bir necha xil zarrachalar mavjud: suv molekulalari, natriy va vodorod kationlari, xlorid va gidroksid anionlari anionlari (N_2O, $NaCl$, N^+, SI^-, ON^-). Biroq bu sistema ikki komponentli (N_2Oi $NaCl$), chunki ionlarni eritmadan mustaqil modda sifatida ajratib olib bo'lmaydi.

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



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



7.2 rasm. Ikki komponentli, bir fazali sistema. Sistema tarkibida ikkita modda bor: suv va etanol, ikki komponentli sistema. Bu ikki modda gaz va suyuqlik holatida. Gaz va suyuqlikning chegara sirti yaqqol ko'rinib turibdi. Demak, ikki fazali sistema. Gaz fazada ham, suyuq fazada ham suv va etanol mavjud[22].

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

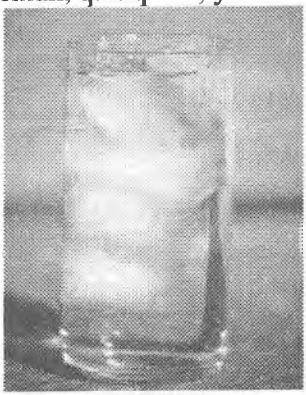
7.1-jadval

Fazaviy o'tishlarning turlari

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

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

Jadvalda qattiq moddalarni bir fazaviy holatdan ikkinchi fazaviy holatga o'tishlari keltirilmagan. Bunday hodisalar allotropiya (oddiy moddalar uchun) va polimorfizm (murakkab moddalar uchun) deb nomlanadi. Masalan uglerodning allotropik ko'rinishlari olmos va grafit turli faza hisoblanadi. Suv moddasi temepratura va bosimga qarab kamida olti xil kristall-struktur ko'rinishida bo'lishi mumkin. Demak, qattiq suv, ya'ni muzning 6 xil polimorf shakllari mavjud.



7.3-rasm. Bitta moddani ikki xil holatda muvozanati[23].

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

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

Sistemaning holati erkinlik darajalari soni (variantliligi) bilan tavsiflanadi. *Erkinlik darajalari soni* (*C*) – sistema fazalari sonini o'zgartirmasdan o'z qiymatini (bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda) ihtiyoriy o'zgartirish mumkin bo'lgan, sistema holatini belgilaydigan termodinamik parametrlar sonidir. Bunday parametrlarga tashqi omillar (temperatura, bosim) va ichki omillar (komponentlarning konsentratsiyasi) kiradi. Erkinlik darajalari soniga ko'ra sistemalarni

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

invariant yoki variantsiz ($C = 0$), bir variantli yoki monovariantli ($C = 1$), bivariantli ($C = 2$) va hokazo turlarga bo'linadi. Masalan, tuzning to'yingan eritmasi bitta erkinlik darajasiga ega, ihtiyoriy tanlangan temperaturaga to'yingan eritmaning bitta aniq konsentratsiyasi to'g'ri keladi.

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

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

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

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

Bir komponentli sistemalr uchun:

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

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

7.2. Bir komponentli sistemalar: suvning holat diagrammasi

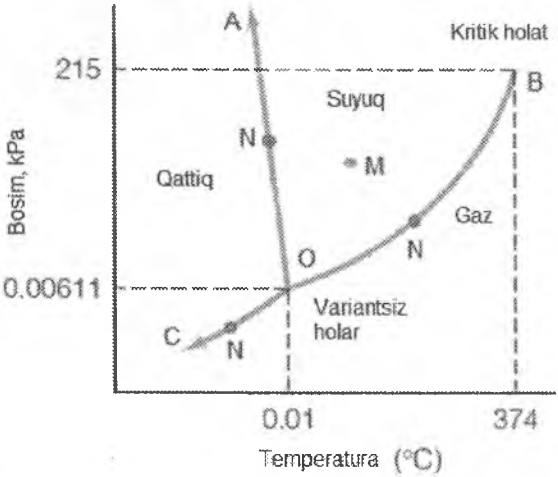
Sistemaning holati holat diagrammalari orqali ifodalanadi. Bunday diagrammalarda sistema holatini bosim va temperatura, bosim va tarkib yoki temperatura va tarkib paramertlarga bog'liqligi grafik tasvirlanadi. Holat diagrammalari taxlili sistemaning tarkibi, fazalar soni, mavjud bo'lish chegaralari,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

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

yoki o'zgarguncha uzluksiz o'zgaradi, shundan so'ng sistema xossalari sakrash bilan o'zgaradi.

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

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



7.4-rasm. Suvning holat diagrammasi[24]. O nuqtada: R = 4,579 mm simob ust. = 610,5 Pa; t = 0,0076^{0}C.

Diagrammada suvning muz, suyuq va bug' holatiga mos keluvchi bosim va temperatura bog'liqligini ko'rish mumkin. Bosim va temperaturaning AOC chiziqdan chap tomondagi qiymatlarida suv muz holatida, AOB chiziq oraligidagi qiymatlarda suyuq holatda, BOC chiziqdan pastdagi qiymatlarda bug' holatida bo'ladi. Shu so-

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

halarning har bir nuqtasida, masalan M nuqtada fazalar soni ham, komponentlar soni ham 1 ga teng. Fazalar qoidasiga asosan:

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

Shu nuqtalarda sistemaning erkinlik darajasi 2 ga teng. Demak, shu nuqtalarda ikkita parametrni – temperaturani va bosimni ihtiyoriy o'zgartirilsa sistemaning holati, fazalar soni o'zgarmaydi.

CO chizig'i ustidagi har bir nuqtada suvning muz va bug' holati muvozanatda bo'ladi, AO chizig'i ustidagi har bir nuqtada muz va suyuq muvozanatda, BO chizig'idagi nuqtalarda esa suyuq va bug' holatlari muvozanatda. Bu nuqtalarda, masalan N nuqtalarda komponentlar soni 1 ta, fazalar soni 2 ta, u holda:

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

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

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

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

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

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

Ikki komponentli sistemalarning erkinlik darajasi:

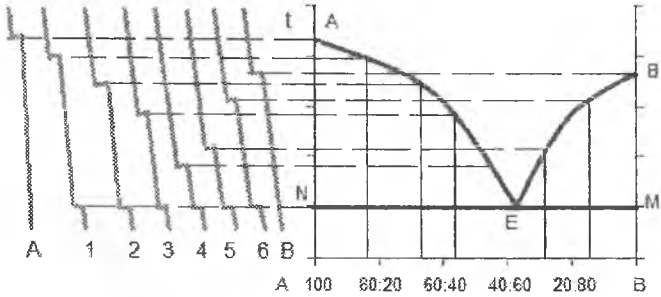
$$C = 2 - F + 2 = 4 - F \qquad (7.4)$$

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

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

Sistemaning termik analizi natijalariga ko'ra suyuqlanish (yoki kristallanish) diagrammasi chiziladi. A va B komponentlardan iborat sistemaning termik analizini ko'rib chiqamiz. Komponentlarning turli tarkiblaridan iborat 5-7 ta aralashma tayyorlanadi. Toza moddalarni va aralashmani probirkalarga joylashtirib suv yoki glitserin hammomida qizdirgan holda to'liq suyuq gomogen holatga o'tkaziladi. Suyuqlanmaga termometrni joylashtirib, ikkinchi kengroq probirkaga tushiriladi va og'zi berkitib qo'yiladi. Suyuqlanma havoda tabiiy sovishi natijasida temperaturasi pasayib boradi. Vaqt davomida termometr ko'rsatkichi yozib boriladi.

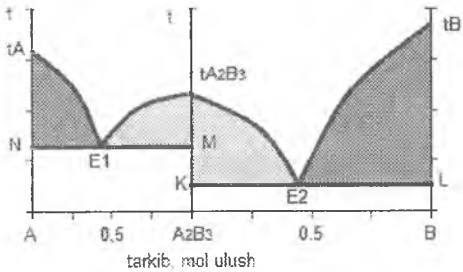
Kristallanish kuchli ekzotermik jarayon, shuning uchun kristallanish boshlanganida issiqlik ajralib chiqishi natijasida temperaturaning tabiiy pasayishi to'xtab qoladi, hatto biroz temperatura ko'tariladi. Temperaturaning ekstremal ko'rsatkichlari suyuqlanish temperaturasi-tarkib diagrammasiga o'tkazilib, ikki komponentli sistemaning kristallanish diagrammasi hosil qilinadi (7.5-rasm).



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

Kristallanish diagrammasidagi AEB chizig'i likvidus (lotinchadan suyuqlik) deb ataladi, shu chiziqdan yuqorida sistema to'liq suyuq holatda bo'ladi. NEB chizig'i solidus (lotinchadan qattiq) deb ataladi, shu chiziqdan pastda sistema to'liq qattiq holatda bo'ladi. AEN chiziqlari oraligida suyuqlik va A moddaning kristallari muvozanatda bo'ladi. BEN chiziqlari orligida suyuqlik va B moddaning kristallari muvozanatda bo'ladi. E nuqta evtetik nuqta deyiladi, shu nuqtada suyuqlik, A va B moddalarning kristallari muvozanat holatida bo'ladi. Evtetik nuqta birgalikda kristallanadigan tarkib va temperaturani ko'rsatadi. Evtetik nuqtada uchta faza muvozanatda bo'lishligini hisobga olib, o'zgarmas bosimda ikki komponentli sistemalarning erkinlik darajasi tenglamasiga qo'yamiz: $S = 3 - F = 3 - 3 = 0$. Demak, evtetik nuqta invariant sistemaning tarkibi va suyuqlanish temperaturasiga mos keladi.

Yuqoridagi kristallanish diagrammasi komponentlar o'zaro kimyoviy birikma hosil qilmaydigan sistema uchun mos keladi. Agar moddalar suyuqlanish vaqtida reaksiyaga kirishib yangi kimyoviy birikmani hosil qilsa, ikki qismdan iborat, ikkita evtetik nuqtaga ega bo'lgan diagrammani namoyon yetadi. Masalan, intermetall qotishmalar (Mg_2Sn, AgZn, $AlCu_3$, Ag_5Cd_8, $MgZn_2$ va h.k.) hosil qiluvchi sistemalarni misol qilish mumkin. Bunday sistemalar amalda uch komponentli bo'lib qoladi, chunki ikkita metall bilan bir qatorda ularning birikmasi ham individual modda sifatida barqaror mavjud bo'lishi mumkin. A va B komponentlardan iborat va shartli A_2B_3 birikma hosil qiluvchi sistemaning kristallanish diagrammasini ko'rib chiqamiz (7.6-rasm).



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

7.6-rasmni taxlil qilamiz. tA – A moddaning suyuqlanish temperaturasi; tA_2B_3 – A_2B_3 moddaning suyuqlanish temperaturasi; tB – B moddaning suyuqlanish temperaturasi. tA–E1–tA_2B_3–E2–tB likvidus chizig'i, undan yuqori sohalarda sistema to'liq suyuq holatda bo'ladi. N–E1–M–K–E2–L solidus chizig'i, undan past sohalarda sistema to'liq kristall holatda bo'ladi. tA–N–E1 oraligidagi sohada suyuqlik va A moddaning kristallari muvozanat holatida bo'ladi. tA_2B_3–E1–M–K–E2 oraligidagi sohada suyuqlik va A_2B_3 moddaning kristallari muvozanat holatida bo'ladi. tB–E2–L oraligidagi sohada suyuqlik va B moddaning kristallari muvozanat holatida bo'ladi. E1 – A va A_2B_3 sistemasining evtetik nuqtasi. E2 – B va A_2B_3 sistemasining evtetik nuqtasi.

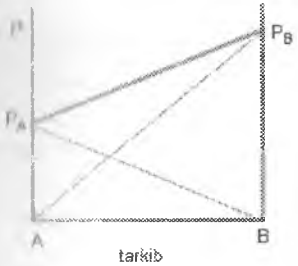
7.4. O'zaro cheksiz eriydigan uchuvchan suyuqliklar sistemasi. Eritmalar bug'ining tarkibi

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

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

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

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



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

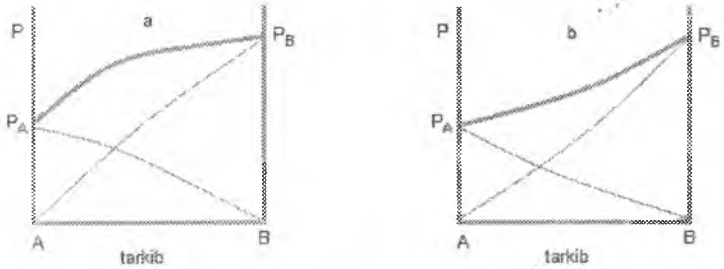
Diagrammada P_A – A komponentning toza suyuqlik ustidagi to'yingan bug' bosimi, P_B – B komponentning toza suyuqlik ustidagi to'yingan bug' bosimi. AP_B chizig'i B komponentning eritma ustidagi to'yingan bug' bosimini tarkibiga bog'liqligini aks ettiradi. BP_A chizig'i A komponentning eritma ustidagi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

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

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

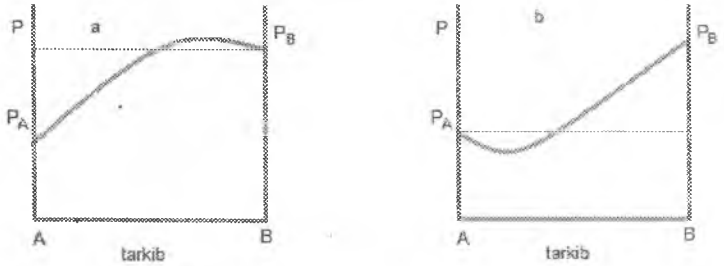
Raul qoninidan chetlashadigan (7.8-rasm) va grafikida maksimum yoki minimumga ega bo'lgan (7.9-rasm) sistemalar molekulasining tarkibi va tuzilishi har xil, qutbliligi yaqin bo'lgan suyuqliklardan hosil bo'ladi.

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



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

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

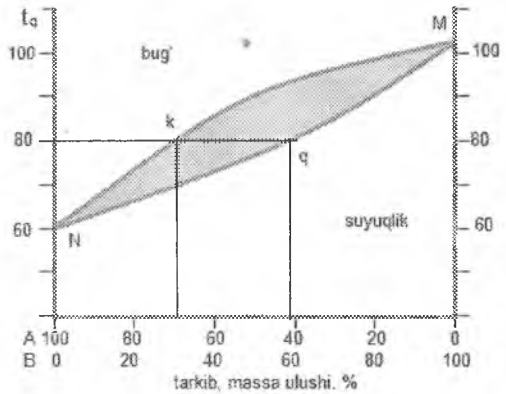


7.9-rasm. O'zaro cheksiz eriydigan, maksimum (a) va manimum (b) hosil qiladigan uchuvchan suyuqliklar sistemasining to'yingan bug' bosimini tarkibga bog'liqligi.

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

Sistema bug'latilganda har ikkala component ham bug' fazaga o'tadi. Biroq ularning suyuq va bug' fazadagi miqdari farq qiladi. Suyuqlik va bug' tarkibi D.P.Konovalov qonunlari bilan aniqlanadi. Konovalov termodinamika qonunlarini qo'llab, tajribaviy yo'l bilan eritma ustidagi to'yingan bug' bosimining eritma tarkibiga bog'liqligini aniqladi. Konovalovning birinchi qonuni quyidagicha ta'riflanadi: suyuqlik-bug' muvozanat holatida turgan, o'zaro cheksiz eriydigan ikki komponentli sistemada qo'shilishi umumiy bug' bosimini oshiradigan yoki qaynash temperaturasi kamaytiradigan

komponentning bug‘ fazadagi nisbiy ulushi suyuq fazadagiga nisbatan ko‘proq bo‘ladi. 7.10-rasmda shunday sistemalarning bug‘lanish-kondensatlanish diagrammasi keltirilgan.



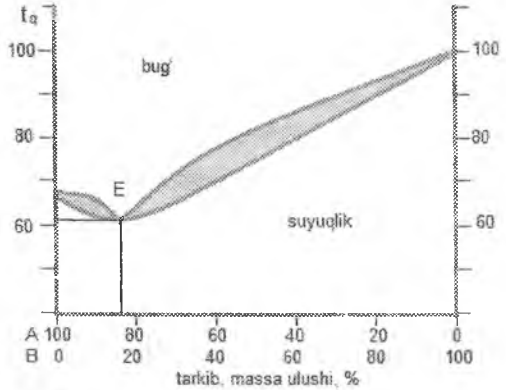
7.10-rasm. O‘zaro cheksiz eriydigan ikki komponentli sistemaning suyuqlik-bug‘ diagrammasi.

7.10-rasmdagi diagrammasida A moddaning qaynash temperaturasi 60°C, B moddaning qaynash temperaturasi 103°C ekanligini ko‘rish mumkin. NkM chizig‘idan yuqori temperaturalarda sistema to‘liq bug‘ holatda bo‘ladi, NqM chizig‘idan past temperaturalarda esa suyuq holatda bo‘ladi. Bu chiziqlar oraligida suyuq va bug‘ fazalar muvozanatda bo‘ladi. A moddaning qaynash temperaturasi kichikroq, to‘yingan bug‘ bosimi esa kattaroq. Konovalovning birinchi qonuniga ko‘ra muvozanatdagi aralashmaning bug‘ fazadagi A moddaning nisbiy ulushi suyuq fazadagiga nisbatan ko‘proq bo‘lishi kerak.

Ixtiyoriy, masalan, 80°C temperaturadan tarkib o‘qiga parallel chiziq o‘tkazamiz. Bu chiziqni grafikning NkM chizig‘i bilan kesishgan k nuqtasidan tarkib o‘qiga tushirilgan perpendikulyar bug‘ning tarkibini ko‘rsatadi: 69% A modda va 31% B modda. Xuddi shu temperaturadagi q nuqtadan tarkib o‘qiga tushirilgan perpendikulyar chiziq muvozanat vaqtidagi suyuqlikning tarkibini ko‘rsatadi: 42% A modda va 58% B modda. Keltirilgan natijalar qonunning to‘g‘riligi isbotlaydi.

Konovalovning ikkinchi qonuni grafikda maksimum va minimum hosil qiluvchi aralashmalar uchun tegishli. Ba'zi sistemalarda Raul qonunidan chetlanish shuncha katta bo'ladiki, sistemaumumiy bosimini tarkib bilan bog'liqlik egrisida bug' bosimi uchuvchanligi ko'proq (qaynash temperaturasi pastroq) bo'lgan komponentning toza komponentning bug' bosimidan g'am yuqoriroq bo'lgan nuqtalar mavjud bo'ladi (musbat chetlanish). Ba'zan grafikda eritmaning bug' bosimi uchuvchanligi kamroq (qaynash temperaturasi yuqoriroq) bo'lgan toza komponentning bug' bosimidan ham pastroq nuqtalar mavjud bo'ladi (manfiy chetlanish). Natijada umumiy bug' bosimi egrisida maksimum yoki minimum, qaynash temperaturasi egrisida aksincha minimum va maksimum nuqtalar paydo bo'ladi. Bunday nuqtalarni azeotrop nuqtalar deyiladi (7.8-rasm).

Konovalovning ikkinchi qonuni: umumiy bosim egrisidagi maksimum qaynash temperaturasidagi minimumga mos keladi hamda har ikkala faza, ya'ni muvozanatdagi eritma va uning bug'ini tarkibi bir xil bo'lgan aralashmaga to'g'ri keladi. Diagrammalarda ektremal nuqtalarga mos kuluvchi aralashma azeotrop yoki ajralmasdan qaynaydigan aralashma deyiladi.



7.11-rasm. O'zaro cheksiz eriydigan, azeotrop aralashma hosil qaladigan ikki komponentli sistemaning suyuqlik-bug' diagrammasi.

7.11-rasmdan ko'rinishicha, A moddaning qaynash temperaturasi 67°C, tarkibida 84% A modda va 16% B modda saqlagan aralashmaning qaynash temperaturasi esa 61°C ga teng. Ushbu sistema uchun aynan shunday tarkib azeotrop aralashma deyiladi. Agar shu

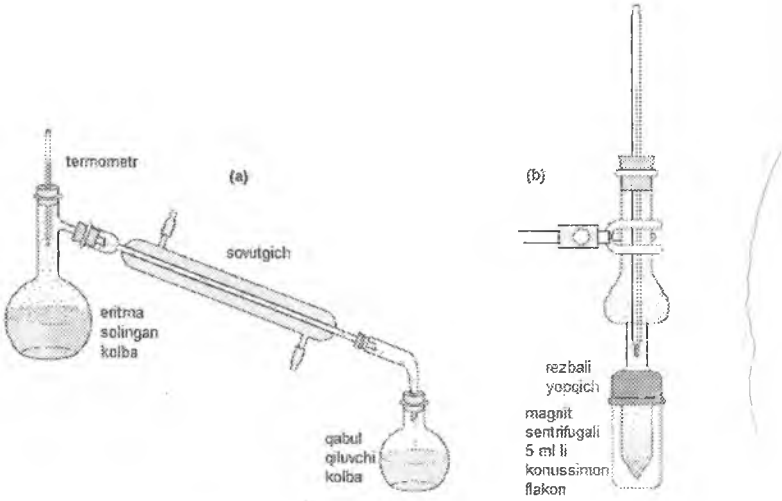
sistemani xona temperaturasidan asta sekin qizdirib borilsa, alohida komponentlar qaynashga ulgurmasdan 61°C temperaturada azeotrop aralashma ajralmasdan qaynaydi. Demak, azeotrop aralashmani oddiy haydash usuli bilan tarkibiy qismlarga ajratib bo'lmaydi.

O'zgarmas bosimda azeotrop aralashma domimiy temperaturada qaynaydi, biroq tashqi bosim o'zgarganda qaynash temperaturasi va aralashmaning tarkibi ham o'zgaradi. Bu holat azeotrop aralashmani kimyoviy birikma emas ekanligini ko'rsatadi. Ko'pincha qaynash temperaturasi minimal bo'lgan azeotrop eritmalar uchraydi, masalan, suv va etil spirti, atseton va metil spirti, benzol va sirka kislotasi va h.k. Kamroq uchraydigan, qaynash temperaturasi maksimal bo'lgan azeotrop aralashmalarga xlorid, sulfat, chumoli kislotalarning suvdagi eritmasi, eritma xloroform va atseton arashlashmasi misol bo'ladi.

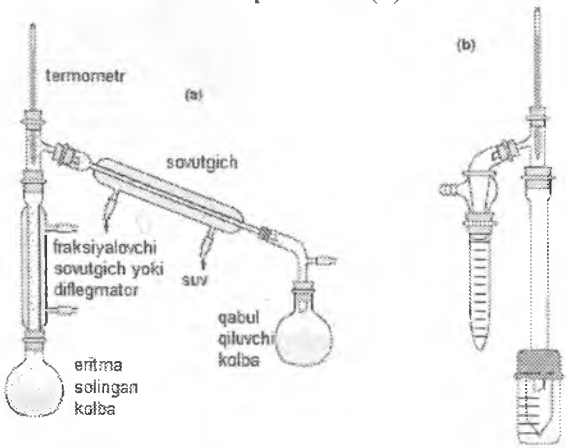
7.5. Rektifikatsiya

Endi eritmalarni tarkibiy qismlarga ajratish to'g'risida to'xtalib o'tamiz. Avval eritma komponentlaridan biri, ya'ni erituvchi uchuvchan suyuqlik, ikkinchisi, ya'ni erigan modda uchmaydigan qattiq bo'lgan holatni ko'ramiz. Bu holatda oddiy haydash qurilmasi (7.12-rasm) yordamida erituvchini erigan moddadan ajratib olish mumkin bo'ladi. Oddiy haydash qurilmasida eritma qaynashi natijasida erituvchi bug'lanadi, bug' sovitgichda kondensatlanib, qabul qiluvchi kolbada yeg'iladi. Eritma solingan kolbada konsentratsiya ortib boradi. To'yingan eritma hosil bo'lgandan so'ng erigan modda kristallana boshlaydi, keyin erituvchi ham qattiq fazaga o'tadi. Haydash hamma moddalar qattiq holga o'tguncha davom yetadi.

Agar eritma ikki uchuvchan suyuqlikdan iborat bo'lsa, oddiy haydash qurilmasida ularni ajratib bo'lmaydi. Buning uchun fraksion haydash qurilmasi (7.13) kerak bo'ladi. Oddiy haydash qurilmasidan farqli ravishda fraksion haydash qurilmasida fraksion ajratish uchun orqaga qaytaruvchi sovutgich yoki diflegmator o'rnatilgan. Suyuqliklarning bug'lari qaytar sovutgichda qondensatlanadi. Qaynash temperaturasi kichikroq bo'lgan suyuqlik qisman kondensatlanadi va bir qismi ikkinchi sovutgichga o'tadi va unda kondensatlanib qabul qiluvchi kolbada yeg'iladi.



7.12-rasm. Oddiy haydash uskunasi va (a) va mikromasshtabli oddiy distillash qurilmasi (b)[25].

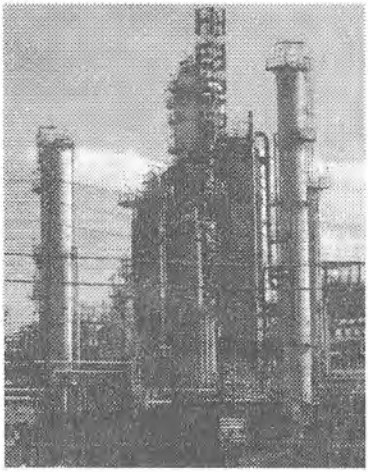


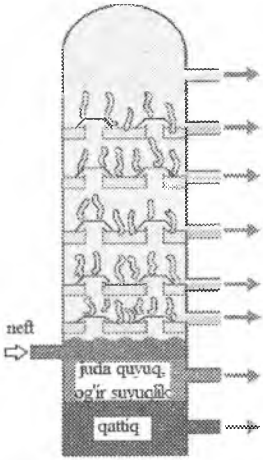
7.13-rasm. Fraksion haydash uskunasi (a) va mikromasshtabli fraksion distillovchi apparat (b)[26].

Qaynash temperaturasi yuqoriroq bo'lgan suyuqlik qaytar sovutgichda to'liq kondensatlanadi va ikkinchi sovutgichga o'tmasdan orqaga qaytadi. Birinchi suyuqlik to'liq haydalmaguncha temperatura ko'-

[25] David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 185.
[26] David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 177.

tarilmaydi. U to'liq haydalib bo'lgandan so'ng temperatura ko'tarilib, qaynash temperaturasi yuqoriroq bo'lgan suyuqlik ham ikkinchi sovutgichga o'tadi va boshqa qabul qiluvchi kolbada yeg'iladi. Fraksion haydash qurilmasida ko'p komponentli uchuvchan suyuqliklarni ham tarkibiy qismlarga ajratish mumkin. Azeotrop bo'lmagan aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratish jarayoni rektifikatsiya deyiladi. 7.14-rasmda sanoat rektifikatsion qurilmasining tasviri va ishlash prinsipi ko'rsatilgan. Biroq azeotrop aralashmalarni fraksion haydash usulida ham tarkibiy qismlarga ajratib bo'lmaydi.





7.14-rasm. Neftni fraksiyalash qurilmasining tashqi ko'rinishi[27] (chapda) va likobchali fraksion minoraning ishlash prinsipi[28] (o'ngda).

Rektifikatsiya jarayoni uzluksiz yoki uzlukli ishlaydigan rektifikatsion minoralarda amalga oshiriladi. Likobchali minoralar keng qo'llaniladi, unda minora bo'ylab ko'tarilayotgan bug' likobchalarda joylashgan suyuqlik bilan to'qnashib, kondensatlanadi (7.14-rasm). Rasmdan ko'rinishicha kolonna ichida gorizontal likobchalar joylashgan, ularning soni ajratilayotgan komponentlarning xossalariga bog'liq. Ishlab turgan minoraning har bir likobchasida ma'lum

[27] David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 177.
[28] Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 247.

tarkibli suyuqlik joylashadi. Suyuqlik sathi quyib olish quvurlarining balangligi bilan moslashtiriladi. Haydalishi kerak bo'lgan eritmani oldindan qizdirib, yuqori likobchalardan biriga yuboriladi. Suyuqlik pastroqda joylashgan likobchalarga oqib tushadi, chinki isitkich past qismida joylashgan. Suyuqlikning oson uchuvchan komponenti bug'lanadi, suyuq qismi pastroqdagi likobchaga oqib o'tadi. Pastroqqa tushgan suyuqlik muvozanatsiz holatga tushib, yana bir qismi bug'lanadi. Bir vaqtda bug'ning qisman kondensatlanish jarayoni ham sodir bo'ladi. Bug' va suyuqlikning to'qnashishi va ular tarkibining o'zgarishi likobchalarda sodir bo'ladi. Shunday tarzda suyuqlanish temperaturasi pastroq bo'lgan komponentlar yuqori likobchalarda, suyuqlanish temperaturasi yuqoriroq bo'lgan komponentlar pastki likobchalarda to'planadi.

7.6. Chekli eriydigan va o'zaro erimaydigan suyuqliklar. Taqsimlanish qonuni. Ekstraksiya

Ma'lum temperatura va konsentratsiya chegarasida gomogen sistema hosil qiladigan, temperatura va konsentratsiyaning boshqa sohasida geterogen sistema hosil qiladigan suyuqliklar o'zaro chekli eriydigan deb nomlanadi. O'zaro eruvchanlikning temperaturaga bog'liqlik xarakteriga ko'ra suyuqliklar to'rtta turga bo'linadi: 1) eruvchanlikning yuqori kritik temperaturasi mavjud; 2) eruvchanlikning quyi kritik temperaturasi mavjud; 3) eruvchanlikning yuqori va quyi kritik temperaturalari mavjud; 4) kritik temperaturalar mavjud emas.

Suyuqliklarning o'zaro eruvchanligini izobar sharoitda temperatura-tarkib koordinatalaridagi diagrammalar o'rdamida o'rganiladi. Diagramma saqlanish davrida ajralib qolmaydigan suyuqliklarning tarkilarini aniqlash imkonini beradi.

Fenol-suv, anilin-suv sistemalari yuqori kritik temperaturasi mavjud bo'lgan chekli eriydigan suyuqliklarga misol bo'ladi. Suvga oz-ozdan anilin qo'shib, yaxshilab aralashtirib turilsa, ma'lum temperaturada ma'lum tarkibgacha aralashma tiniq bo'lishini kuzatish mumkin. Suv analingan to'yingandan so'ng keyingi anilin qo'shilishi sistemaning hiralashishiga sabab bo'ladi. Bu aralashmani tindirilsa anilinning suvdagi to'yingan eritmasidan iborat yangi qatlam hosil bo'ladi. Sistema geterogen bo'lib qoladi va suyuqliklar o'zaro bir-birda ortiq erimaydi. Anilinning yangi ulushi qo'shilganda

ajralib qolgan qatlamning hajmi ortib boradi, suvning hajmi kamayib boradi. Qatlamlarning konsentratsiyasi esa o'zgarmasdan qoladi. Anilin qatlamida hamisha 3,4% suv, suv qatlamida esa hamisha 5,1% anilin bo'ladi.

Nihoyat anilindan yetarli darajada ko'p qo'shilsa anilinning suvdagi to'yingan eritmasidan iborat qatlam yo'qoladi, suvning anilindagi eritmasi qoladi. Shu tarkibdan boshlab suyuqliklarning cheksiz o'zaro eruvchanligi kuzatiladi.

Shunday qilib, ma'lum temperaturada ikkita to'yingan eritmadan iborat bo'lgan tarkib mavjud bo'ladi. Temperatura ortib borganda komponentlarning o'zaro eruvchanligi ham ortadi va geterogen sohaning hajmi kamayadi. Ma'lum temperaturadan ortgandan so'ng yuqori kritik temperaturasi mavjud komponentlarning cheksiz eruvchanligi kuzatiladi. Shunday temperaturadan biroz yuqori temperaturani eruvchanlikning yuqori kritik temperaturasi deyiladi. Ikkinchi fazaning paydo bo'lishi yoki yo'qolishi kuzatiladigan temperaturani gomogenlanish (yoki geterogenlanish) temperaturasi deyiladi.

Ba'zi hollarda o'zaro eruvchanlik juda kam bo'lganligi uchun, ularni o'zaro erimaydigan suyuqliklar deyish mumkin, masalan, suv-benzol, suv-simob. Suv va benzoldan iborat sistemani o'zgarmas temperaturada ko'rib ko'rib chiqamiz. Sistemada ikkita toza komponentlardan iborat ikki qatlam va ularning bug'lari mavjud. Agar suyuqliklar o'zaro ta'sirlashmasa, har birining bug'lanishi birbiriga bog'liq bo'lmagan tarzda sodir bo'ladi hamda har bir komponentning bug' bosimi o'zgarma temperaturada har qanday massa nisbatida o'zgarmas bo'ladi.

Agar ikkita o'zaro aralashmaydigan suyuqliklar sistemasiga uchinchi komponent qo'shilsa, u har ikki qatlamda taqsimlanadi. Masalan, suv-benzol aralashmasiga sirka kislotasi qo'shilsa, kislota fazfalararo dinamik muvozanat qaror topguncha suvda va benzolda eriydi. Izotermik va izobar sharoitda muvozanat qaror topishining sharti uchinchi komponentning har ikki fazadagi kimyoviy potensialining tenglashishi hisoblanadi.

Tenglashish taqsimlanish qonuniga asos bo'ladi: o'zgarmas temperaturada ikkita o'zaro aralashmaydigan suyuqliklarda taqsimlangan uchinchi komponentning har bir qatlamdagi konsentratsiyalari nisbati doimiydir.

$$K = \frac{C_A^1}{C_B^1} = \frac{C_A^2}{C_B^2} \qquad (7.6)$$

bu yerda K – taqsimlanish koeffitsienti, C_A^1, C_B^1, C_A^2 va C_B^2 uchinchi komponentnig turli miqdorlarida ikki suyuqlikdagi konsentratsiyalari.

Taqsimlanish koeffitsienti K temperaturaga va barcha moddalarning tabiatiga bog'liq, taqsimlanuvchi moddaning konsentratsiyasiga bog'liq emas. Shartli ravishda taqsimlanish koeffitsientini taqsimlanuvchi moddaning organik qatlamdagi konsentratsiyasini suv fazasidagi konsentratsiyasiga nisbati sifatida qaraladi. Fizik-kimyoviy amaliyotda taqsimlanish qonunidan foydalanib ekstraksiya jarayoni bajariladi. Ekstraksiya deb bir erituvchida erigan moddani boshqa, birinchi erituvchi bilan aralashmaydigan, erituvchi (ekstragent) bilan ajratib olinishiga aytiladi. Taqsimlanish koeffitsienti qancha katta bo'lsa, ekstraksiya jarayonining unumi shuncha yuqori bo'ladi. Ekstraksiyani imkon qadar to'liqroq bajarish uchun barcha ekstragent miqdorini bir marta qo'shmasdan, uni kichik ulushlar tarzida ko'p marta qo'shish tavsiya etiladi.

Nazorat savollari

1. Faza, komponet va erkinlik darajasi deb nimaga aytiladi?
2. Bir komnentli, ikki fazali sistemalarga misol keltiring.
3. Ikki komponentli, bir fazali sistemalarga misol keltiring.
4. Ikki komponentli, ikki fazali sistemalarga misol keltiring.
5. Fazaviy o'tishlarning nomini va mohiyatini tushintiring.
6. Fazalar muvozanati nima? Fazalar muvozanati statik holatmiyoki dinamik holatmi, nima uchun?
7. Suyuqlik–bug' fazalar muvozanatining sharti nima?
8. Gibbsning fazalar qoidasi ta'rifini ayting va izohlang.
9. Sistemaning holat diagrammasi nima va u qanday bog'liqliklarni ifodalaydi?
10. Suvning holat diagrammasini chizing. Diagramma ihtiyoriy nuqtadagi sistemaning erkinlik darajasi qanday aniqlanadi?
11. Bir komponentli sistemaning ariantsiz holatini tushintiring.
12. Fizik-kimyoviy analiz usuli nimadan iborat?

13. Termik analiz natijalariga ko'ra suyuqlinish diagrammasi qanday hosil qilinadi?
14. Nima uchun suyuqlanish diagrammasi bosimga bog'liq emas?
15. 7.6, 7.10, 7.11-rasmlardagi har bir diagrammada alohida maydonlar, nuqtalar, komponentlar soni, erkinlik darajasi va fazasidagi ahamiyatini izohlang.
16. O'zaro cheksiz eriydigan uchuvchan suyuqliklar sistemasiga misollar keltiring.
17. Eritmaning to'yingan bug' bosimi qanday topiladi?
18. Qanday aralashma Raul qonuniga bo'ysinuvchi ideal suyuqliklar sistemasi deyiladi?
19. Suyuqliklar aralashmasining bug' bosimi nima uchun Raul qonunidan chetlashadi? Musbat va manfiy chetlanish nima?
20. Konovalov birinchi qonuni qanday aralashmalarga tegishli? Ta'rifini izohlang.
21. Konovalov ikkinchi qonunining ta'rifini izohlang, u qanday aralashmalarga tegishli?
22. Konovalov qonuni buyicha suyuk fazada biror komponentning nisbiy miqdori oshirilsa, bug' fazada uning miqdori . . . .?
23. Azeotrop aralashmalarni oddiy haydash usuli bilan komponentlarga ajratish mumkinmi?
24. Azeotrop aralashmalar qanday xususiyatlarga ega?
25. Oddiy haydash (distillash) usulining mohiyati nima va qanday aralashmalar bu usul yordamida ajratiladi?
26. Fraksion distillash usulining mohiyati nima va qanday aralashmalar bu usul yordamida ajratiladi?
27. Rektifikatsiya nima? Rektifikatsion qurilmaning tuzilishi va ishlash prinsipini tushintiring.
28. Chekli eriydigan va o'zaro erimaydigan suyuqliklar sistemalariga misollar keltiring.
29. Taqsimlanish qonuni nima haqida va u qanday ta'riflanadi?
30. Ekstraktsiyaning mohiyatini izohlang.
31. Ekstraktsiya jarayonining qonuni qanday nomlanadi va ta'riflanadi?

IV ELEKTROKIMYO ASOSLARI

8. Elektrolitlarning eritmalari

8.1. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi, dissotsilanish darajasi. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar, dissotsilanish konstantasi.
8.2. Elektrolit eritmalari xossalarining noelektrolitlarnikidan chetlanishi.
8.3. Aktivlik. Eritmaning ion kuchi.
8.4. Suvning ion ko'paytmasi. Vodorod ko'rsatkich, bufer eritmalari. Tuzlarning gidrolizlanishi, eruvchanlik ko'paytmasi.
8.5. Elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi.
8.6. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik.
8.7. Konduktometrik titrlash.

8.1. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi, dissotsilanish darajasi. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar, dissotsilanish konstantasi

Elektrolitlar eritmasida kimyoviy energiyani elektr energiyaga va aksincha elektr enurgiyani kimyoviy energiyaga o'tishini, elektrolitlar ertmalarining xossalarini, elektr maydoni ta'sirida ionlarning harakatini o'rganuvchi fizikaviy kimyoning bo'lagi elektrokimyo deb nomlanadi. Eritmalarda suyuqlanmalarda qisman yoki to'liq ionlarga ajraladigan kimyoviy birikmalar elektrolitlar deb nomlanadi. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar mavjud. Kuchli elektrolitlar deyarli to'liq ionlarga dissosiyalanadi. Kuchli elektrolitga kuchli kislotalar *(H_2SO_4, HNO_3, HCl, HBr, HI, $HClO_4$, $HClO_3$, $HMnO_4$, H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$ va h.k.)*, ishqorlar va deyarli barcha suvda eriydigan tuzlar kiradi. Kuchsiz elektrolitlar ionlarga qisman dissotsiyalanadi, ularga kuchsiz kislotalar *(H_2SO_3, H_2S, HNO_2, $HClO$, H_2CO_3, HPO_2, H_3PO_3, H_2SiO_3, organik kislotalar va h.k.)*, suvda erimaydigan va organik asoslar, ammoniy gidroksidi, shuningdek ba'zi tuzlar kiradi.

Elektrolitik dissotsilanish haqida birinchi ilmiy asoslangan nazariya S.Arrenius tomonidan 1883 yilda yaratilgan. Aynan Arrenius moddalarni eritmalarda ionlarga parchalanishini elektrolitik dissotsilanish deb atagan. Unga ko'ra eritmalarda dissotsilanib

vodorod kationlarini hosil qiluvchi moddalar kislotalar, gidroksid anionlarini hosil qiluvchi moddalar esa asoslar deb nomlanadi.

Vodorod va gidroksid ionlarining birikib suv hosil qilishligi neytrallanish deyiladi. Kation va anion hosil qilib dissotsilanadigan moddalar tuzlar deyiladi. Suvda ionlarga to'liq dissotsilanishi tuzlarning umumiy xossalari hisoblanadi. Kislota va asoslar esa to'liq dissotsilanmaydi.

Elektrolitik dissotsilanish jarayonining eng muhim miqdoriy tavsiflari – dissotsilanish darajasi va dissotsilanish konstantasidir. *Dissotsilanish darajasi* – dissotsilangan molekulalar sonini (miqdorini, konsentratsiyasini) umumiy molekulalar soniga nisbatiga teng:

$$\alpha = \frac{N(dissotsilangan)}{N(umumiy)} = \frac{n(dissotsilangan)}{n(umumiy)} = \frac{C(dissotsilangan)}{C(umumiy)} \qquad (8.1)$$

bu yerda α – dissotsilanish darajasi.

Dissotsilanish darajasi moddaning tabiatiga, erituvchining tabiatiga, tempetaturaga, erigan moddaning konsentratsiyasiga bog'liq. Konsentratsiya kamayganda dissotsilanish darajasi ortadi. Cheksiz suyultirilgan eritmalarda modda to'liq ionlarga parchalanadi, ya'ni α=1.

Dissosilanish, ayniqsa kuchsiz elektrlitlar uchun, qaytar kimyoviy jarayondir. Har qanday qaytar jarayonlar kabi muvozanat holati va muvozanat konstantasi bilan xarakterlanadi. Dissosilanish reaksiyasining muvozanat konstantasi – dissotsilanish konstantasi deyiladi. Masalan, nitrit kislotaning dissotsilanish reaksiyasi:

$$HNO_2 \leftrightarrow H^+ + NO_2^-$$

Shu reaksiyaning dissotsilanish konstantasi:

$$K_d = \frac{[H]^+ \cdot [NO_2]^-}{[HNO_2]} \qquad (8.2)$$

bu yerda K_d – dissotsilanish konstatasi; muvozanat vaqtidagi $[H]^+$ – vodorod ionlarining, $[NO_2]^-$ – nitrit ionlarining va $[HNO_2]$ – nitrit kislota molekulalarining konsentratsiyasi.

Dissotsilanish darajasi va konstantasini bog'liqligini chiqarish uchun yuqoridagi reaksiyada kislotaning dastlabki konsentratsiyasi C mol/l, dissotsilanish darajasi α deb qabul qilamiz. U holda dissotsilangan molekulalar konsentratsiyasi αC ga teng bo'ladi. Muvozanat vaqtida har bir ionning konsentratsiyasi ham αC ga teng

bo'ladi. Dissotsilanmagan molekulalarning konsentratsiya $(1-\alpha)C$ ga teng bo'ladi. Shu qiymatlarni (8.1) tenglamaga qo'yamiz:

$$K_d = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \qquad (8.3)$$

(8.3) ifoda dissotsilanish darajasi bilan konstantasining bog'liqligini ko'rsatib, Osvaldning suyultirish qonuni deyiladi. Kuchli elektrolitlar uchun $\alpha \approx 1$ bo'lganligi uchun kasrning surati 0 ga teng, u holda dissotsilanish konstantasi ma'noga ega emas. Kuchsiz elektrolitlar uchun α 1 dan ancha kichik, ya'ni $\alpha \approx 0$ bo'lganligi uchun kasrning maxraji deyarli 1 ga teng. U holda kuchsiz elektrolitlar uchun:

$$K_d = \alpha^2 C \qquad (8.4)$$

(8.4) ifodadan ko'rinishicha, dissotsilanish darajasi konsentratsiyaning kvadrat ildiziga teskari proporsional. Masalan, konsentratsiya 100 marta kamayganda dissotsilanish darajasi 10 marta ortadi.

Arraniusning elektrolitik dissotsilanish nazariyasi kuchsiz elektrolitlar nazariyasini rivojlantirish uchun juda katta ahamiyatga ega bo'ldi. U asosida eritmalarning juda ko'p kollegativ xossalarini tushintirish mumkin bo'ldi. Osvaldning suyultirish qonunidan foydalanib suvli eritmalarda elektrolitlarning dissotsilanish darajasi batafsil o'rganildi. Biroq keyinchalik Arrenius nazariyalari ba'zi kamchiliklarga ega ekanligi ma'lum bo'ldi.

Arrenius nazariyasi elektrolitlarning ionlarga dissotsilanish sababini tushuntirmaydi, erituvchining ishtiroki ko'rib chiqilmaydi. Kislot va asos tushunchalarini talqin etilishi ham biroz no'to'g'ri ekanligi ma'lum bo'ldi. Amalda ma'lumki, ko'plab organik moddalar dissotsiyalanib vodorod ionlarini hosil qilmaydi, biroq kislota xossalarini namoyon yetadi. Ko'plab moddalar tarkibida gidroksid guruhlari yo'q bo'lishiga qaramasdan asos xosslarini namoyon yetadi.

Arrenius nazariyasi ionlarni erituvchi molekulalari bilan ta'sirlashuvini hisobga olmaganligi uchun ionlarning, jumladan vodorod ionlarini, solvatlanish jarayonini ko'rsatib berolmagan. Keyinchalik ma'lum bo'lishicha H^+ ionida zaryad zichligi juda katta bo'lganligi uchun katta aktivlikka ega, erituvchi molekulalari bilan solvatlanadi. Suvda u erkin ion holida emas, gidroksoniy H_3O^+ ioni

holida uchraydi. Eritmada erkin ionlar bo'lmaydi, balki har tarafdan erituvchi molekulalari bilan o'ralgan solvatlangan yoki gidratlangan ionlar hosil bo'ladi.

Arrenius nazariyasi bo'yicha yana bir narsani – ba'zi moddalar suvda neytral bo'lgani holda toza sirka kislotasida asos xossalarini, suyuq ammiakda kislota xossalari namoyon qilishligini tushintirib bo'lmadi. Kelitirilgan dalillar shuni ko'rsatadiki, ionlar shunchaki erituvchi muhitida mexanik taqsimlangan emas, erituvchi va erigan modda o'rtasida ta'sirlashuv bor, erituvchining tabiati ahamiyatsiz emas. Nazariyaning yana bir kamchiligi uni kuchli elektrolitlar eritmalarining ba'zi xususiyatlarini tushintirishga to'g'ri kelmasligidir.

Keyinchalik, XX asrning birinchi yarmida, Brensted-Louri tomonidan kislota va asoslarning proton nazariyasi yaratildi. Proton nazariyasiga ko'ra, kislota – proton bera oladigan modda, asos – proton biriktira oladigan modda. Protonini yo'qotib kislota asosga, protonning potensial akseptoriga aylanadi.

Eritilgan kislota yoki asosning erituvchi bilan ta'sirlashuv darajasi uni proton berish yoki olish qobiliyatiga ko'p jihatdan bog'liq. Masalan, $HClO_4$, HCl, HBr va boshqalar suvli eritmalarda kuchli kislota hisoblanadi. Agar suv o'rniga erituvchi sifatida protonlarning kuchsiz akseptori bo'lgan toza sirka kislotasi olinsa, faqatgina perxlorat kislota kuchliligicha qoladi. Xlorid, bromid kislotalar sirka kislotasida kuchsiz elektrolit, muvozanat chapga siljigan. Protonni biriktirishga nisbatan ajratib chiqarish qobiliyati kuchliroq bo'lgan erituvchilarni protogen deb nomlanadi. Shunday turdagi erituvchilarda kislotaning dissitsilanishi qiyinroq bo'ladi, lekin asosning dissotsilanishi osonlashadi:

$$(CH_3)_3N + CH_3COOH \rightarrow (CH_3)_3NH^+ + CH_3COO^-$$

Trimetilaminning suvdagi eritmasi kuchsiz elektrolit bo'lsa, uning toza sirka kislotadi eritmasi kuchli elektrolitdir.

Kislotalarning dissotsilanishi erituvchining kislotani protoniga moyilligi bilan belgilanadi. Moyillik yuqori bo'lsa, kislota osonroq dissotsilanadi. Protonga moyilligi bo'lgan erituvchilarni protofil deb ataladi. Protofil erituvchida, masalan, suyuq ammiakda juda kuchsiz HCN kuchli bo'lib qoladi.

Kislota va asoslarning tabiati va ularning dissotsilanishi to'g'risidagi nazariya G.Lyuis tomonidan rivojlantirildi. Unga ko'ra kislota – elektron juftlarining akseptori, asos – elektron juftlarining donoridir. Lyuis nazariyasi moddalarning kislota-asos xossalarini ularda protonning borligi bilan bog'lamaydi. Unga ko'ra kislota (SO_3) va asos (H_2O) o'rtasida H_2SO_4 hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan ta'sirlashuvni quyidagicha tasvirlash mumkin:

Kislota + asos → reaksiya mahsuloti

Lyuis nazariyasi Brensted nazariyasini inkor etmaydi. U kislota-asos ta'sirlashuvida qatnashuvchi moddalarning sonini ko'paytiradi, organik moddalar reaksiyalarining mexanizmini tushintirish uchun juda qulay. Biroq, kislota-asos ta'sirlashuvini tushintirishda Brensted-Louri nazariyasini qo'llash maqsadga muvofiqroq bo'ladi, chunki unda proton prinsipial ahamiyatga ega.

8.2. Elektrolit eritmalari xossalarining noelektrolitlarnikidan chetlanishi

Elektrolit eritmalarining xossalari noelektrolit xossalaridan miqdoriy farq qiladi. Eritmalar osmotik bosimini o'rgangan Vant-Goff elektrolit eritmasining osmotik bosim xuddi shunday konsentratsiyali noelektrolit eritmasinikidan ancha yuqori bo'lishligini aniqladi. Elektrolit eritmasi uchun osmotik bosim:

$$P = iCRT \qquad (8.5)$$

bu yerda: C – eritma konsentratsiyasi, R – universal gaz doimiysi, T – temperatura, K, i – izotonik koeffitsient.

Aynan izotonik koeffitsient moddaning ionlarga parchalanishini hisobga oladi. Shunga o'xshab eritmaning qaynash temperaturasini ko'tarilishi va muzlash temperaturasining pasayishi ifodalarida xuddu shu izotonik koeffitsient qo'llaniladi:

$$\Delta T_{muz} = iKC \qquad (8.6)$$

$$\Delta T_{qay} = iEC \qquad (8.7)$$

Izotonik koeffitsientning qiymati dissotsilanish jarayonida hosil bo'ladigan ionlarning soniga bog'liq. Eritilgan elektrolit molekularining soni N, dissotsilanish darajasi α ga teng bo'lsin. U holda dissotsilangan molekulalarning soni αN, dissotsilanmagan molekulalar-

ning soni esa $(1-\alpha)N$ ga tengbo'ladi. Har bir dissotsilangan molekuladan k sondagi ionlar hosil bo'lsa, eritmadagi umumiy ionlar soni αNk ga teng bo'ladi. Eritmadagi barcha zarrachalarning, ya'ni dissotsilanmagan molekulalar va dissotsilangan molekulalardan hosil bo'ladigan umumiy zarrachalar soni:

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

Izotonik koeffitsient eritmadagi barcha zarrachalar sonini dastlabki eritilgan molekulalar soniga nisbatiga teng:

$$i = \frac{[1+\alpha(k-1)]N}{N} = 1+\alpha(k-1) \qquad (8.8)$$

(8.8) ifodaga ko'ra izotonik koeffitsient elektrolitning dissotsilanish darajasiga va bitta molekuladan nechta ion hosil bo'lishiga bog'liq. Masalan, $NaOH$ dissotsilanganda ikkita ion hosil bo'ladi, $k = 2$, u kuchli elektrolit, shuning uchun $\alpha \approx 1$. Izotonik koeffitsientni hisoblaymiz: $i = 1 + 1(2-1) = 2$. Demak, kuchli elektrolitlarda izotonik koeffitsient deyarli bitta molekuladan hosil bo'ladigan ionlar soniga teng. Shunga ko'ra K_2SO_4 eritmasida $i = 3$.

Kuchsiz elektrolitlarda α 1 dan ancha kichik bo'lganligi uchun izotonik koeffitsient 1 dan biroz kattaroq bo'ladi, ya'ni kuchsiz elektrolitlarning osmotik bosimi, qaynash va muzlash temperaturasi ozgina o'zgaradi.

8.3. Aktivlik. Eritmaning ion kuchi

Konsentratsiya va konsentratsiya bo'yicha dissotsilanish konstantasi ideal eritmalar uchun qo'llaniladi, bunda ionlarning o'zaro ta'sirlashuvi hisobga olinmaydi. Kuchli elektrolitlar eritmasida ionlar orasidagi elektrostatik ta'sirlashish kattaroq bo'ladi va ularga idealmas, real eritmalar deb qarash kerak. Kuchsiz elektrolitlar eritmalarida ionlar orasidagi ta'sirlashish ular qisman dissosilanganligi uchun kuchsizroq. Elektrolitlarni statistik nazariyasi uchun boshlang'ich shart quyidagilarga asoslanadi: eritmaning hajmida ionlar xaotik (betartib) emas, balki kulon ta'sirlashish qonuniga binoan tarqalgan. Har bir ionning atrofida markaziy ionga qarama-qarshi ishorali ionlardan iborat ion atmosferasi (ion buluti) mavjud. Turli ishorali elektr zaryadlarini fazoda shunday taqsimlanishi ular o'rtasidagi tortishishning potensial energiyasiga bog'liq. Shuning

uchun o'zaro tortishishning energiyasini hisoblab elektrolitlarning hamma termodinamik xosslarini tushunish va elektrolitlarning suyultirilgan eritmalarini ba'zi xosslarini topish mumkin.

Real eritmalarda ionlarning ta'sirlashuvi (ion kuchi) natijasida konsentratsiya o'zgarganda dissotsilanish konstantasining ozgina o'zgarishini aktivlik deb ataladigan konsentratsion parametr hisobga oladi. Aktivlik shunday kattalikki, uni konsentratsiya o'rniga termodinamik tenglamalarga qo'yilganda real eritmalar uchun qo'llash mumkin bo'ladi:

$$a = C \cdot \gamma \qquad (8.9)$$

bu yerda: a – moddaning aktivligi, mol/l; C – moddaning konsentratsiyasi, mol/l; γ – molyar aktivlik koeffitsienti, o'lchovsiz kattalik.

Agar konsentratsiya molyal kattalik bilan ifodalansa, aktivlik koeffitsienti molyal aktivlik koeffitsienti deb ataladi.

Eritmaning ion kuchi – elektrolit eritmasidagi ionlarning elektrostatik ta'sirlashuvini xarakterlovchi kattalikdir. U elektrolitning tabiatiga bog'liq emas, ionlarning konsentratsiyasi va zaryadiga bog'liq. Ion kuchi eritmadagi ionlar konsentratsiyasi bilan shu ionlar zaryadi kvadrati ko'paytmasi yig'indisining yarmiga teng:

$$I = \frac{1}{2}\sum_i C_i Z_i^2 \qquad (8.10)$$

bu yerda: I – ion kuchi, C – ionlar konsentratsiyasi, Z – ionlarning zaryadi.

Ion kuchini hisoblashda ionlarning haqiqiy konsentratsiyasidan foydalanish kerak. Masalan, 1000 g suvda 0,01 mol $CaCl_2$ va 0,1 mol Na_2SO_4 eritilgan bo'lsa, ion kuchi:

$$I = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}02 \cdot 1^2 + 0{,}2 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 2^2) = 0{,}33$$

Kuchsiz elektrolitlarning ion kuchi uning konsentratsiyasini dissotsilanish darajasiga ko'paytsami tarzida hisoblanadi. No'elektrolit eritmasining ion kuchi no'lga teng deb qabul qilinadi.

Eritmaning ion kuchi ionlar aktiligiga ta'sir qiladi. Ma'lum elektrolitning eritmadagi aktivlik koeffitsienti faqat eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'lib, ionlarning tabiatiga bog'liq emas. Bu ion

kuchi qoidasi deb nomlanadi uning qiymati 0,2 dan kam bo'lganda rioya qilinadi.

8.1-jadvalda ba'zi ionlarning ion kuchi bilan aktivlik koeffitsientining bog'liqligi keltirilgan.

8.1-jadval

Ionlarning ion kuchi va aktivlik koeffitsientining bog'liqligi

Ion kuchi	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
Ionlar	Aktivlik koeffitsienti						
H^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,90	0,88	0,84
OH^-, Li^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,85	0,81
Na^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,84	0,80
Cl^-, Br^-, I^-	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,84	0,79
SO_4^{2-}	0,77	0,71	0,63	0,56	0,35	0,35	0,26

Jadvalda keltirilgan ma'lumotlar faqat suyultirilgan eritmalar uchun muvofiq bo'lib, konsentrlangan eritmalarga to'g'ri kelmaydi.

8.4. Suvning ion ko'paytmasi, eruvchanlik ko'paytmasi. Vodorod ko'rsatkich, bufer eritmalari. Tuzlarning gidrolizlanishi

Kislota va asoslarning suvli eritmalarini kislota-asos xossalari suvning o'zini dissotsilanishi bilan bog'liq:

$$2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$$

Suvli eritmalarda suvning aktiligi deyarli o'zgarishsiz qoladi. Sababi toza suvdagi ionlarning aktivligi taxminan konsentratsiyalariga teng, suvning ion ko'paytmasi esa:

$$K = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \qquad (8.11)$$

25°C da uning qiymati $1 \cdot 10^{-14}$ ga teng va temperatura ortishi bilan ortadi. Vodorod ioni suv molekulasi bilan birikishi natijasida kation sifatida gidroksoniy ioni mavjud bo'ladi.

Kislotali muhitda $[H^+] > 10^{-7}\ mol/l$, ishqoriy muhitda esa $[H^+] < 10^{-7}\ mol/l$. Ion ko'paytmasi erituvchining eng muhim kattaligi bo'lib, barcha reaksiyalar borishini imkoniyati va to'liqligini belgilaydi. Suvning ion ko'paytmasi yordamida vodorod va gid-

roksid ionlarining konsentratsiyasini oson aniqlash mumkin. Toza suvda $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}\ mol/l$.

Eruvchanlik ko'paytmasi (L_a) – berilgan temperaturada qiyin eruvchan moddalarning to'yingan eritmasidagi ionlar konsentratsiyalarining ko'paytmasidir. Qiyin eruvchan moddaning to'yingan eritmasini cheksiz suyultirilgan deb hisoblash mumkin, shuning uchun ionlarning aktivligin konsentratsiya bilan almashtirish mumkin. Masalan, qo'rg'oshin (II)-xloridning ion ko'paytmasi:

$$PbCl_2 \leftrightarrows Pb^{2+} + 2Cl^-$$

$$L_a = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$$

Eruvchanlik ko'paytmasi qancha kichik bo'lsa, moddaning eruvchanligi va ion hosil qilish imkoniyati shuncha kichik bo'ladi.

Eritmaning "kislotalilik" yoki "ishqoriylilik" darajasi vodorod ko'rsatkich pH bilan baholanadi. Vodorod ko'rsatkich deb eritmadagi vodorod ionlari aktivligining (konsentratsiyasining) manfiy o'nli logorifmiga aytiladi:

$$pH = -\lg[H^+] \qquad (8.12)$$

Toza suvning vodorod ko'rsatkichi:

$$pH = -\lg[H^+] = -lg10^{-7} = 7$$

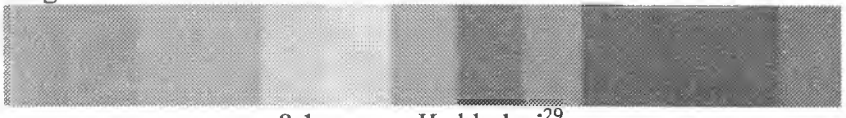
Demak suvda, ya'ni neytral muhitda $pH = 7$ ga teng. Kislota eritmasida vodorod ionlarning konsentratsiyasi ortadi. U holda pH qiymati kamayadi, kislotada $pH < 7$. Ishqor eritmasida gidroksid ionlarining konsentratsiyasi ortadi, vodorod ionlarining konsentratsiyasi esa kamayadi. U holda $pH > 7$ bo'ladi.

Xuddi shunga o'xshash gidroksid ko'rsatkichdan ham foydalaniladi. Gidroksid ko'rsatkich deb eritmadagi gidroksid ionlari aktivligining (konsentratsiyasining) manfiy o'nli logorifmiga aytiladi. Toza suvning gidroksid ko'rsatkichi:

$$pH = -\lg[OH^-] = -lg10^{-7} = 7$$

Xuddi shunga o'xshash ion ko'paytmasining ko'rsatkichidan ham foydalaniladi, u esa eritmaning ion ko'paytmasining manfiy o'nli logorifmiga teng. Suvning ion ko'rsatkichi 14 ga teng. Ion ko'rsatkich eritmaning pH da ifodalanigan kislotalilik shkalasini belgilaydi (8.1 rasm). Demak, suvning kislotalik shkalasi 14 ga teng:

pH ko'rsatkichiga qarab universal indikatorning rangi quyidagicha o'zgaradi:



8.1 rasm. pH shkalasi[29].

Suvdagi eritmalarda pH qiymati 0 dan 14 gacha o'zgaradi. Lekin temperatura o'zgarganda va konsentratsiya yetarlicha katta bo'lganda $pH < 0$ yoki $pH > 14$ qiymatlari ham bo'lishi mumkin. Vodorod ko'rsatkich qancha kichik bo'lsa, kislota shuncha kuchli bo'ladi, u qancha katta bo'lsa, ishqor shuncha kuchli bo'ladi.

Ba'zan eritmalardagi vodorod ko'rsatkichni o'zgarmasdan ushlab turish talab etiladi. Buning uchun bufer eritmalardan foydalaniladi. Suyultirilganda yoki kamroq miqdorda kislota yoki ishqor qo'shilganda pH qiymatini deyarli o'zgartimasdan saqlab qoluvchi eritmalar bufer eritmalar deb ataladi. Bufer eritmalarga kiradi:

kuchsiz kislota va shu kislotaning kuchli asos bilan hosil qilgan tuzining aralashmasi ($CH_3COOH + CH_3COONa$);

kuchsiz asos va shu asosning kuchli kislota bilan hosil qilgan tuzi aralashmasi ($NH_4OH + NH_4Cl$);

ko'p asosli kislota tuzlarining aralashmasi ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$).

Bufer eritmalarda pH qiymatining o'zgarmasligi quyidagicha tushintiriladi. Masalan, sirka kislota va uning tuzi sistemasida kislota kuchsiz elektrolit sifatida qisman ionlarga parchalanadi, tuz kuchli elektrolit sifatida deyarli to'liq ionlarga parchalanadi:

$$CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + H^+ \quad (8.13)$$

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+ \quad (8.14)$$

[29] Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 149.

(8.13) tenglama bo'yicha dissotsilanish konstantasi:

$$K = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} \quad (8.15)$$

Bundan:

$$[H^+] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot K}{[CH_3COOH]} \quad (8.16)$$

CH_3COO^- ionlari sirka kislotasidan oz miqdorda hosil bo'ladi, lekin tuzdan juda ko'p miqdorda hosil bo'ladi. Tuzdan hosil bo'lgan bu ionlar kislotaning dissotsilanishini deyarli yo'qqa chiqaradi. Bu ionlarning konsentratsiyasi tuzning konsentratsiyasiga teng bo'lib qoladi:

$$[CH_3COO^-] = [CH_3COONa]$$

Buni (8.16) tenglamaga qo'yib vodorod ko'rsatkichni hisoblaymiz:

$$pH = -lgK + lg\frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]} \quad (8.17)$$

Umuman bufer eritmalar uchun vodorod ko'rsatkich quyidagicha bo'ladi:

$$pH = -lgK + lg\frac{[tuz]}{[kislota]} \quad (8.18)$$

Demak, ma'lum bufer eritma uchun pH ning qiymati va uning o'zgarishi asosan kuchsiz kislota yoki asosning dissotsilanish konstatasiga va tuz konsentratsiyasini kislota konsentratsiyasiga nisbatiga teng. Eritmaga ko'p bo'lmagan miqdorda kislota yoki ishqor qo'shilganda uning qiymati deyarli o'zgarmaydi. Agar bufer eritmaga kuchli kislota qo'shilsa, eritmada ko'p miqdorda bo'lgan CH_3COO^- ionlari vodorod ionlarini bog'lab dissotsilanmagan CH_3COOH molekulalarga aylantiradi. Eritmaga kuchli ishqor qo'shilsa, eritmadagi ko'p miqdorda CH_3COOH molekulalari gidroksid ionlarini neytrallaydi. Hosil bo'ladigan suv molekulalari reaksiya muhitiga ta'sir ko'rsatmaydi.

Eritmaning bufer ta'siri bufer sig'imi kattaligi bilan belgilanadi. Bufer sig'im deb pH qiymatini bir birlikka o'zgartirish uchun 1 l bufer eritmaga qo'shilishi kerak bo'ladigan kuchli kislota yoki kuchli asosning hisoblangan ekvivalent miqdoriga aytiladi. Bufer sig'imi bufer eritma komponentlarining tabiati va umumiy konsentratsiyasiga hamda ularning konsentratsiyalari nisbatiga bog'liq.

Bufer eritma komponentlarining konsentratsiyasi qancha ko'p bo'lsa va tuzning kuchsiz kislota yoki asos konsentratsiyasiga nisbati birga yaqin bo'lsa, bufer sig'imi shuncha katta bo'ladi.

Talab etiladigan pH qiymatiga ega bo'lgan bufer eritmani imkon qadar bir xil konsentratsiyali va hosoblangan hajmli kuchsiz kislota (asos) va tuz eritmalarini aralashtirib tayyorlash mumkin.

Eritma muhitiga tuzlarning gidrolizlanishi ham katta ta'sir ko'rsatadi. Tuzlarning gidrolizlanishi to'g'risida umumiy va noorganik kimyo kursida tanishgansiz. Moddalarni suv bilan almashinish reaksiyasiga kirishib parchalanishi gidroliz deb ataladi. Tuzlar tarkibidagi kuchsiz kislotaning anioni yoki kuchsiz asosning kationi gidrolizlanishi ma'lum.

Kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan natriy atsetat tuzining gidrolizlanishini ko'rib chiqamiz. Bu tuz suvda eritilganda dissotsilanadi:

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

Atsetat ionlari suv bilan qaytar reaksiya bo'yicha gidrolizlanadi:

$$CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + OH^- \qquad (8.19)$$

(8.19) reaksiya bo'yicha muvozanat, ya'ni gidroliz konstantasi:

$$K_g = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \qquad (8.20)$$

(8.20) ifodani o'ng tomonini vodorod ionlari konsentratsiyasiga ko'paytiramiz:

$$K_g = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-][H^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]} \qquad (8.21)$$

$$K_s = [OH^-][H^+]$$

hamda

$$K_k = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

ekanligini hisobga olsak:

$$K_g = \frac{K_s}{K_k} \qquad (8.22)$$

Demak, tuzning gidroliz konstantasi suvning dissotsilanish konstantasini kislotaning dissotsilanish konstantasiga nisbatiga teng. Dissotsilanish konstantasi qancha kichik bo'lsa, ya'ni kislotaning kuchi qancha kam bo'lsa, gidroliz darajasi shuncha katta bo'ladi.

Gidroliz konstantasi bilan gidroliz darajasining (gidrolizlangan molekulalar miqdorini umumiy molekulalar miqdoriga nisbati) bog'liqligi dissotsilanish konstantasi bilan dissotsilanish darajasining bog'liqligi kabidir, unga biroz o'zgartirish kiritamiz:

$$K_g = C_0\beta^2 = \frac{C_0^2\beta^2}{C_0} = \frac{[OH^-]^2}{C_0} \qquad (8.23)$$

bu yerda: C_0 – tuzning boshlang'ich konsentratsiyasi; β – gidrolizlanish darajasi; $[OH^-]$ – gidroksid ionlarining muvozanat konsentratsiyasi.

(8.23) tenglamadan:

$$[OH^-] = \sqrt{K_g C_0}\,; \qquad \beta = \sqrt{\frac{K_g}{C_0}} = \sqrt{\frac{K_s}{K_k C_0}} \qquad (8.24)$$

(8.24) tenglamaga ko'ra gidroliz darajasi tuzning konsentratsiyasiga teskari proporsional, eritmani suyultirish gidrolizni chuqurlashtiradi.

Eritmaning pH qiymatini (8.21), (8.22), (8.24) ifodalar asosida quyidagicha hisoblash mumkin:

$$[H^+] = \frac{K_s}{[OH^-]} = \sqrt{\frac{K_s K_k}{C_0}} \qquad (8.25)$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\frac{1}{2}lgK_s - \frac{1}{2}lgK_k + \frac{1}{2}lgC_0 \qquad (8.26)$$

(8.26) tenglamadan pH qiymati $\frac{1}{2}lgK_s$ dan, ya'ni 7 dan katta bo'lishi, eritmaning ishqoriy muhitga ega bo'lishligi ko'rinib turibdi. (8.24), (8.25), (8.26) ifodalar ko'rsatishicha, kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzlar eritmasining asosliligi yoki pH qiymati kislotaning kuchi kamayishi va tuzning konsentratsiyasi ortishi bilan kamayadi, lekin konsentratsiya ortishi bilan gidroliz darajasi kamayadi.

Kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuz eritmasining vodorod ko'rsatkichi:

$$pH = -\lg[H^+] = -\frac{1}{2}lgK_s + \frac{1}{2}lgK_a - \frac{1}{2}lgC_0 \qquad (8.27)$$

bu yerda: K_a – asosning dissotsilanish konstantasi. (8.27) tenglamadan pH qiymati $\frac{1}{2}lgK_s$ dan, ya'ni 7 dan kam bo'lishi, eritmaning kislotali muhitga eag bo'lishligi ko'rinib turibdi.

8.5. Elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi

Elektr o'tkazuvchilar ikki turga bo'linadi. Birinchi tur o'tkazuvchilar elektr tokini qattiq holatda yoki suyuqlangan holatda erkin elektronlar hisobiga o'tkazadi, ularga metallar, grafit, karbin kiradi. Ikkinchi tur o'tkazuvchilar elektr tokini eritma yoki suyuqlanma holida ionlar hisobiga o'tkazadi, ularga elektrolitlar kiradi. Elektrokimyoda ikkinchi tur o'tkazuvchilari tadqiq etiladi.

Elektrolitlarning eritmalarida gidratlangan ionlar tartibsiz harakatlanib yuradi. Eritmani elektr maydoniga joylashtirilsa, ionlarni qarama-qarshi zaryadli elektrodlarga tomon tartibli harakati boshlanadi. Ionlarning harakatlanish tezligi elektr kuchlanish ta'sirida ortadi, biroq shu vaqtda muhitning qarshiligi ham ortib boradi. Shuning uchun ma'lum vaqt o'tgandan keyin ionlarning harakatlanish tezligi o'zgarmay qoladi. Ionning elektr maydonida harakatlanish tezligi quyidagi formula bo'yicha aniqlanadi:

$$v = \frac{ez}{R} \cdot \frac{\Delta U}{l} \qquad (8.28)$$

bu yerda, e – elementar elektr zaryadi (1 ta elektronning haqiqiy zaryadi); z – ion zaryadi; ΔU – elektrodlar potensiallarining ayirmasi; R – eritmaning qarshiligi; l – elektrodlar orasidagi masofa.

Demak, ionlarning elektr maydonida harakatlanish tezligi ularning zaryadiga va kuchlanish gradientiga (potensiallar ayirmasini masofaga nisbati) to'g'ri proporsional, eritmaning qarshiligiga teskari proporsional. R muhitning qarshiligi bilan belgilanadi, temperaturaga, ionlar va erituvchining tabiatiga bog'liq.

Turli ionlarning harakatlanish tezligi maydon potensiali gradienti 1 V/m bo'lganda solishtiriladi. Shunday sharoitda aniqlangan ionlarning harakatlanish tezligi mutloq tezlik (harakatchanlik) deb nomlanadi, u harfi bilan belgilanib, m2/(V·s) o'lchov birligiga ega. Ionning mutloq harakatlanish tezligi potensial gradienti 1 V/m bo'lganda 1 sekundda ionning bosim o'tgan masofasiga (m) teng:

$$u = \frac{ez}{R} \qquad (8.29)$$

Elektrolitlarning eritmalari uchun haqiqiy qarshilik emas, solishtirma qarshilik ahamiyatga ega va qo'llaniladi:

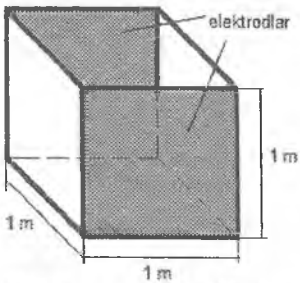
$$\rho = \frac{RS}{l} \qquad (8.30)$$

bu yerda: ρ – solishtirma qarshilik, om·m; S – elektr o'tkazuvchi kesimining yuzasi, elektrolit eritmasi uchun elektrodlarning yuzasi, m2. Elektr o'tkazuvchning uzunligi 1 m, kesimi 1 m^2 bo'lganda $\rho = R$. Demak, solishtirma qarshilik uzunligi 1 m, ko'ndalang kesimining yuzasi 1 m^2 bo'lgan o'tkazgichning qarshiligidir.

Elektr o'tkazuvchanlik tashqi elektr maydoni ta'sirida moddalarni elektr tokini o'tkazish qobiliyatidir. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik solishtirma qarshilikka teskari bo'lgan kattalikdir:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS} \qquad (8.31)$$

bu yerda: κ – solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, $om^{-1} \cdot m^{-1}$.



8.2 rasm. Elektrolitning solishtirma elektr o'tkazuvchanli

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik – bir-biridan 1 m masofada joylashgan, yuzasi 1 m^2 bo'lgan elektrodlar orasida joylashgan elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligidir (8.2-rasm). Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni fizik ma'nosi shundaki, u 1 m^3 eritmada 1 m^2 yuza orqali 1 V kuchlanish bilan ionlar hosil qiladigan tok kuchining (I) qiymatiga teng.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik birinchi navbatda elektrolitning tabiatiga bog'liq (8.2 jadval).

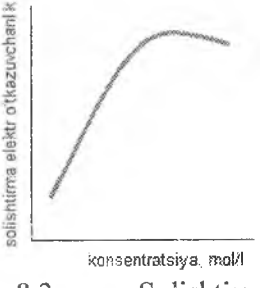
Kuchli asos va kislotalarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi katta, kislotaning pH qiymati 0 ga yaqin, ishqorniki 14 ga yaqin.

8.2-jadval

Asos va kislotalarning 0,1 M li eritmasini solishtirma elektr o'tkazuvchanligi[30]

Elektrolit	Elektr o'tkazuvchanlik, $om^{-1} \cdot cm^{-1}$	*pH*
NaOH	20	13,0
KOH	15	13,0
NH_4OH	0,5	11,5
HCl	25	1,0
H_2SO_4	40	0,7
HNO_3	25	1,0
CH_3COOH	0,5	2,9

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni konsentratsiyaga bog'liqligi grafigi maksimumdan o'tadi (8.3-rasm), ya'ni konsentratsiya ortishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning avval ortishi, keyin kamayishi kuzatiladi. Bu holatni quyidagicha izohlash mumkin. Eritmaning konsentratsiyasi ortganda ionlar miqdori ham ortadi, elektr o'tkazuvchi zarrachalar soni ortadi. Lekin maksimal konsentratsiyadan so'ng ionlar ko'payib ketganligidan ular orasidagi masofa kamayadi. Kation va anionlar o'zaro elektr maydonlari ta'siriga tushib qoladi.



8.3-rasm. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning eritma konsentratsiyasiga bog'liqligi

Natijada ionlarning birikishi, assotsilanish boshlanadi. Shundan so'ng o'tkazuvchanlikda qatnashuvchi zarrachalar soni va eritmaning elektr o'tkazuvchanligi kamayadi. Temperatura ko'tarilganda muhitning qovushqoqligi kamayadi, ionlarning giratlanish darajasi kamayib, harakatlanish tezligi ortadi. Shuning uchun temperatura bir gradusga ortganda solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, odatda, 2-2,5% ga ortadi. Bosimning o'zgarishi elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir ko'rsatmaydi.

[30] Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press 2011. P. 150.

8.6. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik

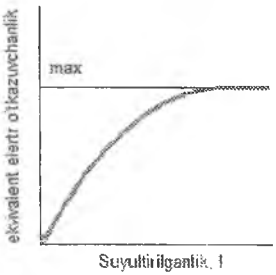
Erimaning elektr o'tkazuvchanligi solishtirma o'tkazuvchanlikdan tashqari ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik orqali ham ifodalanadi. 8.2-rasmda tasvirlangan yacheykaga elektrolit eritmasini joylashtirib, elektrodlararo masofani saqlab qolgan holda orasidagi eritmada 1 ekvivalent mol modda joylashguncha elektrodlar yuzasini kamaytirilsa yoki oshirilsa, shu eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ekvivalent o'tkazuvchanlikka teng bo'ladi. Demak, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik (λ) deb orasidagi masofa 1 m bo'lan bir xil elektrodlar orasida joylashgan, tarkibida 1 ekvivalent mol modda saqlagan elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik orasida bog'liqlik bor. Agar elektrodlar orasida 1 ekvivalent mol modda saqlagan V m^3 eritma joylashtirilsa:

$$\lambda = \kappa V = \frac{\kappa}{C} \qquad (8.32)$$

bo'ladi. Agar hajm litrda olinsa (8.32) tenglama:

$$\lambda = \kappa V \cdot 1000 = \frac{\kappa}{C} \cdot 1000 \qquad (8.33)$$

ko'rinishga keladi. Bu yerda C – eritmaning normal konsentratsiyasi. $V = 1/C$ konsentratsiyaga teskari miqdor – eritmaning suyultirilganligi (1 ekvivalent mol modda tutgan eritmaning hajmi, l) deyiladi.



8.4 rasm. Eritmaning suyultirilganligi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning bog'liqligi

8.4 rasmda ko'rinishicha eritmaning suyultirilganligi ortib borsa ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ham ortib, maksimal qiymatga etgach o'zgarmasdan qoladi. Buni quyidagicha izohlash mumkin. Eritma tarkibidagi modda miqdori o'zgarmagan holda uning hajmi ortib borsa, ionlararo masofa ortib boradi, dissotsilanish darajasi ortib boradi. Tok o'tkazishda qatnashadigan ionlar soni ortib borishi bilan eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ham ortib boradi. Elektr o'tkazuvchanlik maksimal qiymatga etgan holatda eritmadagi barcha molekulalar ionlarga parchalanib bo'ladi.

Dissotsilanish darajasi 100% ga etgandan so'ng, qanchalik suyultirishdan kat'iy nazar yangi ionlar hosil bo'lmaydi, eksivalent elektr o'tkazuvchanlik o'zgarmasdan qoladi. Mana shu maksimal qiymat cheksiz suyultirilgan eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchaniligi deyiladi va λ_∞ bilan belgilanadi. Lekin uni amalda aniq topish mumkin emas. Kuchli elektrolitlar uchun ma'lum hajmdagi eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi bilan cheksiz suyultirilgan elektr o'tkazuvchanlik o'rtasida quyidagi bog'liqlik bor:

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{C} \qquad (8.34)$$

bu yerda A – empimirik konstanta.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik bilan bog'liq bo'lgan bir qancha tushunchalar va bog'liqliklarni ko'rib chiqamiz. Erigan moddaning konsentratsiyasi C, dissotsilanish darajasi α, kation va anionlarning harakatlanish tezligi v_+ va v_- bo'lgan, elektrolit orqali kuchlanishlar fyirmasi $E = 1\,V$ bo'lgan elektr toki o'tayotgan eritmani ko'ramiz. Ionlarning 1 sekundda olib o'tgan elektr miqdori (elektr toki zichligi) kation va anionlar olib o'tgan elektr miqdorining yig'indisiga teng va quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$i = C\alpha F v_+ + C\alpha F v_- \qquad (8.35)$$

bu yerda: F – Faradey doimiysi, uning qiymati 96500 kulon/mol ga teng; $C\alpha$ – ionlar konsentratsiyasi; $C\alpha F v_+$ – kationlarning va $C\alpha F v_-$ – anionlarning olib o'tgan elektr miqdori.

Har bir ionning olib o'tgan elektr miqdorini umumiy miqdorga nisbati tashish soni deb ataladi:

$$n_+ = \frac{C\alpha F v_+}{C\alpha F v_+ + C\alpha F v_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \qquad (8.36)$$

$$n_- = \frac{C\alpha F v_-}{C\alpha F v_+ + C\alpha F v_-} = \frac{v_-}{v_+ + v_-} \qquad (8.37)$$

Kationlarning (n_+) va anionlarning (n_-) tashish soni ionning harakatlanish tezligini umumiy kation va anion tezliklari yig'indisiga nisbatiga teng bo'lib, shu ion umumiy elektr miqdorining qancha qismini tashib o'tganligini ko'rsatadi.

(8.35) tenglamadagi Faradey doimiysini ionlar tezligiga ko'paytmasi ionlarning harakatchanligi deb ataladi. Kationlarning harakatchanligi:

$\lambda_+ = Fv_+$ va anionlarning harakatchanligi: $\lambda_- = Fv_-$. Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi dissotsilanish darajasini kation va anionlar harakatchanligi yig'indisiga ko'paytmasiga teng:

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \qquad (8.38)$$

Dissotsilanish darajasi ma'lum hajmdagi eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikka nisbatiga teng:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \qquad (8.39)$$

(8.38) va (8.39) tenglamalardan quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_- \qquad (8.40)$$

Shunday qilib, cheksiz elektrolitning suyultirilgan ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi kationlar va anionlar harakatchanligini yig'indisiga teng. Bu qonun Kolraush qonuni yoki ionlarning mustaqil harakatlanish qonuni deb ataladi.

(8.3) tenglama bilan ifodalangan Osvaldning suyultirish qonuniga dissotsilanish darajasining (8.39) ifodasini qo'yilsa:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_\infty^2(1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty})} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)} \qquad (8.41)$$

(8.41) ifoda ham Osvaldning suyultirish qonuni deb ataladi hamda elektrolitning dissotsilanish konstantasini ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi bilan bog'liqligini ko'rsatadi.

8.7. Konduktometrik titrlash

Eritma tarkibidagi ionlar miqdorini eritmaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchab topish usuli konduktomerik titrlash deyiladi. Tekshirilayotgan eritma rangli, hira, muallaq zarrachalarga ega bo'lganda oddiy indikatorlar yordasida titrlashni amalga oshirib bo'lmaydi, chunki indikator rangining o'zgarishini aniq sezib bo'lmaydi. Aynan shunday eritmalar uchun konduktometrik titrlashni qo'l keladi.

Analiz eritmalarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga mo'ljallangan konduktometr qurilmasida bajariladi. Zamonaviy avtomatik konduktometrlarda asbobning stakaniga eritmani joylashtirib, elektrodlarni tushirib avtomatik o'lchov

bajariladi. Natija raqamli displeyda namoyon bo'ladi. Tajribani bajarish uchun ma'lum hajmdagi titrlanayotgan eritmani stakanga joylashtirib, konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan boshqa eritmadan ozozdan qo'shgan holda elektr o'tkazuvchanligi o'lchab boriladi.

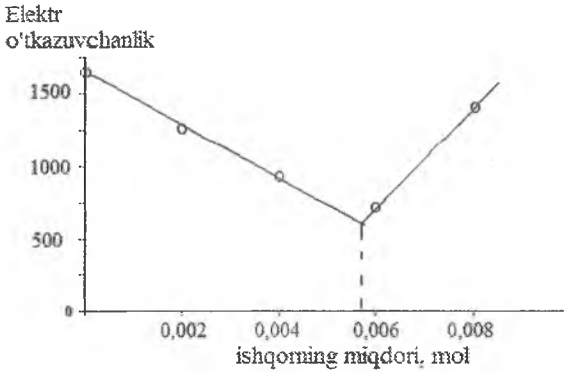
Tajriba natijalari bo'yicha titrlovchi eritmaning hajmi bilan elektr o'tkazuvchanlikning bog'liqlik grafigi (konduktogramma) chiziladi. Grafik o'zaro kesishuvchi ikkita to'g'ri chiziqdan iborat bo'ladi. Chiziqlarnin kesishgan nuqtasi ekvivalent nuqta bo'ladi. Titrlanuvchi va titrlovchi eritmalardagi ionlar bilan reaksiya mahsulotlaridagi ionlarning miqdori, tabiati, harakatchanligi farq qilganligi uchun reaksiyaning tugallanish nuqtasida solishtirma elektr o'tkazuvchanlik keskin o'zgaradi.

Misol tariqasida sulfat kislota eritmasini natriy gidroksidi eritmasi bilan titrlashni ko'rib chiqamiz. Natriy gidroksidining 0,1 N eritmasini tayyorlaymiz. 100 ml no'malum konsentratsiyali sulfat kislota eritmasini 200-250 ml hajmli stakanga joylashtiriramiz va unga konduktometrning datchigini tushiramiz. Eritmaning elektr o'tkazuvchanligini aniqlaymiz. So'ngra shu eritmaga ishqor eritmasidan 20 ml quyib, yaxshilab aralashtirib, yana elektr o'tkazuvchanligini aniqlaymiz. Yana ishqor eritmasidan 20 ml dan bir necha marta quyib, har gal eritmaning elektr o'tkazuvchanligini aniqlaymiz. Natijalar jadvalga kiritiladi (8.3-jadval) va bog'liqlik grafigi (8.5-rasm) chiziladi.

8.3 jadval

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi

№	Eritmaning hajmi, ml		NaOH ning ekvivalent miqdori, mol	Elektr o'tkazuvchanlik
	H_2SO_4	NaOH		
1	100	0	0	1678
2	100	20	0,002	1252
3	100	40	0,004	977
4	100	60	0,006	745
5	100	80	0,008	1410

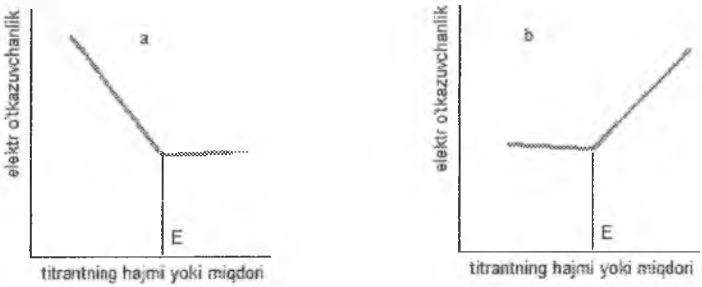


8.5-rasm. NaOH ning ekvivalent miqdori va elektr o'tkazuvchanlikning bog'liqlik grafigi.

Grafikda to'g'ri chiziqlarning kesishgan nuqtasidan absissalar o'qiga perpendikulyar chiziq o'tkazib, sarflangan ishqorning ekvivalent miqdori aniqlanadi. Ekvivalentlar qonuniga asosan sulfat kislotaning ekvivalent miqdori ham xuddi shunday, ya'ni 0,0057 molga teng. Shunga asosan va sulfat kislota eritmasining hajmi 100 ml ekanligini hisobga olgan holda uning konsentratsiyasi hisoblanadi:

$$C(H_2SO_4) = \frac{n(H_2SO_4)}{V(eritma)} = \frac{0{,}0057\ mol}{0{,}1\ l} = 0{,}057\ N$$

Boshqa reaksiyalarda to'g'ri chiziqlarning holati boshqacha bo'lishi mumkin, lekin har qanday holatda chiziqlarning kesishgan ekvivalent nuqtasi bo'ladi (8.6-rasm).



8.6-rasm. Kuchli elektrolitni kuchsiz elektrolit bilan (a) va kuchsiz elektrolitni kuchli elektrolit bilan (b) titrlash konduktogrammalari.

Konduktometrik titrlashning yana bir avzallagi shundagi, oddiy titrlashdan farqli, bu usulda eritmaning *pH* ko'rsatkichi o'zgarishi shart emas. Konduktometrik usulida neytrallanish, cho'ktirish, kompleks hosil bo'lish va oksidlash-qaytarilish reaksiyalarni tekshirish mumkin.

Nazorat savollari.

1. Elektrolitik dissotsilanish, dissotsilanish darajasi, dissotsilanish konstantasi tushunchalari izohlang.
2. Kuchli va kuchsiz elektrolitlarning o'xshashlig va farqi nimada?
3. Dissotsilanish darajasi va konstantasining bog'liq tenglamasini keltirib chiqaring va uni izohlang.
4. Elektrolitik dissotsilanish to'g'risida Arrenius nazariyasining qanday avzalliklari va kamchiliklari bor?
5. Elektrolitik dissotsilanish to'g'risida Brensted va Lyuis nazariyalarining asosiy holatlarini va avzalliklarini izohlang.
6. Elektrolit eritmasining aktivligi va aktivlik koeffitsienti nima?
7. Eritmaning ion kuchi nima va u qanday omillarga bog'liq?
8. Suvning ion ko'paytmasi nima va u qanday ahamiyatga ega?
9. Vodorod ko'rsatkich nima va u qanday ahamiyatga ega?
10. Vodorod ko'rsatkichning o'zgarish shkalasi haqida nimani bilasiz?
11. Bufer eritma nima va qanday tarkibiy komponentlardan iborat bo'ladi?
12. Bufer eritmalarning vodorod ko'rsatkichi qanday aniqlanadi?
13. Nima uchun bufer eritmaga kislota yoki ishqor qo'shilganda vodorod ko'rsatkich deyarli o'zgarmaydi?
14. Bufer eritmaning sig'imi deganda nimani tushinasiz?
15. Tuzlarning gidroliz reaksiyasini imkoniyati, yo'nalishi va natijalari to'g'risida nimani bilasiz?
16. Gidroliz darajasi va gidroliz konstantasi nima, ularning o'zaro bog'liqligi qanday?
17. Gidroliz konstantasi bilan kuchsiz asos yoki kuchsiz kislotaning dissotsilanish konstantasi bilan qanday bog'langan?
18. Gidroliz darajasi bilan tuzning konsentratsiyasi, kislota yoki asosning dissotsilanish konstantasi qanday bog'langan?

19. Gidroliz natijasidagi eritmaning *pH* ko'rsatkichi qanday hisoblanadi?
20. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi?
21. Solishtirma hamda ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklarni temperatura va konsentratsiyaga bog'liqligini tushuntirng.
22. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning fizik ma'nosini izohlang.
23. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning bog'liqligi.
24. Eritmani suyultirish bilan solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik qanday o'zgaradi?
25. Ionlarning tezligi va tashish soni nima?
26. Ionlarning harakatchanligi nima?
27. Eritmaning maksimal ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi nima deb ataladi?
28. Cheksiz suyultirilgan eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini izohlang.
29. Elektrolitning dissotsilanish darajasi, konstantasi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi qanday bog'langan?
30. Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlashda olingan suyuqlikning miqdori ahamiyatga egami?
31. Konduktometrik titrlashni izohlang.
32. Konduktometrik titrlashninig avzalliklari nimadan iborat?

9. Elektrodlardagi jarayonlar va elektr yurituvchi kuch

9.1. Elektrodlarda potensiallarning hosil bo'lishi.
9.2. Galvanik elementlar, ularning elektr yurituvchi kuchi.
9.3. Standart elektrod potensiali, elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori.
9.4. Elektrodlarning turlari.
9.5. Potensiometrik titrlash.
9.6. Elektroliz.
9.7. Faradey qonunlari. Elektrokimyoviy ekvivalent.
9.8. Elektrolizning amaliy qo'llanilishi.

9.1. Elektrodlarda potensiallarning hosil bo'lishi

Elektrodlardagi jarayonlar kimyoviy energiyaning elektr energiyaga va aksincha, elektr energiyaning kimyoviy energiyaga o'tishi bilan bog'liq. Birinchi hodisa galvanik elementlarda, ikkinchi hodisa esa elektroliz jarayonlarida sodir bo'ladi. Avvalo, elektrodlarda qanday qilib potensial hosil bo'lishini ko'rib chiqamiz.

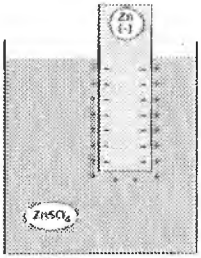
Elektrod deb ion o'tkazuvchi faza (elektolit) bilan kontaktda bo'lgan elektron o'tkazuvchi fazaga aytiladi. Elektrod sifatida eritmaga tushirilgan har qanday metall, grafit, ko'mir va boshqa elektr o'tkazuvchi moddadan tayyorlangan plastinka, sterjen, silindr, sim yoki prujina bo'lishi mumkin.

Biror metall plastinka, tayoqcha yoki silindrni suvga yoki tuzi eritmasiga tushirilsa, metall sirtidagi atomlarning bir qismi oksidlanib, ion holatida eritmaga o'tadi yoki eritmadagi ionlarning bir qismi qaytarilib, metall yuzasiga atom holatida o'tadi. Agar metall ionning metall plastinkadagi kimyoviy potensiali uning eritmadagi potensialidan katta bo'lsa, metall ionlari plastikadan eritmaga o'tadi. Agar ionning metaldagi potensiali eritmadagi potensialidan kichik bo'lsa, metall ionlari eritmadan plastinkaga o'tadi. Har ikkala holatda ham metall va eritma chegarasida qarama-qarshi zaryadlardan iborat qo'sh elektr qavat va unga mos keluvchi potensiallar ayirmasi, ya'ni kuchlanish paydo bo'ladi. Har qanday metall o'ziga xos tuzilishga ega, uning kristall panjara tugunlarida metall ionlari joylashgan bo'lib, ular oralig'ida hamma ionlar uchun umumiy bo'lgan elektronlar quyidagi tenglama bilan ifodalanadigan muvozanat holatida bo'ladi:

$$Me^{o} \leftrightarrow Me^{n+} + ne^{-}$$

Agar metall plastinkasi yoki tayoqcha suvga tushirilsa, plastinka yuzasidagi metall ionlarining qandaydir qismi qutbli suv molekulalari ta'sirida gidratlangan ionlar holida eritmaga o'tadi:

$$Me^{n+}mH_2O \rightarrow [Me(H_2O)_m]^{n+} + ne^{-}$$



9.1-rasm. Elektrod patensialning hosil bo'lishi

Masalan, rux metalini suvga yoki rux sulfat eritmasiga tushirilganda, ruxning yuzasidagi atomlarning bir qismi oksidlanadi(9.1 rasm):

$$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$

Zn^{2+} ionlari eritmaga o'tadi. Eritmada musbat ionlar miqdori ortadi, metall yuzasi manfiy zaryadlanib qoladi. Eritmadagi musbat ionlar metallning manfiy yuzasiga tortilishi natijasida eritma-metall chegara sirtida qo'sh elektr qavati hosil bo'ladi. Metall yuzasida hosil bo'ladigan potensial shu metallning elektrod potensiali deyiladi.

Bir vaqtda teskari jarayon, ya'ni eritmadagi ionlarning bir qismi yana qaytarilib, metall yuzasiga atom holatida o'tishi ham sodir bo'ladi:

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$$

Vaqt birligi ichida elektroddan eritmaga hamda eritmadan elektrodga o'tgan zarrachalar soni tenglashadi, ya'ni muvozanat qaror topadi. Demak, potensiallar ayirmasi hosil bo'lishining asosiy sharti qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishidir. Elektrod potensial elektrod-eritma chegarasida ionlar almashinishi natijasida hosil bo'ladi.

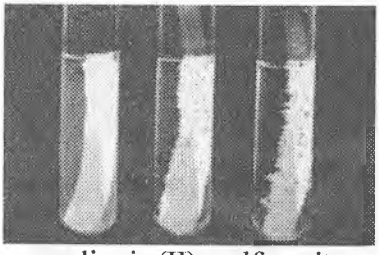
9.2. Galvanik elementlar, ularning elektr yurituvchi kuchi

Quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasini ko'ramiz:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

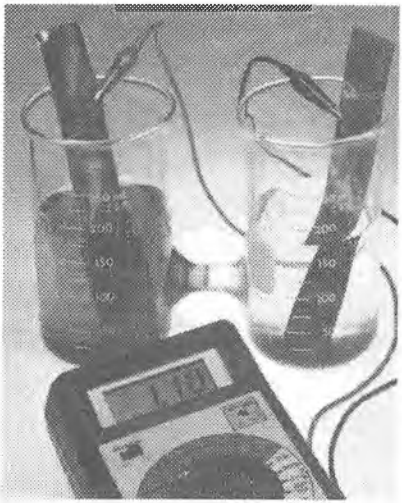
Agar mis (II)- sulfat eritmasiga rux metali (plastinka, tayoqcha, silindr va boshqalar) tushirilsa shu reaksiya sodir bo'ladi (9.2 rasm).



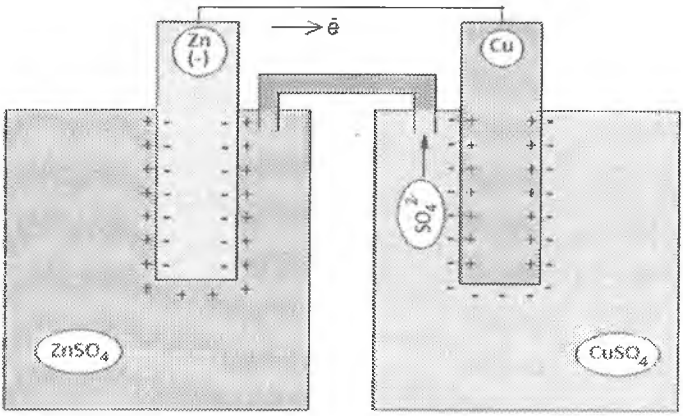
9.2-rasm. Havo rangli mis (II)- sulfat eritmasiga rux metali tushirilganda rangsiz rux ionlari eritmaga o'tadi. Eritmadagi mis ionlari qaytarilib, mis metali tarzida plastinka sirtiga o'tiradi[31].

Lekin yuqoridagi tarzda bajarilgan reaksiyadan foydali ish olib bo'lmaydi. Agar bu reaksiyani ikkita idishda olib borilsa, ya'ni mis (II)-sulfat eritmasiga mis plastinkani, rux sulfat eritmasiga rux plastinkani tushirib, ularni bog'lansa, foydali ish olish mumkin (9.3-rasm). Metallning ionlanib eritmaga o'tishi va ionlarning qaytarilib metall yuzasiga o'tishi ma'lim vaqtdan keyin muvozanatga keladi. Agar boshqa metallni o'zining tuzi eritmasiga tushirib, bu ikki metallni elektr o'tkazuvchi sim bilan ulab qo'yilsa, eritmalarni elektrolit ko'prigi orqali birlashtirilsa, jarayon ma'lum yo'nalishda sodir bo'la boshlaydi. Metallarning elektrokimyoviy kuchlanishlar qatorida chaproqda joylashgan metalldan o'ngroqda joylashgan metallga elektronlar o'ta boshlaydi. Ikkinchi eritmadan birinchisiga elektrolitik ko'prik orqali anionlar o'ta boshlaydi. Demak, zaryadlangan zarrachalarning tartibli harakati sodir bo'ladi. Bu esa hosil bo'lgan zanjirda elektr tokini paydo qiladi, uni galvanik element deyiladi (9.4-rasm).

[31] David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 213.



9.3-rasm. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi ikkita idishda olib borilgan[32].



9.4-rasm. Yakobi-Daniel galvanik elementi.

Galvanik element deb, kimyoviy reaksiya energiyasini elektr energiyasiga aylantiruvchi har qanday qurilmaga aytiladi. Galvanik elementning ishlash prinsipi elektrodlarda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga asoslangan. Bu reaksiyalar shunday

[32] David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 214.

bajarilishi kerak-ki, qaytaruvchining elektronlari oksidlovchiga elektr zanjiri orqali o'tsin.

Galvanik element ishlagan vaqtida uning manfiy zaryadlangan elektrodi, ya'ni *katod*da oksidlanish jarayoni sodir bo'ladi, bu elektrod erib, massasi va hajmi kamayib boradi. Musbat zaryadlangan elektrodi, ya'ni *anod*da qaytarilish jarayoni sodir bo'ladi, bu elektrodning massasi va hajmi ortib boradi. Eng sodda galvanik elementlardan biri – Yakobi-Daniel elementini ko'rib o'tamiz. Bu element rux sulfat eritmasiga tushirilgan rux plastinkasi va mis (II)-sulfat eritmasiga tushirilgan mis plastinkasidan iborat sistemadir (9.3 va 9.4-rasmlar). Stakanlargagi elektrolitlar kaliy sulfatning to'yingan eritmasi quyilgan U-simon naycha bilan birlashtiriladi. Agar ikkala elektrodni sim bilan ulansa, elektrodlarda oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi boshlanadi. Bunda rux elektrod – anoddan eritmaga rix ionlari o'tadi:

$$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$

Elektronlar tashqi zanjir (sim) orqali mis elektrod – katodga o'tadi va ular erit-madagi mis ionlarini qaytaradi:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

Yuqoridagi ikkala jarayonni birlashtirib yozsak:

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Kimyoviy jarayonning molekular tenglamasi:

$$CuSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

Galvanik element sxemasi quyidagicha yoziladi:

$$Cu|(-)Zn|\ ZnSO_4||CuSO_4|Cu(+)$$

Galvanik element ko'p fazali sistemadir. Rux elektrod rux sulfat eritmasiga tushirilgan. Rux sulfat eritmasi elektr o'tkazuvchi ko'prik orqali mis (II)-sulfat eritmasi bilan tutashtirilgan. Mis (II)-sulfat eritmasiga mis elektrod tushirilgan. Mis elektrod rux elektrod bilan tutashtirilgan. Har bir fazalar chegarasida potensiallar ayirmasi poydo bo'ladi. Fizikaviy va kimyoviy holatlari bir-biridan farq qiladigan ikki metall o'tkazgichlarni tegib turgan joyida kontakt potensiali (E_k) paydo bo'ladi. Aktivroq metalldan passivroq metallga elektronlarning o'tishi natijasida potensiallar farqi vujudga keladi.

Metallarni eritma bilan chegarasida elektrod potensiali vujudga keladi. Manfiy elektrodning sirtida katod potensiali (E_-), musbat elektrodning sirtida anod potensiali (E_+) poydo bo'ladi.

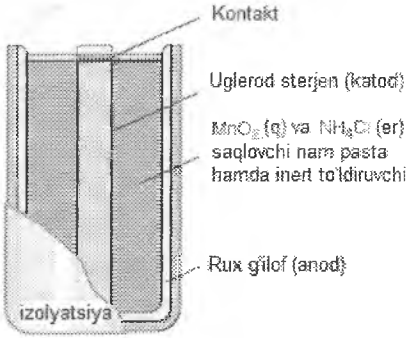
Ikki eritmani o'zaro tutashgan joyida diffizion potensial (E_d) paydo bo'ladi. Amaliy hisoblashlarda diffuzion potensialning ta'siri kamaytirish maqsadida katod va anod eritmalari tuz ko'prigi deb ataladigan tuz eritmasi orqali tutashtiriladi. Tuz ko'prigi sifatida ionlarning harakatchanligi bir xil bo'lgan, masalan, KCl va KNO_3 kabi tuzlardan foydalaniladi.

Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi barcha chegara sirtlarida hosil bo'ladigan potensiallar ayirmalarining algebraik yig'indisiga teng:

$$E = E_k + E_- + E_+ + E_d$$

Biroq, bu potensiallarning haqiqiy qiymatini aniqlash mumkin emas. Shuning uchun galvanik elementning kuchlanishi metallarning standart elektrod potensiallaridan foydalanib hisoblanadi.

Zamonaviy elementlarning (batareykalar) tuzilishi Daniel elementinikidan ancha murakkab, lekin elektr toki hosil qilish prinsipi bir xil. 9.5-rasmda shunday elementlardan biri tasvirlangan.



9.5-rasm. Zamonaviy galvanik element – batareykalardan biri[33].

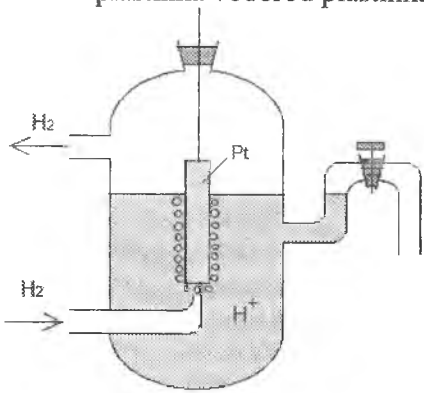
9.3. Standart elektrod potensiali, elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori

Galvanik zanjirda hosil bo'ladigan kuchlanish yoki elektr yurituvchi kuchni hisoblash uchun elektrod potensiallarining qiymatini bilish kerak. Elektrod potensialining haqiqiy qiymatini o'lchash mumkin emas, bunday pribor ham yo'q. Elektrod

[33] David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011. P. 215.

potensialini biror solishtiruvchi elektrod vositasida aniqlanadi. Solishtiruvchi elektrodlardan biri sifatida normal vodorod elektrodi qo'llaniladi.

Vodorod elektrodi bir normalli H_2SO_4 eritmasiga tushirilgan platinalangan platina plastinkadan iborat. Plastinka ustidan doimiy ravishda bir atmosfera (1 atm.) bosim bilan vodorod gazi yuborib turiladi. Vodorodning bir qismi platina ustiga adsorbsiyalanadi. Platina plastinka vodorod plastinkaga aylanadi (9.6 rasm).



9.6-rasm. Normal vodorod elektrodi

Tekshirilayotgan elektrod bilan vodorod elektrodidan iborat galvanik zanjir tuziladi. Zanjirda hosil bo'lgan kuchlanish metallning elektrod potensiali sifatida qabul qilinadi. Vodorodning elektrod potensiali 0 ga teng deb qabul qilinadi. Olingan qiymat standart elektrod potensiali deyiladi. Metallarning standart elektrod potensiallar qatori elektrokimyoviy kuchlanishlar qotoriga mos keladi.

Shu qatorda vodorodgacha joylashgan metallarning elektrod potensiallari manfiy, vodoroddan keyin joylashgan metallarning elektrod potensiali musbat qiymatga ega. Elektrod potensiallarining ortib borish tartibida joylashtirilgan qator hozirgi vaqtda *metallarning elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori yoki metallarning standart elektrod potensiallari E^o qatori* deb ataladi.

9.1-jadval

Metallarning standart elektrod potensiallar (elektrokimyoviy kuchlanishlar) qatori

Ion	Metall	E^o, V	Ion	Metall	E^o, V
Li^+	Li	-3,02	Cr^{3+}	Cr	-0,71
K^+	K	-2,92	Fe^{2+}	Fe	-0,44
Ba^{2+}	Ba	-2,90	Cd^{2+}	Cd	-0,40

Ca^{2+}	Ca	-2,87	Co^{2+}	Co	-0,28
Na^{+}	Na	-2,71	Sn^{2+}	Sn	-0,14
Mg^{2+}	Mg	-2,34	Pb^{2+}	Pb	-0,13
Be^{2+}	Be	-1,85	$2H^{+}$	H_2	0,00
Al^{3+}	Al	-1,67	Cu^{2+}	Cu	+0,34
Ti^{2+}	Ti	-1,63	Ag^{+}	Ag	+0,80
Mn^{2+}	Mn	-1,63	Hg^{2+}	Hg	+0,84
Zn^{2+}	Zn	-0,76	Au^{3+}	Au	+1,42

Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi taqriban hisoblashda musbat elektrod potensialidan manfiy elektrod potensialining ayirmasiga teng:

$$E = E_{Cu} - E_{Zn} = 0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}1\ V$$

Standart elektrod potensialni hisoblashda o'lchab bo'lmaydigan kontakt va diffuzion potensiallar e'tiborga olinmadi, shuning uchun bu qiymat haqiqiy qiymatda biroz farq qiladi. Biroq u standart sharoitda ($P = 1{,}013 \cdot 10^5$ Pa va T=298K) elektrodda kechadigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining standart Gibbs-Gelmgols energiyasini aniq qiymatini ko'rsatadi. Elektr tokining ishi (A):

$$A = zFE \qquad (9.1)$$

bu yerda: z – ion zaryadi; F – Faradey doimiysi. Gibbs-Gelmgols energiyasining galvanik elementlar uchun ifodasi:

$$E = \frac{\Delta H}{zF} + T\frac{dE}{dT} \quad va \quad E = \frac{Q}{zF} + T\frac{dE}{dT} \qquad (9.2)$$

Ma'lumki, Vant-Goffning izoterma tenglamasiga muvofiq:

$$A = -\Delta G = RT(lnK + \Delta lna_i) \qquad (9.3)$$

bu yerda: A – maksimal ish; ΔG – izobar potensial; R – universal gaz doimiysi; T – temperatura; K – muvazanat kosntatasi. Δlna_i – mahsulotlar aktivliklari (konsentratsiyalari) ko'paytmasini dastlabki moddalar aktivliklari (konsentratsiyalari) ko'paytmasiga nisbati.

(9.1) tenglamani (9.3) tenglamaga qo'yilsa:

$$E = \frac{RT}{zF}lnK - \frac{RT}{zF}\Delta lna_i \qquad (9.4)$$

Agar dastlabki moddalar aktivliklari (konsentratsiyalari) 1 ga teng bo'lsa:

$$E^o = \frac{RT}{zF}lnK \qquad (9.5)$$

bu yerda: E^o – standart elektrod potensiali.

Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi:

$$E = E^o - \frac{RT}{zF}\Delta lnC_i \qquad (9.6)$$

(9.6) tenglama galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi bilan konsentratsiya orasidagi bog'liqlikni ko'rsatadi.

Xulosa qilib aytganda, sistemaning oksidlanish-qaytarilish potensiali qanchalik katta bo'lsa, metallning oksidlangan shakli kuchli oksidlovchi xossaga ega bo'ladi. Elektrod potensial electronlarning eritmaga o'tishga intilish jarayonining nisbiy o'lchami bo'ladi. Shu sababli, bu jarayonlarni oksidlanish-qaytarilish emas, oksidlanish potensiali deb atash o'rinli bo'lar edi va shu bilan birga, umumiy jarayonni esa oksidlanish-qaytarilish muvozanati, sistemasi va hokazo deb atash kerak.

Agar tarkibida ikkita turli metall bo'lgan yarim elementlardan galvanik element tuzilsa, standart elektrod potensiallar qatorida oldinroqda joylashgan metall manfiy potensialga ega bo'ladi. Musbatroq potensialdan manfiyroq potensialning ayirmasi diomo musbat elektr yurituvchi kuchni keltirib chiqaradi. Standart elektrod potensiallarini bilgan holda potensial belgilovchi ionlarning har qanday konsentratsiyasida yarim elementlarning potensialini hisoblash mumkin.

Misol.

Nostandart konsentratsiyalarni hisobga olib Daniel elementining elektr yurituvchi kuchini hisoblang:

$$Zn + Cu^{2+}\ (0{,}0333\ M) \rightarrow Zn^{2+}\ (0{,}0444\ M) + Cu$$

Yechish. Konsentratsiyalar nisbatini hisoblaymiz:

$$C_i = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{0{,}0444}{0{,}0333} = 0{,}133$$

Ma'lumotnoma kattaliklari asosida standart elektrod potensiallar farqini hisoblaymiz:

$$E^o = E_{Cu} - E_{Zn} = 0{,}3419 - (-0{,}7618) = 1{,}104\ V$$

4.9 formuladan foydalanib galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini hisoblaymiz:

$$E = E^o - \frac{RT}{zF}\Delta lnC_i = 1{,}104 - \frac{8{,}314 \cdot 298}{2 \cdot 96{,}485}\ln(0{,}133)$$
$$= 1{,}104 - (-0{,}0259)$$
$$E = 1{,}130\ V$$

Olingan qiymat standart kuchlanishdan biroz kattaroq ekan.

9.4. Elektrodlarning turlari

Vodorod elektroddan tashqari boshqa standart elektrodlar ham mavjud. Standart elektrodlar asosan quyidagi talablarga javob berishi kerak:

1. Ularning potensiallari o'zgarmaydigan va normal vodorod potensialiga nisbatan aniq o'lchangan bo'lishi kerak.
2. Ular potensialining temperatura koeffisienti kam bo'lishi, ya'ni temperatura o'zgarganda kam o'zgaradigan bo'lishi kerak.
3. Ularni tayyorlash osos va tayyorlanadigan materiallar tanqis bo'lmasligi kerak.
4. Ularni ishlatish qulay bo'lishi kerak.

Jarayon yo'nalishiga ko'ra elektrodlar ikki turga bo'linadi: qaytar va qaytmas elektrodlar. Qaytar elektrodlar va ulardan tuzilgan elementlar termodinamik qaytar, muvozanat holatda ko'riladi. Elementning termodinamik qaytarligini undan cheksiz kichik miqdordagi tokning o'tishi bilan belgilanadi. Agar elementdan o'lchanadigan tok o'tsa, termodinamik qaytarligi to'xtaydi, u tokning kiyoviy manbasiga yoki elektrolizyorga o'tib ketadi.

Qaytar ishlovchi elementlar shundayki, zanjir uzilgandan keyin har bir elektrodda muvozanat qaror topadi. Elementga elektr yurituvchi kuchiga teng bo'lgan, lekin qarama-qarshi yo'nalishdagi tashqi tok manbasi ulansa, qaytar elementdagi reaksiya to'xtaydi. Tashqi manbada kuchlanish biroz oshirilsa, reaksiya teskari yo'nalishda sodir bo'ladi. Qaytar elementlarga avvalroq ko'rilgan Yakobi-Daniel elementi misol bo'ladi.

Agar zanjir uzilgandan keyin jarayon davom etsa, tashqi elektr toki ta'sirida bir-biriga teskari bo'lmagan boshqa reaksiyalar sodir bo'lsa, bunday element qaytmas bo'ladi.

Potensial belgilovchi jarayonlarda qatnashuvchi moddalarning xossalari va tuzilishiga ko'ra qaytar elektrodlar quyidagi turlarga

bo'linadi: 1) birinchi turdagi elektrodlar (kationga nisbatan yoki anioniga qaytar); 2) ikkinchi turdagi elektrodlar; 3) redoks-elektrodlar (oksidlanish-qaytarilish elektrodlar); 4) ion almashinuvchi (ionselektiv) elektrodlar.

Birinchi turdagi elektrodlarga o'zini eritmasiga, ya'ni kation elektrod materiali bilan bir xil bo'lgan eritmaga tushirilgan metall elektrodlar hamda anionga nisbatan qaytar bo'gan metalloid elektrodlar kiradi. Elektrodning u yoki bu ionga nisbatan qaytarligi uning potensialini shu ionlar konsentratsiyasiga bog'liqligini bildiradi. $M|M^{+}$ tipidagi metall elektrodlarga $Zn°|Zn^{2+}$, $Cu|Cu^{2+}$, $Ag°|Ag^{+}$ va boshqa elektrodlar kiradi. Ularning elektrod potensiali faqat bir turdagi metall ionlarining konsentratsiyasiga (aktivligiga) bog'liq. Anionga nisbatan qaytar bo'lgan metalloid elektrodlarga selen elektrodi $Se|Se^{2-}$ misol bo'ladi. Birinchi turdagi elektrodlar turkimiga vodorod elektrodiga o'xshash gaz elektrodlari ham kiradi. Vodorod elektrodi $(Pt)H_2|H^{+}$ bilan avvalroq tanishtingiz. Vodorod elektrodi standart elektrodlar potensiallarini aniqlashda, H^{+} ionlarining konsentratsiyasini topishda (eritmaning pH ko'rsatkichi) va potensiometrik titrlashda qo'llaniladi.

Ikkinchi turdagi elektrodlar metall, shu metallning qiyin eruvchan tuzi va birinchi tuzdagi kabi anioni bo'lgan, lekin yaxshi eriydigan ikkinchi moddadan iborat bo'ladi. Bunday elektrodlarning shartli belgisi $M|MA|A^{x-}$ tarzida yoziladi. Ikkinchi turdagi elektrodlar turkumiga xlorkumush va kalomel elektrodlar kiradi. Tayyorlanishi oson va potensialining o'zgarmas bo'lganligi uchun ularni turli galvanit elementlar tuzishda hamda boshqa elektrodlarning potensialini aniqlashda statdart elektrod sifatida qo'llaniladi.

Xlorkumush elektrod $Ag|AgCl|KCl$ kumush xlorid qatlami koplangan, kaliy xloridning to'yingan eritmasiga tushirilgan kumush simdan iborat. KCl eritmasi tekshirilayotgan eritma bilan kontakt bo'lishligi uchun mikrotirqishi bo'lgan idishga joylashtirilgan. Asosiy kimyoviy jarayon:

$$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$$

unga yondosh sodir bo'ladigan reaksiya:

$$AgCl \rightarrow Ag^{+} + Cl^{-}$$

umumiy jarayon:

$$AgCl + e^{-} \rightarrow Ag^{0} + Cl^{-}$$

Reaksiyalar anionga nisbatan nisbatan qaytar bo'lgan elektrodning hisoblashga asos bo'ladi.

Kalomel elektrodning sxemasi $(Pt)Hg^0|Hg_2Cl_2|KCl$. Elektrod tubiga mis simga payvandlangan platina biriktirilgan idishga joylashtirilgan Hg° va Hg_2Cl_2 (kalomel) arashmasidan iborat. Izolyasiyalash maqsadida mis simga shisha naycha kiydirib maxkamlab qo'yiladi, naychani idishga payvandlanadi. Kalomel elektroddagi platina elektronlarni o'tkazuvchi vosita vazifasini bajaradi. Idishga platina yopib turguncha simob quyiladi. Simob ustiga simob, kalomel va *KCl* eritmasini aralashtirib tayyorlangan pasta, uning ustidan *KCl* eritmasi joylashtiriladi. Idishni tuz ko'prigi uchun tirqishi bo'lgan qopqop bilan berkitiladi. Kalamel elektrodida quyidagi potensial belgilovchi jarayon sodir bo'ladi:

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg^0 + 2Cl^-$$

KCl to'yingan eritmasidagi kalomel elektrodning 25°C dagi potensiali 0,242 V.

Redoks-elektrodlar. Potensial belgilovchi jarayonlar elektronlar ishtirokida sodir bo'lganligi uchun barcha elektrodlarni oksidlanish-qaytarilish elektrodlari deyish mumkin. Lekin oksidlanish-qaytarilish deb shunday elektrodlarni nomlash qabul qilinganki, ulardagi metall oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishtirok etmaydi, faqat elektro o'tkazish vazifasini bajaradi, oksidlanish-qaytarilish jarayoni esa eritmadagi ionlar o'rtasida sodir bo'ladi. Elektrodning sxemasi va potensial belgilovchi jarayon quyidagicha yoziladi:

$$(Pt)|Ox, Red; \qquad Ox + ze^- \rightarrow Red$$

bu yerda: Ox va Red – moddaning oksidlangan va qaytarilgan shaklini shartli belgilanishi (Fe^{3+} va Fe^{2+}, Sn^{4+} va Sn^{2+}). Shundan redoks-elektrod nomi olingan. Eng ko'p qo'llaniladigan redoks-elektrodi xingidron elektrodidir.

Xingidron elektrodi vodorod ionlari bilan oz miqdorda xingidron kristallari bor bo'lgan eritmaga tushirilgan platina elektrodidan iborat. Xingidron $(C_6H_4)_2O_2(OH)_2$ eritmada ekvimolyar miqdorda xinon $C_6H_4O_2$ va gidroxin $C_6H_4(OH)_2$ ga parchalanadigan kompleks organik moddadir. Xingidron suvda va kislotali eritmalarda qiyin eriydi, shuning uchun oz miqdori ham to'yingan

eritmani hosil qiladi. 20 ml eritmaga 0,1-0,2 g xingidron yetarli bo'ladi. Elektrodda quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow C_6H_4(OH)_2$$

Ion almashinuvchi elektrodlar. Bunday elektrodlar ikki fazadan – ionit va eritmadan iborat bo'ladi, potensial fazalar chegarasida ion almashinish jarayoni hisobiga hosil bo'ladi, natijada ionit va eritma yuzalari qarama-qarshi elektr zaryadiga ega bo'lib qoladi. Ionitlar ma'lum bir ionlarga yuqori tanlovchilik xususiyatiga ega yuo'lganligi uchun elektrodlarni ionselektiv elektrod ham deyiladi. Natriy, kaliy, kalsiy va boshqa ionlarga qaytar bo'lgan elektrodlar ma'lum. Eng ko'p qo'llaniladigan ion almashinuvchi elektrod – bu shisha elektroddir. Uning sxemasi quyidagicha yoziladi:

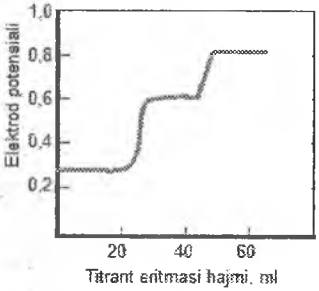
$$Ag|AgCl + HCl\ (C = 0{,}1\ M)|shisha|H^+$$

Shisha elektrodning qo'llanilishi shunga asoslanganki, shisha tarkibidagi K^+, Na^+, Li^+ kationlari eritmadagi kationlar (H^+) almashina oladi, shishaning mustahkam asosini tashkil etuvchi anionlar esa eritma anionlari bilan almashinishda qatnasha olmaydi. Shisha va eritma o'rtasida kationlarning almashinishi ularning shishadagi va eritmadagi muvozanat konsentratsiyalariga mos ravishda sodir bo'ladi va taqsimlanish koeffitsienti bilan tavsiflanadi. Elektrodning shishasi *pH*-elektrod vazifasini bajarishi uchun u gidratlangan bo'lishligi kerak. Gidratlanish elektrodni bir necha saot davomida suvda, so'ngra 0,1 M *HCl* eritmasida ushlab turish bilan erishiladi. Gidratlanish vaqtida 1 sm^3 shishaga 50 mg atrofida suv adsorsiyalanadi. Elektrodni keyingi xlorid kislota eritmasida ushlab turilganda gitratlangan shisha bir zaryadli kationlarini vodorod ionlariga osos almashtiradi. Natijada shisha sharcha yuzasida ma'lum qiymatli, doimoy adsorbsiyalangan vodorod to'yingan qatlami hosil bo'ladi. Uning potensialini solish-tiruvchi elektrod yordamida o'lchash mumkin. Shisha elektrodni tekshirilayotgan eritmaga tushirilganda, tezgina (1-2 minut mobaynida) muvozanat potensiallar ayirmasi hosil bo'ladi.

9.5. Potensiometrik titrlash

Solishtirma elektrod va aniqlanayotgan ionni saqlangan eritmaga tushirilgan elektrodlardan tuzilgan elementlarning elekt yurituvchi kuchini aniqlash yordamida eritmadagi elektrolitning miqdorini yoki ionning aktivligini aniqlash potensiometrik titrlash deb nomlanadi. Konduktometrik tirlash kabi potensiometrik o'lchovlar (titrlash) indikatorlardan foydalanish mumkin bo'lmaganda oddiy titrlashni o'rnini bosuvchi aniq usullardan biridir. Bu usul bilan bir nechta moddalar aralashmasini bir vaqtda titrlash mumkin. Potensiometrik titrlash neytrallanish nuqtasida potensialning keskin o'zgarishiga asoslangan.

Kislota yoki ishqorlarni neytrallash vaqtida vodorod yoki gidroksil ionlarning konsentratsiyasi o'zgarganligidan titrlash uchun indikator sifatida platina (yoki vodorod) elektroddan foydalaniladi. Bu elektrod indikator elektrod deyiladi. Indikator elektrodi kalomel elektrod bilan tutashtirilib, galvanik element tuziladi. Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini o'lchash asosida ekvivalent nuqtasini aniqlanadi. Titrlanayotgan eritmaga titrlovchi eritmadan ma'lum miqdorda oz-ozdan qo'shilib, har gal elementning elektr yurituvchi kuchi o'lchanib boriladi.



9.7-rasm. Potensiometrik titrlash egrisi

Olingan natijalar koordinatlar diagrammasiga ko'chiriladi. Ordinatalar o'qiga elektr yurituvchi kuch, abssissalar o'qiga qo'shilgan reagentning hajmi qo'yiladi (9.7-rasm). Grafikda potensial keskin o'zgargan qismining o'rtasi ekvivalent nuqtasi hisoblanadi. Ba'zan titrlash nuqtasini aniq bilib bo'lmaydi. Oksidlovchi va qaytaruvchilarning miqdorini aniqlashda potensiometrik titrlash muhim ahamiyatga ega. Eritmada bir nechta moddalar bo'lsa, egri chiziqning keskin o'zgarish qismi ham bir nechta bo'ladi.

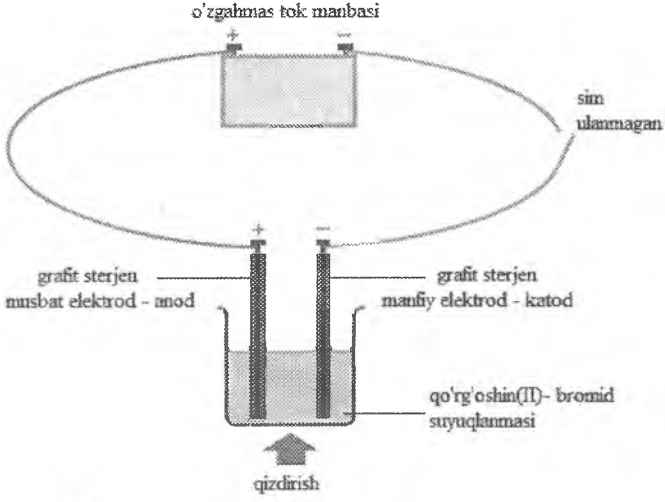
Potensiometrik o'lchovlar eritmaning *pH* ko'rsatkichini, kislota va asoslarning miqdorini, dissosilanish konstantasini, qiyin eruvchi

tuzlarning eruvchanlik ko'paytmasini aniqlashda, turli xildagi bir qancha modda aralashmasini, rangli, loyqa eritmalarni konsentratsiyalarini aniqlash uchun titrlashlarda va x.k. qo'llaniladi.

9.6. Elektroliz

Elektrolitlarning eritmalaridan yoki suyuqlanmalaridan o'zgarmas elektr toki o'tkazilganda, elektrodlarda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari *elektroliz* deyiladi. Elektroliz orqali termodinamikaning ikkinchi qonuni bo'yicha o'z-o'zidan sodir bo'lmaydigan jarayonlarni amalga oshirish mumkin. Masalan, *NS1* ni odiy moddalarga parchalanishida Gibbs energiyasining ortishi sababli o'z-o'zidan sodir bo'lmaydi, biroq elektr toki toki ta'sirida jarayon oson sodir bo'ladi.

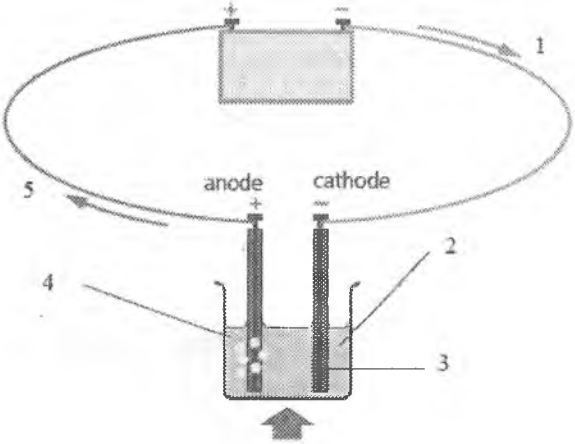
Qo'rg'oshin (II)- bromid suyuqlanmasining elektrolizini taxlil qilamiz[34] (9.8-rasm). Tuz elektroliz o'tkaziluvchi idish – elektrolizyorga joylashtirilgan:



9.8-rasm. Suyuqlanma elektrolizi sxemasi tok manbasiga ulanmagan holat.

[34] Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 104.

Elektrolizyorni qizdirilishi natijasida tuz suyuq holatga o'tadi va Pb^{2+} va Br^{-} ionlari harakatchan bo'lib qoladi. O'zgarmas tok manbaasi va elektrodlarni bog'lovchi sim ulanmagan vaqtida hech qanday jarayon sodir bo'lmaydi. Sim ulangan vaqtida elektroliz jarayonlari sodir bo'ladi (9.9-rasm).



9.9-rasm. Suyuqlanmaning elektroliz jarayoni sistema tok manbasiga ulangan holatda.

1. O'zgarmas tok manbasidan elektronlar katodga tomon harakatlanadi.
2. Suyuqlanmadagi kationlar katodga tomon, anionlar anodga tomon harakatlanadi.
3. Qo'rg'oshin ionlari katoddan elektronlar qabul qilib qaytariladi va qo'rg'oshin metaliga aylanadi:

$$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$$

4. Bromid ionlari anodga elektronlarini berib oksidlanadi va qo'ng'ir rangli brom moddasiga aylanadi:

$$2Br^{-} - 2e^{-} \rightarrow Br_2$$

5. Anoddan elektronlar tok manbasi tomon harakatlanadi.

Elektroliz natijasida tuz parchalanadi:

$$PbBr_2(suyuqlanma\ elektrolizi) \rightarrow Pb + Br_2$$

Elektroliz juda muhum jarayonlardan biridir. Natriy, kaliy, litiy, kalsiy, alyumimniy kabi eng aktiv metallar sanoatda birikmalari suyuqlanmasini elektroliz qilib olinadi.

Grafit elektrodi reaksiyalarda qatnashmaydi. Bunday elektrodni inert elektrod deyiladi. Ionlanish potensiali katta bo'lgan platina va oltindan tayyorlangan elektrodlar ham inert elektrod bo'ladi. Boshqa metallardan tayyorlangan elektrodlar jarayon vaqtida reaksiyalarda ishtirok etishi mumkin.

Eritmalar elektrolizida suv ham qatnashishi mumkin. Elektroliz natijalari elektrolitning va anodning tabiatiga bog'liq. Eritmalar elektrolizining empirik qoidalari quyida keltirilgan.

1. Elektrolit tarkibidagi kation metallarning elektrokimyoviy kuchlanishlar qatorida *Al* gacha joylashgan bo'lsa, katodda H^+ ionlari yoki suv qaytariladi va H_2 gazi ajralib chiqadi. Katod atrofida *ishqoriy muhit* hosil bo'ladi.

$$2H^+ + 2\bar{e} \xrightarrow{elektroliz} H_2 \text{ yoki}$$

$$2H_2O + 2\bar{e} \xrightarrow{elektroliz} H_2 + 2OH^-$$

2. Elektrolit tarkibidagi kation metallarning elektrokimyoviy kuchlanishlar qatorida *Al* dan keyin *H* gacha joylashgan bo'lsa, katodda ham metall *(Me)*, ham H^+ ionlari yoki suv qaytariladi. *Konsentrlangan eritmalarda* ko'proq Me^{x+} ioni, *suyultirilgan eritmalarda* ko'proq H^+ ioni yoki suv qaytariladi.

3. Eletrolitning kationi metallarning elektrokimyoviy kuchlanishlar qatorida *H* dan keyin joylashgan bo'lsa, katodda o'sha kation qaytariladi va metall *(Me)* hosil bo'ladi. $Me^{x+} + x\bar{e} \xrightarrow{elektroliz} Me$

4. Agar anod inert materialdan *(ko'mir, grafit, platina)* tayyorlangan bo'lsa, anion kislorodsiz bo'lsa, anodda shu anion oksidlanadi va unga mos keluvchi modda hosil bo'ladi. Masalan, xlorid, bromid, sulfid kabi anionlar oksidlanib, xlor, brom, oltingugurt kabi moddalarni hosil qiladi:

$$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2; \quad 2Br^- - 2e^- \rightarrow Br_2; \quad S^{2-} - 2e^- \rightarrow S$$

5. Anod inert metalldan tayyorlangan bo'lib, anion kislorodli bo'lsa, anodda OH^- ionlari yoki suv oksidlanadi va O_2 ajralib chiqadi. Anod atrofida *kislotali muhit* hosil bo'ladi.

$$4OH^- - 4\bar{e} \xrightarrow{elektroliz} 2H_2O + O_2 \quad \text{yoki}$$

$$2H_2O - 4\bar{e} \xrightarrow{elektroliz} O_2 + 4H^+ \;;$$

6. Anod reaksiyasida qaytaruvchi biror metalldan tayyorlangan bo'lsa, elektrolit tarkibidagi anionlar jarayonda qatnashmaydi. Anodning o'zi oksidlanadi va ion holida eritmaga o'tadi, ya'ni anod eriydi:

$$Cu\ (anod)\ -2\bar{e} \xrightarrow{\text{elektroliz}} Cu^{2+}\ ;$$

$$Ni\ (\text{anod})\ -\ 2\bar{e} \xrightarrow{\text{elektroliz}} Ni^{2+}$$

Bir nechta misollar ko'rib chiqamiz. Osh tuzi eritmada natriy va xlorid ionlariga dissotsilanadi, suv molekulalari va oz miqdorda vodorod va gidroksid ionlari ham bo'ladi. Osh tuzi eritmasini elektroliz qilinganda natriy va vodorod kationlari katodga harakatlanadi, xlorid va gidroksid anionlari anodga harakatlanadi. Katodda suv qaytariladi va vodorod gazi ajralib chiqadi, katod atrofida ishqoriy muhit hosil bo'ladi:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Xlorid anionlari gidroksid anionlaridan aktivroq bo'lganligi uchun anodda xlorid oksidlanadi va xlor gazi ajralib chiqadi:

$$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$$

Eritmada natriy va gidroksid ionlari qoladi, ya'ni ishqor hosil bo'ladi. Elektroliz reaksiyasining to'liq tenglamasini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{elektroliz} 2NaOH + H_2 + Cl_2$$

Mis (II)- sulfat eritmasida mis kationlari, sulfat anionlari, suv molekulalari va oz miqdorda vodorod va gidroksid ionlari bo'ladi. Elektroliz natijalari anodning materialiga bog'liq bo'ladi (9.10 rasm).

Eritmani mis katod va inert anod bilan elektroliz qilinganda katodda mis kationlari qaytariladi va mis metali hosil bo'ladi:

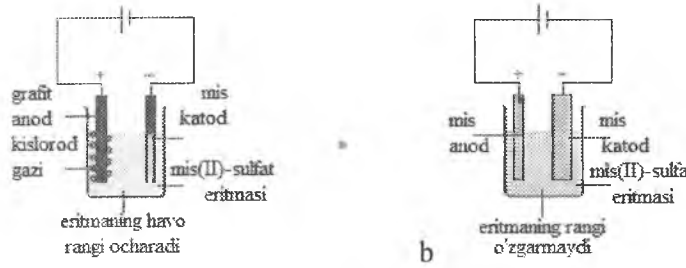
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

Anodda suv oksidlanadi va kislorod gazi ajralib chiqadi, anod atrofida kislotali muhit hosil bo'ladi:

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$$

Eritmada vodorod va sulfat ionlari qoladi. Reaksiya tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:

$$2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{elertroliz} 2Cu + O_2 + 2H_2SO_4$$



9.10-rasm. Mis (II)- sulfat eritmasini grafit anod (a) va mis anod (b) ishtirokida elektrolizi[35].

Eritmani mis katod va mis anod bilan elektroliz qilinganda katodda mis kationlari qaytariladi va mis metali hosil bo'lib, katod kattalashadi:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

Anod metali o'zi oksidlanib, ion holida eritmaga o'tadi, anod kichiklashadi:

$$Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$$

Eritma tarkibi o'zgarmasdan qoladi.

9.7. Faradey qonunlari. Elektrokimyoviy ekvivalent. Elektrolizning amaliy qo'llanilishi

Elektr toki ta'sirida elektrodlarning va uning yaqinidagi eritmaning massasi o'zgarishi kimyoviy jarayonning natijasi hsioblanadi. Binobarin, elektr miqdori va reaksiyada qatnashgan moddalarning miqdoriy bolanishga ega. Bunday bog'lanish Faradey qonunlari orqali ifodalanadi. Elektrolizning miqdoriy natijalari to'g'risida Faradeyning ikkita qonuni mavjud.

Faradeyning birinchi qonuni: elektr toki ta'sirida kimyoviy o'zgarishga uchragan moddaning massasi elektrolitdan o'tgan tok kuchining miqdoriga to'g'ri proporsianal:

$$m = K_e q \qquad (9.7)$$

[35] Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 110.

bu yerda: m – katodda, anodda yoki eritmada hosil bo'ladigan moddaning massasi, g; K_e – elektrokiyoviy ekvivalent, g/Kl; q – tok miqdori, Kl.

Elektrokimyoviy ekvivalent elektrolitdan bir kulon (Kl) miqdordagi tok o'tganda hosil bo'ladigan moddaning massasiga teng va quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$K_e = \frac{E}{F} \tag{9.8}$$

bu yerda: E – moddaning ekvivalent massasi, g/mol; F – Faradey doimiysi, uning qiymati 96485 (~ 96500) Kl/mol.

Elektrolitdan o'tgan tok miqdori yoki elektr zarayadi (q) tok kuchini (I, A) vaqtga (τ, sekund) ko'paytmasiga teng:

$$q = I\tau \tag{9.9}$$

Faradeyning ikkinchi qonuni: turli elektrolitlardan bir xil miqdordagi tok o'tganda elektroliz reaksiyalarida qatnashuvchi moddalarning massalari ularning ekvivalent massalariga proporsional bo'ladi:

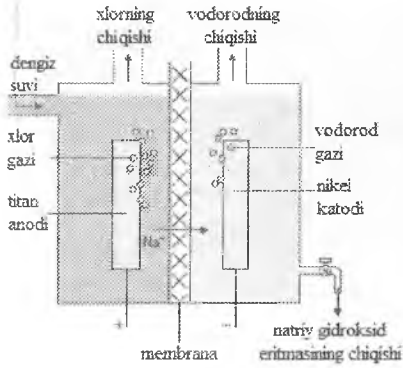
$$m_1 : m_2 : m_3 : \cdots = E_1 : E_2 : E_3 : \cdots \tag{9.10}$$

Ikkinchi qonundan quyidagi xulosa kelib chiqadi: ekvivalent miqdori bir mol bo'lgan har qanday moddani elektroliz jarayonida elektrokimyoviy o'zgarishi uchun bir xil miqdordagi elektr toki talab etiladi. Elektrning bunday miqdori Faradey doimiysiga (F) teng.

(9.7)-(9.10) ifodalar asosida Faradeyning birinchi va ikkinchi qonunlarini birlashgan ifodasini quyidagicha yozish mumkin:

$$m = \frac{E \cdot I \cdot \tau}{F}$$

Elektroliz iqtisodiyot tarmoqlarida va ishlab chiqarish jarayonlarida keng qo'llaniladi. Eng aktiv metallar (natriy, kaliy, kalsiy, magniy, alyuminiy va boshqalar) tuzlari suyuqlanmasini elektroliz qilib olinadi. Ularni boshqa usullar bilan birikmalaridan qaytarish va metall ishlab chiqarish samarasiz ekanligi uchun faqat elektr toki, ya'ni elektroliz yordamida sanoatda bu metallar olinadi. Aktiv metallarning tuzlari eritmasi elektroliz qilinganda metall hosil bo'lmaydi. Bu jarayondan boshqa maqsadlarda foydalaniladi.



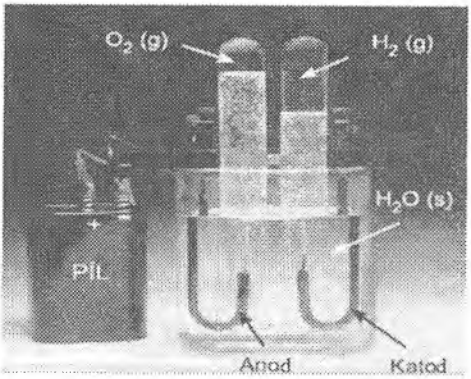
9.11-rasm. Osh tuzi eritmasini elektroliz qilish qurilmasi[36].

Osh tuzi eritmasini elektrolizi natijasida xlor, vodorod va o'yuvchi natriy ishlab chiqariladi. Bu maqsadda tarkibida natriy xlorid tutgan dengiz suvidan ham foydalanish mumkin. Dengiz suvini yoki osh tuzi eritmasini elektroliz qilish uchun mo'ljallangan sanoat qurilmasi sxemasi 9.11-rasmda tasvirlangan. Qurilma anodi inert metallardan biri titandan tayyorlangan, unda xlor ionlari oksidlanib, xlor gazi ajralib chiqadi. Katod esa nikel yoki po'latdan tayyorlangan, unda suv qaytarilib, vodorod gazi ajralib chiqadi.

Elektrolizyorning ikki qismi membrana bilan ajratilgan. Membrana g'ovaklari ionlarni o'tkazib, gazlarni o'tkazmaydi. Shunda gazlarni toza holida ajratib olish mumkin. Katod qismida yig'ilgan natriy gidroksidi (ishqor) eritmasini pastki jumrakdan quyib olinadi. Ishqor sanoatning turli tarmoqlarida, jumladan to'qimachilik sanoatida keng qo'llaniladigan muhim reagentdir. Sun'iy va sintetik tolalar olish, qog'oz ishlab chiqarish, teri va mo'ynaga ishlov berish, matolarni kimyoviy pardozlash, bo'yoq, sovun va sintetik yuvish vositalari ishlab chiqarish kabi texnologik jarayonlarda ishqor qo'llaniladi. Vodorod va xlor asosida yana bir muhim kimyoviy birikma – vodorod xlorid olinadi, undan esa xlorid kislota tayyorlanadi.

[36] Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 108.

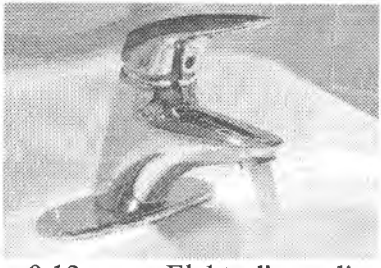
Yana bir muhim kimyoviy birikma ammiak ishlab chiqarish uchun ko'p miqdorda vodorod kerak bo'ladi. Vodorodni suvni elektroliz qilib olinadi (9.12-rasm). Suvning elektr o'tkazuvchanligini oshirish uchun unda oz miqdorda ishqor yoki natriy sulfat kabi tuz eritiladi. Elektroliz natijasida katodda vodorod, anodda kislorod ajralib chiqadi.



9.12-rasm. Suvni elektroliz qilish sxemasi.

Sanoatda olinadigan mis metalini tozalashda yoki elektrokimyoviy rafinasiya qilishda elektrolizdan foydalaniladi. Anod sifatida ifloslangan mis olinadi va mis(II)-sulfat eritmasiga tushiriladi, uning oksidlanishi natijasida mis ionlari eritmaga o'tadi. Shu mis ionlari katodda qaytariladi va toza mis metali yig'iladi. Ifloslikiar eritma tagida cho'kib qoladi. Sulfat kislotaning 50% li eritmasini elektroliz qilish orqali vodorod peroksid olish jarayoni sanoatda keng qo'llaniladi.

Elektrolizning yana bir qo'llanilash sohasi galvanostegiya deyiladi. Galvanostegiya – bir metall yuzasiga ikkinchi metallni elektro toki yordamida qoplashdir. Bu jarayon metallarni korroziyadan himoyalash va tashqi ko'rinishini chiroyli qilish uchun qo'llaniladi. 9.13-rasmdagi nikel qoplangan suv jo'mragiga e'tibor bering.



9.13-rasm. Elektroliz usuli bilan nikel qoplangan jo'mrak[37].

Metallar yuza qatlamini nikel, xrom, kumush, mis va boshqa korroziyaga bardosh beradigan metallar bilan qoplash keng qo'lla-

[37] Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 111.

niladi. Bunday hollarda metallar yuzasi faqat korroziyadan saqlanibgina qolmasdan, yuza qatlamning qattiqligini va ishqalanishga qarshiligini orttiradi. Qoplanma yuzasini hosil qilishda buyum katod va qoplama yuza qiladigan metall aktiv anod sifatida ishlatilganda elektrolit eritmasida metall tuzining konsentratsiyasi o'zgarmaydi, shu sababli asosiy jarayon borishi anod metali tugaguncha davom yetadi.

Nazorat savollari

1. Metallar nima hisobiga va qanday holatda elektr tokini o'tkazadi?
2. Grafit yoki ko'mir nima hisobiga elektr tokini o'tkazadi?
3. Elektrolitlar qanday qilib elektr tokini o'tkazadi?
4. Elektrod potensiali nima va u qanday vujudga keladi?
5. Elektrod potensialining haqiqiy qiymatini o'lchash mumkinmi va nima uchun?
6. Galvanik element nima?
7. Galvanik element nima hisobiga ishlaydi?
8. Galvanik elementning katodi va anodida qanday jarayonlar sodir bo'ladi?
9. Bir-biriga tegib turuvchi fazalar chegrasida qanday potensiallar ayirmasi vujudga keladi?
10. Diffuzion potensial qanday hisoblanadi? Uni amaliy qanday qilib kamaytiriladi yoki yo'qotiladi?
11. Standart elektrod potensiali nima va u qanday qilib aniqlanadi?
12. Metallarning standart elektrod potensiyaallari qatori haqida nima bilasiz?
13. Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini qanday hisoblash mumkin?
14. Vodorod elektrod qanday tuzilgan?
15. Standart elektrodlarning qanday turlarini bilasiz?
16. Qaysi elektrodlar qachon va qanday maqsadalar uchun qo'llaniladi?
17. Eritmalarni konsentratsiyasini potensiometrik usuli bilan aniqlash prinsipini tushuntiring.
18. Potensiometrik titrlash qanday olib boriladi? Uni qo'llanilishi qanday?
19. Elektroliz nima?

20. Elektroliz jarayonida katod va anodda qanday reaksiyalar sodir bo'ladi?
21. Suyuqlanmalar elektrolizini misollar bilan tushintiring.
22. Nima uchun eritmalarning elektrolizi suyuqlanmalar elektrolizidan farq qiladi?
23. Eritmalar elektrolizining empirik qoidalarini izohlang.
24. Eritmalar elektrolizi qoidalarining amal qilinishini misollar bilan izohlang.
25. Qanday moddalarning suyuqlanmalari va eritmalari elektrolizga uchraganda natija bir xil bo'ladi?
26. Qanday elektroliz jarayonida erigan moddaning miqdori o'zgarmaydi, eritmaning konsentratsiyasi ortadi?
27. Qanday elektroliz jarayonida erigan moddaning miqdori ham, tarkibi ham o'zgaradi?
28. Qanday elektroliz jarayonida eritmaning tarkibi o'zgarmasdan qoladi?
29. Faradey qonunlari va ularning ahamiyati.
30. Elektrokimyoviy ekvivalent nima?
31. Kumush nitrat eritmasi orqali 48250 sekund davomida 20 A tok o'tkazilganda elektrodlarda va eritmada hosil bo'ladigan moddalarning massalarini hisoblang.
32. Qanday metallar elektroliz usuli bilan olinadi? Bu usulni izohlang.
33. Temir (III)-bromid eritmasini elektroliz qilinganda qanday jarayonlar sodir bo'ladi va qanday moddalar olinadi?
34. Sanoatda natriy gidroksidi qanday qilib olinadi?
35. Elektroliz jarayonida diafragmani vazifasi nimadan iborat?
36. Galvanostegiya nima? Misollar bilan tushintiring.

V KIMYOVIY KINETIKA

10. Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi

10.1. Formal kinetika. Reaksiya tezligi va tezlik konstantasi.
10.2. Kimyoviy reaksiyalarning molekulyarligi va tartibi. Statistik sharoitdagi reaksiya kinetikasi.
10.3. Reaksiya tartibini aniqlash usullari.
10.4. Reaksiya tezligini temperaturaga bog'liqligi. Vant–Goff, Arrenius tenglamalari.
10.5. Murakkab reaksiyalar. Fotokimyoviy va zanjir reaksiyalar.
10.6. Molekulyar kinetika, aktiv to'qnashishlar nazariyasi.

10.1. Formal kinetika. Reaksiya tezligi va tezlik konstantasi

Kimyoviy termodinamika reaksiyalarning borish yoki bormasligini oldindan bilish imkoniyatini beradi. Biroq, termodinamik jihatdan sodir bo'lishi mumkin bo'lgan reaksiyalar har doim ham kutilganidek sodir bo'lavermaydi. Masalan, organik moddalarning barchasi molekulyar kislorod bilan karbonat angidrid va suvni hosil qilib tezgina oksidlanishi kerak, chunki bu reaksiya Gibbs energiyasining ancha kamayishi bilan sodir bo'ladi. Lekin amalda, o'simliklar, hayvonlar, ko'mir, neft va boshqalar juda sekin oksidlanadi. Demak, reaksiyalarning nafaqat sodir bo'lish imkoniyatlari, balki qanday tezlikda sodir bo'lishi ham katta ahamiyatga ega.

Kimyoviy kinetika – kimyoviy jarayonlar, kimyoviy reaksiyalar tezligi va unga ta'sir etuvchi omillar hamda ularning vaqt davomidagi mexanizmi va qonuniyatlari to'g'risidagi ta'limotdir. Uning amaliy ahamiyati beqiyasdir, zero kinetika qonuniyatlarini va reaksiyalarning mexanizmini bilgan holda, kimyoviy jarayonlarni boshqarish mumkin. Mahsulot unumi, ya'ni mehnat va qurilmalar unumdorligi kimyoviy reaksiyalarning tezligiga bog'liq.

Kimyoviy reaksiyalar kinetikasining mazmunini ikki asosiy bo'lim tashkil qiladi:

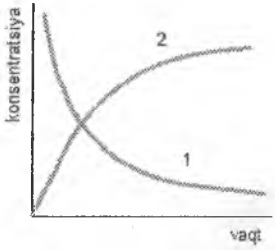
1. Reaksiyaning mexanizmini hisobga olmasdan turib, tezligini rasmiy (formal)-matematik ifodasi bo'lib, formal kinetika deb nomlanuvchi bo'lim.

2. Kimyoviy ta'sirlanish mexanizmlari to'g'risidagi ta'limot bo'lib, molekulyar kinetika deb nomlanadi.

Agar reaksiya bir bosqichda sodir bo'lsa uni elementar kimyoviy reaksiya deyiladi. Yopiq sistemada borayontgan quyidagi elementar reaksiyani taxlil qilamiz:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

A va *B* – reagentlar, ya'ni reaksiyaga kirishuvchi dastlabki moddalar, *a* va *b* – mos ravishda shu moddalarning koeffitsientlari; *C* va *D* – mahsulotlar, ya'ni reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalar, *c* va *d* – mos ravishda shu moddalarning koeffitsientlari.



10.1-rasm. Reaksiya mobaynida reagentlar (1) va mahsulotlar (2) miqdorining o'zgarishi.

Reaksiya davomida reagentlarning miqdori kamayib, mahsulotlarning miqdori ortib boradi (10.1-rasm). Reaksiya boshlanishida bog'liqlik to'g'ri chiziqli o'zgarsa, birozdan keyin o'zgarish gradienti kamayadi, reaksiya so'ngida (qaytar reaksiyaning muvozanat holatida) moddalarning miqdori o'zgarmay qoladi. Reaksiya tezligi reagentlar yoki mahsulotlar miqdorini vaqt birligi ichida o'zgarishini bildiradi. Hajm birligidagi modda miqdori, ya'ni konsentratsiya tezlikni aniqlashning eng yaxshi mezonidir.

Demak, kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyada qatnashuvchi biror modda konsentratsiyasini vaqt birligi ichida o'zgarishiga teng:

$$v = \pm\frac{dC}{d\tau} = \pm\frac{\Delta C}{\Delta\tau} = \pm\frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1} \qquad (10.1)$$

bu yerda: v – reaksiya tezligi, mol/l·s; dC yoki ΔC – reaksiyada qatnashuvchi biror modda konsentratsiyasining o'zgarishi, C_1 – shu moddaning avvalgi va C_2 – keyingi konsentratsiyasi; $d\tau$ yoki $\Delta\tau$ – reaksiya sodir bo'lgan vaqt, s, τ_1 – reaksiya boshlangan va τ_2 – tugallangan vaqt.

Agar tezlik reagent bo'yicha hisoblansa $C_1 > C_2$, tezlik mahsulot bo'yicha hisoblansa $C_1 < C_2$. Natija manfiy bo'lishi mumkin emas, shuning uchun matematik ifodada $\pm$ belgisi qo'yilgan.

Reaksiya tezligiga reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiati, konsentratsiyasi, temperatura, qattiq moddalarni yuzasi, katalizator ta'sir ko'rsatadi. Masslar ta'siri qonuniga binoan reaksiya tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional:

$$v = k[A]^a[B]^b \qquad (10.2)$$

bu yerda: k – proporsionallik koeffitsienti bo'lib, reaksiyaning tezlik konstantasi deyiladi; $[A]$, $[B]$ – reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasi; a – reaksiyani A modda bo'icha tarkibi; b – reaksiyani B modda bo'yicha tartibi; $a+b$ – reaksiyaning umumiy tartibi.

(10.2) ifoda kimyoviy kinetikaning asosiy postulati deyiladi. Reaksiyaning tezlik konstantasini fizik ma'nosini aniqlash uchun reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasini 1 M ga teng deb olamiz. U holda reaksiya tezligi tezlik kontantasiga teng bo'ladi: $v = k$. Demak, reaksiyaning tezlik konstantasi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi 1 ga teng bo'lgandagi tezlikdir.

Reaksiyaning tezlik konstantasi k tezlikka nisbatan muhimroq kattalikdir. Sababi, tezlik moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq, konsentratsiya ko'proq bo'lsa, tezlik ham kattaroq bo'ladi. Reaksiyaning tezlik konstantasi esa moddalar konsentratsiyasiga bog'liq emas, ularning tabiatiga va temperaturaga bog'liq. Shuning uchun reaksiyaning borishi to'g'risida tezlik konstantasi aniq axborot beradi.

10.2. Kimyoviy reaksiyalarning molekulyarligi va tartibi

Kimyoviy reaksiyalarni molekulyarligi va tartibi bo'yicha sinflanadi. Reaksiyalarning molekulyarligi bir vaqtda to'qnashib, kimyoviy reaksiyaga kirishgan molekulalarning soni bilan belgilanadi. Reaksiyalar ana shu belgisi bo'yicha monomolekulyar, ikki molekulyar (bimolekulyar) va uch molekulyar reaksiyalarga ajaratiladi. Amalda uch molekulyar reaksiyalar kam uchraydi, to'rt molekulyar reaksiyalar uchramaydi. Chunki uchdan ortiq molekulalarning bir vaqtda bir-biri bilan to'qnashuvi ehtimoldan uzoqdir. Monomolekulyar reaksiyalarni sxematik $A \rightarrow B$ yoki $A \rightarrow B+C$ ravishda yoziladi. Misol sifatida etanning degidrogenlash reaksiyasini olish

mumkin:

$$CH_3CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

Dimetil efiri bug'larining termik parchalanishi ham monomolekulyar reaksiya:

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

Shuningdek, molekulalar ichida atomlarning qayta giruhlanishi, izomerlanish reaksiyalari, atom yadrolarining parchalanish jarayonlari monomolekulyar reaksiyalarga misol bo'la oladi.

Elementar reaksiyada tabiati bir xil yoki har xil bo'lgan ikkita molekula ishtirok yetadigan reaksiyalar ikki molekulyar (bimolekulyar) bo'ladi. Bimolekulyar reaksiyalarni sxematik A + B → C yoki 2A → B + C ravishda yoziladi. Vodorod va yoddan vodorod yodid hosil bo'lishi va vodorod yodidning parchalanishi, eterifikatsiya reaksiyasi, murakkab efirlarni sovunlanish reaksiyasi misol bo'ladi:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI; \quad 2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

$$CH_3COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + CH_3OH$$

Uch molekulyar reaksiyalarga bir vaqtda uchta molekula to'qnashadigan quyidagi reaksiyalar misol bo'ladi:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

Kimyoviy reaksiyalarning tartibi. Reaksiya tezligining konsentratsiyaga bog'liqlik ifodasidagi modda konsentratsiyasi darajasidagi son reaksiyaning shu modda bo'yicha tartibi, darajalar yig'indisi reaksiyaning umumiy tartibi deyiladi. Reaksiyalar no'linchi, birinchi, ikkinchi, uchunchi va yuqori, hatto karsli tartibli bo'lishi mumkin. Kasrli tartib oraliq bosqichlardan iborat murakkab reaksiyalarda kuzatiladi. No'linchi tartib moddalarni reaksion muhitga kelish tezligi ularni sarflanish tezligidan katta bo'lgan geterogen reaksiyalarda kuzatiladi. No'linchi tartibli reaksiyalarda reaksiya tezligi doimiydir ($v = k$).

Sodda elementar reaksiyalar uchun molekulyarligi va tartibi to'g'ri keladi. Lekin ular boshqa tushunchalar, reaksiyaning tartibi uning molekulyarligiga hamma vaqt to'g'ri kelavermaydi. Reaksiya

molekulyarligi va tartibining mos kelmasligini ikki xil sabab bilan izohlash mumkin.

1) Reaksiyaning bitta yoki bir nechta qatnashchisi konsenratsiyasining doimiyligi. Masalan, murakkab efirni gidroliz reaksiyasi misol bo'ladi:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Bu bimolekulyar reaksiya, lekin birinchi tartibli. Efir suvda erimaydi, geterogen reaksiya sodir bo'ladi. Suv ko'p bo'lganligi sababli, reaksiya zonasida uning konsentratsiyasi amalda o'zgarmaydi. Shuning uchun reaksiyaning tezligi faqat efirning konsentratsiyasini o'zgarishiga bog'liq. Reaksiya efir bo'yicha birinchi tartibli, suv bo'yicha no'linchi tartibli, reaksiyaning umumiy tartibi ham birga teng.

2) Reaksiyaning bosqichli ekanligi. Masalan azot (II)-oksidini xlorlash reaksiyasi $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ uch molekulyar, lekin ikki bosqichda sodir bo'ladi: a) $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl_2$, b) $NOCl_2 + NO \rightarrow 2NOCl$. Brinchi bosqich juda tez boradi va beqaror birikma $NOCl_2$ hosil bo'ladi. Ikkinchi bosqich sekin sodir bo'ladi. Agar bosqichli reaksiyalarda bosqichlarning tezliklari keskin farq qilsa, reaksiyaning umumiy tezligi va tartibi eng sekin boruvchi bosqich bilan belgilanadi. Ushbu reaksiya ikkinchi tartibli reaksiyadir.

Yana bir misol:

$$6FeCl_2 + KClO_3 + 6HCl \rightarrow 6FeCl_3 + KCl + 3H_2O$$

Bu reaksiyaga kirishuvchi moddalarning stexemetrik koeffitsientlar yig'indisi 13 ga teng. Bu murakkab va bosqichli reaksiya uchinchi tartibli reaksiya hisoblanadi.

Statistik sharoitdagi reaksiyalar kinetik tenglamalarini ko'rib chiqamiz.

*No'linchi tartibli reaksiyalar*ning kinetik tenglamasini (10.1) va (10.2) ifodalarni birlashtirib, k ni k_0 (no'linchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi)ga almashtirib hosil qilish mumkin:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = k_0 \qquad (10.3)$$

Tenglikni integrallash quyidagi tenglamani hosil qiladi:

$$k_0\tau = [A]_0 - [A] \qquad (10.4)$$

Demak, no'linchi tartibli reaksiya uchun yarim o'zgarish davri moddaning dastlabki miqdoriga proporsional.

Birinchi tartibli reaksiyaning tezligi:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = k[A] \qquad (10.5)$$

Tenglamani o'zgaruvchilarga bo'lib, integrallaymiz:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = kd\tau \qquad (10.6)$$

$$ln\frac{[A]_1}{[A]_2} = k(\tau_2 - \tau_1) \qquad (10.7)$$

A moddaning τ_1 vaqtdagi konsentratsiyasi $[A]_1$, τ_2 vaqtdagi konsentratsiyasi $[A]_2$, reaksiya boshlanmagan vaqtdagi konsentratsiyasi $[A]_0$.

$$ln\frac{[A]_0}{[A]} = k\tau \qquad (10.8)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k\tau} \qquad (10.9)$$

k – birinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi. Tezlik konstantasining o'lchov birligi tezlikning o'lchov birligini konsentratsiyaning o'lchov birligiga nisbatiga teng, shuning uchun uni o'lchov birligi s^{-1} (yoki min^{-1}).

Ikkinchi tartibli reaksiyaning tezligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = kd\tau \qquad (10.10)$$

Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalarning boshlang'ich konsentratsiyalari turlicha bo'lsa, ikkinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasini (10.7) ifodani integrallash orqali topiladi:

$$k\tau = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \qquad (10.11)$$

Ikkinchi tartibli reaksiyaning yarim o'zgarish davri reaksiyaga kirishuvchi moddalarning boshlang'ich konsentratsiyasiga teskari proporsional. Boshlang'ich konsentratsiya qancha katta bo'lsa, uning yarmi shuncha kam vaqt ichida sarf bo'ladi.

Uchinchi tartibli reaksiyalarning tezligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = kd\tau \qquad (10.12)$$

O‘zgaruvchilarni bo‘lib, tenglamani integrallagandan so‘ng:

$$k\tau = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2}\right\} \qquad (10.13)$$

(10.13) tenglama uchinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasi hisoblanadi. Bunday reaksiyalar juda kam uchraydi. Uglerod (II)-oksidini yonish reaksiyasi misol bo‘lishi mumkin: $2SO + O_2 \rightarrow 2SO_2$.

Misol.

Quyidagi umumiy reaksiya $aA + bB \rightarrow mahsulot$ uchun reagentlarning berilgan boshlachg‘ich konsentratsiyasi uchun boshlanishch reakitsiya tezligi tajribada topildi:

[A], M	[B], M	Tezlik, M/s
1,44	0,35	$5{,}37 \cdot 10^{-3}$
1,44	0,70	$2{,}15 \cdot 10^{-2}$
2,89	0,35	$2{,}69 \cdot 10^{-3}$

Reaksiya tezligining konsentratsiyaga bog‘liqligi quyidagicha yoziladi deb qabul qilib:

$$v = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$$

n, *m* va *k* larning qiymatini toping.

Yechish:

So‘ralgan kattaliklarni topish taktikasi shundan iborat bo‘ladiki, turli sonlar to‘plamini qo‘llagan holda tezlik qonunining ikkita ifodasi yoziladi. Sonlar to‘plami shunday tanlanadiki, bir moddaning konsentratsiyasi o‘zgarmas bo‘lishi kerak. Keyin ifodalarning nisbati olinadi. Berilgan kattaliklardan foydalangan holda quyidagi ikkita tenglamani yozamiz:

$$5{,}37 \cdot 10^{-3}\frac{M}{s} = k \cdot (1{,}44\ M)^n \cdot (0{,}35\ M)^m$$

$$2{,}15 \cdot 10^{-2}\frac{M}{s} = k \cdot (1{,}44\ M)^n \cdot (0{,}70\ M)^m$$

Birinchi tenglamani ikkinchisiga bo‘lganda hosil bo‘ladi:

$$\frac{5{,}37 \cdot 10^{-3}\ M/s}{2{,}15 \cdot 10^{-2}\ M/s} = \frac{k \cdot (1{,}44\ M)^n \cdot (0{,}35\ M)^m}{k \cdot (1{,}44\ M)^n \cdot (0{,}70\ M)^m}$$

Qisqartirishlardan so‘ng:

$$0{,}25 = (0{,}50)^m$$

Bu tenglikdan $m = 2$ ekanligi aniqlandi.

Xuddi shunga o‘xshab birinchi va uchinchi tajribaviy qiymatlar to‘plamidan foydalangan holda ikkinchi modda bo‘yichp reaksiya tartibini aniqlaymiz:

$$5{,}37 \cdot 10^{-3} \frac{M}{s} = k \cdot (1{,}44\ M)^n \cdot (0{,}35\ M)^m$$

$$2{,}69 \cdot 10^{-3} \frac{M}{s} = k \cdot (2{,}89\ M)^n \cdot (0{,}35\ M)^m$$

Teglamalarning nisbatlari:

$$\frac{5{,}37 \cdot 10^{-3}\ M/s}{2{,}69 \cdot 10^{-3}\ M/s} = \frac{k \cdot (1{,}44\ M)^n \cdot (0{,}35\ M)^m}{k \cdot (2{,}89\ M)^n \cdot (0{,}35\ M)^m}$$

Qisqartirishlardan so‘ng:

$$2 = (0{,}50)^n$$

Bu tenglikdan $n = -1$ ekanligi aniqlandi.

Nihoyat tezlik konstantasini aniqlash uchun tezlik qonuni ifodasiga hohlagan sonlar to‘plamini qo‘yish mumkin:

$$5{,}37 \cdot 10^{-3} \frac{M}{s} = k \cdot (1{,}44\ M)^{-1} \cdot (0{,}35\ M)^2$$

$$5{,}37 \cdot 10^{-3} \frac{M}{s} = k \cdot 0{,}085\ M$$

Bundan: $k = 6{,}32 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$

Ikkinchi va uchinchi sonlar to‘plamini qo‘yilganda ham tezlik konstantasining qiymati o‘zgarmaydi.

10.3. Reaksiya tartibini aniqlash usullari

Reaksiya tartibina aniqlash uchun bir necha eksperimental usullar mavjud: molekulyar tenglamalarga muvofiq kelish usuli, Vant-Goff usuli, yarim o‘zgarish vaqti usuli, izolyasiyalash usuli va boshqalar.

Molekulyar tenglamalarga muvofiq kelish usulida uch-to‘rt marta takrorlangan tajriba natijalari vaqt va reaksiyaga kirishgan moddaning miqdorini birinchi, ikkinchi va uchinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasiga qo‘yilib, tezlik konstantasi hisoblanadi. Qaysi tenglamaga qo‘yilganda k ning qiymati bir xil qolsa, shu tartibda bo‘ladi. Bunda grafik usulidan foydalanish ham mumkin. Buning uchun ordinatalar o‘qiga $lg\frac{[A]_0}{[A]_0-[A]}$ qiymati,

absissalar o'qiga esa τ ning qiymati qo'yiladi. Agar reaksiya birinchi tartibli bo'lsa, grafikda to'g'ri chiziq hosil bo'ladi. Bu chiziqning absisslar o'qi bilan hosil qilgan burchagining ($\propto$) tangensi tezlik konstantasiga teng bo'ladi: $k = 2{,}3tg \propto$.

Vant-Goff usuli. Bu usulda reaksiya tartibini aniqlash uchun reaksiya dastlabki konsentratsiyalar ikki xil C_1 va C_2 bo'lgan sharoitda olib boriladi. Reaksiya tezligi konsentratsiyaning darajasi (n) ga proporsional bo'lganligidan, bu ikki tajribada kuzatilgan tezlik quyidagicha bo'ladi:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = kC_1^n; \quad \frac{dC_2}{d\tau} = kC_2^n \qquad (10.14)$$

bu yerda n – reaksiyaning tartibi.

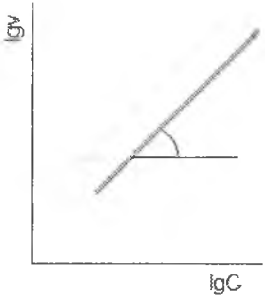
Tenglamalarni bo'lib logarifmlansa:

$$n = \frac{lg\frac{dC_1}{d\tau_1} - lg\frac{dC_2}{d\tau_2}}{lgC_1 - lgC_2}$$

yoki

$$n = \frac{lgv_1 - lgv_2}{lgC_1 - lgC_2} \qquad (10.15)$$

kelib chiqadi, v_1 va v_2 – tezliklar.



10.2-rasm. Reaksiya tezligini konsentratsiyaga bog'liqligi.

Bunda ham reaksiya tartibini grafik usulda aniqlash mumkin. Buning uchun faqat tartibi aniqlanayotgan moddaning bir necha (4-5 ta) konsentratsiyalarida, boshqa barcha sharoitlar bir xil bo'lganda tajribalar bajariladi. Har bir tajriba uchun bir xil vaqtda sodir bo'lgan reaksiyaning tezligi $v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$ formula bo'yicha hisoblanadi. Konsentratsiya logarifmi va tezlik logarifmining bog'liqlik grafigi chiziladi (10.2-rasm). To'g'ri chiziqning absissalar o'qi bilan hosil qilgan burchak tangensi shu modda bo'yicha reaksiya tartibiga teng: $n = tg \propto$.

Yarim o'zgarish vaqti usuli. Dastlabki moddaning yarmisi ([*A*]/2) reaksiyaga kirishgan vaqtni τ deb olaylik. Bu kattaliklarni reaksiyalarning kinetik tenglamalariga qo'ysak, quyidagi ifodalar

kelib chiqadi. Birinchi tartibli reaksiyalar uchun:

$$\tau = \frac{1}{k} ln2 \qquad (10.16)$$

Ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun:

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{[A]} = \frac{1}{k} \cdot [A]^{-1} \qquad (10.17)$$

Uchinchi tartibli reaksiyalar uchun:

$$\tau = \frac{3}{k} \cdot [A]^{-2} \qquad (10.18)$$

Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki τ va $[A]$ orasida ma'lum bir bog'lanish bor. Bu bog'lanishni umumiy ko'rinishda quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]^{n-1}} \qquad (10.19)$$

bu yerda: n – reaksiya tartibi.

Bu usulda reaksiya tartibi aniqlanganda bir necha dastlabki konsentratsiyalar bilan tajriba o'tkaziladi. Olingan natijalar yuqorida keltirilgan tenglamalarning qaysi birini qanoatlantirsa, reaksiya shu tartibli bo'ladi.

Izolyasiyalash usuli. A, B va C moddalar reaksiyaga kirishayotgan va ularning konsentratsiyalari $[A]$, $[B]$ va $[C]$ bo'lsin. Bu vaqtda reaksiyaning tezligi:

$$v = k[A]^n[B]^m[C]^l \qquad (10.20)$$

bo'ladi. Agar tajribani ortiqcha miqdorda B va C moddalar bilan o'tkazilsa, ularning konsentratsiyalari reaksiya natijasida kam o'zgarib, amalda o'zgarmaydi deyish mumkin. Reaksiya tezligi faqatgina A moddaning konsentratsiyasi bilan hisoblanadi. Xuddi shunga o'xshab B va C moddalar uchun ham reaksiya tezligi ifodasini chiqarish mumkin:

$$v = k_A[A]^n; \quad v = k_B[B]^m; \quad v = k_B[C]^l \qquad (10.21)$$

(10.20) va (10.21) tenglamalardan:

$$k_A = k[B]^m[C]^l; \quad k_B = k[A]^m[C]^l; \quad k_C = k[A]^n[B]^m \qquad (10.22)$$

kelib chiqadi.

Bu usulda reaksiyaga kirishuvchi har qaysi modda uchun reaksiya tartibi hisoblanib, so'ngra ularning yig'indisidan reaksiyaning umumiy tartibi aniqlanadi.

10.4. Reaksiya tezligini temperaturaga bog'liqligi. Vant–Goff, Arrenius tenglamalari

Kimyoviy reaksiyalarning tezligi va tezlik konstantasi temperaturaga bog'liq: temperatura ortganda reaksiya tezligi ham ortadi. Reaksiya tezligining temperaturaga taxminiy bog'liqligi Vant-Goff qonuni bilan ifodalanadi: temperatura har 10° ga ortganda reaksiyalarning tezlik konstantasi 2-4 marta ortadi. Odatda, yuqori temperaturalarda reaksiya tezligining temperatura koeffitsienti (γ) o'zgarib 1 ga yaqinlashadi, shuning uchun bu qonun amal qilmaydi.

Temperaturaning reaksiya tezligiga ta'siri miqdoriy jihatdan Vant-Goff-Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi. Qaytar reaksiyalar uchun Vant-Goffning izoxor-izobar tenglamasi (5.22) ga ko'ra:

$$\frac{dlnK}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Muvozanat konstantasini to'g'ri va teskari reaksiyalar tezzik konstantalari nisbati ekanligini $K = \frac{k_1}{k_2}$ ekanligini hisobga olib, issiqlik effektini $\Delta H = E_1 - E_2$ deb qabul qilinsa (5.22) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{dlnk_1}{dT} - \frac{dlnk_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \qquad (10.23)$$

Bundan:

$$\frac{dlnk}{dT} = \frac{E}{RT^2} \qquad (10.24)$$

(5.17) tenglama integrallansa:

$$lnk = C - \frac{E}{RT} \qquad (10.25)$$

hosil bo'ladi, bu yerda C – integrallash doimiysi. $C = lnA$ deb qabul qilinsa quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$lnk = lnA - \frac{E}{RT} \qquad (10.26)$$

(10.26) tenglamada logarifmni qisqartirib, quyidagi shaklda yozish mumkin:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \qquad (10.27)$$

bu yerda: k – reaksiyaning tezlik konstantasi; A – o'zgarmas koeffitsient, eksponensial ko'paytuvchi deyiladi; e – natural

logarifm asosi; E – reaksiyaning aktivlanish energiyasi; R– niversal gaz doimiysi; T – temperatura.

(10.27) tenglama reaksiyaning tezlik konstantasini temperaturaga bog'liqligini miqdoriy ifodalaydi va Vant-Goff-Arrenius qonuni deyiladi. Kimyoviy reaksiyalarning temperaturaga bog'liq bo'lgan eng muhim kinetik parametri aktivlanish energiyasidir. Aktivlanish energiyasini aniqlash uchun kamida ikki xil temperaturada reaksiyaning tezligi va tezlik konstantasi aniqlanadi. Shu ikki temperatura uchun (5.26) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$lnk_1 = lnA - \frac{E}{RT_1}\ ; \qquad lnk_2 = lnA - \frac{E}{RT_2}$$

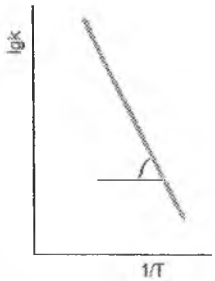
Birinchi tenglamadan ikkinchi tenglamani ayirilsa:

$$ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

bundan:

$$E = \frac{R(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1} \cdot 2{,}3lg\frac{k_2}{k_1} \qquad (10.28)$$

(10.28) tenglama bo'yicha reaksiyaning aktivlanish energiyasi hisoblanadi.



10.3-rasm. Temperatura va tezlik konstantasining bog'liqligi.

Reaksiyaning aktivlanish energiyasini grafik usulda ham aniqlash mumkin (10.3-rasm). Buning uchun moddalar konsentratsiyasi bir xil, temperatura har xil bo'lgan 4-5 ta tajriba bajariladi. Har bir tajriba uchun reaksiya tezligi yoki tezlik konstantasi hisoblanadi. Tezlik konstantasining logarifmini ordinatalar o'qiga, temperaturaning teskari qiymatini (*1/T*) absissalar o'qiga qo'yib, bog'liqlik grafigi chiziladi. To'g'ri chiziqning absissalar o'qiga nisbatan burchagining tangensi bo'yicha aktivlanish energiyasi hisoblanadi: $E = 2{,}3tg \propto$.

10.5. Murakkab reaksiyalar. Fotokimyoviy va zanjir reaksiyalar

Ko'pincha bir vaqtning o'zida bir necha xil oddiy reaksiyalar yonma-yon yoki ketma-ket boradi. Bunday reaksiyalar murakkab reaksiyalar deyiladi. Murakkab reaksiyalarga: qaytar, parallel, ketma-ket, tutash, zanjir reaksiyalar kiradi. Ma'lum sistemada bir vaqtning o'zida bir necha reaksiyalar borsa, bu reaksiyalarning har biri massalar ta'siri qonuniga bo'ysunadi.

Qaytar reaksiyalar. Bir vaqtda ikkita yo'nalishda (to'g'ri va teskari) boradigan qaytar reaksiyalar va ular uchnu massalar ta'siri qonuni 5-mavzu doirasida muhokama qilindi. Bunday monomolekulyar reaksiyalarni quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin: $A \rightleftarrows B$. Bunday reaksiyaning umumiy tezligi:

$$\frac{d[A]}{d\tau} = k_1[A] - k_2[B] \qquad (10.29)$$

bu yerda: k_1 – to'g'ri va k_2 – teskari reaksiyalarning tezlik konstantalari.

Bimolekulyar qaytar reaksiyalar sxemasi:

$$A + B \rightleftarrows C + D + \cdots$$

Bunday reaksiyalarning tezligi:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x)(b - x) - k_2(c + x)(d + x) \qquad (10.30)$$

bu yerda: a, b, c, d – reaksiya uchun olingan moddalarning dastlabki konsentratsiyalari; x – reaksiyaga kirishgan modda konsentratsiyasi.

Parallel (yonma-yon boradigan) reaksiyalar. Bir vaqtning o'zida ikki yoki undan ortiq yo'nalishda reaksiyaga kirishsa parallel reaksiyalar deyiladi.

Bertole tuzini parchalanishi, fenolni nitrolanishi kabi reaksiyalar misol bo'ladi:

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$
$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$$

$$C_6H_5OH + HNO_3 \rightarrow \begin{cases} \text{o-nitrofenol} \\ \text{m-nitrofenol} \\ \text{p-nitrofenol} \end{cases} + H_2O$$

Murakkab reaksiyalardagi oddiy reaksiyalar yonma-yon borayotgan bo'lsa, bu murakkab reaksiyalarning umumiy tezligi oddiy reaksiyalar tezliklarining algebraik yig'indisiga teng.

Bu xil reaksiyalarni sxematik ravishda quyidagicha ifodalanadi:

$$A \begin{array}{l} \xrightarrow{k_1} B \\ \searrow k_2\ C \end{array}$$

A moddaning dastlabki miqdori *a* mol bo'lib, τ vaqt ichida x_1 mol *B* modda va x_2 mol *C* modda hosil bo'lgan bo'lsa, olingan moddaning dastlabki miqdoridan $x_1 + x_2 = x$ moli reaksiyaga kirishgan bo'ladi. Natijada τ vaqtdan keyin *A* moddadan $(a\text{-}x)$ mol qoladi. U holda *B* moddaning hosil bo'lish tezligi:

$$\frac{dx_1}{d\tau} = k_1(a - x) \qquad (10.31)$$

C moddaning hosil bo'lish tezligi:

$$\frac{dx_2}{d\tau} = k_2(a - x) \qquad (10.32)$$

A moddaning reaksiyaga kirishish tezligi bu ikki tezliklarning yig'indisiga teng:

$$\frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x) + k_2(a - x) \qquad (10.33)$$

yoki

$$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(a - x) \qquad (10.34)$$

(10.34) tenglama integrallansa:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} ln \frac{a}{a - x} \qquad (10.35)$$

kelib chiqadi. Bu tenglamaning oddiy monomolekulyar reaksiya uchun tenglamadan farqi chap tomoni ikkita reaksiya tezlik konstantalarining yig'indisinidan iborat ekanligidir. Agar parallel uchta reaksiya sodir bo'lsa, tenglamaning chap tomonida uchta tezlik konstantalri yig'indisi qatnashadi.

Yana bir qoida: parallel reaksiyalarda hosil bo'ladigan moddalar konsentratsiyalarining nisbati doimo o'zgarmas bo'ladi.

Konsekutiv (ketma-ket) boradigan reaksiyalar. Bu xil reaksiyalar juda ko'p uchraydi, shuning uchun amaliy ahamiyatga

ega. Bu xil reaksiyalarni sxematik ravishda quyidagicha yozish mumkin:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Dastlab *A* moddadan a mol olingan, *B* va *C* moddalar bo'lmagan deb faraz qilaylik. τ vaqt ichida *x* mol *B* modda *y* mol *C* modda hosil bo'lsa, u holda *A* moddadan (*a-x*) mol, *B* moddadan (*x-y*) mol qoladi. *A* modda reaksiyaga kirishib *B* modda hosil bo'lish tezligi:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x) \qquad (10.36)$$

B modda reaksiyaga kirishib *C* modda hosil bo'lish tezligi:

$$\frac{dy}{d\tau} = k_2(x - y) \qquad (10.37)$$

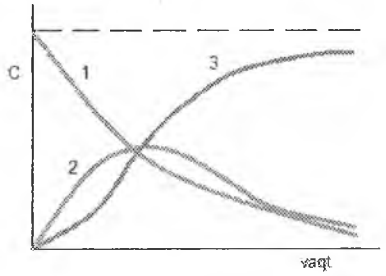
(10.25) va (10.26) tenglamalarni integrallab *x* va *y* ning qiymatini topamiz:

$$x = a(1 - e^{k_1\tau}) \qquad (10.38)$$

$$y = \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}e^{-k_2\tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_2\tau}\right) \qquad (10.39)$$

τ vaqtdagi *B* moddaning miqdori quyidagiga teng bo'ladi:

$$x - y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1}(e^{-k_1\tau} + e^{-k_2\tau}) \qquad (10.40)$$



10.4-rasm. Moddalar konsentratsiyasini vaqtga bog'liqligi: 1-*A*, 2-*B*, 3-*C*.

(10.38), (10.39) va (10.40) tenglamalar bo'yicha moddalar konsentratsiyasini vaqtga bog'liq ravishda o'zgarishi 10.4 rasmda keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, *A* moddaning konsentratsiyasi kamayib, *C* moddaning konsentratsiyasi esa ortib boradi. *B* moddaning konsentratsiyasi esa avval kamayib, so'ngra ortib boradi va maksimumdan o'tadi.

Oraliq *B* moddaning eng ko'p to'plangan vaqti tezlik konstantalarining mutloq qiymatiga emas, balki ularning nisbatiga bog'liq. k_1/k_2 qanchalik katta bo'lsa, 2 egri chiziqning maksimumi shunchalik yuqori bo'ladi, *B* moddaning yig'ilishi shuncha ko'p bo'ladi.

Ko'pincha ketma-ket borayotgan reaksiyalardan birining tezligi katta, ikkinchisiniki ancha kichik bo'ladi. Sekin borayotgan reaksiyani cheklovchi reaksiya deyiladi, reaksiyaning umumiy tezligi eng sekin borayotgan reaksiya tezligiga teng bo'ladi.

Tutash reaksiyalar. Biri ikkinchisi bilan faqat birgalikda sodir bo'ladigan $A + V \rightarrow M$, $A + S \rightarrow D$ turdagi reaksiyalar tutash reaksiyalar deyiladi. Bunda ikkinchi reaksiya faqat birinchisi bilan birgalikda sodir bo'lsa, *B* modda ikkinchi reaksiyaning induktori (boshlovchisi), *C* modda akseptor deyiladi. Ikkala reaksiya uchun umumiy bo'lgan *A* modda aktor (asosiy) deyiladi. Shunday reaksiyalarga misol sifatida temir (II)-sulfat va vodorod yodidning vodorod peroksid bilan oksidlanishini olish mumkin. Temir (II)-sulfat vodorod yodidga bog'liq bo'lmagan holda oksilanadi, lekin vodorod yodid bir o'zi oksidlanmaydi. Oksidlanish reaksiyasi birgalikda olib borilsa, vodorod yodid temir (II)-sulfatga qo'shilib oksidlanadi. H_2O_2 – aktor, $FeSO_4$ – induktor, HI – akseptor.

Zanjir reaksiyalar. Bir, ikki va ko'p molekulalyar mexanizm bilan boradigan reaksiyalardan tashqari zanjir mexanizmi bilan boradigan murakkab reaksiyalar ham ko'p uchraydi. Zanjir reaksiyalar deb radikallar, atomlar va ionlar ishtirokida bir qator va muntazam ketma-ket sodir bo'ladigan elementar reaksiyalar iborat reaksiyalarga aytiladi. Ularga yonish, polimerlanish va kondensatlanish, yadroning parchalanishi, fotokimyoviy reaksiyalar va boshqalar kiradi.

Zanjir reaksiyalar bosqichli mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi. Ko'pincha uchta bosqich haqida gap ketadi: 1) aktiv markazni hosil bo'lishi, 2) zanjirni o'sishi va 3) zanjirni uzilishi. Aktiv markaz sifatida juftlashmagan elektronlarga va yuqori kimyoviy aktivlikka ega bo'lgan erkin radikallar, atomlar yoki ionlar bo'lishi mumkin. Odatda aktiv markazlar biror tashqi ta'sir, issiqlik, yorug'lik, ultrabinafsha yoki radiatsiya nurlari, mexanik ta'sir va boshqalar oqibatida hosil bo'ladi. Aktiv markazlar barqaror molekulalar bilan osos ta'sirlashib, ularni ham aktiv holatga o'tkazadi. O'z navbatida yangi aktiv zarrachalar keyingi molekulalarni reaksiyaga kiritadi (zanjirni o'sishi). Shu tariqa aktiv markaz yo'qolguncha (zanjirni uzilishi) zanjirli reaksiya davom yetadi.

Fotokimyoviy reaksiyalar misolida zanjirli reaksiya mexanizmini ko'rib chiqamiz. Yorug'lik yoki ultrabinafsha nur ta'sirida boradigan reaksiyalar fotokimyoviy reaksiyalar deyiladi. Fotokimyoviy reaksiyalar moddalarning hamma agregat holatlarida sodir bo'lishi mumkin. Yorug'lik nuri ta'sirida vodorod va xlordan vodorod xlorid sintez bo'lish reaksiyasini ko'rib chiqamiz.

I. Aktiv markazning hosil bo'lishi. Xlor molekulasi yorug'lik nurini yutib ikkita xlor atomini hosil qiladi:

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl^{\cdot}$$

II. Zanjirning o'sishi. Toq elektronga ega bo'lgan xlor atomi vodorod molekulasiga xujum qilib, kovalent bog'ini uzadi, vodorod xlorid molekulasi va vodorod atomi hosil bo'ladi. O'z navbatida vodorod atomi xlor molekulasidagi kovalent bog'ni uzadi:

$$Cl^{\cdot} + H{:}H \rightarrow HCl + H^{\cdot}$$

$$H^{\cdot} + Cl{:}Cl \rightarrow HCl + Cl^{\cdot}$$

III. Zanjirni uzilishi. Atomlarni o'zaro birikib molekula hosil qilishi natijasida zanjir uziladi:

$$H^{\cdot} + Cl^{\cdot} \rightarrow HCl\,; \quad H^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow H_2\,; \quad Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot} \rightarrow Cl_2$$

Fotokimyoviy reaksiyalarga fotosintez jarayonlari, lyuminessensiya jarayonlari, bo'yog'larni quyosh nuri ta'sirida o'z rangini yo'qotishi, sintez (HC1), parchalanish (H_2O_2), oksidlanish, qaytarilish va boshqa reaksiyalar misol bo'la oladi.

Turli rangdagi nurlarning fotokimyoviy reaksiyalarga ta'sirini tekshirish qo'shimcha rangli nurlargina reaksiya borishiga sabab bo'lishini ko'rsatdi. Fotokimyoviy nurning ta'siri shundaki, reaksiyaga kirishayotgan moddaning atomlari yoki molekulalari kvant energiyani yutish bilan hayajonlangan holatga o'tadi va ularning ichki energiyasi ortadi. Fotokimyoviy jarayonlar ikki bosqichda o'tadi. Bu bosqichlar birlamchi va ikkilamchi fotokimyoviy reaksiyalardir. Birlamchi fotokimyoviy reaksiya bevosita nur ta'sirida boradi. Ikkilamchi fotokimyoviy reaksiyalar "qorong'i" reaksiyalar bo'lib, bu reaksiyalarning borishida nur ishtrok etmaydi. Masalan, vodorod xloridning sintezi reaksiyasida aktiv markazning hosil bo'lishi birlamchi, zanjirni o'sishi va uzilishi ikkilamchi reaksiyalardir.

10^{-8} sek vaqt ichida moddalar "qorong'ida" reaksiyaga kirishi kerak. Shu vaqt ichida aktiv molekulalar reaksiyaga kirishmasa, molekula aktiv bo'lmay qolib, o'zidan nur chiqaradi: $AB^* \rightarrow AB +$

hν. Ba'zan energiya yutib hayajonlangan holatga o'tgan atom yoki molekula kimyoviy reaksiyaga kirishmasligi ham mumkin.

Nur chiqqan vaqtdagi yuz beradigan yorug'lanish hodisasi fluorenssensiya yoki lyuminesensiya deyiladi. Ko'pincha hayajonlangan molekula nur chiqarmasdan, boshqa molekulaga o'zining ortiqcha energiyasini bersa, va energiya olgan molekula yorug'lansa, fotolyuminessensiya yoki fluorensensiya deyiladi. Agar hayajonlangan molekula fotokimyoviy reaksiyaga kirishmasdan nurlansa, uning energiyasi issiqlik energiyasiga aylanadi, bu vaqtda nurni yutgan moddalar qiziydi. Hayajonlangan molekulaning qaytadan passivlashuvi dezaktivlanish deyiladi.

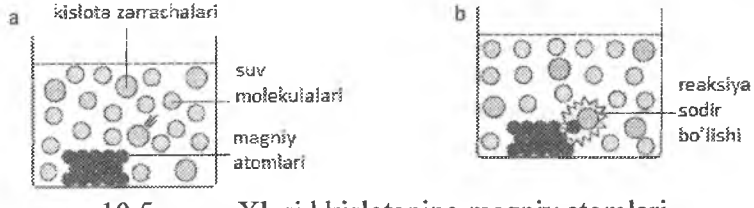
Agar bir mol moddagi har qaysi molekula bittadan kvant nur qabul qilsa, $N=6{,}02\cdot10^{23}$ molekulalarning energiya holatini hisoblanib, bu energiya miqdori yorug'likning fotokimyoviy ekvivalenti deb yuritiladi va bir mol modda uchun kilojoullarda ifodalanadi. Fotokimyoviy reaksiyalarni miqdoriy jihatdan baholash Eynshteyn ta'rifiga asoslanadi: moddaga necha kvant yorug'lik energiya yutilsa, shuncha dona molekula (yoki atom) birlamchi fotokimyoviy reaksiyaga kirishadi.

10.6. Molekulyar kinetika, aktiv to'qnashishlar nazariyasi

Molekulyar kinetikaning predmeti kimyoviy reaksiyalar mexanizmini o'rganish va talqin etishdan iborat. Molekulyar kinetika rivojlanishining asosiy yo'nalishlari elementar ta'sirlashuvlarning borish qonuniyatlarini o'rganish bilan bog'liq. Elementar kimyoviy ta'sirlashuv deb zarrachalarning (molekula, atom, ion, radikal) har bir alohida ta'sirlashuvi yoki o'zgarishi tushiniladiki, buning natijasida reaksiya mahsulotlari yoki oraliq moddalar bo'lmish yangi zarrachalar paydo bo'ladi. Elementar kimyoviy ta'sirlashuv jarayonida zarrachalardagi atom yadrolarining joylashuvi va elektron zichliklari o'zgaradi, buning natijasida bog'lar uzilib, yangi kimyoviy bog'lar paydo bo'ladi. Har bir elementar ta'sirlashuvning xususiyatlari unda ishtirok etuvchi zarrachalarning soni, tuzilishi va reaksion markazlarning tavsifi bilan bog'liq. Elementar ta'sirlashuvning davomiyligi reaksiyaga kirishuvchi molekulalarning molekulyar orbitallarida qayta qirilishning boshlanish va yakunlanish vaqti bilan belgilanadi.

Har qanday elementar ta'sirlashuv oraliq holatlar orqali sodir bo'ladi. Oraliq holatni hosil qilish uchun reaksiyaga kirishuvchi molekulalar energetik g'ovning qiymatiga teng bo'lgan yoki undan kattaroq bo'lgan energiyaga ega bo'lishlari kerak. Undan tashqari, reaksiyaga kirishuvchi molekulalarning aktiv markazlarida atomlar fazoviy va energetik qulay holatda joylashishlari kerak. Shundan kelib chiqadiki, elementar ta'sirlashuv nazariyasi molekulalar engishi kerak bo'ladigan energetik g'ovning kattaligini hisoblan va oraliq holat hosil bo'lish ehtimolini aniqlash imkonini berishi kerak. Aynan shunday vazifalarni aktiv to'qnashuvlar nazariyasi bajaradi.

Kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun birinchi navbatda zarrachalar o'zaro to'qnashishi kerak. Vaqt birligi ichida to'qnashishlar sonini hisoblab chiqib, reaksiya tezligini aniqlash mumkindek tuyuladi. Masalan, vodorod yodid sintez bo'lishida normal atmosfera bosimida har sekundda $5 \cdot 10^9$ ta yoik taxminan 10^{10} ta to'qnashuv sodir bo'lar ekan. Agar har bir to'qnashuv reaksiya bilan yakunlanganda bu reaksiya taxminan 10^{-10} sekundda tugallangan bo'lar edi. Lekin har qanday to'qnashuv ham reaksiya bilan yakunlanavermaydi. Agar har qanday to'qanashuv reaksiya bilan tugaganda, tabiatdagi barcha jarayonlar portlash bilan sodir bo'lar edi. To'qnashgan zarrachalarning aksariyati bilyard sharlari kabi urilib har tarafga tarqab ketaveradi. Ma'lum miqdordagi energiyaga ega bo'lgan zarrachalar to'qnashganda kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi. Magniy va xlorid kislotaning reaksiyasidaga to'qnashuvlar 10.5 rasmda tasvirlangan[38].

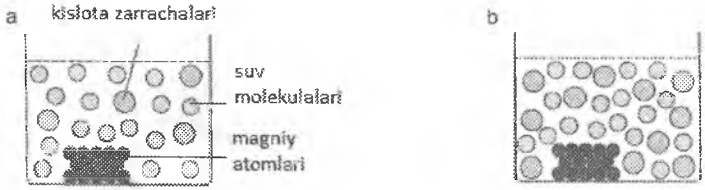


10.5-rasm. Xlorid kislotaning magniy atomlari bilan passiv (a) va aktiv (b) to'qnashuvlari.

[38] Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 138.

Suyuqlik zarrachalari to'xtovsiz harakatlanadi. 10.5 rasmdagi (a) holatda kislota zarrachalarining energiyasi kimyoviy ta'sirlashish uchun yetarli emas, (b) holatdagi to'qnashuvda qatnashayotgan zarrachalarning energiyasi bog'larni uzish uchun yetarli. Reaksiya sodir bo'ldi, magniy xlorid va vodorod hosil bo'ldi.

Zarrachalarni reaksiyaga kirisha oladigan aktiv holatga o'tkazish uchun zarur bo'lgan minimal energiya aktivlanish energiyasi deyiladi. Vaqt birligi ichida ko'plab muvaffaqiyatli to'qnashuvlar sodir bo'lsa, vodorodning ajralishi tezlashadi. Reaksiya tezligi ham katta bo'ladi. Aktiv to'qnashuvlar kam bo'lganda, reaksiya tezligi ham kichik bo'ladi. Nima uchun konsentratsiya ortganda reaksiya tezligi ortadi? Buni quyidagi 10.6 rasm bilan izohlaymiz.

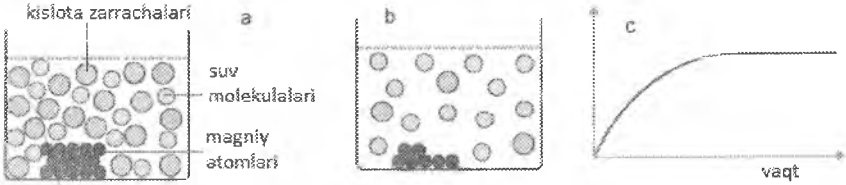


10.6-rasm. Kislota kamroq (a) va ko'proq (b) konsentratsiyasini to'qnashishlar soniga ta'siri.

Suyultirilgan kislotada kislota molekulalari kam, suv molekulalari ko'p bo'ladi (10.6 rasm, a). Kislota molekulalarining magniy atomlari bilan to'qnashish imkoniyati ham kam bo'ladi. Kislotaning konsentratsiyasi ko'proq, zarrachalari soni ham ko'proq bo'lganda (10.6 rasm, b) kislota molekulalarining magniy atomlari bilan to'qnashish ehtimoli, demak, reaksiya sodir bo'lish imkoniyati ko'proq. Shunday qilib, to'qnashishlar soni ortganda reaksiya sodir bo'lish imkoniyati ham ortadi. Gazlarning reaksiyasi uchun bosimni o'zgarishi konsentratsiya o'zgarishiga olib keladi: bosim oshirilganda hajm birligidagi gazlarning miqdori, ya'ni zarrachalar sonini ortadi; shunda aktiv to'qnashuv sodir bo'lishi uchun imkoniyat ortadi.

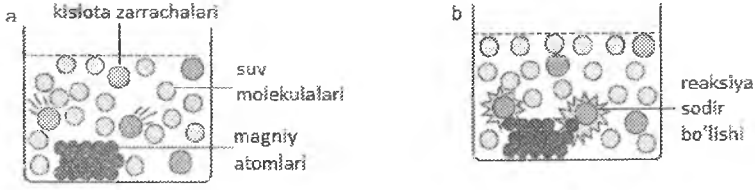
Endi vaqt o'tishi bilan magniy va kislota o'rtasidagi reaksiya sekinlashishini izohlaymiz (10.7-rasm)[39]:

[39] Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 139.



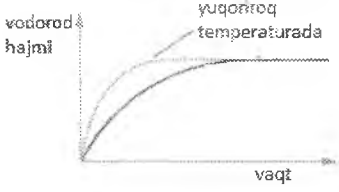
10.7-rasm. Reaksiya boshlanganda (a) va yakunlanishga yaqin (b) zarrachalar soni, tezlikning vaqtga bog'liqligi (c).

Dastlab kislota va magniy zarrachalari ko'p edi. To'qnashuvlar soni ko'p, reaksiya tezligi katta bo'ladi. Keyin kislota va magniy zarrachalari soni kamayadi, to'qnashuvlar soni ham kamayadi. Natijada vaqt o'tishi bilan vodorod chiqishi kamayadi. Oxirida egri chiziq gorizontal holatga o'tadi. Temperatura ortganda reaksiya tezligi ortishini ko'ramiz (10.8-rasm).



10.8-rasm. Past temperaturada (a) va yuqori temperaturada (b) zarrachalarning to'qnashuvlari.

Aralashma isitilganda zarrachalar tezroq harakatlanadi va to'qnashuvlar soni ortadi.



10.9-rasm. Reaksiyada ajraladigan vodorod hajmini temperaturaga bog'liqligi.

Yuqoriroq temperaturada vaqt va tezlikning bog'liqlik grafigi keskinroq ko'tariladi (10.9 rasm). Eng muhimi, temperatura ortganda aktiv to'qnashuvlar soni keskin ortadi. Hisoblashlar ko'rsatishicha temperatura har 10 gradusga ortganda umumiy to'qnashuvlar soni taxminan 20% ga ortadi. Aktiv to'qnashuvlar soni esa 2-4 marta ortadi, reaksiya tezligi ham shuncha marta ortadi.

Demak, reaksiya tezligini belgilovchi eng muhim omil aktiv yoki effektiv to'qnashuvlar soni ekan. Aktiv to'qnashuvlar soni (Z)

reaksiyaning aktivlanish energiyasi (E) bilan quyidagicha bog'langan:

$$Z = const \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (10.41)$$

Aktivlanish energiyasi qancha kichik bo'lib, temperatura qancha yuqori bo'lsa, reaksiya tezligi shuncha katta bo'ladi.

Nazorat savollari.

1. Kimyoviy kinetikaning asosiy tushunchalari.
2. Rasmiy (formal) kinetika deb nimaga aytiladi?
3. Reaksiya tezligi deb nimaga aytiladi va u qaysi omillarga bog'liq?
4. Tezlik konstantasi deb nimaga aytiladi va u qaysi omillarga bog'-liq?
5. Kimyoviy reaksiyalarni kinetik sinflanishi.
6. Reaksiyaning molekulyarligi deb nimaga aytiladi?
7. Monomolekulyar, bimolekulyar, uch molekulyar reaksiyalarga misollar keltiring.
8. Reaksiya tartibi deb nimaga aytiladi va qanday tartibli reaksiyalar mavjud?
9. Nima uchun reaksiyaning molekulyarligi bilan tartibi mos kel-maydi? Misollar bilan izohlang.
10. No'linchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasini keltirib chiqaring va izohlang.
11. Birinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasini keltirib chi-qaring va izohlang.
12. Ikkinchi va uchinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamalari qanday?
13. Kimyoviy reaksiya tartibini qanday usullar bilan aniqlanadi?
14. Reaksiya tartibini aniqlashda kinetik tenglamani mos kelish usuli mohiyati qanday?
15. Reaksiya tartibini aniqlashda Vant-Goff, yarim o'zgarish vaqti, izolyasiyalash vaqti usullarining mohiyati qanday?
16. Reaksiya tartibini aniqlashda qanday grafik usullar mavjud?
17. Reaksiya tartibini aniqlashda hisoblash usullari avzalroqmi yoki grafik usullarmi, nima uchun?

18. Reaksiya tezligini temperaturaga bog'liqligi to'g'risida Vant-Goff qonuni.
19. Vant-Goff-Arrenius tenglamasini keltirib chiqaring va izohlang.
20. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi nima?
21. Reaksiyaning aktivlanish energiyasini qanday aniqlanadi?
22. Qaytar reaksiyaning muvozanat konstantasi, temperatura va aktivlanish energiyasi qanday bog'langan?
23. Qanday reaksiyalarga murakkab reaksiyalar deyiladi?
24. Parallel reaksiyalarga misollar keltiring va izohlang.
25. Parallel reaksiyalarning tezligi qanday hisoblanadi?
26. Ketma-ket reaksiyalarga misollar keltiring va izohlang.
27. Ketma-ket reaksiyalarning tezligi qanday hisoblanadi?
28. Tutash reaksiyalarni misol bilan izohlang.
29. Qanday reaksiyalarga zanjirli reaksiyalar deyiladi?
30. Zanjirli reaksiyalar qanday bosqichlardan iborat?
31. Zanjirli reaksiyalar mexanizmini tushuntiring.
32. Qanday reaksiyalar fotokimyoviy reaksiyalar deyiladi?
33. Fotokimyoviy jarayonlarda "yorug'da" va "qorong'ida" boradigan reaksiyalar deganda nimani tushunasiz?
34. Molekulyar kinetika nimani o'rganadi?
35. Aktiv to'qnashuvlar nazariyasining asosiy mohiyati nimadan iborat?
36. Aktiv to'qnashuvlar soniga moddalar konsentratsiyasi, temperatura qanday ta'sir ko'rsatadi?
37. Aktiv to'qnashuvlar soni, reaksiyaning tezligi, temperatura, aktivlanish energiyasi qanday bog'langan?

11. Kataliz

11,1. Katalizning umumiy xossalari va qonuniyatlari.
11.2. Gomogen kataliz. Geterogen kataliz.

11.1. Katalizning umumiy xossalari va qonuniyatlari

Kataliz deb moddalar – katalizatorlar ta'sirida reaksiya tezligini o'zgarish hodisasiga aytiladi. Katalizator ishtirokidagi reaksiyalar katalitik reaksiyalar deyiladi. Katalizator – reaksiya tezligini o'zgar-

tirib, o'zi reaksiya mahsulotlari tarkibiga kirmaydigan modda. Agar katalizator reaksiya mahsulotlaridan biri bo'lsa, aktokatalitik reaksiya, jarayon esa avtokaliz deb nomlanadi. Kataliz jarayoni manfiy bo'lishi ham mumkin, ya'ni bazi moddalar reaksiya tezligini kamaytiradi. Reaksiya tezligini kamaytiruvchi moddalar ingibitor deb nomlanadi.

Kataliz kimyo sohasini rivojlantirishda keng qo'llaniladi. Kataliz yordamida yangi moddalar hosil qilish, texnologiya jarayonlarini soddalashtirish va sanoat uskunalarini texnika iqtisadiy ko'rsatkichlarini oshirish, umuman kimyo sanoatini barcha talablariga javob berish mumkin. Hozirgi vaqtda sanoatning barcha tarmoqlarida katalitik reaksiyalar keng qo'llanilmoqda. Masalan ammiak, nitrat kislota va azotli o'g'itlar, turli sun'iy usullar bilan spirt, sun'iy kauchuk va ayniqsa keyingi yillarda polimerlanish jarayonlari yordamida turli plasmassalar, sun'iy tolalar va hokazolar olishda foydalaniladi. Shuningdek, neft qayta ishlash sanoatining kreking jarayonlarida katalizator qo'llaniladi. Hattoki odam organizmidagi biologik o'zgarishlar ham katalizatorlar – fermentlar ishtrokida boradi.

Katalitik jarayonlar bir necha xususiyatga ega:

1) katalizator juda oz miqdorda bo'lganda ham reaksiya tezligini o'zgartiradi.

2) katalizatorning ta'siri to'yinish darajasiga etgandan keyin katalizator miqdori oshsa ham reaksiya tezligi o'zgarmaydi.

3) reaksiyalarda katalizator miqdori o'zgarmaydi.

4) katalizator reaksiya muvozanatiga ta'sir etmaydi, qaytar reaksiyalarda qarama-qarshi jarayonni bir xilda o'zgartiradi

5) ba'zan aralash katalizatorlar (ikki va bir necha katalizatorlardan tuzilgan) kuchliroq ta'sir ko'rsatadi.

6) katalizator selektivlik (tanlanuvchanlik) xossasiga ega, ya'ni har qaysi reaksiyaning o'ziga xos katalizatorlari bo'ladi.

7) ba'zan eritma muhiti, ya'ni reaksiyada ishtrok etayotgan vodorod yoki gigroksil ionlari katalizatorlik vazifasini bajaradi (kislota va asos kataliz).

8) katalizator reaksiyaning aktivlanish energiyasini pasaytirib reaksiya tezligini oshiradi.

9) har qanday katalizator reaksiya mahsulotiga ta'sir yetadi, ya'ni bir xil katalizator ishtirok etsa bir xil mahsulot, boshqa bir katalizator ishtirok etsa boshqa xil mahsulot hosil bo'ladi.

Katalizatorlar turli omillar ta'sirida aktivlashadi. Bularga temperatura, bosim, katalizatorlarning maydalanganlik darajasi va boshqa omillar kiradi. Ko'pincha katalizatorlarga boshqa modda aralashtirilsa katalizatorlarda turlicha o'zgarish kuzatiladi. Katalizatorning ta'siri kuchayishi (aktivlovchilar ta'sirida) yoki pasayishi mumkin. Katalizator ta'sirini kuchaytiradigan moddalar (aktivlovchilar) promotorlar deyiladi. Aktivlovchi qo'shimchalar o'z navbatida katalizator ham bo'lishi mumkin. Promotorlar ikki giruhga – struktura (tuzilish) hosil qiluvchilar va modifisirlovchi promotorlarga bo'linadi.

Birinchi giruh promotorlari katta konsentratsiyada bo'lganda ta'sir qiladi. Ular katalizatorning muvozanat tuzilishini mustahkamlaydi, kristallarning amorflanishiga to'sqinlik qiladi, yuzaning ko'p jinsliligini saqlaydi, solishtirma yuzani ko'paytiradi. Masalan, Ni katalizatori ishtrokida fenolni siklogeksanga aylanishi 20%-li soda eritmasi qo'shilganda yaxshi promotorlanadi.

Modifikatsiyalovchi promotorlar juda kam miqdorda ta'sir qiladi, ular ta'sirida yuzada kimyoviy ko'p jinslilik yuzaga keladi, aktiv markazning soni ko'payadi. Har qanday toza katalizator sirtiga juda oz miqdorda gazlar yutilgan bo'lib, ular promotorlik vazifasini bajaradi. Agar gazlar chiqarib tashlansa katalizator aktivligi yo'qoladi. Ba'zi moddalar katalizatorning aktivligini kamaytiradi, ular katalizator zaharlari, hodisa zaharlanish deyiladi. Katalizatorlarning zaharlanishi 4 xil bo'lishi mumkin: 1) qaytar zaharlanish, 2) qaytmas zaharlanish, 3) yig'ilib boradigan zaharlanish va 4) qulay zaharlanish. Qaytar zaharlanishda, zaharlanib, aktivligini yo'qotgan katalizatorni turli usullar bilan yana aktivlashtirish mumkin. Qaytmas zaharlanishda esa zaharlangan katalizator aktivligini tiklab bo'lmaydi. Masalan, H_2S, $HgCl_2$, PH_3 va boshqalar katalizatorni qaytmas zaharlaydi.

Yig'ilib boradigan zaharlanishda esa katalizator reagent tarkibidagi oz miqdor zahar ta'sirida passivlashadi. Bunda vaqt o'tishi bilan reaksiya tezligi kamaya boradi.

Qulay zaharlanish usulida esa katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi qo'shimchalar katalizator aktivligini kamaytirish bilan birga uni tabiatini va funksiyalarini o'zgartirib, natijada ko'p bosqich bilan boradigan jarayon biror oraliq bosqichida to'xtab qoladi. Ma'lum zahar ma'lum katalizator uchungina qo'llanishi mumkin. Har qanday zaharlarning ta'sirini temperatura kamaytiradi. Kataliz nazariyasi ikki guruhga bo'linadi: fizikaviy va kimyoviy nazariya.

11.2. Gomogen va geterogen kataliz

Fazalar soniga ko'ra kataliz jarayoni ikki turga bo'linadi – gomogen va geterogen kataliz. Gomogen katalizda reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bir xil fazada bo'ladi, masalan hamma moddalar gaz holatida yoki eritmada bo'ladi. Gomogen kataliz nazariyasi kimyoviy nazariya bo'lib, unga ko'ra reaksiyaga kirishuvchi moddalardan birortasi katalizator bilan oraliq, ba'zan esa kompleks (koordinatsion) birikmalarni hosil qiladi. Bu oraliq modda ikkinchi modda bilan ta'sirlashadi va reaksiya mahsuloti hosil bo'ladi. Katalizator boshlang'ich holatda ajralib chiqadi. Oltingugurt (IV)– oksidini oksidlanish reaksiyasi faqat katalizator ishtirokida sodir bo'ladi. Oksid va kislorod – gaz, gazsimon katalizator, masalan azot (II)– oksidi qo'llanilganda gomogen kataliz sodir bo'ladi:

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{NO_{(g)}} 2SO_{3(g)} \text{ (umumiy reaksiya);}$$

$$1 - \text{bosqich: } 2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)} (oraliq \text{ mod}da) \text{ ;}$$

$$2 - \text{bosqich: } 2NO_{2(g)} + SO_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)} + NO_{(g)} \text{ .}$$

Geterogen katalizda reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator har xil fazada bo'ladi. Geterogen kataliz nazariyasi fizikaviy nazariya bo'lib, unga ko'ra reaksiyaga kirishuvchi moddalar katalizator sirtidagi mikrog'ovaklarga adsorbsiyalanadi. Katalizator sirtida kimyoviy jarayon sodir bo'ladi. Vodorod peroksidning marganets (IV)– oksidi ishtirokida parchalanishi geterogen katalizga misol bo'ladi. Oltingugurt (IV)– oksidini oksidlanish reaksiyasida katalizator sifatida vanadiy (V)- oksidi qo'llanilganda ham geterogen kataliz ro'y beradi:

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{V_2O_{5(g)}} 2SO_{3(g)}$$

Katalizning fizikaviy nazariyasi adsorbsiyalanish jarayoniga asoslangan. Katalizning asosiy nazariyasini D.I.Mendeleev yaratgan bo'lib, bu nazariyaga ko'ra yuza ta'sirida adsorbsiyalangan molekuladagi bog'lar bo'shashib, uzilishi mumkin. Natijada reaksiyaning borishi osonlashadi. Lekin keyingi vaqtda olib borilgan tekshirishlar natijasida kimyoviy va fizikaviy nazariyalar birgalikda kataliz hodisasini tushuntirishi mumkinligi e'tirof etmoqda.

Katalizator yuzasida reagent va katalizator atomlari aktiv markaz hosil qilishi mumkin. Yuzada hosil bo'lgan birikmalarning tabiati, tuzilishi va ulardagi bog'lar harakteri shu birikma hosil qilgan molekulalarning tuzilishi, kimyoviy xossalariga, katalizator yuzasining xususiyatiga bog'liq.

Kataliz jarayoni adsorblanish jarayonidan va bir qancha kimyoviy jarayonlardan iborat. Bu hodisani tushuntirishda quyidagi nazariyalar mavjud.

1. Teylorning energetik nazariyasi.
2. Balandinning multplet nazariyasi.
3. Kobozevning aktiv ansambllar nazariyasi.

Teylorning energetik nazariyasiga ko'ra katalizator yuzasidagi atomlar katalizator ichidagi atomlardan o'z energiyasi ortiqcha bo'lishi bilan farqlanadi. Sababi katalizator ichidagi atomlarni boshqa atomlar bir tekis qurshab olgan, shuning uchun ularni valentliklari to'yingan, yuzadagi atomlarning valentliklari esa to'yinmaganligi sababli ortiqcha erkin energiya bo'ladi. Shuning uchun bu nazariya energetik nazariya deyiladi.

Kristallning qirralarida adsorblanish xossalari tekis yuzaliklarnikiga qaraganda kuchli bo'ladi. Sababi, qirralarda joylashgan atom valentliklari tekis yuzaga joylashgan atomlarning valentliklaridan ko'ra kamroq to'yingan bo'ladi. Balandining multeplet nazariyasiga ko'ra adsorbsion aktiv markaz, katalitik aktiv markaz farq qiladi. Aktiv markazlar yuzada ma'lum geometrik tartibida joylashgan bo'lib, kristall panjarani aks ettiradi. Katalizator yuzasidagi bir necha aktiv markazlar tomonidan tortiladi. Aktiv markazlar soniga qarab, ikki (dublet), uch (triplet) va bir qancha (multiplet) larni hosil qiladi. Kataliz jarayoni sodir bo'lishi uchun reagentlar molekulasining tuzilishi bilan aktiv markazlarning tuzilishi orasida ma'lum geometrik muvozanat bo'lishi kerak. Bu holda dastlab reagent kata-

lizator bilan kompleks hosil qiladi. Metallarning katalizatorlik xossasi kristallarning shakliga bog'liq bo'ladi. Yuzada boradigan reaksiyalarning mexanizmiga aktiv markazlarning yuzadagi geometriyasi (joylashish) bilan bir qatorda ularning energiyalari ham ta'sir qiladi.

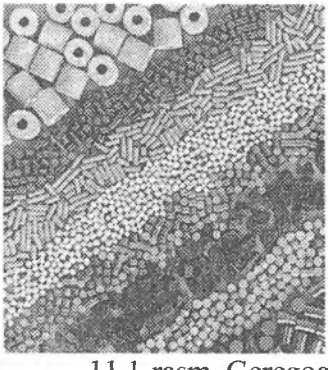
Kobozevning aktiv ansambllar nazariyasiga ko'ra reaksiyada katalitik effekt yuzaga chiqishi uchun katalizatorning bir necha molekulalari o'zaro yoki yoyuvchining bir necha molekulalari bilan amfor mahsulotlar ya'ni ansambllar hosil qiladi. Yoyuvchilar katalizator molekularini deformasiyalaydi, natijada katalizator aktivligi oshadi. Masalan, katta sirtga ega bo'lgan, ba'zan g'ovak moddalar (silikagel, ba'zi metallar, metall oksidlari, asbest, aktiv ko'mir) ga katalizator ta'sir etilsa, yoyuvchilarni hamma joyiga katalizator tekis taqsimlanadi, ya'ni yoyiladi. Masalan, platinalangan asbestda asbest katalitik yoyuvchi vazifasini bajaradi. Yoyuvchi ishlatilganda katalizatorning aktiv sirti ortib katalitik ta'siri kuchayadi va katalizatorlar tejaladi.

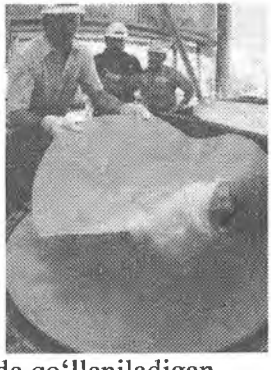
Aktiv markazlar ma'lum miqdordagi bir qancha yoki har xil atomlar ansamblidan iborat amfor holatda, ya'ni kristallanish oldi holatida bo'ladi. Amfor holatdagi ansambllarga nisbatan kristall faza yoyuvchi vazifasini bajaradi. Kristall fazaning yuzasi ayrim katakchalardan tuzilgan bo'lib, bu siljish katakchasi siljish sohasi deyiladi. Bu katakchalar bir-biridan geometrik va energetik g'ovaklar bilan to'silgan bo'lib, ma'lum temperaturada atomlarning guruhi ma'lum katakchalar ichidagina siljib katakchaga o'ta olmaydi. Nazariyaga ko'ra, katalizatorning aktivligi siljish katakchalarning kattaligiga, siljish katakchalarining soniga bog'liq. Metall yoyuvchilarda siljish katakchalarning soni g'ovak yoyuvchilardagilarga qaraganda ko'p bo'ladi. Shuning uchun zaharlanishga chidamli metall katalizator aktiv bo'ladi.

Katalizning elektron nazariyasi. Bu nazariya kvant-mexanik nazariyasiga asoslanadi: ya'ni issiqlik ta'sirida yoki kvant energiya yutish natijasida yuzada erkin valentlik paydo bo'ladi, moddalarning kristall yuzasiga kimyoviy bog'lanishga olib keladi. Bu 3 xil tarzda sodir bo'ladi: a) bir elektron orqali kuchsiz gomepolyar bog'lanish; b) ikki elektron orqali mustahkam gomepolyar (kovalent)

bog'lanish; c) adsorbsiyalanuvchi modda tabiatiga qarab donor va akseptor bog'lanish bo'lishi mumkin.

Kimyo sanoatida ko'pincha geterogen katalizdan foydalaniladi. Ko'p moddalar katalizator sifatida qo'llanilishi mumkin. Odatda katalizatorlar sirt yuzasi kattaroq bo'ladigan shakllarda tayyorlanadi (11.1-rasm)[40]. Ammiak va kislorod asosida nitrat kislota olish uchun platina va rodiy katalizatori doka shaklida reaktor devorlariga joylashtiriladi (11.1-rasm). Katalizatorning qo'llanilishi reaksiyani pastroq temperaturada, berilgan temperaturada esa yuqori tezlik olib borish imkoniyatini beradi. Bu esa energiya va vaqt tejalishini ta'minlaydi. Demak, katalizatorlar kimyoviy ishlab chiqarishda juda muhum vazifani bajaradi, mahsulot unumdorligini oshiradi.





11.1-rasm. Geregogen katalizda qo'llaniladigan turli shakldagi katalizatorlar.

[40] Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 141.

Nazorat savollari.

1. Kataliz hodisasi va katalizator deb nimaga aytiladi?
2. Katalizatorlar reaksiyaning borishiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
3. Kislota va asos katalizatorlarga misol keltiring.
4. Katalizator ishtrokida reaksiyaning unumi oshadimi?
5. Avtokataliz va manfiy kataliz nima?
6. Katalizator qanday xususiyatlarga ega?
7. Gomogen va geterogen kataliz nima?
8. Gomogen kataliz qanday nazariyaga asoslangan?
9. Geterogen katalizning adsorbsion nazariyalari nimaga asoslangan?
10. Katalizatorning aktiv markazlari nima?
11. Promotorlar, yoyuvchilar va zaharlarning mohiyati nimadan iborat?
12. Kataliz hodisasining izohlovchi nazariyalari qaysilar?
13. Multplet nazariyaning mohiyati qanday?
14. Kobozevning ansambllar nazariyasining mohiyati qanday?
15. Sanoat korxonalarida qanday kataliz turi ko'proq qo'llaniladi va nima uchun? Misollar bilan izohlang.

VI DISPERS SISTEMALARNING SINFLANISHI, OLINISHI, MOLEKULYAR-KINETIK VA OPTIK XOSSALARI

12. Dispers sistemalarning asosiy tushunchalari va sinflanishi

12.1. Kolloid kimyo – dispers sistemalar va sirt hodisalar haqidagi fan.
12.2. Zarrachalarning o'lchami bo'yicha dispers sistemalarning sinflanishi.
12.3. Fazalarning agregat holatlari va ularning o'zaro ta'sirlashuvi bo'yicha dispers sistemalarning sinflanishi.

12.1. Kolloid kimyo – dispers sistemalar va sirt hodisalar haqidagi fan. Dispers sistemalarning asosiy belgilari

Kolloid kimyo mustaqil fan bo'lib, sirt hodisalar va dispers sistemalar, ularning fizik-kimyoviy va mexanik xossalari to'g'risidagi fan. Kolloid kimyo fazalardan birortasi yuqori dispers sistemalarda bo'ladigan ikki va ko'p fazali sistemalarni o'rgatadi. Biror moddaning mayda zarrachalari boshqa modda muhitida tarqalishidan hosil bo'lgan sistema dispers sistema deyiladi.

Dispers sitemalarning ikkita asosiy belgisi mavjud: dispersligi va geterogenligi.

Dispers sistemalar geterogen sistemalar hisoblanadi, ya'ni bir necha fazalar, ko'pincha ikkita fazadan tuzilgan bo'ladi. Fazalardan biri juda ham maydalangan "disperslangan" holatda bo'ladi. Mayda qattiq zarrachalar, suyuqlik tomchilari, gaz pufakchalari *dispers faza* deyiladi. Ya'ni boshqacha qilib aytganda dispers faza qattiq, suyuq va gazsimon agregat holatda bo'lishi mumkin.

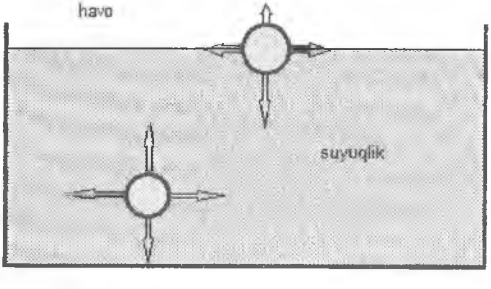
Dispers sistemaning ikkinchi tarkibiy qismi - muhitdir, bunda disperslangan modda zarrachalarining tarqalishi, *dispersion muhit* deyiladi (12.1-rasm).

12.1-rasm. Dispers sistemalar: dispersion muhit va dispers faza

Koloid sitemalarning geterogenligi dispers faza zarrachalari va dispers muhit o'rtasidagi chegara sirti bilan aniqlanadi.

Tabiatda toza yoki sof moddalarni uchratish qiyin. Turli holatlarda ular aralashmalarni – gomogen yoki geterogen dispers sistemalarni hosil qiladi. Kolloid sitemalarning geterogenligi dispers faza zarrachalari va dispersion muhit o'rtasidagi chegara sirti bilan aniqlanadi. Dispers fazaning maydalanganlik darajasi, ya'ni katta-kichikligi yoki uning dispersligi juda yuqori bo'ladi. Kolloid zarrachalarning o'rtacha o'lchami 10^{-7}-10^{-9} m dan iborat. Yuqori disperslik dispers faza va dispers muhit o'rtasidagi chegaraning umumiy sirti *S* katta bo'lishiga olib keladi va 10-10^6 m^2/kg ni tashkil yetadi.

Fazaning yuzasida joylashgan molekulalar ichida joylashgan molekulalarga nisbatan molekulalar bilan bir tekisda qurshalgan emas (12.2-rasm). Yuzadagi molekulalar ichkarisidagi molekulalarga nisbatan ortiqcha energiyaga ega.



12.2-rasm. Suyuqlik ichidagi zarrachaga hamma tomondan bir xil kuch ta'sir yetadi, suyuqlik yuzasidagi zarrachaga esa ta'sir etayotgan kuchlar bir xil emas.

Demak, kolloid sistemalar zarracha-muhit chegarasida katta erkin energiyaga ΔF ega bo'lib, uning qiymati

$$\Delta F = \sigma \cdot S \qquad (12.1)$$

ga teng, bu yerda σ – sirt taranglik.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq erkin energiya o'z-o'zidan kamayishga intiladi, by esa dispers fazalarning birlashishi ya'ni agregativ beqaror kolloid sistemalar hosil bo'lishiga olib keladi. Stabilizatorlar ishtirokidagina agregativ barqaror dispers sitemalarni olish mumkin. Stabilizatorlarning roli shundan iboratki, uning molekulalari yoki ionlari dispers fazaning zarrachalariga adsorbsiyalanadi va zarracha sirtida ionli yoki molekulyar solvatlangan adsorbsion qavat hosil bo'ladi. Bu qavat zarrachalar birlashishiga to'sqinlik qiladi.

Kolloid sistemalar tabiatda va texnikada keng tarqalgan. Tuman, tutun, penoplastlar, sut, qaymoq, moylar va bosma bo'yoqlar, qurilish materiallari, elim, lateksiar, fotografiyada ishlatiladigan suspenziyalar, qotishmalar, rangli shisha va fizik-kimyoviy xossalarini kolloid kimyo o'rganadigan ko'pgina sistemalar turmushda va sanoatda juda keng miqyosida qo'llaniladi.

Masalan: sintetik ipak, viskozali, asetatli, mis-ammiakli va sintetik holda materiallarni kapron, anil, lavsan va boshqalar ishlab chiqarishda kolloid kimyoning jarayonlaridan – bo'kish, cho'kma hosil bo'lish, agregatlanish, koagulyatsiya va adsorbsiya muhim ahamiyatga ega.

Diffuziya va adsorbsiya o'simlik, hayvonlardan olinadigan tabiiy tolalarni va kimyoviy tolalarni bo'yashda asos bo'lib hisoblanadi. Charm tayyorlash sanoatida terini bo'ktirish, oshlash va yumshatish, ya'ni ularni amalda ishlatishga tayyorlash – bo'kish, peptizasiya, adsorbsiya kabi kolloid-kimyoviy jarayonlardan iborat. Tayyor teriga esa kolloid sistema deb qarash mumkin.

Oziq-ovqat tayyorlashda, yog', margarin, mayonez, qaymoq, sut ko'p ishlatiladi, bularning hammasi kolloid sistemadir, non pishirish, kvas pishirish, qandolat buyumlarini, sut mahsulotlarini, muzqaymoqni tayyorlash asosida kolloid kimyoviy jarayonlar yotadi. Yuqorida keltirilgan misollar, fan va texnikaning turli muammolarini tekshirishda kolloid kimyo umumiy negiz ekanligini ko'rsatadi. Bu bizning mamlakatda fan rivojlanishi sharoitida katta ahamiyatga ega.

Hozirgi vaqtda kolloid kimyo fundamental umum ta'lim fani bo'libgina qolmay, balki ma'lumot berish imkoniga ega bo'lgan injenerlik fani, dispers sistemalardan foydalaniladigan texnika va texnologiya amaliy texnologik ahamiyatga ega bo'lgan fan hamdir.

12.2. Zarrachalarning o'lchami bo'yicha dispers sistemalarning sinflanishi

Kolloid sistemalarni bir necha belgilariga asoslanib, sinflarga bo'linadi:

1. Dispers faza zarrachalarining o'lchamiga ko'ra;
2. Dispers faza va dispersion muhit moddasining agregat holatiga ko'ra;
3. Dispers faza va dispersion muhit moddasining o'zaro ta'sirlashuviga ko'ra (gidrofil, gidrofob, leofil, leofob);
4. Dispers fazaning kinetik harakatchanligiga ko'ra (erkin harakatlanuvchi va bog'langan);
5. Dispersion muhitning tabiatiga ko'ra (gidrozol, leozol, organozol, aerozol va h.k.).

Dispers faza zarrachalarining o'lchamiga ko'ra uch xil sistema bo'lishi mumkin (12.1-jadval).

12.1-jadval

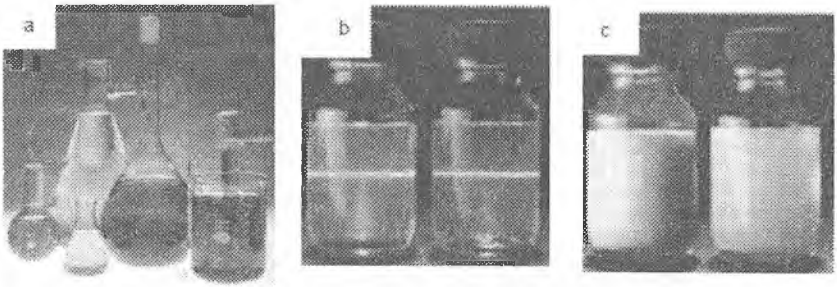
Dispers faza zarrachalarining o'lchamiga ko'ra sistemalarning sinflanishi

Zarrachalarning o'lchami	Sistema nomi
1 nm gacha	Chin eritmalar (molekulyar yoki ionli)
1 nm dan 100 nm gacha	Yuqori dispers sistemalar yoki kolloid eritmalar
100 nm dan katta	Dag'al dispers sistemalar

Chin eritmalar gomogen, shaffof, barqaror. Chin eritma hisoblanmish molekulyar va ionli eritmalarni fizik kimyo bo'limida o'rgandingiz. Kolloid kimyoda keyingi ikki xil sistemalar o'rganiladi.

Kolloid eritmalar zarrachalarining o'lchamiga ko'ra ham, xossalariga ko'ra ham dag'al sistemalar bilan haqiqiy eritmalarni oralig'ida joylashadi. Kolloid eritma gomogen emas, geterogen, lekin uning geterogenligi oddiy ko'z bilan sezilmaydi, xossalari ham chin eritmalarga o'xshab ketadi. Shuning uchun kolloid eritmalarni mikrogeterogen sistema deb nomlanadi. Ular ozgina hiraroq bo'lishi mumkin, dastlab barqaror bo'ladi, keyinchalik beqaror holatga o'tadi. Beqaror holatga o'tish sabablari va uni barqarorlashtirish omillari keyingi mavzularda ko'rib o'tiladi.

Dag'al dispers sistemalarning geterogenligi yaqqol bilinib turadi, ular hira va loyqa bo'ladi. Bunday sistemalarda zarrachalar ancha yirik bo'lganligi uchun muallaq holatda turishi qiyin bo'ladi, sistema beqaror bo'ladi (12.3-rasm).



12.3-rasm. Dispers sistemalar: a) chin eritmalar; b) kolloid eritmalar; c) dag'al dispers sistemalar.

Yuqori disperslikka ega bo'lgan kolloid eritma zol deb nomlanadi. Zollarni atashda dispersion muhitga asoslanadi. Masalan, dispersion muhit suv bo'lsa – gidrozol, dispersion muhit organik modda bo'lsa – organozol deyiladi. Agar dispersion muhit gaz bo'lsa, bunday zollar aerozollar deyiladi.

12.3. Fazalarning agregat holatlari va ularning o'zaro ta'sirlashuvi bo'yicha dispers sistemalarning sinflanishi

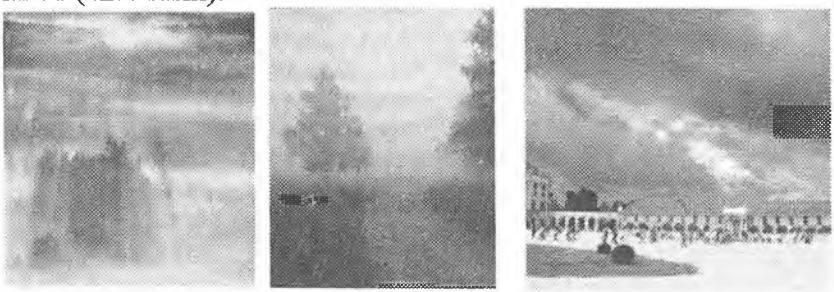
Dispers faza va dispersion muhit moddasining agregat holatiga ko'ra dispers sistemalarning sinflanishi 12.2 jadvalda keltirilgan.

12.2-jadval

Moddalarning agregat holatiga ko'ra dispers sistemalarning sinflari.

Belgilanishi	Dispers faza	Dispersion muhit	Nomi va misollar
S/S	Suyuqlik	Suyuqlik	Emulsiyalar: neft, krem, sut
Q/S	Qattiq	Suyuqlik	Suspenziyalar yoki zollar: loyqa suv, bo'yoq, hasta
G/S	Gazsimon	Suyuqlik	Ko'piklar: gazli suv
S/Q	Suyuqlik	Qattiq	Kapillyar sistemalar: nam tuproq, meva
Q/Q	Qattiq	Qattiq	Qotishmalar: metallarning qotishmalari, kompozision materiallar
G/Q	Gazsimon	Qattiq	Qattiq ko'piklar: penoplast, pemza
S/G	Suyuqlik	Gazsimon	Aerozollar: tuman, bulut
Q/G	Qattiq	Gazsimon	Aerozollar: tutun, kukun
G/G	Gazsimon	Gazsimon	Despers sistema emas

12.2-jadvalda keltirilgan sistemalarning sakiztasi dispers sistema bo'la oladi. Gaz moddalar hech qachon chegara sirtlari bilan ajralib turadigan geterogen dispers sistema bo'la olmaydi. Tuman va bulut tabiat hodisalari natijasida hosil bo'ladigan dispers sistemalardir (12.4-rasm).

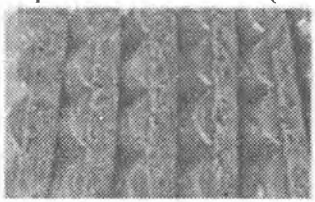


12.4-rasm. Dispers sistemalar: tuman va bulut.

Kosmetika buyumlari va maishiy vositalar ham dispers sistemalardir (12.5-rasm).

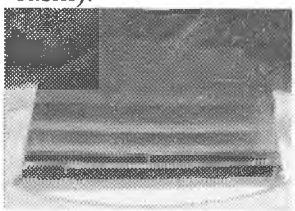
12.5-rasm. Kosmetika buyumlari va maishiy vositalar – dispers sistemalar.

Sut va sut mahsulotlari, go'sht mahsulotlari, shokolad, gazlangan ichimliklar, non va boshqa oziq-ovqat mahsulotlari ham turli dispers sistemalaridir (12.6-rasm).



12.6-rasm. Oziq-ovqat mahsulotlari – dispers sistemalar.

G'isht, sement, beton, bo'yoqlar, paralon kabi deyarli barcha qurilish buyumlari dispers sistemalardir (12.7-rasm).



12.7-rasm. Qurilish-xo'jalik buyumlari – dispers sistemalar.

To'qimachilik materiallarini kimyoviy pardozlash uchun qo'laniladigan barcha eritmalar dispers sistemalardan iborat. Qog'oz ishlab chiqarish uchun tayyorlangan massa tolali xom ashyo, to'ldiruvchilar va yelimlovchi moddalarning suvdagi suspenziyasidir.

Dispers faza zarrachalari bilan dispersion muhit zarrachalari orasidagi bog'lanishga qarab, kolloid sistemalar liofob va liofil kolloidlarga ajraladi. Agar muhit suv bo'lsa, gidrofob va gidrofil deyiladi.

Liofob yoki gidrofob kolloidlarda dispers faza dispersion muhit bilan kuchli bog'lanmaydi. Liofil yoki gidrofil kolloidlarda dispers faza zarrachalari dispersion muhit zarrachalari bilan kuchli bog'-lanadi. Dispers faza bilan dispersion muhitning bog'lanishini mod-dalarning tabiati belgilaydi. Odatda, tabiati, ya'ni qutbliligi yaqin bo'lgan komponentlardan tayyorlangan dispers sistemalardagi zarrachalar kuchli bog'langan bo'ladi.

Ko'pchilik olimlar kolloid sistemani uch sinfga bo'linishini ko'rsatadilar.

1. Haqiqiy kolloidlar metallar va ular sulfidlarining gidrozollari va boshqalar.

2. Dag'al dispers sistemalar (emulsiya, suspenziyalar) va kolloid dispers sistemalar (aerozollar, yarim kolloidlar).

3. Yuqori molekulyar moddalar va ularning eritmalari oqsillar, polisaharidlar, kauchuklar, poliamidlar va boshqalar.

Nazorat savollari.

1. Kolloid kimyo fani nimani o'rgatadi?
2. Disperslik, gomogenlik, geterogenlik nima?
3. Qanday sistemalarga dispers sistemalar deyiladi?
4. Dispers faza va dispersion muhit nima?
5. Dispers sistemalarning asosiy belgilari nimadan iborat?
6. Disperslik va geterogenlik belgilarining ma'nosini izohlang.
7. Kolloid zarrachalar qanday o'lchamlarda bo'ladi?
8. Kolloid sistemalar qanday belgilarga ko'ra sinflanadi?
9. Zarrachalarning o'lchamlariga ko'ra dispers sistemalarning qan-day turlari bo'ladi?
10. Chin eritma, kolloid eritma va dag'al dispers sistemalarning aso-siy farqlari nimadan iborat?
11. Nima uchun kolloid eritmalar mikrogeterogen sistema deyiladi?
12. Dispers faza zarrachalarining o'lchami $5 \cdot 10^{-9}$ m bo'lgan sistema qanday nomlanadi?

13. Moddalarning agregat holatiga ko'ra dispers sistemalar qanday sinflanadi?
14. Tabiatda uchraydigan hodisalardan dispers sistemalarga misollar keltiring.
15. Zol deb nimaga aytiladi va ularning qanday turlarini bilasiz?
16. Aerozol, emulsiya, suspenziyalarga bir nechtadan misollar keltiring.
17. 12.4-12.7 rasmlarda tasvirlangan dispers sistemalar qanday turga kirishligini aniqlang.
18. Dispers faza va dispersion muhit harakatchan bo'lgan dispers sistemalarga misollar keltiring.
19. Dispers faza va dispersion muhit harakatsiz bo'lgan dispers sistemalarga misollar keltiring.
20. Dispers faza va dispersion muhitning biri harakatchan, ikkinchisi harakatsiz bo'lgan dispers sistemalarga misollar keltiring.
21. Liofob va gidrofob, liofil va gidrofil kolloidlar sistemalar deganda nimani tushinasiz?

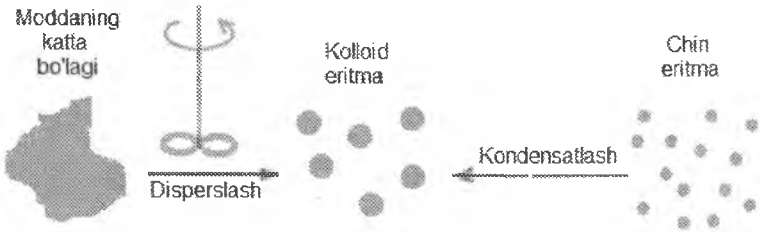
13. Kolloid eritmalarni olish va tozalash usullari

13.1. Disperslash (maydalash) usuli bilan kolloid sistemalar olish. Kolloid tegirmonlar.
13.2. Kolloid sistemalar olishning fizik va kimyoviy kondensatlash usuli.
13.3. Kolloid eritmalarni tozalash usullari.

13.1 Disperslash (maydalash) usuli bilan kolloid sistemalar olish. Kolloid tegirmonlar

Kolloid eritmalarni olish uchun zarrachalar o'lchamlarini sistemaga mos keluvchi o'lchamga yetkazish kerak. Bunda dispersion muhit o'z holatini o'zgartirmaqdi, dispers faza zarrachalarining geometrik olchamlari o'zgaradi. Buning uchun yirikroq zarrachalarni maydalash, maydaroq zarrachalarni yiriklashtirish kerak bo'ladi. Shunga mos ravishta dispers sistemalar, jumladan kolloid eritmalarni

olishning ikkita usuli mavjud: disperslash va kondensatlash. Disperslah (dispergasiya) – maydalash va aralashtirish. Kondensatlash (kondensatsiya) – yiriklashtirish ma'nosini bildiradi (13.1-rasm).



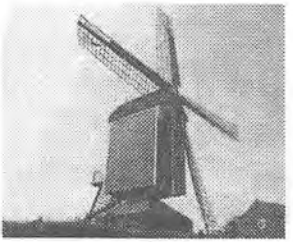
13.1-rasm. Dispers sistemalarni olish usullari.

Disperslash usulida kolloid eritmalar hosil qilish uchun qattiq jism kolloid tegirmonida yoki xovonchada stabilizator bilan birga, shuningdek peptizasiya yo'li bilan kukun qilib maydalanib olinadi. Zolning koagulyatsiya mahsulotini qaytatdan kolloid eritma holatiga o'tkazish peptizasiya deyiladi. Disperslash uch xil usulda bajarilichi mumkin:

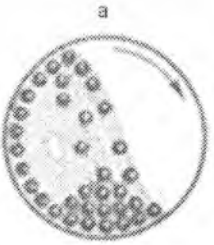
1. Mexanik maydalash;
2. Elektr razryadi bilan maydalash;
3. Ultratovush yordamida maydalash.

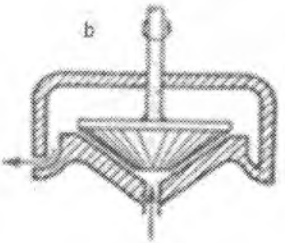
Disperslash uchun turli tegirmonlar qo'llaniladi. Eng sodda va dastlabki tegirmonlar yanchish, siqish, ishqalanish, zarba berish kabi mexanik ta'sir ishiga asoslangan (13.2-rasm).

Kukunsimon darajagacha maydalash (nozik maydalash) turla konstruksiyali tegirmonlar yordamida amalga oshiriladi: valli, diskli, bolg'ali, oqimli, silkinishli va hokazo. Ko'p moddalarni samarali maydalash uchun sharli tegirmonlar yaxshi samara beradi. Sharli tegirmonlarda bir vaqtda zarba va ishqalanish kuchlari ta'sir yetadi (13.3-rasm). Kolloid tegirmonlar ham moddalarni o'ta mayda darajagacha maydalash imkonini beradi. Bu mexanizmlar qattiq suyuq moddalarni suyuqlik muhitida suspenziya va emulsiyasini hosil qilish uchun ham qo'llaniladi.



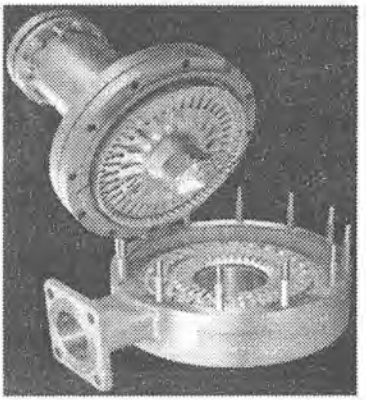
13.2-rasm. Yanchish, siqish va ishqalanish ishiga asoslangan dastlabki tegirmonlar.





13.3-rasm. Sharli (a) va kolloid (b) tegirmonlarning ishlash prinsipi.

Kolloid tegirmonlarning ishchi qismi zich joylashgan yuzalashgan asos va konusdan iborat bo'lib, qatta siqilish kuchi hisobiga dispers faza zarrachalari juda kichik o'lchamgacha maydalanishi mumkin (13.4-rasm).



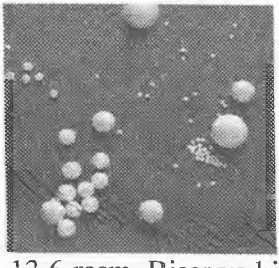
13.4-rasm. Kolloid tegirmonning umumiy ko'rinishi va ishchi qismi[41].

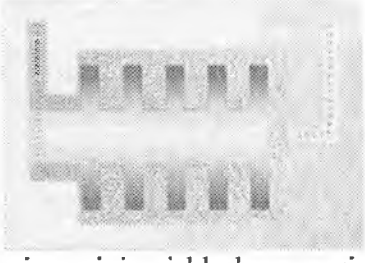
[41] go.mail.ru/search_images?fr=main&q=коллоидная%20химия&frm=web

Kukun va suspenziyalar tayyorlashda maydalanish darajasini oshirish va vaqtini kamaytirish planetar tegirmonlar yordamida ham erishiladi (13.5-rasm). Planetar tegirmonning ishlash prinsipi sharli tegirmonga o'xshash, lekin samaradorligi juda yuqori. Terigmon diskiga o'rnatilgan yarim shar idishlarga mayda sharchalar va maydalanishi kerak bo'lgan modda joylashtiriladi. Diskning aylanish tezligi elektr yuritkichning aylanish tezligiga teng. Modda intensiv zarba, ishqalanish, ezilish kuchlari ta'sirida maydalanadi.

13.5-rasm. Planetar tegirmon.

So'nggi yillarda maydalash hamda suspenziya va emulsiyalar olish uchun biser tegirmonlar keng qo'llanilmoqda. Biser tegirmonining sxemasi va ishlash prinsipi 13.6-rasmda tasvirlangan.

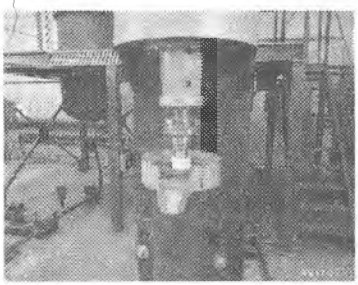


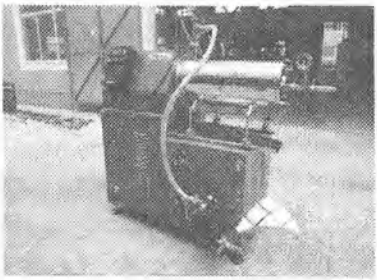


13.6-rasm. Biser va biser tegirmonining ishlash sxemasi.

Biser, ya'ni mayda shisha sharchalar joylashtirilgan silindrga aralashtirgich tushirib, katta tezlikda aylantiriladi. Tegirmonda maydalan va intensiv disperslash jarayoni sodir bo'ladi. Silindrining hajmi bir necha litrdan bir necha kub metrgacha bo'lgan biser tegirmonlarining gorizontal va vertikal konstruksiyalari ma'lum (13.7-rasm). Biser tegirmonlarining muhmi avzalliklaridan biri dispesrlash jarayonini uzluksiz ravishda olib borish mumkinligidir. Tigirmonni bir tomonidan o'lchangan moddalar yuborilsa, ikkinchi tomonidan tay-

yor aralashma quyib olinadi. Shuning uchun zamonaviy korxonalarda suspenziya va emulsiyalar biser tegirmonlarida tayyorlanmoqda.





13.7-rasm. Vertikal va gorizontal biser tegirmonlari.

Disperslash uchun talab etiladigan ish ikki tashkil etuvchidan iborat. Ulardan biri jismni deformatsiyalash uchun sarflansa, ikkinchi qismi yangi sirt hosil qilish uchun sarflanadi. Elastik va plastik deformatsiya ishi jismni hajmiga proporsional:

$$W_{def} = kV \qquad (13.1)$$

bu yerda V – jismning hajmi, k – proporsionallik koeffitsienti bo'lib, kondensirlangan jismning bir hajmini deformatsiyalash uchun sarflangan ish.

Yangi yuza sirti hosil bo'lish uchun sarflangan ish ko'paygan yuzaga to'g'ri proporsional:

$$W_s = \sigma \Delta S \qquad (13.2)$$

bu yerda σ – sirt taranglik yoki yuza birligini hosil qilish uchun sarflangan ish, ΔS – yangi hosil bo'lgan sirtning yuzasi.

Shunda disperslash uchun sarflangan to'liq ish:

$$W = W_{def} + W_s = kV + \sigma \Delta S \qquad (13.3)$$

Hajmiy deformatsiya jismning hajmiga proporsional bo'lganligi uchun, hajm esa $V \sim d^3$ (d – jismning chiziqli o'lchami), yuzani o'zgarishi uni dastlabki yuzasiga proporsional ekanligini hisobga olib, ya'ni $S \sim d^2$ bo'lganligi uchun:

$$W = k_1 d^3 + k_2 d^2 \sigma = d^2 (k_1 d + k_2 \sigma) \qquad (13.4)$$

(12.4) tenglamadan jismning o'lchamlari katta bo'ladigan bo'lsa, sirt yuzasini hosil qilish ishini hisobga olmasa ham bo'ladi, u holda:

$$W \approx k_1 d^3 \qquad (13.5)$$

Ya'ni disperslash to'liq ishining kattaligini plastik va elastik deformatsiya ishi belgilaydi. Katta o'lchamdagi bo'laklarni nisbatan kichikroq o'lchamlargacha maydalash uchun shu ish sarflanadi.

Jismning bo'laklari o'lchami kichik bo'ladigan bo'lsa, to'liq ishni hisoblashda deformatsiya ishining kattaligini hisobga olmasa ham bo'ladi, u holda:

$$W \approx k_2 d^2 \sigma \qquad (13.6)$$

(13.6) tenglama maydalashning ikkinchi bosqichi – disperslash ishining miqdorini bildiradi deyish mumkin. Bu bosqichda ish yangi sirt yuzasini hosil qilish, ya'ni kogezion kuchlarni yengishga sarflanadi. Jism bo'lakchalarini maydalanishi birinchi navbatda defektli joyidan mikroyoriq paydo bo'lishi bilan boshlanadi. Jism maydalangan sari uni mutaxkamligi ortib boradi, defekt joylari kamayib boradi. Natijada disperslashni ikkinchi bosqichida sarflanadigan ish va energiyaning miqdori ortib ketadi.

Tadqiqotlar ko'rsatishicha jismni sirt energiyasini kamaytirish maydalashni osonlashtiradi. Rebinder effekti deb nomlanuvchi hodisa, ya'ni sirt aktiv moddalarni yuzaga adsorbsiyalanishi natijasida sirt taranglikni kamayishi qattiq moddaning mustahkamligini ham kamaytiradi. Sirt aktiv moddalarni oz miqdorda qo'llanilishi sezilarli samara beradi. Ho'llovchi moddalar ham maydalashni osonlashtiradi. Bu moddalar dispersion muhitni defektlar orasiga kirib borishini osonlashtiradi. Ozgina suyuqlik, sirt aktiv modda eritmasi qattiq jismlarni maydalanishini osonlashtirganligini siz ham turmushda ko'rgan bo'lsangiz kerak.

Disperslash jarayoni uchun qancha ko'p ish sarflanganligi bilan bu usul bilan yuqri disperslikka ega bo'lgan kolloid eritmalarni hosil qilib bo'lmaydi. Amalda bu usul suspenziya va emulsiyalar tayyorlash uchun keng qo'llanidi.

13.2. Kolloid sistemalar olishning fizik va kimyoviy kondensatlash usuli

Kolloid sistemalar olishning kondensatlash usulida fizikaviy va kimyoviy jarayonlar sodir bo'lishi mumkin. Ikkali holat ham gomogen muhitda kolloid dispersligiga ega bo'lgan yangi fazaning kondensatlanishiga asoslangan. Fizik kondensatlanish usuli bilan

yangi faza hosil bo'lishining umumiy sharti eritma yoki bug'ning o'ta to'yingan holatga o'tishi bo'ladi. Eritma to'yinish darajasidan o'tgandan so'ng uning ba'zi joylarida bir necha molekulalardan iborat agregatlar hosil bo'ladi, ular yangi faza shakllanuvchi boshlanmalar bo'lib qoladi. Boshlanmalar vazifasini eritmada mavjud bo'lgan yoki unga qo'shiladigan kristallanish markazlari – qil, qo'shilgan ozgina zol yoki boshqa narsa bo'lishi mumkin. Kristallanish markazlari qancha ko'p, kristallni o'sish tezligi qancha kichik bo'lsa, hosil bo'ladigan zolning dispersligi shuncha yuqori bo'ladi.

Fizik kondensatlanish bug' yoki eritmani biror qattiq modda sirti bilan kontakti natijasida sodir bo'lsa, geterogen kondensatlanish deyiladi. Gomogen kondensatlanish bir fazada molekulalarning birikishi natijasida boshlanmalar shakllanishi bilan sodir bo'ladi. Odatda gomogen kondensatlanish o'ta to'yingan bug' va eritmalarda sodir bo'ladi. O'ta to'yingan eritmadan yuqori dispers sistema hosil bo'lishi uchun boshlanmalar shakllanishining tezligi kristallarning o'sish tezligidan katta bo'lishi kerak. Aks holda kinetik barqarorlikka ega bo'lmagan yirik zarrachalar hosil bo'ladi va cho'kmaga tushib qoladi.

Gomogen eritmadan geterogen sistema hosil bo'lishi uchun kondensatsiya vaqtida Gibbs energiyasini yengib o'tadigan ortiqcha energiya paydo bo'lishi kerak. Bug' va eritmaning o'ta to'yinuvchanlik darajasi bug' va eritma uchun quyidagi nisbat bilan baholanadi:

$$\gamma = \frac{P}{P_s} \qquad va \qquad \gamma = \frac{C}{C_s} \tag{13.7}$$

bu yerda P – o'ta to'yingan bug'ning bosimi, P_s – to'yingan bug'ning muvozanat bosini, C – o'ta to'yingan eritmadagi moddaning konsentratsiyasi, C_s – to'yingan eritmadagi moddaning kristallga nisbatan muvozanat konsentratsiyasi.

Boshlanmalarni paydo bo'lish Gibbs energiyasi uchta tashkil etuvchidan iborat: hajmiy, sirt va deformatsiya. Suyuq va gazsimon fazalar uchun birinchi ikkitasi bilan cheklanish mumkin. Hajmiy tashkil etuvchi moddaning bug' va kondensirlangan fazadagi kimyoviy potensiallari μ_b va μ_s farqi bilan aniqlanadi:

$$\Delta G^V = n(\mu_s - \mu_b) = \frac{V}{V_M}(\mu_s - \mu_b) \qquad (13.8)$$

bu yerda n – boshlanmadagi moddaning mol miqdori, V_M – moddaning molyar hajmi.

Paydo bo'ladigan sirt energiyasi teng:

$$\Delta G^S = \sigma \cdot S$$

Kondensatlanish boshlanmasining hosil bo'lishi uchun Gibbs energiyasining to'liq o'zgarishi quyidagiga teng bo'ladi:

$$\Delta G = \Delta G^V + \Delta G^S = \frac{V}{V_M}(\mu_s - \mu_b) + \sigma \cdot S \qquad (13.9)$$

(13.9) tenglamadan ma'lum bo'lishicha, bug' bosimi to'yingan bug' bosimidan kam bo'lsa $P < P_s$, $\mu_s > \mu_b$ bo'ladi va unda $\Delta G > 0$, yangi faza o'z-o'zidan hosil bo'lmaydi. $P > P_s$ va $\mu_s < \mu_b$ bo'lganda yangi kondensatlangan faza hosil bo'lishi mumkin.

Kondenatlanish boshlanmasi r radiusli bo'lgan sferik shaklga ega bo'lsa:

$$\Delta G = \frac{\frac{4\pi r^3}{3}}{V_M}(\mu_s - \mu_b) + \sigma \cdot 4\pi r^2 \qquad (13.10)$$

Bu tenglamani radius bo'yicha differensiallab no'lga tenglashtirilsa quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$\mu_b - \mu_s = \frac{2\sigma V_M}{r_{kr}} \qquad (13.11)$$

bu yerda r_{kr} – boshlanmalarning kritik radiusi. Suyuqlik va bug'ning kimyoviy potensialini mos keluvchi bug' bosimi orqali ifodalansa:

$$ln\gamma_{kr} = ln\frac{P_{kr}}{P_s} = \frac{2\sigma V_M}{r_{kr}RT} \qquad (13.12)$$

Kondensatsiya boshlanmalari paydo bo'lishining kritik energiyasi $\Delta G = f(r)$ funksiyasining maksimal kritik nuqtasiga to'g'ri keladi. Shu nuqtada (13.10) tenglama quyidagi lo'rinishga keladi:

$$\Delta G_{kr} = \frac{\frac{4\pi r^3}{3}}{V_M}\left(-\frac{2\sigma V_M}{r_{kr}}\right) + \sigma 4\pi r^2 = -\frac{8}{3}\pi r_{kr}^2\sigma + 4\pi r_{kr}^2\sigma$$

$$= 4\pi r_{kr}^2(\sigma - \frac{2}{3}\sigma) \qquad (13.13)$$

yoki

$$\Delta G_{kr} = \frac{1}{3}\sigma S_{kr} \qquad (13.14)$$

Shunday qilib gomogen kondeksatsiya boshlanmalari hosil bo'lishining Gibbs energiyasi boshlanma sirt eneprgiyasining uchdan bir qismiga teng ekan. Yangi sirt hosil bo'lish ishining qolgan uchdan ikki qismi fazaviy o'tishlarning energetik qulayligi bilan qoplanadi.

Fizik kondensatlanishning bir necha usullari bor. Shu usullardan biri bir modda bug'ini boshqa moddaga yuborishdir. Gazlar aralashmasining temperaturasi keskin kamayganda ham qaynash temperaturasi yuqoriroq bo'lgan gaz kondensatlanishi mumkin. Tabiatda tuman va bulut shu tarzda hosil bo'ladi. Havo harorati keskin pasaygan vaqtda suv bug'lari kondensatlanib havoda mayda muallaq tomchilarni – tumanni hosil qiladi.

Fizik kondensatlanishning yana bir usuli – erituvchini almashtirish usulinidir. Biror moddaning eritmasiga asta-sekin aralashtirib turgan holatda bu eritmada erimaydigan suyuqlik qo'shiladi. Bunda molekulalarning kondensatlanishi sodir bo'ladi va kolloid zarrachalar hosil bo'ladi. Bunday usul bilan oltingugurt, fosfor, kanifol, antrasen va boshqa moddlarning spirtli eritmalarini suvga quyib, ularning gidrozollarini olish mumkin. Bunday zollarda dispers fazalarning manfiy zaryadli zarachalari hosil bo'ladi.

Kimyoviy kondensatlanish usulida yangi faza eritma muhitida erimaydigan modda hosil bo'lishi natijasida shakllanadi. Kimyoviy kondensatlanish quyidagi reaksiyalar natijasida sodir bo'ladi: 1) almashinish, 2) oksidlanish, 3) qaytarilish, 4) gidroliz reaksiyalari.

Turli reaksiyalarning optimal sharoitlari tajriba yo'li bilan topiladi. Lekin zol hosil bo'lishligi uchun ikkita shart bajarilishi kerak. Birinchidan, kristall zarrachalar o'sishining tezligi juda ham katta bo'lmasligi uchun reaksiyani suyultirilgan eritmada olib borish zarur, unda zarrachalar maydaroq (10^{-7}-10^{-9} m) bo'ladi va sistema sedimentasion barqarorlik bilan ta'minlanadi. Ikkinchidan kristall sirtida qo'sh elektr qavat hosil bo'lishi uchun reaksiyaga kirishayotgan moddlardan birini mo'l miqdorda olish kerak.

Almashinish reaksiyasi. Bunday reaksiya orqali kshplab qiyin eruvchan moddalarning zollarini hosil qilish mumkin. Masalan, bariy nitrat va kaliy sulfatning suyultirilgan eritmalarini moddalardan biri ko'proq olingan nisbatda aralashtirib bariy sulfatning kolloid eritmasini hosil qilish mumkin:

$$Va(NO_3)_2 + K_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2KNO_3$$

Bariy nitrat mo'l olingan holatda hosil bo'lgan zol mitsellasining formulasi quyidagicha yoziladi:

$$\{m[BaSO_4]nBa^{2+}2(n-2)NO_3^-\}^{2x+}2xNO_3^-$$

Kaliy sulfat mo'l olinganda kolloid zarrachaning ishorasi manfiy bo'ladi.

Oksidlanish reaksiyasi orqali oltingugurt zolini hosil qilish mumkin:

$$H_2S + H_2O_2 \rightarrow S + 2H_2O$$

Qaytarilish reaksiyasiga misol sifatida oltin zolini hosil qilish reaksiyasini keltirish mumkin. Avvaliga quyidagi reaksiya bo'yicha kaliy aurat olinadi:

$$2HAuCl_4 + 5K_2SO_3 \rightarrow 2KAuO_2 + 5SO_2 + 8KS1 + N_2O$$

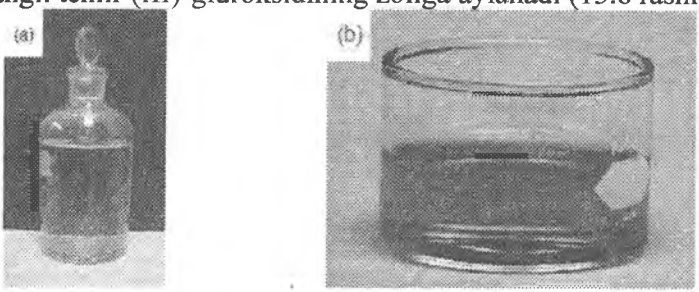
Uni formaldegid bilan qaytarilganda oltin zoli hosil bo'ladi:

$$2KAuO_2 + 3NSNO + K_2SO_3 \rightarrow 2Au + 3NSOOK + KNSO_3 + N_2O$$

Gidroliz reaksiyasi bo'yicha temir (III)-gidroksidining zolini olish mumkin:

$$FeCl_3 + 3N_2O \rightarrow Fe(ON)_3 + 3NS1$$

Temir (III)-gidroksidining zolini hosil qilish uchun qaynab turgan suvga bir necha tomchi temir (III)-xlorid eritmasidan qo'shish kifoya qiladi. Shunda sariq-qo'ng'ir rannli temir (III)-xlorid eritmasi olcha rangli temir (III)-gidroksidining zoliga aylanadi (13.8 rasm).



13.8 rasm. Temir (III)-xlorid eritmasi (a) va temir (III)-gidroksidining kolloid eritmasi (b).

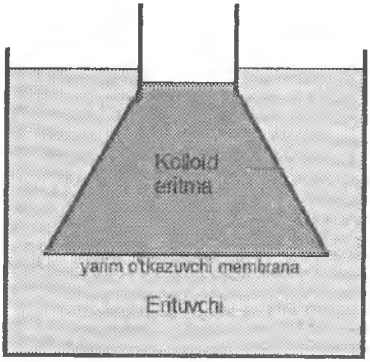
Kolloid eritma olishning yana bir usuli peptizatsiya deb ataladi. Peptizatsiya deb elektrolit ta'sirida g'ovaksimon cho'kmalarni qaytadan kolloid eritmaga o'tkazishga aytiladi. Qaysi bir sabab bilan kolloid eritmaning dispers fazasi dispersion muhitdan ajralib qolgan bo'lsa yoki vaqt o'tishi bilan dispers faza cho'kmaga tushib qolgan bo'lsa uni elektrolit eritmasi yordamida kolloid holatga o'tkazish mumkin bo'ladi.

13.3. Kolloid eritmalarni tozalash usullari

Kolloid eritmalarni qo'shimcha ionlardan tozalash uchun dializ usulidan foydalaniladi. Dializ usulining mohiyati shundan iboratki, tarkibida qo'shimcha ionlari bor kolloid eritma toza erituvchidan (suvdan) membrana orqali ajratiladi. Molekula va ionlarning kondensatsiyasi o'rtasida muvozanat qaror topmaguncha membranadan o'ta olish xususiyatiga ega bo'lgan molekula va ionlar erituvchiga o'tadi. Erituvchining hamma vaqt almashtirish bilan zollarni qo'shimchalardan tozalanadi.

Dializ uchun odatda kollodiydan, sellofan va boshqa materiallardan tayyorlangan o'tkazuvchan membranalar ishlatiladi. Plyonka hosil qilish uchun shisha kolodiy eritmasi tarkibida taxminan 11 foiz azot bor spirt-efirli nitrosellyuloza eritmasi bilan to'latiladi. So'ngra idishni aylantirib turib kollodiy eritmasidan bo'shatiladi; idish devorlaridan qolgan kollodiy eritmasi mumkin qadar tarqalishi kerak. So'ngra idish to'nkarilib uning ichidagi spirt va efir tamomila bug'languncha kutib turiladi. Efir hidi yo'qolgandan keyin, bug'lanmagan erituvchini yo'qotish uchun idish toza suv bilan bir necha marta chayqatiladi. So'ngra plyonkaning chetlari ko'chirilib plyonka bilan shisha o'rtasidagi suv quyiladi. Bundan keyin hosil bo'lgan plyonkani ko'chirib olinadi.

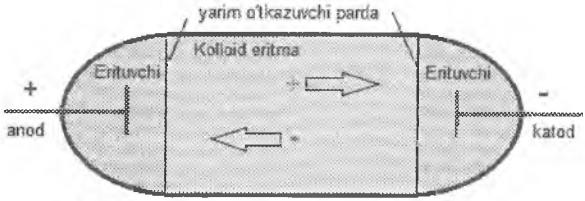
13.9-rasmda dializ jarayonini bajarish uchun qurilmaning sxemasi tasvirlangan. Stakanga toza erituvchi, masalan suv solinadi. Voronkasimon idishning pastki qismi yarim o'tkazuvchi membrana sifatida kollodiy, sellofan plenkasi yoki xom teri bilan qoplanadi. Bu idishga kolloid eritma solinadi. Eritmani stakandagi suvga tushiriladi. Yarim o'tkazuvchi pardaning mikrog'ovoklari orqali kolloid eritmadan elektrolit ionlari suvga o'tadi, dispers faza zarrachalari o'tolmaydi.



13.9-rasm. Dializator sxemasi

Stakandani suvni bir necha marta almashtirib, dializ jarayonini oxirigacha olib borish mumkin. Olingan na'muna qo'shimcha ionga xos sifat reaksiya bermaganda dializ to'xtatiladi.

Bundan tashqari elektrodializ ultrafiltlash, ultrasentrafugalash usullari mavjud. 13.10-rasmda elektrodializ jarayonini bajarish uchun qurilmaning sxemasi keltirilgan.



13.10-rasm. Elektrodializator sxemasi.

Elektrodializatorda kolloid eritma yarim o'tkazuvchi membrana bilan ajratilgan erituvchi orasiga joylashtiriladi. Erituvchi muhitiga elektrodlar joylashtiriladi va doimiy elektr toki manbasiga ulanadi. Kolloid eritmadagi kationlar katodga, anionlar anodga harakatlanib, eritmadan chiqarib yuboriladi.

Ultrafiltrlash usulida g'ovaklarining o'lchami dispers faza zarrachalarining o'lchamidan kichikroq bo'lgan nozik filtr orqali bosim bilan kolloid eritma o'tkaziladi. Oddiy filtrlashdan farqli

ravishda filtrda cho'kma emas, konsentrlangan, ionlar miqdori ancha kamaygan kolloid eritma ushlanib qoladi.

Nazorat savollari.

1. Kolloid sistemalarni olishning qanday usullari mavjud va ularning mohiyati nimada?
2. Disperslash usulida qanady qurilmalar qo'llaniladi va ularning ishlash prinsipi nimadan iborat?
3. Kolloid tegirmon va sharli tegirmonning ishlash pritsipi va avzalliklarini solishtiring.
4. Planetar tegirmon sharli tegirmonga nisbatan qanday avzallik va kamchiliklarga ega?
5. Biser nima va uning vazifasi qanday?
6. Biser tegirmoni qanday ishlaydi va uning avzalliklari nimada?
7. Biser tegirmonining qanday konstruksiyalarini bilasiz? Ularni taqqoslang.
8. Maydalash ishining kattaligi qanday tashkil etuvchilardan iborat?
9. Deformatsiyalash ishi nimani bildiradi va u qanday kattaliklarga bog'liq?
10. YAngi sirt hosil qilish ishi nima va u qanday kattaliklarga bog'liq?
11. Nima uchun disperslashning birinchi bosqichida deformatsiya ishi, ikkinchi bosqichida sirt hosil qilish ishining ahamiyati ko'proq?
12. Fizik kondensatlash deb nimaga aytiladi? Misollar keltiring.
13. Fizik kondensatlash mohiyatiga ko'ra qanday turlarga bo'linadi? Misollar bilan izohlang.
14. Fizik kondensatlash qanday usullarda amalga oshiriladi? Misollar keltiring.
15. Fizik kondensatlashning boshlanmalari nima?
16. Kondensatlashning Gibbs energiyasi qanday formulaga ega va qanday kattaliklarga bog'liq?
17. Kondensatsiya boshlanmalari paydo bo'lishining kritik energiyasi nima?
18. Kolloid sistemalarni olishda qanday shart-sharoitlarga rioya qilish zarur?
19. Peptizasiya deb nimaga aytiladi?

20. Kimyoviy kondensatlanishning mohiyati nimada?
21. Qanday hollarda kimyoviy kondetsatlanish usuli bilan barqaror kolloid eritma olinadi?
22. Kimyoviy kondensatlanish usulida qanday reaksiyalardan foydalaniladi?
23. Kolloid eritmalarolinishi chin eritmalarning olinishidan nima bilan farq qiladi va o'xshashliklari nimada?
24. Nima uchun va nimadan kolloid eritmalarni tozalash kerak?
25. Dializ nima va uni amalga oshiruvchi qurilma qanday tuzilgan?
26. Dializni to'liqroq amalga oshirish uchun nima qilish kerak?
27. Dializ kolloid sistemalarning barqarorligiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
28. Dializ yordamida kolloidlarni elektrolit qo'shimchalaridan butunlay tozalash mumkinmi?
29. Kolloid eritmalarda dializ jarayonidan qanday o'zgarishlar kuzatiladi.
30. Elektrodializning mohiyati va avzalliklari nimada?
31. Elektrodializ qanday qurilma yordamida amalga oshiriladi?
32. Ultrafiltrlashning mohiyati nimadan iborat?

14. Kolloid sistemalarning molekulyar–kinetik xossalari

14.1. Kolloid sistemalara Broun harakati, o'rtacha siljish kattaligi.
14.2. Diffuziya va diffuziya tezligi.
14.3. Kolloid eritmalarning osmotik bosimi.
14.4. Dispers sistemalarning sedimentatsiyasi.

14.1. Kolloid sistemalarda Broun harakati, o'rtacha siljish kattaligi

Molekulyar-kinetik nazariya modda zarrachalarining o'z-o'zicha harakat qilish qonunlarini tekshiradi. Bularga kolloid eritmalarda bo'ladigan Broun harakati, duffuziya va osmotik bosim (osmos), sedimentasiya hodisalari kiradi.

Molekulyar-kinetik xossalari, ya'ni zarrachalar tartibsiz issiqlik harakatlariga sabab bo'luvchi xossalar kolloid eritmalarida quyi

molekulyar eritmalariga nisbatan kuchsizroq ifodalangan, chunki kolloid zarrachalar o'lchamining kattaroqligi bilan farq qiladi.

Molekulyar-kinetik nazariya kolloid sistemalarni chin eritmalarining ba'zi bir uchrab turadigan xoli deb qaraydi: dispers fazani-erigan modda kabi, dispers muhitini-erituvchi kabi qaraladi. Bu diffuziya, osmos hodisasi, sedmentasion muvozanat va kolloidlarning boshqa o'ziga xos bo'lmagan xossalarini, ya'ni kolloid zarrachalar sirtida molekulyar o'zaro ta'sirlashuv hosil bo'lishi bilan bog'liq bo'lmagan tushuntirishga katta imkon yaratadi.

Kolloid va chin eritmalar o'rtasidagi sifat jihatidan farq yo'qligini tushuntirish uchun ko'p vaqt va mexnat talab qilinadi, ular faqat miqdoriy harakterga ega. Chin eritmalar to'g'risidagi molekulyar-kinetik tushuncha kolloid sistemalarga ham tatbiq etiladi. Buning uchun ikkita shartni bajarish talab etiladi:

1. Bu nazariya issiqlik harakatida, broun harakatini ham hisobga olgan holda qatnashish uchun zarrachalari juda ham kam bo'lgan hamma sistemalarga tatbiq etiladi. Bu zarrachalar o'lchami 10^{-4} m va undan kichik bo'lganlari, ya'ni odatdagi kolloidlar o'lchami va ba'zi bir mikrogetrogen sistemalardir;

2. Kolloid eritmalarga statistik qonunlarini qo'llash uchun kolloid eritmaning hajm birligida zarrachalarni soni ko'p bo'lishi shart.

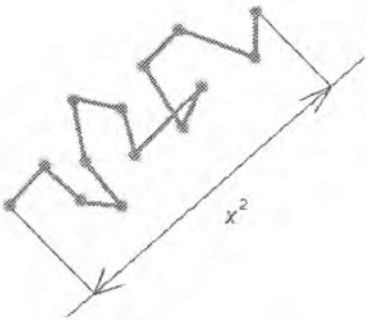
Broun haratati. Suyuqlik molekulalarining issiqlik harakatidan kelib chiqadi. Molekulyar-kinetik nazariya, kolloid zarracha bir sekundda yo'nalishini 10^{20} marta o'zgarishi mumkinligini ko'rsatdi.

Zarrachalarning haqiqiy yo'lini topish yoki tasvirlash mumkin emas. Zarrachalarning bir qayd etilgan nuqtadan ikkinchi qayd etilgan nuqtagacha siljishini ko'rish va tasvirlash mumkin. Bunda harakat belgilangan bir holatidan ikkinchi holatgacha faqat shartli siniq chiziqlar bilan ifodalanadi (14.1-rasm). Haqiqatdan esa, bu harakat fazoda murakkab egrisimon traektoriya bilan tasavvur etilishi kerak.

Odatda zarrachalar qanday-dir muayyan yo'nalishda harakat qilishi kuzatiladi. Miqdoriy hisoblashlar uchun siljishni o'zi olinmay, balki zarrachaning τ vaqt ichida harakatlanish yo'nalishi bo'yicha x o'qiga tushirilgan proeksiyasi olinadi. Bu proeksiya o'rtacha kvadrat siljish deb ataladi va quyidagi Eynshteyn tenglamasi bilin ifodalanadi:

$$x^2 = 2D\tau \qquad (14.1)$$

bu yerda: x^2 – o'rtacha kvadrat siljish, D – diffuziya koeffitsienti.



14.1-rasm. Broun harakati va o'rtacha kvadrat siljish.

Diffuziya koeffitsienti zarrachalarning o'lchami va muhitning qovushqoqligiga bog'liq, sharsimon zarrachalar uchun quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{KT}{6\pi\eta r} \qquad (14.2)$$

by yerda: R – universal gaz doimiysi, T – temperatura, η – dispersion muhitning qovushqoqligi, r – zarrachalarning radiusi, K – Bolsman doimiysi.

$$K = 1{,}381 \cdot 10^{-23}\, J/grad$$

(14.2) ifodani (14.1) ifodaga qo'yilganda quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$x^2 = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{\tau}{3\pi\eta r} \qquad (14.3)$$

(14.3) ifoda Eynshteyn-Smoxulovskiy tenglamasi deyiladi va Broun harakati natijasida dispers faza sharsimon yoki sferik zarrachasining harakatlanish yo'nalishi bo'yicha o'rtacha kvadrat siljishiga teng.

14.2. Diffuziya va diffuziya tezligi

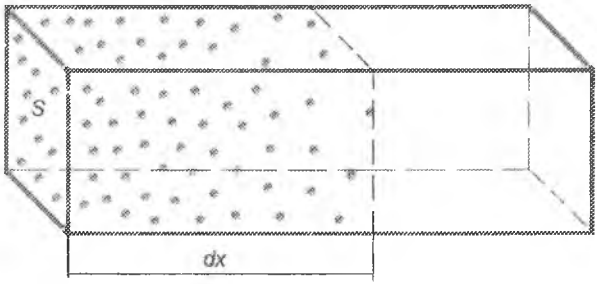
Zarrachalarning dispersion muhitda aralashish va tarqalish jarayoni *diffuziya* deyiladi. Diffuziya natijasida zarrachalar ko'proq konsentratsiyali sohadan (miqdori ko'proq bo'lgan soha) kamroq konsentratsiyali sohaga (miqdori kamroq bo'lgan soha) harakatlanadi. Diffuziya idishning butun hajmi bo'yicha zarrachalar konsentratsiyasining tenglashgunicha (zarrachalarning butun idish hajmi bo'yicha bir tekisda tarqalguncha) davom yetadi. SHuning uchun diffuziya qaytmas jarayon deb hisoblanadi. Demak, diffuziya hodisasi zarrachalarning betartib harakati natijasida gaz va suyuqliklarda tarqalishidir.

Molekulalar va kolloid zarrachalar diffuziya tezligini o'lchash Fikning ikkita qonuniga asoslangan.

Fikning birinchi qonuniga muvofiq:

$$dm = -DS\frac{dC}{dx}d\tau \qquad (14.4)$$

bu yerda: dm – diffuziyalangan modda massasi, D – diffuziya koeffitsienti, S – diffuziya sodir bo'layotgan yuza, dC – diffuziyalayotgan modda konsentratsiyasining o'zgarishi, dx – diffuziya sodir bo'lgan masofa, $\frac{dC}{dx}$ – konsentratsiya gradienti (masofa bo'yicha konsentratsiyaning o'zgarishi), $d\tau$ – diffuziyalanish vaqti (14.2 rasm).



14.2 rasm. Dispers sistema zarrachalarining diffuziyasi.

(14.4) formuladan ma'lum bo'lishicha, diffuziya koeffitsientiga, yuzaga va vaqtga to'g'ri proporsional ekan. Formuladagi

manfiy ishoraning sababi masofa uzaygani sari diffuziyalangan modda massasi kamayib borishligidir.

Diffuziya tezligini konsentratsiyani vaqt birligida o'zgarishi sifatida qaralsa, uning qiymati Fikning ikkinchi qonuni bo'yicha topiladi:

$$\frac{dC}{d\tau} = D\frac{d^2C}{dx^2} \qquad (14.5)$$

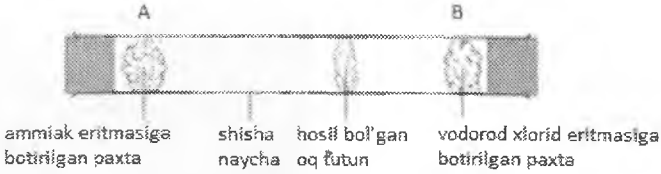
Diffuziya koeffitsientining qiymati avvalambor zarrachalarning o'lchamiga bog'liq. SHarsimon yoki sferik shakldagi zarrachalar uchun ularning radiusiga, kubsimon zarrachalar uchun qirrasining uzunligiga. SHarsimon zarrachalar uchun (14.2) formula bilan aniqlanadi. Bu formuladar ko'rinishicha zarrachalarning radiusi qancha katta bo'lsa, diffuziyalangan modda massasi ham, diffuzif tezligi ham shuncha kichik bo'ladi.

Diffuziya jarayoni amalda zarrachlarning o'lchamini aniqlash uchun qo'llaniladi. (14.4) formuladagi diffuziyalangan modda massasini yoki (14.5) formuladagi diffuziya tezligini amalda aniqlab, diffuziya koeffitsientini hisoblash mumkin. Diffuziya koeffitsienti ma'lum bo'lgandan so'ng zarrachalarning o'rtacha diametrini va u orqali zarrachaning molyar massasini hisoblash mumkin:

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A \qquad (14.6)$$

bu yerda ρ – moddaning zichligi.

14.3-rasm asosida diffuziya tezligi to'g'risida fikr yuritishimiz mumkin. Shisha naycha olamiz. Paxta bo'lagini ammiak eritmasiga (novshadil spirtiga) botirib birinchi naychaning chap tarafiga qo'yamiz. Shunday kattalikdagi ikkinchi paxta bo'lagini xlorid kislota eritmasiga bitirib, naychaning o'ng tarafiga joylashtiramiz. Naychani ikki tarafini tiqin bilan berkitamiz. Chap tarafdan ammiak gazi tarqaladi, o'ng tarafdan esa vodorod xlorid gazi tarqaladi. Naycha ichida oq tutun paydo bo'ladi. Ammiak va vodorod xlorid to'qnashib, ammoniy xlorid tutunini hosil qiladi. Lekin bu tutun naycha o'rtasida emas, ammiak botirilgan paxtadan uzoqroq, vodorod xlorid botirilgan paxtaga yaqinroq joyda paydo bo'ladi,



14.3-rasm. Turli moddalarning diffuziya tezligini solishtirish namoyishi[42].

Buning sababi nimada? Izoh oddiy: ammiak zarrachalarining massasi kamroq, vodorod xlorid zarrachalarining massasi kattaroq. Ammiakning nisbiy molekulyar massasi 17, vodorod xloridniki 36,5 ekanligini eslasak, hammasi ravshan bo'ladi. Ammiak molekulalari tezroq diffuziyalanadi va ko'proq masofani bosib o'tadi. Demak diffuziya tezligi zarrachalarning o'lchamiga yoki massasiga bog'liq.

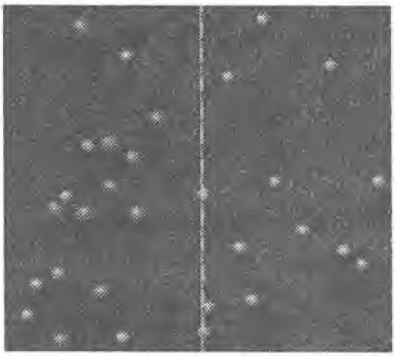
14.3. Kolloid eritmalarning osmotik bosimi

Erituvchining yarim o'tkazgich parda orqali o'tish jarayoni osmos deyilib, bu xodisa natijasida *osmotik bosim* vujudga keladi. Osmotik bosim chin eritmalar to'g'risidagi mavzuda batafsil muhokama qilingan edi. Kolloid eritmalarda zarrachalarning hajm birilgidagi soni kam bo'lganligi uchun ularning osmotik bosimi chin eritmalarnikiga nisbatan kichik bo'ladi.

Osmos hodisasini izohlash uchun yarim o'tkazuvchi parda (to'siq, membrana) bilan ikki qismga ajratilgan idishning bir qismiga toza erituvchi, ikkinchi qismiga eritma joylashtiramiz. Yarim o'tkazuvchi to'siq xom teri, sellofan, viskoza kabi materiallardan tayyorlanib, ularning mikrog'ovoklari erituvchi molekulalarini o'tkazib, erigan modda zarrachalarini o'tkazmaydi. Eritmada erituvchining kimyoviy potensiali toza erituvchinikidan pastroq, shuning uchun erituvchi molekulalari eritmaga o'ta boshlaydi. Yarim o'tkazgich to'siq bilan ajratilgan eritmaga erituvchini o'tish hodisasi osmos deb nomlanadi (14.4-rasm).

[42] Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011. P. 13.

Rasmdagi idishning o'rtasida yarim o'tkazuvchi membrana (to'siq) joylashgan. To'siqning chap tarafida kolloid eritma: ko'k rangli kichikroq zarrachalar dispersion muhit, qizil rangli kattaroq zarrachalar dispers faza. To'siqning chap tarafida toza erituvchi joylashgan. Xuddi chin eritmalardagi kabi kolloid eritmalarda ham erituvchi va eritmani muvozanatga keltirish uchun zarur bo'lgan bosim osmotik bosim deb ataladi.



14.4-rasm. Kolloid eritmalarda osmotik bosimning paydo bo'lishi.

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

$$\Pi V = nRT$$

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

$$\Pi = CRT \qquad (14.7)$$

bu yerda C – eritmaning konsentratsiyasi, mol/l.

14.4. Dispers sistemalarning sedimentatsiyasi.

Suspenziya, emulsiya, aerozol kabi dispers sistemalarda dispers faza zarrachalari idish tagiga cho'kish yoki sistema yuzasiga qalqib chiqishga o'ta moyil bo'ladi. Dispers faza zarrachlarining cho'kishi *sedimentatsiya* deyiladi, qalqib chiqishi esa *teskari sedimentatsiya* yoki *flotatsiya* deyiladi. Sistemadagi har bir zarrachaga og'irlik kuchi (gravitatsion kuch) F_g va Arximed kuchi F_A ta'sir yetadi:

$$F_g = mg = V\rho g \quad va \quad F_A = V\rho_0 g \qquad (14.8)$$

bu yerda m va V – zarrachaning massasi va hajmi, g – erkin tushish tezlanishi, ρ va ρ_0 – dispers faza va dispersion muhitning zichligi.

Bu kuchlar doimiy va qarama-qarshi tomonga yo'nalgan. Sedimetatsiyani yuzaga keltiruvchi kuch F_{sed} ularning ayirmasiga teng:

$$F_{sed} = F_g - F_A = V(\rho - \rho_0)g \qquad (14.9)$$

Agar dispers faza zichligi dispersion muhit zichligidan katta bo'lsa, F_{sed} musbat bo'ladi va sedimentatsiya hodisasi yuz beradi. Agar dispersion muhitning zichligi dispers fazanikidan katta bo'lsa, F_{sed} manfiy bo'ladi va teskari sedimentatsiya sodir bo'ladi.

Sedimentatsiya qandaydir muhitda sodir bo'lganligi uchun unga qarishilik ko'rsatuvchi ishqalanish kuchi ham paydo bo'ladi, u zarrachaning harakatlanish tezligiga to'g'ri proporsional. Zarrachalarni harakatlantiruvchi kuch sedimentatsiya ishqalanish kuchining ayirmasiga teng. Sedimentatsiya boshlanganda fyirma no'ldan farqli, ma'lum vaqtdan keyin no'lga teng bo'lib qoladi. Shu vaqtda zarrachalar doimiy u tezlik bilan cho'ka boshlaydi va uning qiymati quyidagiga teng:

$$u = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{B} \qquad (14.10)$$

bu yerda B – ishqalanish koeffitsienti.

Sferik shakldagi zarrachalarning ishqalanish koeffitsienti Stoks qonuni bilan aniqlanadi:

$$B = 6\pi\eta r \qquad (14.11)$$

bu yerda η – dispersion muhitning qovushqoqligi, r – zarrachaning radiusi.

(14.11) ifodani (14.10) tenglamaga qo'yilsa va zarracha hajmini uning radiusi orqali ifodalansa, sedimentatsiya tezligi uchun Stoks tenglamasi hosil bo'ladi:

$$u = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \qquad (14.12)$$

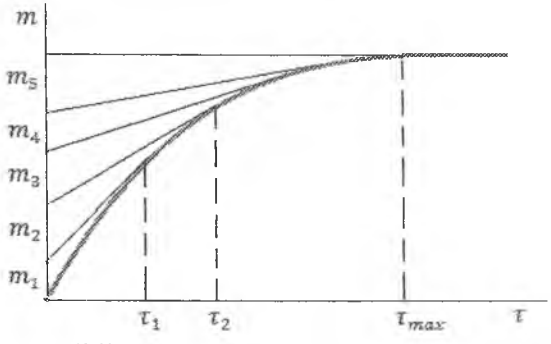
(14.12) ifoda sedimentatsiya tezligi zarracha radiusining kvadratiga, dispers faza va dispersion muhit zichliklarining farqiga to'g'ri proporsional, muhitning qovushqoqligiga teskari proporsional ekanligini ko'rsatmoqda.

Turli eksperimental usullar bilan sedimentatsiya tezligini aniqlash sedimentatsion analizning asosini tashkil yetadi. Bu analizni bajarishda Stoks formulasi qanday holatlarda amal qilishini bilishimiz kerak. Buning uchun asosiy ikkita shart bajarilishi kerak:

1) Zarrachalar o'zaro bir-biriga ta'sir ko'rsatmasligi uchun ular orasidagi masofa yetarli darajada katta bo'lishi kerak, ya'ni sistema suyultirilgan bo'lishi kerak.

2) Zarrachalarning o'lchami o'rtacha qiymatga ega bo'lishi kerak. Chunki juda mayda zarrachalar cho'kishi uchun ko'p vaqt talab etiladi, juda yirik zarrachalar tez cho'kadi va ham ikki holatda ham tezlikni o'lchash noqulay bo'ladi. Odatda sedimentatsion analiz dippersligi 10^{-2} dan 10^{-2} sm gacha bo'lgan suspenziya va emulsiyalar uchun bajariladi.

Sedimentatsion analizda graduirlangan silindrga tushirilgan osma pallali tarozi, sentrifuga yoki boshqa qurilma yordamida vaqt birligi ichida cho'kmaga tushgan zarrachalarning massasi aniqlanadi. Vaqtni massaga bog'liqlik grafigi tarzida sedimentatsiya egrisi chiziladi (14.5-rasm).



14.5 rasm. Polidispers suspenziyaning sedimentatsiya egrisi.

Dispers sistema barcha zarrachalarining o'lchami bir xil, ya'ni sistema monodispers bo'lsa sedimentatsiya egrisining birinchi qismi abssissa o'qiga nisbatan ma'lum burchakni hosil qilgan to'g'ri chiziqdan iborat bo'ladi. Amalda bunday sistema uchramaydi. Zarrachalarining o'lchamlari turlicha bo'lgan polidispers sistemalarda bog'liqlik chizig'i avvaliga keskin ko'tariladi, keyin keskinlik kamayib, abssissa o'qiga parallel to'g'ri chiziqga aylanadi. Sedimen-

tatsiya boshlanishida yirik zarrachalar tezroq cho'kadi, keyin maydaroq zarrachalar cho'kadi, nihoyat barcha zarrachalar cho'kib bo'lgandan so'ng egri chiziq to'g'ri chiziqga aylanadi.

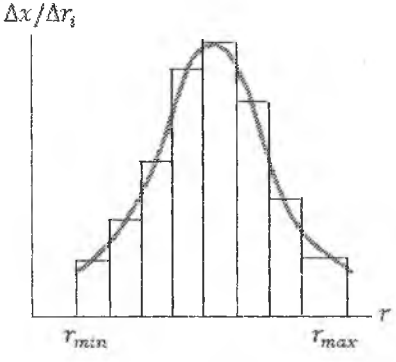
Egri chiziqning τ_1, τ_2, va h.k. vaqtga mos keluvchi bir nechta nuqtasidan ordinata o'qi bilan kesishguncha urinma o'tkaziladi. Urinmaning ordinata o'qidan kesgan kesmasi cho'kmaga tushgan zarrachalar massasiga m_1, m_2, va h.k. proporsional bo'ladi. Suspenziya ustunining umumiy balangligi H hamda zarrachalarning umumiy massasi Q bo'lsa, har bir fraksiyaning cho'kish tezligi quyidagi formuladan topiladi:

$$u = \frac{m \cdot H}{Q \cdot \tau}$$

Topilgan tezlikni (14.12) formulaga qo'yib, zarrachalarning radiusi hisoblanadi. Radius ma'lum bo'lsa, zarrachalarning solishtirma sirtini hisoblash mumkin:

$$S_{sol} = \frac{3}{r\rho}$$

Polidispers sistemalarning qulay va yaqqol tavsifi sifatida zarrachalarning massalari bo'yicha taqsimlanish egrisini ko'rsatish mumkin. Differensial taqsimlanish egrisini hosil qilish uchun abssissa o'qiga fraksiyaning o'rtacha radiusi r qo'yiladi, ordinata o'qiga fraksiyaning massa ulushi yoki qo'shni fraksiyalar massa ulushini ortishini radiuslar farqiga nisbati $\Delta x/\Delta r_i$ qo'yiladi (14.6 rasm). Egri chiziq qanchalik tor bo'lsa, sistemaning polidispersligi kam bo'ladi, ya'ni zarrachalarning o'lchamlari o'zaro yaqin bo'ladi.



14.6-rasm. Polidispers sistema zarrachalarini radius bo'yicha taqsimlanish differensial egrisi.

Nazorat savollari.

1. Kolloid va chin eritmalarning molekulyar-kinetik xossalarida umumiylik va farqlar?
2. Kolloid eritmalarga molekulyar-kinetik tushunchalarni qo'llash uchun qanday shartlar bajarilish shart?
3. Kolloid sistemalarda Broun harakati. Broun harakatida zarrachaning o'rtacha kvadrat siljishi.
4. Nima uchun zarrachaning Broun harakatini haqiqiy traektoriyasini tasvirlash mumkin emas?
5. O'rtacha kvadrat siljish uchun Eynshteyn va Eynshteyn-Smoxulovskiy tenglamalari.
6. Kolloid sistemalarda diffuziya. Diffuziya tezligi bo'yicha Fik qonunlari.
7. Fikning birinchi va ikkinchi qonunlari nimani bildiradi?
8. Kolloid sistemalarda diffuziyalangan modda massasi qanday omillarga bog'liq?
9. Diffuziya koeffisentining fizikaviy ma'nosi hamda uning kataligiga ta'siri etuvchi omillar.
10. Diffuziya jarayonini o'rganib, kolloid zarrachalarning mitselyar massasini qanday aniqlash mumkin?
11. Turli moddalarning diffuziya tezligini solishtirish bo'yicha qanday tajriba o'tkazish mumkin? Shunday tajribalardan bir nechtasini rejalashtiring.
12. Kolloid eritmalarda osmotik bosimning qanday ahamiyati bor?
13. Nima uchun kolloid eritmalarning osmotik bosimi bir xil foiz konsentratsiyali chin eritmalarnikiga nisbatan pastroq bo'ladi?
14. Osmotik bosim to'g'risida Vant-Goff qonuni.
15. Sedimentasiya xodisasi nimadan iborat?
16. Teskari sedimentatsiya nimani anglatadi va u yana qanday nomlanadi?
17. Suspenziya va emulsiyalarning muallaq zarrachalarining o'z-o'zidan harakatlanishiga qanday kuchlar ta'sir ko'rsatadi?
18. Sedimentatsiya kuchi qanday qilib aniqlanadi va u qanday omillarga bog'liq?
19. Sedimentatsiya tezligi bo'yicha Stoks formulasini keltirib chiqaring va uni izohlang.

20. Sedmentasion analiz yordamida nimani va qanday aniqlash mumkin?

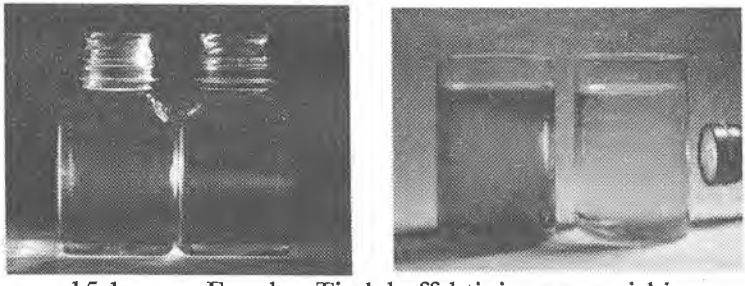
15. Dispers sistemalarning optik xossalari

15.1. Dispers sistemalar optik xossalarini o'ziga xosligi. Opalessensiya – yorug'lik nurining sochilishi.
15.2. Yorug'lik nurining yutilishi.
15.3. Zarrachalar dispersligini aniqlashning optik usullari.

15.1. Dispers sistemalar optik xossalarini o'ziga xosligi. Opalessensiya – yorug'lik nurining sochilishi

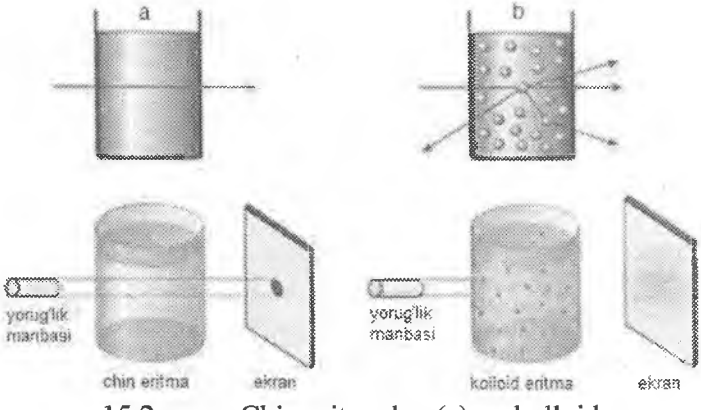
Dispers sistemalar optik xossalarini o'ziga hosligi ularning asosiy belgilari – dispersligi va geterogenligi bilan bog'liq. Dispers sistemalar bir jinsli bo'lmaganligi uchun ularning optik xossalari ham bir xil emas. Optik xossalarga zarrachalarning tuzilishi, o'lchamlari va shakli ko'proq ta'sir ko'rsatadi. Optik xossalariga: yorug'likning kolloid eritmalarda tarqalishi, kolloid eritmalarning rangi, yorug'likning kolloidlarga yutilishi, ultramikroskop, elektromikroskopik va rentgenografik xossalari kiradi.

Chin eritmalarga xos bo'lmagan hodisa kolloid eritmalardagi nur tutamini tarqatishidir, ya'ni Faradey–Tindal hodisasi kabi xossalarni kuzatish mumkin. Nurning sochilish (tarqalish, yoyilish) hodisasi kolloid kimyoda opolessensiya deb ataladi. Qorong'u xonada kolloid eritma bor shisha idish orqali o'tayotgan nur tutamini yon tomondan kuzatilsa, nurni kolloid eritmadagi tarqalishi hisobiga nur oqimi konussimon shaklga o'tganini kuzatish mumkin (15.1-rasm). Aynan shu hodisaga Faradey–Tindal effekti deb yuritiladi.



15.1-rasm. Faradey-Tindal effektining namoyishi.

Faradey-Tindal effektining sababi Kolloid eritmadagi zarrachalarning o'lchamidir. 15.2 rasmda chin eritmadan va kolloid eritmadan yorug'lik nuri o'tganda qanday hodisa sodir bo'lishligi sxematik tasvirlangan.



15.2-rasm. Chin eritmadan (a) va kolloid eritmadan (b) yorug'likning o'tishi.

Ma'lumki ko'rinadigan yorug'lik nurlarining to'lqin uzunligi 400-800 nm atrofida bo'ladi. Chin eritmadagi dispers faza zarrachalarining o'lchami 1 nm dan kichik. Demak, yorug'likning to'lqin uzunligi zarrachalarning o'lchamidan ancha katta, shuning uchun nurning ko'p qismi to'g'ri o'tib ketadi (15.2-rasm, a). Chin eritma ichida yorug'lik ko'rinmaydi, undan o'tgan yorug'lik ekranga tushganda yorqin yorug' dog' hosil bo'ladi. Kolloid eritmadagi dispers faza zarrachalarining o'lchamlari yorug'likning to'lqin uzunligi

bilan solishtiralli darajada, shuning uchun yorug'lik nurlari zarrachaga urilib har tarafga sochilib ketadi (15.2 rasm, b). Yorug'lik kolloid eritma ichida yorug' konussimon yo'l hosil qilib ko'rinadi, eritmadagi har bir zarracha go'yoki kichkinagina lampochkaga o'xshab qoladi. Eritmadan o'tgan yorug'likning kam qismi ekranga tushib, yoyilgan, hira dog'ni hosil qiladi. Shu o'rinda aytib o'tish kerakki, dag'al dispers sistemalar, ya'ni suspenziya va emulsiyalar dispers faza zarrachalarining o'lchamlari yorug'lik nurining to'lqin uzunligidan ancha katta. Shuning uchun yorug'likning asosiy qismi eritmadan o'tmasdan, orqaga qaytadi.

Zarrachalarning konsentratsiyasi va hajmi qanchalik katta bo'lsa, dispers faza bilan dispers muhitlarning nur sindirish ko'rsatkichlari o'rtasidagi farq qanchalik katta bo'lsa, shuningdek nur to'lqin uzunligi kichik bo'lsa tarqalgan nurning ravshanligi aniq bo'ladi.

Tarqalgan yoki sochilgan nurning intensivligi Reley qonunining formulasi bilan aniqlanadi:

$$I_s = 24\pi^3 \frac{\nu V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 I_0 \qquad (15.1)$$

bu yerda I_0 – tushuyotgan yorituvchi nurning intensivligi, I_s – sochilgan nurning intensivligi, ν – sistemaning hajm birligidagi zarrachalari soni, V – har qaysi zarrachaning hajmi, n_1 – kolloid zarrachani hosil qilgan moddaning yorug'likni sindirish koeffitsienti, n_2 – dispersion muhitni hosil qilgan moddaning yorug'likni sindirish koeffitsienti.

Bu formula zarrachaning o'lchamlari 40–70 nm dan katta bo'lmagan sistemalar uchungina qo'llaniladi.

15.2. Yorug'lik nurining yutilishi

Eritmalarga tushirilgan yorug'likning bir qismi o'tadi, bir qismi sochiladi, bir qismi qaytadi, yana bir qismi yutiladi. Yorug'likning yutilishi ko'proq chin eritmalarga xos bo'lgan hodisa. Bunda yorug'ltk to'liq yutilmaydi, balki ma'lum tshlqin uzunligiga ega bo'lgan ma'lum bir sohasigina yutiladi. Yorug'likning yutilishi zarrachalarning o'lchamiga emas, balki modda tarkibidagi atomlarning, bog'larning tabiati, xossalariga bog'liq. Hatto, suv va benzol kabi

shaffof va tiniq erituvchilar, shisha va olmov kabi shaffof kristall moddalar ham yorug'likning ma'lum sohasini yutadi. Yorug'likning yutilishi kolloid eritmalarda ham kuzatiladi.

Eritmaga yutilgan nurning intensivligi Lamber-Ber qonuni bilan aniqlanadi:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon l C} \qquad (15.2)$$

bu yerda I – eritmaga yutilgan nurning intensivligi, I_0 – eritmaga tushayotgan nurning intensivligi, ε – moddaning tabiatiga, yorug'lik to'lqinining uzunligiga bog'liq bo'lgan va eritma konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmagan individual konstanta, molyar ekstinsiya koeffitsienti deyiladi. l – nur o'tayotgan eritma qatlamining qalinligi, C – eritmaning konsentratsiyasi, e – natural logarifm asosi.

Nur intensivliklarini bir tomonga o'tkazib, tenglamani logarifm-lansa, quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$D = lg\frac{I_0}{I} = 2{,}3\varepsilon l C \qquad (15.3)$$

bu yerda D – eritmaning optik zichligi.

Tushayogan nur intensivligini yutilgan nur intensivligiga nisbatining logarifmi eritmaning optik zichligi deb ataladi. Bu kattalik eritmalarning eng muhim optik xossalaridan biridir. Yutilayotgan to'lqin uzunliklariga mos keladigan sohalarda eritmaning optik zichligi yuqori bo'ladi.

Spektrofotometrik tadqiqot usullari ultrabinafsha va ko'rinadigan to'lqin uzunligidagi nurlarni eritmadan o'tkazish orqali nur yutilish sohalarini va shu sohalardagi optik zichlikni aniqlashgan asoslangan. Zamonaviy spektrofotometrlar to'lqin uzunliklari 200 nm dan 1000 na gacha bo'lgan nurlarni namunadan o'tkazilgan yutilish spektrlarini hosil qilish imkoniyatini beradi. Spektrlardagi to'lqin uzunligining yutilish sohalari tekshirilayotgan modda tarkibidagi xromofor guruhlarining (π bog'larga ega bo'lgan) mavjudligi tufayli vujudga keladi. Har bir xromofor guruh faqat o'ziga tegishli bo'lgan to'lqin uzunligida yutilish spektrini hosil qiladi. Shuning uchun spektrlar taxlili asosida tekshirilayotgan namunada qanday xromofor guruhlari borligini aniqlash mumkin. Yutilish spektrlarining intensivligi optik zichlikka to'g'ri proporsional. (15.3) formulaga ko'ra bir xil sharoitda bajarilgan tadqiqotda otpik zichlik faqat xromofor guruhlarining, shunga mos ravishda erigan modda konsentratsiyasiga bog'liq. Demak, spektrofo-

tometrik usul bilan miqdoriy analizni bajarish, ya'ni erigan modda konsentratsiyasini ham aniqlash mimkin.

15.3. Zarrachalar dispersligini aniqlashning optik usullari

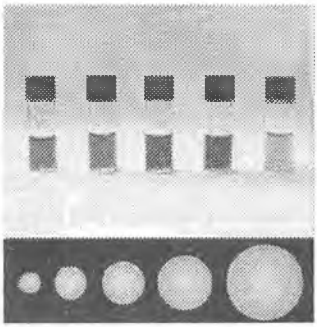
Yorug'lik nuri qismlarining yutilish xossasi bilan difraksiya ya'ni yorug'lik zarrachani o'rab o'tishi hodisasining birga qo'shilishi natijasida kolloid eritmada biror rang hosil bo'ladi. Zollarning o'tayotgan yorug'likdagi rangi disperslik darajasiga, zarrachalarning kimyoviy tabiatiga va shakliga bog'liq holda o'zgaradi. Bir zolning bir hil konsentratsiyali eritmasida zarrachalarning o'lchami o'zgarishi bilan uning rangi ham o'zgaradi. Masalan, 15.1-jadvalda kumush zoli disperslik darajasiga ko'ra rangining o'zgarishi keltirilgan.

15.1-jadval

Kumush zoli zarrachalarining o'lchamlari va rangining bog'liqligi

Zarracha o'lchami	Zolning rangi
79 nm	To'q sariq
90 nm	Qizil
110 nm	Ko'k binafsha
160 nm	Ko'k

15.3-rasmda ham kolloid zarrachalarning o'lchamlari o'zgarganda rangining o'zgarishi tasvirlangan. Kichik o'lchamli zarrachalarga ega bo'lgan eritma qizil rangni namoyon qilsa, katta o'lchamli zarrachalarga ega bo'lgan eritma binafsha rangli ekan. To'lkin uzunligi kichik bo'lgan binafsha va ko'k ranglar kichik o'lchamli zarrachalarda yoyilib ketishi natijasida eritma qizil bo'lib ko'rinadi. Aksincha, katta o'lchamli zarrachalar to'lqin uzunligi katta bo'lgan qizil nurlarni yoyadi.



15.3-rasm. Kolloid eritma zarrachalarining o'lchamiga ko'ra rangining o'zgarishi[43].

[43] go.mail.ru/search_images?fr=main&q=коллоидная%20химия&frm=web

Kolloid sistemalarda zarrachalarning o'lchamlari, shakli, konsentratsiyasini aniqlashning bir nechta optik usullari mavjud. Shu usullar to'g'risida to'xtalib o'tamiz.

Turbidimetriya usuli. Bu usul dispers sistemadan o'tgan yorug'likning intensivligini o'lchashga asoslangan. Sistemadan yoyilgan va unga yutilgan yorug'likni birga chiqarib tashlasak, o'tgan yorug'likni molekulyar eritmalarga tegishli bo'lgan Buger-Lamber-Ber qonuni asosida aniqlash mumkin. Agar optik zichlikni sistemaga tushayotgan va undan o'tgan yorug'lik intensivliklari nisbatini logarifmi sifatida olinsa, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$D = ln\frac{I_0}{I_{o'}} = k\frac{Cd^3}{d^4 + \alpha\lambda^4} \qquad (15.4)$$

bu yerda I_0 – sistemaga tushaytgan yorug'lik intensivligi, $I_{o'}$ – sistemadan o'tgan yorug'lik intensivligi, d – zarrchalarning diametri, k – Reley tenglamasidagi o'zgarmas kattaliklarni o'z ichiga olgan konstanta, α – zolning tabiatiga bog'liq bo'lgan konstanta.

(15.4) tenglama yordamida zarrachalarning o'lchamlarini aniqlash mumkin bo'ladi. Biroq zarrachalarning diametri juda kichik, ya'ni $d \leq 0{,}1\lambda$ bo'lganda d^4 ni hisobga olmasa ham bo'ladi. U holda (15.4) tenglamani quyidagi ko'rinishga keladi:

$$D = \frac{k\nu V^2 l}{\lambda^4} \qquad (15.5)$$

λ va l o'zgarmas bo'lsa (15.5) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$D = k'\nu V^2 \qquad (15.6)$$

(15.6) tenglamadan zarrachalarning o'lchami bir xil bo'lgan ikkita zolning optik zichliklari nisbati ulardagi zarrachalarning miqdorlari (sonlari) nisbatiga teng. Yuqoridagi tenglamalar zollardagi zarrachalarning o'lchamlari aniqlash, ularni o'zaro solishtirish uchun qo'llanilishi mumkin.

Nefelometriya usuli. Kolloid eritmalarning yoruglikning yoyilishi turli sistemalar uchun nefelometr yordamida o'lchanadi. Faradey–Tindal effekti zolning konsentratsiyasi haqida fikr yuritishga imkon beradi. Kolloid eritmani konsentratsiyasini aniqlovchi asbobga nefelometr deyiladi. Nefelometrning ishlashi sinaladigan zolda yoyilgan yorug'lik intensivligining standart zolda yoyilgan

intensivligi bilan solishtirib ko'rishga asoslangan.

Nefelometrni ishlashi Reley tenglamasiga asoslangan. Agar zarrachalarni o'lchamlari va konsentratsiyasini aniqlash kerak bo'lsa, bitta burchak ostida tushuvchi nurning yoyilgan intensivligini I_s o'lchash yetarli bo'ladi. Shuning uchun Reley tenglamasi quyidagi ko'rinishga keladi:

$$I_s = I_0 k \nu V^2 = I_0 k C V \qquad (15.7)$$

bu yerda k – Reley tenglamasidagi konsentratsiya va hajmdan tashqari barcha o'zgarmas kattaliklarni birlashtiruvchi konstanta.

(15.7) ifodadan ma'lum bo'lishicha zarrachalarining shakli va o'lchamlari bir xil bo'lgan ikkita zol tomonidan sochilgan nur intensivligini nisbati dispers faza zarrachalarining konsentratsiyalari nisbatiga teng ekan:

$$V = const \text{ bo'lganda } \quad \frac{I_{s1}}{I_{s2}} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \qquad (15.8)$$

$$C = const \text{ bo'lganda } \quad \frac{I_{s1}}{I_{s2}} = \frac{d_1^3}{d_2^3} \qquad (15.9)$$

Demak, (15.8) va (15.9) tenglamalar yordamida tekshirilayotgan zol bilan standart zolni solishtirib, zarrachlarning o'lchamlari va konsentratsiyasini aniqlash mumkin.

Optik mikroskop. Oddiy optik mikroskop ob'yektni o'nlab marta kattalashtirish mikonini bersa, raqamli USB mikroskop minglab marta kattalashtirish imkonini beradi. Bunday mikroskoplar yordamida o'lchamlari 0,5 mkm dan 0,5 mm gacha bo'lgan zarrachalarni kattalashtrib o'rganish mumkin bo'ladi. Zamonaviy raqamli mikroskoplar kompyuterga ulangan bo'lib, zarrachalarni o'lchamlari, shakli, konsentratsiyasini aniqlashda keng imkoniyatlarga ega.

Mikroskopik taxlillarda kukunlar, suspenziyalar quyidagi talablarni qanoatlantirishi kerak: 1) konturlari bir-birin qoplaydigan darajada ko'p zarrachalar tutmasligi kerak; 2) shu bilan birga zarrachalarning miqdori turli shakl va o'lchamdagilarni qamrab olish uchun yetarli bo'lishi kerak; 3) zarrachalar bitta optik tekislikda joylashishi kerak; 4) sistema tayyorlanish vaqtida sedimentatsiyaga uchrash holatiga yo'l qo'ymaslik kerak.

Kukun va suspenziyalarning disperslik darajasini aniqlashda solishtirish usulidan keng foydalaniladi. Mikroskopning predmet

shishasiga tekshirilayotgan ob'yekt bilan birga zarrachalarining o'lchamlari ma'lum bo'lgan namuna ham qo'yiladi. Disperslik tekshirilayotgan va standart namunalardagi zarrachlar o'lchamlarining nisbati sifatida o'rganiladi.

Disperslik darajasini zarrachalarning soni bo'yicha ham aniqlash mumkin. Zarrachalarning umumiy massasi va zichligi ma'lum bo'lsa namunadagi ularning soni hisoblanadi. Zarrachalarni shakli sferik deb hisoblagan holda quyidagi formula bo'yicha o'lchamlari aniqlanadi:

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho n \quad \text{yoki} \quad r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi n \rho}} \qquad (15.10)$$

Ultramikroskopiya. Kolloid sistemalarni tekshirish uchun ultramikroskopining kashf etilishi katta ahamiyatga ega bo'ldi. Oddiy mikroskopda jism o'tayotgan yorug'likda ko'rinadi, demak, unda kolloid zarrachalar tomonidan yoyilgan yorug'likni ko'ramiz. Ultramikroskopda esa ob'yekt yon tomondan tushirilayotgan kuchli yorug'lik tutami bilan yoritiladi. Muhit va zarrachalarning sindirish ko'rsatkichlari farq qilishligi tufayli yorug'lik sochiladi va go'yoki Tindal konusini hosil qiladi. Tirqishli ultramikroskop kolloid zarrachalarning o'lchamini aniqlashga imkoniyat yaratadi. Ultramikroskopning qo'llanilishi diametri 2-3 nm gacha bo'lgan zarrachalarni o'lchamini ariqlash, sonini sanash va harakatlanishini kuzatish imkonini beradi.

Elektron mikroskopiya. Hozirgi vaqtda kolloid zarrachalarning o'lchami va shaklini aniqlash uchun elektron mikroskoplar keng ishlatiladi, bunda yorug'lik nuri o'rniga tezkor elektronlar to'plamidan foydalaniladi. Kolloid zarrachalar shaklini elektron mikroskop yordamida aniq ko'rish mumkin. Bu asbobdan foydalanib kolloid zarrachalarni va hatto polimer molekulalarini, 0.5–1 nm kattalikdagi zarrachalarni ko'rish mumkin.

Kolloid zarrachalarning ichki sferasi va uning turli jarayonlar vaqtidagi o'zgarishi rentgenografik va elektronografiya usullarida aniqlanadi. Rentgenografiya usulida kolloid zarrachani ichki tuzilishi haqida ma'lumot olish mumkin. Bu usulda turli kolloidlarning ko'pchiligi kristall tuzilishga ega ekanligi aniqlandi. Kolloid sistemalarda dispers faza sirtini tekshirishda elektronografiya

usulidan foydalaniladi. Bu usulda sirt qatlamda tuvchi atomlararo masofalarni bevosita aniqlash mumkin va ayniqsa adsorbsion qavatlarni puxta o'rganish mumkin.

Zamonaviy skanirlovchi elektron mikroskoplar (SEM) o'gnaliyotgan ob'yektni o'nlab million marta kattalashtirish imkonini beradi. Adabiyotlarda shunday mikroskoplar yordamida hattoki atom va molekulalarning tasivrini ko'ringanligi haqida ma'lumotlar berilgan. SEM tadqiqot usuli juda ko'p avzalliklarga ega. Uning yordamida har qanday mikroobetklarni shakli, o'lchamlari, harakatlarini o'rganish mumkin. Hozirgi vaqtda bu usul miqdoriy element analizida ham qo'llanilmoqda, modda tarkibidagi elementlarning foiz miqdorlari aniqlanmoqda.

Nazorat savollari.

1. Dispers sistemalar qanday optik xossalarni namoyon yetadi?
2. Dispers sistemalarda yorug'lik nurlari o'tkazilganda qanday jarayonlar sodir bo'lishligi mumkin?
3. Tindal-Faradey effekti nimadan iborat?
4. Yoruqlikning yoyilish hodisasi nimadan iborat va u qanday nomlanadi?
5. Kolloid sistemalarda yorug'likning yoyilishi qanday qonunga bo'ysunadi?
6. Nima uchun kolloid eritmalar yorug'likning asosiy qismini atrofga sochadi?
7. Dispers sistemalarda yorug'likning yutilishi nima bilan izohlanadi?
8. Eritmalarda yorug'likning yutilishi qanday qonunga bo'ysunadi?
9. Optik zichlik nima va u qanday omillarga bog'liq?
10. Optik yutilish spektrlari nima va spektrlar qanday qurilma yordamida hosil qilinadi?
11. Moddaning xromofor guruhlari deganda nimani tushinasiz va ularni optik spektroskopiyada ahamiyati qanday?
12. Kolloid eritmaning rangi bilan o'lchamlari orasida qanday bog'liqlik mavjud?
13. Nima uchun svetoforning harakatni ta'qiqlovchi chirog'i sifatida qizil rang tanlangan?

14. Dispers sistemalarni tadqiq etishning qanday optik usullarini bilasiz?
15. Turbidimetriya usulining mohiyati nimada?
16. Zarrachalarning konsentratsiyasi, o'lchami va shaklarini aniqlashning qanday optik usullari yorug'lik yoyilish hodisasiga asoslangan?
17. Nifelometriya usulida zarrachalarning o'lchamlari qanday qilib aniqlanadi?
18. Optik va raqamli mikroskop haqida nimani bilasiz, ular nima uchun qo'llaniladi?
19. Ultramikroskopni oddiy mikroskopdan farqi va avzalliklari nimada?
20. Elektron mikroskopning ishlashi va imkoniyatlari haqida nimani bilasiz?

VII DISPERS SISTEMALARDA SIRT HODISALAR, ELEKTROKINETIK HODISALAR, BARQARORLIK OMILLARI

16. Sirt hodisalar va adsorbsiya

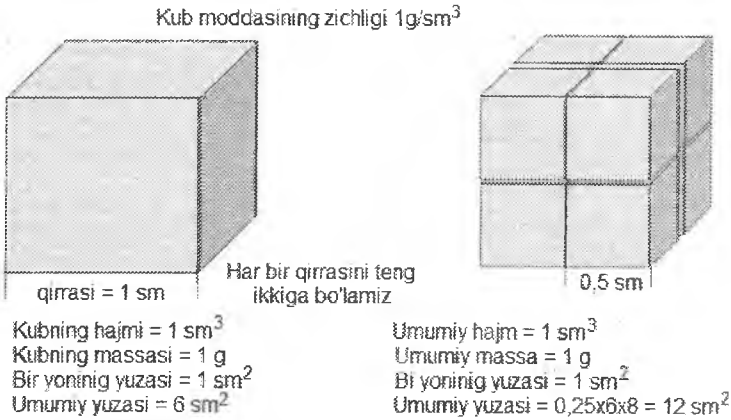
16.1. Sirt qatlamining o'ziga xosligi. Sirt tarangligi. Gibbsning sirt energiyasi.
16.2. Sirt aktiv moddalar. Sirt aktivlik. Dyukle-Traube qoidasi.
16.3. Xo'llanish, adgeziya, kogeziya.
16.4. Sorbsiya. Adsorbsiya.
16.5. Suyuqlik–gaz va suyuqlik–suyuqlik chegara sirtidagi adsorbsiya. Gibbsning absorbsion izoterma tenglamasi.
16.6. Qattiq adsorbent yuzasida adsorbsiya.
16.7. Adsorbsiya nazariyalari. Elektrolitlarning adsorbsiyasi.

16.1. Sirt qatlamining o'ziga xosligi. Sirt tarangligi. Gibbsning sirt energiyasi

Kolloid kimyoda fazalararo sirtlarda sodir bo'ladigan jarayonlarni o'rganish muhim vazifa deb qaraladi, chunki dispers sistemalarning geterogenlik yoki ko'p fazalik belgisi kolloid kimyoda fazalararo sirtlar, sirt qavatlar mavjudligini ta'minlovchi belgi sifatida namoyon bo'ladi. Kolloid zarrachalar juda katta sirt yuzasiga ega, shuning uchun ular sirt energiyasiga ega. Sirt yuzasining o'zgarishi bilan sirt energiya ham o'zgaradi. Fazalararo sirt yuzasining (S) ayni faza hajmiga (V) bo'lgan nisbati solishtirma sirt deb ataladi:

$$S_{sol} = \frac{S}{V} \qquad (16.1)$$

Masalan hajmi 1 sm^3 bo'lgan kubning har qaysi sirti 1sm^2 dan, jami 6 sm^2 ga teng bo'ladi. Agar uni 10 bo'lakka bo'lsak, uning hajmi o'zgarmaydi, lekin uning sirti 60 sm^2 bo'lib qoladi, bu esa liofob kolloidlarning harakterli xususiyatlaridan biridir. 1 sm^3 bo'lgan kubning umumiy sirti qanchalik ko'payishi mumkinligi 16.1-rasmda ko'rsatilgan.

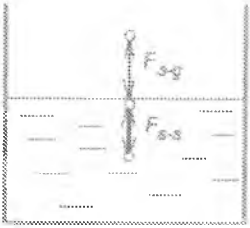


16.1-rasm. Moddani maydalaganda umumiy yuzaning ortishi[44].

16.1 rasmdan ko'rinishicha moddani maydalaganda umumiy hajm va umumiy massa o'zgarmaydi, lekin zarrachalarning uiuity yuzasi ortib boradi. Agar shu kubning har tomonini ikkiga emas, million bo'lakka bo'lib, har bir qirrasining uzunligini 10^{-6} sm ga teng qilinsa, umumiy solishtirma yuza $S_{sol} = 600\ m^2$ ga teng bo'ladi.

Fazalararo sirtning mavjudligi tufayli yuzada sirt taranglik vujudga keladi.

16.2-rasmda suyuqlik-havo (gaz) chegara sirtida sirt taranglikning vujudga kelishi tasvirlangan. Suyuqlik sirtidagi molekulalarni ichki qatlamida molekulalar bilan tortishish kuchi ($F_{s\text{-}s}$) gaz fazada ($F_{s\text{-}g}$) fazadagi molekulalar bilan toritishish kuchidan ancha katta. Shu tariqa suyuqlik yuzasida sirt taranglik vujudga keladi. Suyuqlik o'z sirtini mumkin qadar kamaytirishga intiladi. Demak, suyuqlik sirtini kattalashtirish uchun ish sarf qilish kerak.



16.2-rasm. Suyuqlik sirtida sirt taranglikning vujudga kelishi.

Suyuqlik sirti kamayganda energiya ajralib chiqadi. Demak, suyuqlikning sirt qavati ma'lum energiya zahirasiga ega va uni suyuqlikning sirt energiyasi deyiladi:

[44] go.mail.ru/search_images?fr=main&q=коллоидная%20химия&frm=web

$$dG = \sigma dS \qquad (16.1)$$

bu yerda: dG – suyuqlik sirtining Gibss energiyasi; σ – suyuqlikning sirt tarangligi; dS – suyuqlikning yuzasi.

Suyuqlik sirtini 1 m^2 kattalashtirish uchun sarf bo'lgan energiya miqdori shu suyuqlikning sirt taranglik koeffisenti yoki sirt tarangligi deyiladi. Sirt taranglikning o'lchamligi sirt birligiga to'g'ri keladigan energiya miqdori bilan ifodalanadi: SGS sistemasida erg/sm^2 = din·sm/sm^2 = din/sm bilan, SI sistemasida Dj/m^2 = N·m/m^2 = N/m bilan ifodalanadi. 1 Dj/m^2 = 1000 erg/sm^2 = 1 N/m = 1000 din/sm ekanligini nazarda tutish kerak. Masalan, 298 K da suvning sirt tarangligi $\sigma = 71{,}96 \cdot 10^{-3}$ J/m^2 = $71{,}96 \cdot 10^{-3}$ N/m. Demak, sirt tarangligining kelib chiqish sababi suyuqlik molekulalari orasidagi bog'lanishdir. Ayni modda molekullari orasidagi bog'lanish qancha kuchli bo'lsa, ularning sirt tarangligi shuncha katta qiymatga ega bo'ladi.

Moddalarning sirt tarangligi uning tabiatiga va temperaturaga bog'liq. 16.1-jadvalda turli alkanlarning turli temperaturadagi sirt tarangligi kelitirilgan.

16.1-jadval

n-Alkanlarning turli temperaturalarda hisoblangan va amaldagi sirt tarangligi[45].

n-Alkan	Temperatura, °C	Sirt taranglik	
		Hisoblangan	Amaldagi
C_5	0	18,23	18,25
	50	12,91	12,8
C_6	0	20,45	20,4
	60	14,31	14,3
C_7	30	19,16	19,17
	80	14,31	14,26
C_9	0	24,76	24,7
	50	19,97	20,05
	100	15,41	15,4
C_{14}	10	27,47	27,4
	100	19,66	19,6
C_{16}	50	24,9	24,9
C_{18}	30	27,5	27,5
	100	21,58	21,6

[45] K.S. Birdi. Surface and Colloid Chemistry. CRC Press USA, 2009. P. 92.

16.1-jadvaldan ko'rinib turibdiki, alkanlarda uglerod sonining ortib borishi bilan sirt taranglik ham ortib boradi. Temperatura ortganda sirt taranglik kamayadi.

16.2. Sirt aktiv moddalar. Sirt aktivlik. Dyukle-Traube qoidasi

Erituvchining sirt tarangligini kamaytiruvchi moddalar sirt aktiv moddalar deyiladi (SAM). Sirt tarangligiga ta'sir etmaydigan sirt befarq, uni oshiruvchi moddalar – sirt noaktiv moddalar deyiladi. Sirt noaktiv moddalarga tuzlarning eritmalari misol bo'ladi. Ular suvda eriganda dissotsilanadi va chukli gidratlanadi, natijada suvning sirt tarangligi ortadi.

Odatda sirt aktiv moddalar organik moddalar bo'lib, ular ikki turga bo'linadi: chin eritma hosil qilib eriydigan moddalar – ularda uglerod atomlarining soni 7 tadan kam bo'ladi. Bular qatoriga spirtlar, aldegidlar, ketonlar, kislotalar va boshqa kichik molekulyar organik moddalar kiradi. Ikkinchi turi – bu misella hosil qilib eriydigan moddalar – ular yana kolloid sirt aktiv moddalar deyiladi. Bular qatoriga oqsil, sovun va boshqalar kiradi. Bunday moddalar quyidagi xossalarga ega bo'ladi: misella hosil qilish, ko'pik hosil qilish va solyubilizasiyalanish. Misella hosil qilganligi uchun ham oqsillar eritmalari kolloid eritmalar qatoridan o'rin oladi. Sovunlarni ko'pik hosil qilib yuvish xossasi misella hosil qilish bilan bog'liqdir. Ko'pik hosil bo'lganda misellalarda qutbli uglevodorodning qutbli boshi misellaning tashqi tarafiga, qutbsiz dumi esa misellaning ichki tarafiga qarab yo'naladi va yog' molekulalarini sovun eritganda, ular misellaning ichki qismiga to'planadi va suvning yuzasiga suzib chiqadi. Kolloid SAM larning solyubilizasiyalash xususiyati deb, ularni muhitni tanlab erishiga aytiladi. Bir muhitda erishi kerak bo'lmagan moddani, sirt aktiv moddalar o'zining misellasi ichiga qamrab olib, boshqa – kerakli muxitda eritib beradi. Kolloid SAM larning solyubilizasiyalash xususiyatidan bo'yovchi eritmalarni tayyorlashda foydalanadilar. Chunki SAM larning solyubilizatsiyalash xususiyati tufayli bo'uoqlar eritmaga o'tadi. SAM larning turlari, solyubilizatsiya, mitsella hosil bo'lishi to'g'risidagi savollarga keyinroq yana qaytamiz.

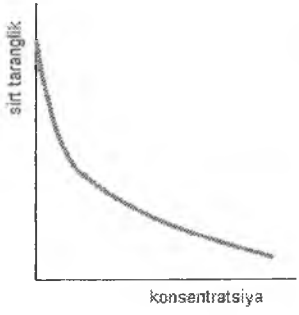
SAM lar uchun konsentratsiya bilan sirt taranglikning bog'liqligi 16.3 rasmda tasvirlangan grafik ko'rinishiga ega. Eritmalarning sirt tarangligi bilan konsentratsiyasi orasidagi boglanish Shishkovskiy tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$\sigma_0 - \sigma = Bln(1 + AC) \qquad (16.2)$$

bu yerda σ_0 – toza erituvchining sirt tarangligi; σ – eritmaning sirt tarangligi; A va B – empirik konstantalar.

Sirt aktiv moddaning miqdoriy xususiyati sirt taranglikning konsentratsiya o'zgarishi bilan o'zgarishi, ya'ni sirt taranglikning konsentratsiyaga nisbati hisoblanadi. Lekin konsentratsiyaning ta'sirini ehtiborga olmaslik uchun konsentratsiya no'lga intilgandagi chegaraviy hosilasi, ya'ni cheksiz suyultirilgan eritma uchun olinadi. Bu kattalik sirt aktivlik deyiladi:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C\to 0} \qquad (16.3)$$



16.3-rasm. Eritmadagi SAM ning konsentratsiyasi va sirt taranglikning bog'liqligi.

Sirt aktivlik moddaning eng muhim sirt tavsifi bo'lib, uning ko'p xossasi va qo'llanilish sohalarini belgilaydi. Sirt aktivlikning SI sistemasidagi o'lchov birligi J·m^2/mol yoki N·m^2/mol bilan ifodalanadi. Dyuklo organik kislotalar bilan suv orasidagi bo'ladigan ta'sirni o'rganish natijasida, kislota tarkibida bitta CH_2 guruhining ortishi bilan kislotaning sirt aktivligi taxminan 3-3,5 marta ortishini aniqlashgan. Ushbu bog'liqlik Dyuklo-Traube qoidasi deb nomlanadi.

Shu o'rinda suyuqliklarning sirt tarangligini amaliy aniqlashning bir nechta usullari haqida to'xtalib o'tamiz.

Rebinder usuli yoki suyuqlik yuzasidan hamo pufakchasining chiqish bosimi usuli. Rebinder qurilmasida ichiga tekshirilayotgan suyuqlik joylashtirilgan kolbacha havosizlantirish sistemasiga ulanadi. Suyuqlik yuzasiga ingichka naychani uchi tegib turadigan qilib tushiriladi. Sistemadan havo so'rib olinganda naychadan havo pufakchalari ajrala boshlaydi. Pufakcha ajralishi uchun zarur bo'lgan bosim U simon monometr bilan o'lchanadi. Suyuqlikning sirt ta-

rangligi qancha katta bo'lsa, pufakcha chiqishi uchun shuncha ko'p bosim zarur bo'ladi. Tajribada sirt tarangligi ma'lum bo'lgan biror suyuqlik, masalan suv, va tekshirilayotgan suyuklik o'rganiladi. Tekshirilayotgan suyuqlikning sirt tarangligi quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$\sigma = \frac{P}{P_0} \cdot \sigma_0 = \frac{h}{h_0} \cdot \sigma_0 \qquad (16.4)$$

bu yerda σ – tekshirilayotgan suyuqlikning sirt tarangligi, σ_0 – standart suyuqlikning sirt tarangligi, P va h – tekshirilayotgan suyuqlik yuzasida pufakcha hosil bo'lish bosimi va monometr yelkalaridagi balandliklar farqi, P_0 va h_0 – standart suyuqlik yuzasida pufakcha hosil bo'lish bosimi va monometr yelkalaridagi balandliklar farqi.

Stalagmometr usuli. Bu usulda ma'lum hajmdagi suyuqlikni staglamometr deb ataluvchi shisha idishning ingichka naychasidan yoki viskozimetr kapillyaridan oqib o'tish vaqtidagi tomchilar soni sanaladi. Suyuqlikning sirt tarangligi qancha katta bo'lsa, shuncha kam sondagi tomchilar hosil qiladi. Bu usulda ham tekshirilayotgan suyuqlik va standart suyuqlik o'rganiladi. Tekshirilayotgan suyuqlikning sirt tarangligi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{n_0 \rho}{n \rho_0} \qquad (16.5)$$

bu yerda n_0 va n – standart suyuqlikning va tekshirilayotgan suyuqlikning tomchilar soni, ρ_0 va ρ – standart suyuqlikning va tekshirilayotgan suyuqlikning zichligi.

Suyuqlikning kapillyardan ko'tarilash usuli. Bu usul katta sathdagi suyuqlikka ingichka naycha yoki kapillyar tushirilganda suyuqlikning kapillyar bo'ylab ko'tarilishiga asoslangan. Sirt taranglik quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\sigma = \frac{hr\rho g}{2} \qquad (16.6)$$

bu yerda h – suyuqlikning kapillyarda ko'tarilish balandligi, r – kapillyarning radiusi, ρ – suyuqlikning zichligi, g – erkin tushish tezlanishi.

Halqani uzish usuli. Bu usulda metalldan yasalgan halqa suyuqlik yuzasiga tushiriladi va mexanik kuch bilan uzib olinadi. Sirt taranglik qancha katta bo'lsa halqani uzish uchun shuncha ko'p kuch sarf bo'ladi. Dinamometr yordamida o'lchangan kuchning miqdori suyuqlik sirt tarangligiga to'g'ri proporsional:

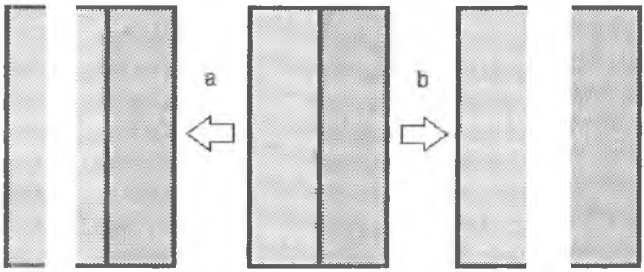
$$F = k \cdot \sigma \qquad (16.7)$$

bu yerda F – halqani uzish uchun kerak bo'lgan kuch, k – halqaning shakli va o'lchamlari hamda qurilmaning tuzilishiga bog'liq bo'lgan umulashgan konstanta. Konstantaning qiymatini biror standart suyuqlik yordamida aniqlab olinadi.

16.3. Xo'llanish, adgeziya, kogeziya

Faza ichidagi molekulalararo ta'sirlashuv va sirt tarangligi qattiq yoki suyuq modda sirtida suyuqlik tomchisinining xo'llash, oqish hamda adgeziya va kogaziya jarayonlarini keltirib chiqaradi.

Geterogen sistemalarda faza ichida va fazalararo ta'sirlashuv kuzatiladi. Faza ichidagi atom, molekula va zarrachalarning tortilishi *kogeziya* deyiladi. Kogeziya moddalarni kondensirlangan holatda mavjud bo'la olishini belgilaydi va turli tabiatli atomlararo, molekulalararo ta'sirlashuv natijasida hosil bo'ladi. Fazalararo ta'sirlashuvni adgeziya deyiladi. 16.4 rasmda kogezion va adgezion kuchlarning qayerda poqdo bo'lishligi tasvirlangan.



16.4-rasm. Ikki qattiq fazali sistemaning kogezion kuchlar bo'yicha ajralishi (a) va adgezion kuchlar bo'yicha ajralishi (b).

Adgeziya (yopishish), xo'llanish va yumalash (oqish) kondensirlangan fazalar orasida kuzatiladi. Adgeziya fizik va kimyoviy

ta'sirlashuv hisobiga ikki jism ma'lum mustahkamlikka ega bo'lgan bog'lar orqali birlashtiradi. Adgeziya ikkita suyuqlik o'rtasida, suyuqlik va qattiq jism o'rtasida, ikkita qattiq jism o'rtasida bo'lishi mumkin. Qattiq jismlar o'rtasida adgeziv kuchlar paydo bo'lishi uchun ularning ikkalasi yoki birortasini yuzasi suyuq oquvchan holatga o'tishi keark bo'ladi. Shunda zarrachalarning molekulyar-kinetik intensivligi ortadi va yetarlicha kontakt bo'lishiga olib keladi.

Adgeziya va xo'llanish tabiatda ham, iqtisodiyotning turli sohalarida ham keng tarqalgan hodisalardir. Materiallarni elimlash, lok-bo'yoq va noorganik moddalarni material yuzasiga qoplash, bog'lovchi va to'ldiruvchi moddalar ishtirokida turli kompozitsion materiallarni olish, metallarni payvandlash, gul bosish, bo'yash, tipografiya jarayonlarida adgeziya va xo'llanish xodisalari olinayotgan material va buyumlarning sifatini ta'minlovchi omillardir.

Kogezion va adgezion ta'sirlashuvning miqdoriy tavsiflarini ko'rib chiqamiz. Kogeziya ishi jismni yuza birligiga teng bo'lgan kesim bo'yicha ajratishga sarflangan energiyaga teng. Jism bo'linganda ikkita yuza hosil bo'lganligi uchun kogeziya ishining miqdori quyidagiga teng:

$$W_k = 2\sigma \qquad (16.8)$$

bu yerda σ – qattiq jismning havo bilan chegarasidagi sirt tarangligi.

Kogeziya jarayonini faza ichidagi molekulalararo kuchlarning parametrlari, jumladan kristall panjaraning energiyasi, ichki bosim, bug'lanish energiyasi, qaynash temperaturasi, ichki bosim va boshqa parametrlar belgilaydi. Modda bug'ga aylanganda molekulalararo kuchlar to'liq uziladi, shuning uchun kogeziya ishini bug'lanish entalpiyasi $\Delta H_{bug'}$ belgilaydi:

$$\Delta H_{bug'} = \Delta G_{bug'} + T\Delta S_{bug'} \qquad (16.9)$$

bu yerda $\Delta G_{bug'}$ – bug'lanish jarayonida Gibbs energiyasining o'zgarishi, $\Delta S_{bug'}$ – bug'lanish jarayonida entropiyaning o'zgarishi.

Kondensirlangan va bug' fazalarining muvozanat holatida Gibbs enegiyasining o'zgarishi 0 ga teng, shuning uchun:

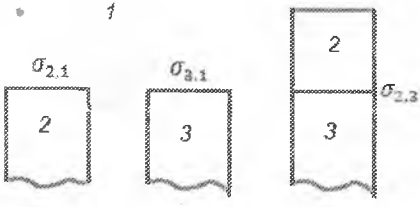
$$\Delta H_{bug'} = T\Delta S_{bug'} \qquad (16.10)$$

Qaynash temperaturasida bug' hosil bo'lish issiqligi L:

$$L = T_{qay}\Delta S_{qay} \qquad (16.11)$$

Qaynash temperaturasida entropiyaning o'zgarishi ΔS_{qay} 1 mol modda uchun 85-90 kJ/mol·K ga teng bo'lar ekan. Demak, moddalarning kogeziya ishini qaynash temperaturasi va bug'lanish issiqligi bo'yicha aniqlash va solishtirish mumkin.

Adgeziya ishini sirt taranglik bilan bog'liqligini aniqlash uchun ikkita kondensirlangan 2 va 3 fazalar hamda ularni havo bilan 1 sirt orqali chegaralangan sistemani ko'ramiz (16.5-rasm). Sistemada fazalararo sirt taranglik vujudga keladi:



16.5-rasm. Adgeziya ishi va sirt tarnglik: 1 – gaz, 2 – suyuqlik, 3 – qattiq jism.

$\sigma_{2,1}$; $\sigma_{3,1}$; $\sigma_{2,3}$

Adgeziya ishi W_a yuza birligida adgezion kuchlarni yengish uchun sarflangan ish bilan aniqlanadi. Butun kontakt maydoni bo'yicha to'lik adgeziya ishi W_s yuzaga S to'g'ri proporsional bo'ladi:

$$W_s = W_a S \qquad (16.12)$$

Sistemaning Gibbs energiyasi adgeziya ishiga teng miqdorda kamayadi:

$$W_a = -\Delta G \qquad (16.13)$$

Sistemaning dastlabki G_{das} va oxirgi G_{ox} holatlari uchun:

$$G_{das} = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} \quad \text{va} \quad G_{ox} = \sigma_{2,3} \qquad (16.14)$$

$$\Delta G = G_{ox} - G_{das} = \sigma_{2,3} - (\sigma_{2,1} + \sigma_{3,1})$$

yoki

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} \qquad (16.15)$$

(16.15) ifoda Dyupre tenglamasi va deyiladi va adgeziya vaqtida energiyani saqlanish qonunini ifodalaydi. Bu tenglamaga muvofiq, dastlabki mkomponentlarning sirt tarangligi qancha katta bo'lib, fazalaaro sirt taranglik qancha kichik bo'lsa, adgeziya ishining miqdori shuncha katta bo'ladi.

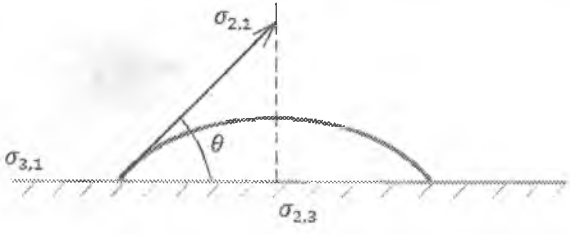
Adgeziya ishi bilan adgezion mustahkamlik farqlanadi. Adgezion mustahkamlik adgeziya ishi va adgeziya vaqtidagi komponentlarning deformatsiya ishi yig'indisiga teng:

$$W_m = W_a + W_{def} \qquad (16.16)$$

Adgezion bog'lanish qancha mustahkam bo'lsa, komponentlar parchalanmasdan ko'proq deformatsiyaga uchraydi.

Xo'llanish – suyuqlikni qattiq jism yoki boshqa suyuqlik bilan bir vaqtda uchta aralashmaydigan fazalarning (fazalardan biri havo) kontakti natijasida yuzaga keladigan sirt hodisasidir. Xo'llanish darajasi xo'llanish burchagi kattaligi bilan tavsiflanadi. Qattiq yuzaga joylashgan kichik suyuqlik tomchisi har xil shaklni olishi mumkin: sfera, yoyilgan va h.k. Qanday shaknni olishligi ho'llanish darajasiga bog'liq. Yaxshi xo'llanish oqish. Xo'llanish suyuqlikning qattiq jism bilan ta'sirlasnuvini dastladki bosqichidir.

Ho'llanish burchagi 16.6-rasmdagi sxemaga ko'ra aniqlanadi.



16.6-rasm. Qattiq jismni suyuqlik tomchisi bilan ho'llanish burchagi.

Qattiq jismning sirt energiyasi suyuqlikni yoyishga intiladi. Qattiq jismnig havo bilan chegara sirt tarangligi $\sigma_{3,1}$. Qattiq jism bilan suyuqlik chegarasidagi energiya $\sigma_{2,3}$ aksincha suyuqlik tomchisini yig'ishga intiladi. Suyuqlik ichidagi kogezion kuchlar ham suyuqlik tomchisini ichiga tortadi. Muvozanat vaqtida ular orasida quyidagi bog'liqlik mavjud:

$$\sigma_{3,1} = \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1}\, cos\theta \qquad (16.17)$$

(16.17) tenglama Yung qonunining ifodasidir. Undan:

$$cos\theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{2,1}} \qquad (16.18)$$

Xo'llanish burchagi qancha kichik bo'lsa, $cos\theta$ shuncha katta bo'ladi, xo'llanish shuncha yaxshi bo'ladi. Xo'lanish burchagiga ko'ra shu suyuqlik berilgan qattiq jismni xo'llaydi yoki xo'llamaydi deb baho beriladi. Bu sifatlarning chegarasi $\theta = 90^o$ yoki $cos\theta = 0$ ga teng bo'lishligidir. $\theta < 90^o$ bo'lganda xo'llanadigan, $\theta > 90^o$ bo'lganda xo'llanmaydigan deb hisoblanadi.

Suv bilan ba'zi moddalarning xo'llanish burchaklarini keltiramiz: kvars – 0, malaxit – 17, grafit – 55, talk – 69, parafin – 106, teflon – 108 gradus. Qattiq jism va suyuqlikning tabiati, qutbliligi yaqin bo'lsa yaxshi xo'llanadi. Shuning uchun qattiq jismlar ba'zi suyuqliklar bilan yaxshi xo'llansa, boshqa suyuqliklar bilan yomon xo'llanadi.

16.4. Sorbsiya. Adsorbsiya

Bir modda zarrachalarini ikiinchi modda zarrachalariga singishi, yutilishi *sorbsiya* deb ataladi Suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa modda molekulalari, atomlari yoki ionlari yig'ilishiga *adsorbsiya* deyiladi. Yutilish hajm bo'yicha ketsa *absorbsiya* deyiladi. O'z sirtiga boshqa modda zarrachalarini yutgan modda *adsorbent*, yutilgan modda esa *adsorbtiv* deyiladi. Adsorbsiya jarayoni satx yuzasida ketadigan hodisa bo'lib u liozollarning koagulyatsiyai, kolloid cho'kmalarni peptizasiyasi, zarracha zaryadining o'zgarishi, ularni xo'llanishi va boshqalar bilan bog'liqdir.

Adsorbsiya ikki xil: fizikaviy va kimyoviy bo'ladi. Birinchisi hodisa qaytar bo'lib u molekulalararo kuchlar ta'siriga bog'liq. Adsorbsiyada bir–biriga qarama–qarshi ikki jarayon bo'ladi: biri yutilish bo'lsa, ikkinchisi yutilgan moddaning ajralib chiqishi, ya'ni *desorbsiya*sidir. Har qanday qaytar jarayondagi kabi, yutilish va ajralib chiqish jarayonlarining tezliklari tenglashib, sistema adsorbsion muvozanat holiga keladi. Bu esa sistemada moddaning issiqlik harakati tufayli bir tekis tarqalishiga olib keladi.

Yutilgan modda miqdorini aniqlash uchun tajribada adsorbtivning adsorbsiyadan oldingi va keyingi konsentratsiyalari topiladi. Adsorbentning 1 sm^2 sirtiga yoki 1m^3 hajmiga yoki 1 g massasiga yutilgan moddaning g yoki mol hisobdagi miqdoridan adsorbsiyani mol/sm^2 yoki mol/m^3 yoki mol/g ifodalanadi va A bilan belgilanadi:

$$A = \frac{x}{S} \quad \text{yoki} \quad A = \frac{x}{V} \quad \text{yoki} \quad A = \frac{x}{m} \qquad (16.19)$$

bu yerda x – yutilgan modda miqdori; S, V, m – adsorbentning solishtirma sirti, hajmi, massasi.

Adsorbsiyani tavsiflovchi boshqa kattalik yutilayotgan moddaning faza hajmidagi miqdoriga nisbatan sirt qatlamidagi ortiqcha miqdori adsorbentning sirti yoki massasiga nisbatan aniqlanadi. Bu kattalikni Gibbs adsorbsisiya deyiladi va G harfi bilan belgilanadi.

Adsorbsiya kattaligining sistemaning parametrlari bilan bog'liqligini uch xil ko'rinishda ifodalan mumkin:

1. O'zgarmas temperaturada adsorbsiya kattaligini konsentratsiyaga (bug' bosimiga) bog'liqligi:

$$A = f_T(C) = f'_T(P) \qquad (16.20)$$

Bunday bog'liqlikni adsorbsiya *izotermasi* deyiladi.

2. Yutilayotgan moddaning doimiy konsentratsiyasida (yoki bug' bosimida) adsorbsiya kattaligining temperaturaga bog'liqligi:

$$A = f_C(T) = f'_P(T) \qquad (16.21)$$

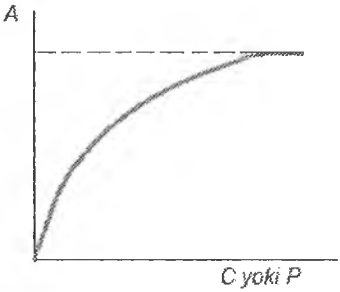
Bunday bog'liqlikni adsorbsiya *izopikasi* (yoki *izobarasi*) deyiladi.

3. Adsorbsiya kattaligi doimiy bo'lganda adsorbtiv hajmidagi uning konsentratsiyasi o'zgarishini temperaturaga bog'liqligi:

$$C = f_A(T) \ yoki \ P = f'_A(T) \qquad (16.21)$$

Bunday bog'liqlikni adsorbsiya *izosterasi* deyiladi.

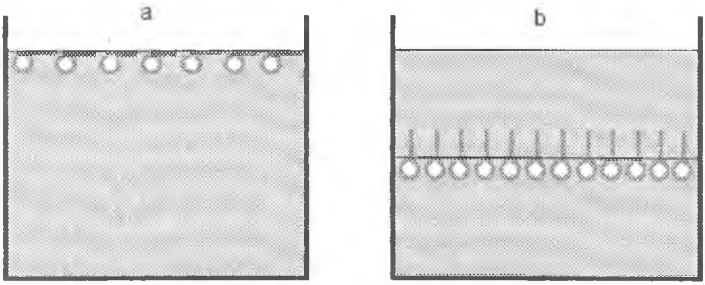
Adsorbsiya jarayonini tavsiflash uchun ko'proq adsorbsiya izotermasidan foydalaniladi. Adsorbsiya izotermasi (16.7-rasm) 3 ta qismdan iborat bo'lib, birinchi qismda grafikni boshidagi to'g'ri chiziqda adsorbsiya P va C ga proporsional ravishda o'zgaradi. Ikkinchi egri chiziqli qismida adsorbsiyaning ortish qadami kamayib boradi. Absissa o'qiga parallel to'g'ri chiziq maksimal miqdordagi adsorbsiyani ifodalaydi.



16.7-rasm. Adsorbsiya izotermasi.

16.5. Suyuqlik–gaz va suyuqlik–suyuqlik chegara sirtidagi adsorbsiya. Gibbsning absorbsion izoterma tenglamasi

Biror erituvchida ba'zi moddalar, masalan SAM eritilganda, erigan modda suyuqlik-havo chegara sirtida adsorbsiyalanadi. O'zaro erimaydigan ikki suyuqlik aralashmasida, masalan suv-moy aralashmasida, SAM eritilganda erigan modda shu ikki suyuqlikning chegara sirtida adsorbsiyalanadi (16.8-rasm).



16.8-rasm. SAM ni suv-havo (a) va suv-moy (b) chegara sirtida adsorbsiyasi.

Adsorbsiya vaqtida faza hajmidagi va sirtdagi komponentlarning qayta taqsimlanishi sodir bo'ladi, bu esa ularning kimyoviy potensiali μ_i ni o'zgartiradi. Sirtning ichki energiyasi uchun sirt va kimyoviy energiyalarni hisobga olganda termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan tenglamasi quyidagi ko'rinishga keladi:

$$dU = TdS + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (16.22)$$

Sirt energiyasi ekstensiv kattaliklarga proporsional bo'lganligi uchun:

$$U = TS + \sigma s + \sum \mu_i n_i \qquad (16.23)$$

ifodaning to'liq differensiali:

$$dU = TdS + SdT + \sigma ds + sd\sigma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \qquad (16.24)$$

(16.22) tenglamadan dU ning qiymatini (16.24) tenglamaga qo'yilsa, hosil bo'ladi:

$$SdT + sd\sigma + \sum_i n_i\, d\mu_i = 0 \qquad (16.25)$$

O'zgarmas temperaturada (16.25) ifoda quyidagi ko'rinishga keladi:

$$sd\sigma + \sum_i n_i\, d\mu_i = 0 \qquad (16.26)$$

(16.25) va (16.26) tenglamalar fazalararo sirt uchun Gibbs tenglamalari deyiladi. Barcha ekstensiv kattaliklar: ichki energiya, entropiya, komponentlarning mollar soni – sirtning yuzasi s ga bog'liq, ularni sirt yuza birligiga nisbatan olish qulayroq. (16.26) ifodani sirt yuza birligiga bo'linsa, hosil bo'ladi:

$$-d\sigma = \sum_i G_i\, d\mu_i \qquad (16.27)$$

bu yerda $G_i = n_i/s$ – i komponentning faza hajmidagi muvozanat konsentratsiyasiga nisbatan sirt qatlamidagi ortiqcha miqdori – *gibb adsorbsiyasi*ning kattaligi.

(16.27) ifoda *Gibbsning fundamental adsorbsion tenglamasi* deb nomlanadi. YUza hajmga ega emas deb hisoblab, Gibbs adsorbatning yuzadagi ortiqcha miqdorini sirt birligiga nisbatan oldi. Gibbs adsorbsiya kattaligi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$G_i = \frac{N_{um} - C_i V}{s} = \frac{V(C_{0i} - C_i)}{s} \qquad (16.28)$$

bu yerda N_{um} – i moddaning sistemadagi umumiy mollar soni, C_{0i} – i moddaning sistemadagi dastlabki konsentratsiyasi, C_i – i moddaning muvazanat konsentratsiyasi, V – fazaning hajmi, s – fazalararo sirt.

Sirt qatlamining qalinligi va hajmini hisobga olganda (16.28) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$G_i = \frac{(C_s - C_i)V_s}{s} = \frac{A_i s - C_i V_s}{s} = A_i - C_i h_s \qquad (16.29)$$

bu yerda C_s – i moddaning sirt qatlamidagi hajmiy konsentratsiyasi, A_i – i moddaning adsorbsiya kattaligi.

(16.29) tenglamada gibbs adsorbsiyasining o'lchov birligi kimyoviy potensialning o'lchov birligi orqali aniqlanadi.

(16.27) tenglama ko'p komponentli sistemalar uchun chiqarilgan bo'lib, qat'iy termodinamik munosabatni bildiradi. Lekin amalda u har doim ham qulay emas. Masalan, ko'pincha qandaydir bir modda-

ning adsorbsiya kattaligi sirt taranglik bilan bog'liqligini aniqlash kerak bo'ladi. Suyuqlik sirtidagi adsorbsiya bilan suyuqlikning sirt tarangligi orasida miqdoriy bog'lanish borligini ham Gibbs ko'rsatib berdi va ushbu bog'lanishni quyidagi tenglama asosida ifodaladi:

$$G = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \qquad (16.30)$$

bu yerda G – erigan moddaning suyuklik sirt birligiga yig'ilgan miqdori; C – eritma konsentratsiyasi; R – gaz konstantasi; T – absolyut temperatura; $d\sigma/dS$ – konsentratsiya o'zgarganda sirt trangligining o'zgarishi.

$d\sigma/dC$ ni sirt aktivlik deyilishi to'g'risida avvalroq aytib ketgan edik. Eritma konsentratsiyasi oshganda sirt tarangligi kamaysa, $d\sigma/dS$ manfiy, lekin adsorbsiya G musbat qiymatga ega bo'ladi, ya'ni modda suyuqlik sirtida adsorbilanadi. Agar konsentratsiya ortishi bilan suyuqlikning sirt tarangligi ko'paysa, $d\sigma/dC$ musbat qiymatga ega bo'ladi, unda adsorbsiya sodir bo'lmaydi.

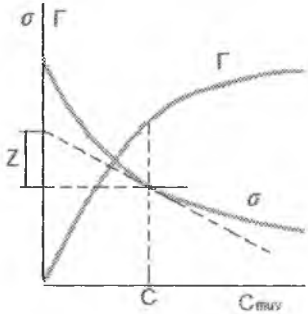
Sirt tarangligi σ izotermasi orqali adsorbsiya izotermasini chizish mumkin. Adsorbsiya izotermasidan $-d\sigma/dC$ ni topiladi va Gibbs tenglamasiga qo'yiladi (16.9-rasm).

$$\frac{Z}{C} = -\frac{d\sigma}{dC}$$

ekanligini hisobga olsak:

$$G = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \frac{Z}{RT} \qquad (16.31)$$

hosil bo'ladi.



16.9-rasm. Sirt taranglik izotermasi (σ) va adsorbsiya izotermasi (G).

Bir necha sirt tarangligi σ nuqtalarini topib adsorbsiya izotermasini chizish mumkin

16.6. Qattiq adsorbent yuzasida adsorbsiya. Adsorbsiya nazariyalari

O‘zgarmas temperaturada qattiq adsorbent sirtiga yutilgan gaz yoki erigan modda miqdori bilan adsorbent og‘irligi orasidagi bog‘lanish Freyndlixning adsorbsiya tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$A = \frac{x}{m} = KC^{\frac{1}{n}} \qquad (16.32)$$

bu yerda x – yutilgan modda miqdori; m – adsorbentning massasi; C – eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi; K va $1/n$ – tajribadan topiladigan o‘zgarmas qiymatlar.

Qattiq modda sirtiga gazning adsorbsiya tenglamasida absorbsiyalayotgan gazning muvozanat bosimi P hisobga olinadi:

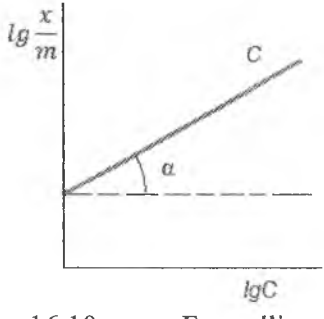
$$A = \frac{x}{m} = KP^{\frac{1}{n}} \qquad (16.33)$$

K adsorbilanuvchi modda tabiatiga bog‘liq. Uning fizik ma’nosi shuki, agar $C = 1$ va $m = 1$ bo‘lsa $K = x$ teng bo‘ladi. n ning qiymati 1,5 bilan 5 orasida bo‘ladi. Freyndlix formulasi asosida A ni hisoblash uchun formuladagi K va n konstantalarning son qiymatlarini topish kerak. Buning uchun grafik usulidan foydalanamiz va formulani logorifm shaklda yozamiz:

$$lg\frac{x}{m} = lgK + \frac{1}{n}lgC \qquad (16.34)$$

$lg\frac{x}{m}$ bilan lgC ning bog‘liqlik grafi to‘g‘ri chiziqli ko‘rinishga ega (16.10 rasm).

Shunday qilib bir necha konsentratsiyada x/m ni aniqlab grafikdan K va n ni topamiz. Logarifmik grafikdagi to‘g‘ri chiziqning ordina o‘qidan kesgan kesmasi K ga teng. To‘g‘ri chiziqning absissa o‘qi bilan hosil qilgan burchagi α tangensi $1/n$ ga teng.



16.10-rasm. Freyndlix tenglamasini logarifmik koordinatalarda chizilgan grafigi.

Freyndlix tenglamasi o'rtacha konsentratsiya va bosimlarda to'g'ri natija beradi. Freynlix tenglamasi adsorbsiyaning tajribaviy ma'lumotlarini qayta ishlashda, texnologik hisoblashlarda keng qo'llaniladi. Biroq bu tenglama empirik xarakterga ega bo'lib, adsorbsiya mexanizmi va sabablari to'g'risida muhokama yuritmaydi. Adsorbsiya mexanizmini muhokama etuvchi bir nechta nazariyalar mavjud. Endi ular bilan tanishamiz.

Lengmyurning monomolekulyar adsorbsiya nazariyasi.

1916 yil Lengmyur bu nazariyani yaratganda quyidagilarga asoslangan:

1. Adsorbsion kuchlar ma'lum atomlar atrofida lokallangan bo'lib, ularning tabiati kimyoviy kuchlar tabiatiga yaqin bo'ladi.
2. Adsorbsiya jismning hamma joylarida emas, balki uning adsorbsion markazlar deyiladigan qismlarida sodir bo'ladi.
3. Adsorbsion sirtga yutilgan modda monomolekulyar qavat hosil qiladi.
4. Adsorbsion molekulalar bir–biriga ta'sir qiladi.
5. Adsorbilangan molekulalar bir–biri bilan ta'sirlashmaydi.

Qattiq jism va gaz chegara sirtidagi adsorbsiya uchun Lengmyur formulasi:

$$A = A_{\infty}\frac{KP}{1+KP} \qquad (16.35)$$

by yerda A – adsorbsiya kattaligi, A_{∞} – adsorbsion qavatning sig'imi yoki sirt yuza birligiga yoki adsorbentning massa birligiga to'g'ri keladigan adsorbsion markazlar soni, K – adsorbsion muvozanat konstantasi, P – adsorbatning muvozanat bosimi.

Bu tenglama kichik va katta bosimlarda adsorbsiyani to'g'ri aks ettiradi. Bosim juda kichik bo'lsa, bu formuladagi $1+KP$ ni hisobga olmasa ham bo'ladi va u izotermadagi birinchi to'g'ri chiziqni ifodalaydi, katta bosimlarda esa $KP=1$ bo'ladi, unda $A = A_{\infty}$ bo'ladi, ya'ni adsorbiya maksimumga etgandan keyin bosim ortsa ham adsorbsiya o'zgarmay qoladi.

Eritmalar uchun esa Legmyur formulasi quyidagicha yoziladi:

$$A = A_{\infty}\frac{KS}{1+KS} \qquad (16.36)$$

by yerda C – eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi.

(16.35) va (16.36) ifodalar *Legmyurning adsorbsiya izoterma tenglamalari* deyiladi. Izoterma grafigi 16.11 rasmda tasvirlangan. Lengmyur tenglamasidagi adsorbsion muvozanat konstantalari adsorbent bilan adsorbatning ta'sirlashuv energiyasini tavsiflaydi. Ta'sirlashuv qancha kuchli bo'lsa, muvozanat konstantasi shuncha katta bo'ladi.

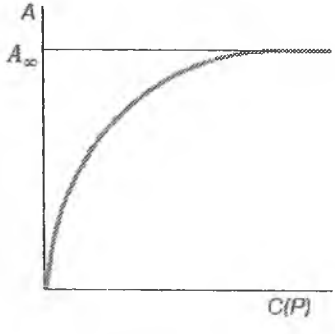
Lengmyur tenglamasidagi konstantalarni topish uchun tenglamani chiziqli ko'rinishga keltirish kerak:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K} \cdot \frac{1}{C} \qquad (16.37)$$

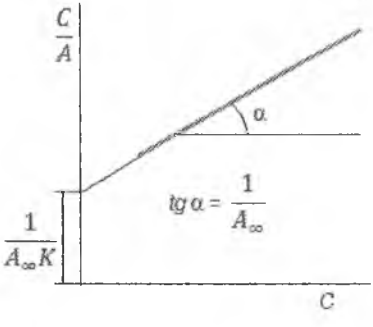
yoki

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_\infty K} + \frac{1}{A_\infty} \cdot C \qquad (16.38)$$

C/A ni C bilan bog'liqlik grafigi chiziqli ko'rinishga ega (16.12 rasm).



16.11-rasm. Lengmyurning adsorbsiya izotermasi.



16.12-rasm. Chiziqli koordinatalarda adsorbsiya izotermasi.

Lengmyurning chiziqli adsorbsiya izotermasidagi to'g'ri chiziqning absissa o'qi bilan hosil qilgan burchak tangensi orqali maksimal adsorbsiyani aniqlanadi. To'g'ri chiziqni ordina o'qidan kesgan kesmasi orqali adsorbsion muvozanat konstantasi hisoblanadi.

BET nazariyasi.

Brunauer, Emmet va Teller (BET) 1935-1940 yillarda Lengmyur va Polyani nazariyalarini umumlashtirib yangi polimolekulyar adsorbsiya nazariyasini yaratdilar. Bu nazariya quyidagi qoidalardan iborat:

1. Adsorbent sirtida energetik jihatdan bir xil qiymatga ega bo'lgan va adsorbtiv molekulalarini tutib tura oladigan aktiv markazlar mavjud.

2. Adsorbent sirtiga adsorbilangan molekulalar bir-biriga hech qanday ta'sir ko'rsatmaydi.

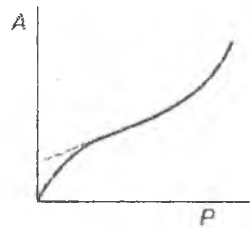
3. Adsorbent sirtiga adsorbilangan molekulalarning birinchi qavatini ikkinchi qavat hosil bo'lishiga imkon beradigan markaz deb qarash mumkin va hokozo.

4. Birinchi qavatdan boshqa barcha qavatlardagi molekulalarning statistik holat yig'indilari xuddi suyuqlikning statistik holat yig'indisi kabi bo'ladi, deb taxmin qilinadi. Adsorbsiya izotermasini xarakterlovchi tenglama:

$$A = A_{max}\frac{KP/P_S}{\left(1-\frac{P}{P_S}\right)[1+(K-1)\frac{P}{P_S}} \qquad (16.39)$$

Bu yerda A_{max} – monomlekulyar qavatdagi yutilgan modda miqdori; K – adsorbsiya energiyasi; P – tajriba vaqtidagi muvozanatda bosim yoki bug'ning ayni sharoitdagi bosimi; P_S – yutilgan modda miqdorining to'yingan bug' bosimi.

Polimolekulyar adsorbsiya izotermasi S shaklida bo'ladi. Bunda yuqoriga ko'tarilish kapillyar kondensatsiya bilan bog'liq bo'ladi va ko'p qavatli (16.13-rasm) adsorbsiya sodir bo'ladi. Demak, BET nazariyasiga ko'ra adsorbilangan faza ayrim–ayrim molekulalarning zanjiridan iborat komplekslardan tashkil topadi. Har bir qavat ikkinchi qavat hosil bo'lishiga imkon beradigan markaz deb qarash mumkin.



16.13-rasm. Polimolekulyar adsorbsiya izotermasi

Lengmyur va BET nazariyalari adsorbentning solishtirma sirtini S_{sol} topishga imkon beradi:

$$S_{sol} = A_{\infty} N_A q \qquad (16.40)$$

bu yerda N_A – Avagadro doimiysi, q – adsorbatning bitta molekulasi egallagan yuza.

Qattiq jism sirtida suyuqliklarning adsorbsiyasi.

Qattiq jism sirtida suyuqliklarning adsorbsiyasi katta axamiyatga ega, chunki u zollarning hosil bo'lishi, barqarorligi va ularni buzish asosida yotadi.

Eritmadan moddaning adsorbilanishi. Tajribada qattiq jism sirtiga yutilgan erigan modda miqdorini aniqlash uchun, uning konsentratsiyasini kamayishi yoki adsorbent og'irligining ortishi o'lchanib quyidagi tenglama orqali topiladi:

$$A = \frac{(C_0 - C_1)V}{m} \cdot 1000 \qquad (16.41)$$

bu yerda C_0 va C_1 – moddaning adsorbsiyaga qadar va adsorbsiyadan keyingi konsentratsiyalari, mol/l; V – eritmaning hajmi, l; m – adsorbent massasi, g.

Adsorbilanish darajasi yutuvchi va yutiluvchi moddalarning tabiatiga, temperaturaga, gazning bosimiga yoki eritmaning konsentratsiyasiga, shuningdek, adsorbentning solishtirma sirtiga bog'liqdir.

Kimyoviy adsorbsiya (xemosorbsiya).

Kimyoviy kuchlar hisobiga ketadigan adsorbsiya xemosorbsiya yoki kimyoviy adsorbsiya deyiladi. Ko'pincha fizik adsorbsiya kimyoviy adsorbsiyaga o'tadi. Fizik adsorbsiya hatto past temperaturada ham katta tezlik bilan ketadi va unga hech qanday energiya sarflash kerak emas. Fizik adsorbsiya issiqligi 8-35 kJ/mol, kimyoviy adsorbsiya issiqligi 800 kJ/molga teng. Xemosorbsiyada adsorbsiya grafigi monomolekulyar bo'lishi, fizik adsorbsiyada adsorbsiya grafigi mono yoki polimolekulyar bo'lishi mumkin.

Adsorbsiya vaqtida ajralib chiqadigan issiqlik adsorbsiya issiqligi deyiladi.

Adsorbsiya issiqligi ikki xil bo'ladi: 1. Integral; 2. Differensial issiqlik.

1 g adsorbentga gaz yoki bug' yutilganda ajralib chiqqan umumiy issiqlik miqdori adsorbsiyaning integral issiqligi deyiladi. Adsorbentga ma'lum miqdorda modda yutilgandan keyin yana bir mol modda

yutilganda ajralib chiqadigan issiqlik adsorbsiyaning differensial issiqligi deyiladi.

Adsorbentlar qutbli va qutbsizliga qarab ikki xil bo'ladi:

1. Qutbli adsorbentlar suvni, suvli eritmalarni yaxshi adsorbsiyalaydi, bunday adsorbentlarni gidrofil adsorbentlar deyiladi.
2. Qutbsiz adsorbentlar, benzolni va shunga o'xshash yog' moddalarni yaxshi adsorbsiyalaydi, ularni gidrofob adsorbentlar deyiladi.

Gidrofil adsorbentlarga silikagel, gilmoya (bentonit); gidrofob adsorbentlarga ko'mir, oltingugurt misol bo'ladi. Amaliyotda asosan adsorbent sifatida aktivlangan ko'mir, silikagel, har xil tabiiy silikatlar, alyumogel metallarni oksidlari, har xil gilmoyalar ishlatiladi.

Aktivlangan ko'mir eritmalarni rangsizlantirishda, oziq–ovqat sanoatida shakar sharbatlarini, meva soklarini tozalashda, tibbiyotda ishlatiladi. Aktivlangan ko'mir faqat zaharni emas balki qondagi organizm uchun kerakli bo'lgan oqsil moddalarni ham yutadi, yana ko'mir kukunlari buyrakda, o'pkada uchrashi mumkin. Shu sababli ko'mir, sirop, albumin plyonkasi, selyuloza asetati kabi gidrofil modda bilan qoplanadi. Silikagel – gazlarni quritishda ishlatiladi. Gilmoyalar – keramika ishlab chiqarishda, yog' mahsulotlarini tozalashda ishlatiladi.

16.7. Elektrolitlarning adsorbsiyasi

Molekulyar adsorbsiya bilan bir qatorda ionlar adsorbsiyasi ham mavjud. Ionlar adsorbsiyasi ko'pincha qaytmas jarayondir. Eritmani suyultirish bilan desorbsiya ketmaydi, temperatura oshishi bilan ko'pincha ionlar adsorbsiyasi oshadi. Bu esa erigan modda zarrachalarining suyuklik sirtida va uning hajmida baravar bir tekis tarqalmaganligi natijasida suyuq fazada sirt chegara hosil bo'lishiga olib keladi va eritmaning sirt qavatida ionlar konsentratsiyasining eritmadagiga qaraganda kam bo'lishiga sababchi bo'ladi. Ya'ni bu yerda manfiy adsorbsiya kuzatiladi. Natijada eritmaning sirt qavati manfiy zaryadga ega bo'lib qoladi. Ionlarning eritma sirtida manfiy adsorbilanishiga sabab, ionlarning gidratlanish energiyasi suv molekulalarining bir-biri bilan birikish energiyasidan katta bo'ladi.

Bu hol sirt tarangligining ko'payishiga olib keladi. Sirt tarangligi katta ekan, demak manfiy adsorbsiya bo'ladi.

Ba'zi vaqtlarda ionlar adsorbsiyasi molekulyar xarakterga ega bo'ladi. Elektrolit eritmasidagi ham anion va ham kation bir xil ekvivalent miqdorda yutilsa molekulyar adsorbsiya bo'ladi.

Ionlar adsorbsiyasining molekulyar adsorbsiyadan farqi, bunda tanlab ketish va almashinish adsorbsiyasi ketadi. Tanlab ketish adsorbsiyada yoki kationlar yoki anionlar adsorbilanadi. Bunda adsorbsiya yutuvchi modda tabiatiga, ion zaryadining ishorasiga, yutiluvchi modda tabiatiga ham bog'liq bo'ladi (valentlik, zarrachalar radiusi, solvatlanish darajasi).

Kationlarning adsorbsiyasida valentlikni ta'siri katta. Kationning valentligi qancha katta bo'lsa, uning adsorbsiyasi shuncha ko'p bo'ladi. Bir xil valentlikka ega bo'lgan ionlar har xil adsorbilanadi, bunga sabab, ionlarning o'lchamlari va gidratlanish darajasining har xil bo'lishidir. Radius qancha katta bo'lsa ionlar shuncha kam gidratlanadi va adsorbsiya shuncha ko'p bo'ladi.

Bir xil valentli ionlar adsorbilanish jihatdan quyidagi qatorga joylashadi:

$$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ \quad \text{(kationlar uchun)}$$

$$CNS^- > I^- > Br^- > Cl^- \quad \text{(anionlar uchun)}$$

Bu qatorda har bir keyingi element, o'zidan oldin kelgan elementdan kam adsorbilanadi. Bunday qatorni liotrop qatori deyiladi. Ionlar kolloid zarracha sirtida ayniqsa yaxshi adsorbilanadi. Shuning uchun kolloidlarda elektr zaryadining miqdori va ishorasi shu ionlarning borligiga bog'liq bo'ladi.

Almashinish adsorbsiyasi. Qattiq jismga birinchi navbatda shu jismning kristallik panjarasi tarkibida bo'lgan ionlar adsorbilanadi. Masalan: $Al(OH)_3$ ga birinchi bo'lib Al^{3+} yoki OH^- ionlar adsorbilanadi. Ba'zan adsorbent o'z tarkibidagi ionlardan birini elektrolit ionlariga almashtiradi. Bunga almashtirish adsorbsiyasi deyiladi.

Almashtirish adsorbsiyasini masalan, elektrolit eritma adsorbsiyasi natijasida bentonit sirtidagi kationlar K^+ va Na^+ hamda boshqa ionlarga almashinadi. Natijada bentonitning disperslik darajasi o'zgaradi. Agar tarkibida bir necha modda aralashmasi bo'lgan eritma qalin adsorbent ustunidan (masalan, adsorbent

to'ldirilgan ustundan) o'tkazilsa aralashmadagi har qaysi modda adsorbentning ma'lum qismlariga adsorbilanadi. Natijada adsorbent qavatida bir zona hosil bo'ladi. Bu hodisani rus botanigi Svet 1903 yilda topgan va rangli modda xlorofilni adsorbent ustunidan o'tkazilganda turli rangli zonalar hosil bo'lgan va aralashmaning komponentlari bir–biridan ajratilgan. Bu usul xromatografik adsorbsion usul deyiladi.

Ion almashish xromatografiyasida – ion almashish jarayoni permutit va seolit deyilgan noorganik adsorbentlar yordamida amalga oshiriladi. Permutit $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]\cdot 5H_2O$ tarkibli alyumosilikat bo'lib, u kaolin, ortoklaz va soda aralashmasini qizdirib suyuqlantirish natijasida olinadi. Permutit eritmaga tushsa, uning Na ionlari Sa, Mg, Fe kabi ionlar bilan almashinadi. Suvlarni texnikada permutit orqali tozalashadi.

Nazorat savollari.

1. Adsorbsiya, absorbsiya, sorbsiya, fizik va kimyoviy adsorbsiya tushunchalarga ta'rif bering.
2. Gaz va bug'lar fizik adsorbsiyalanganda qanday belgilar kuzatiladi?
3. Eritmada musbat yoki manfiy adsorbsiya bo'lganligini qanday bilish mumkin?
4. Sirt taranglik nima va uning o'lchov birligi nima?
5. Sirt taranglikka ta'siri bo'yicha moddalar qanday turlarga bo'linadi?
6. Qanday moddalar sirt aktiv modda bo'dishi mumkin?
7. Sirt aktivlik nima?
8. Dyukle-Traube qoidasini ta'riflang va izohlang.
9. Sirt taranglikni aniqlashni qanday usullarini bilasiz?
10. Kogeziya, adgeziya, xo'llanish tushunchalariga ta'rif bering.
11. Kogeziya ishi qanday omillarga bog'liq va qanday aniqlanadi?
12. Adgeziya ishi qanday omillarga bog'liq va qanday aniqlanadi?
13. Adgezion mustahkamlik nima va adgeziya ishi bilan qanday munosabatda?
14. Xo'llanish darajasi va xo'ddanish burchagi nima?

15. Xo'llanish darajasi bo'yicha moddalar qanday turlarga bo'linadi? Misollar keltiring.
16. Nima uchun simob shisha, yog'och, plastmassa yuzasida yumalash xususiyatiga ega?
17. Sirt aktiv moddalar suyuqlik sirtida va va ikki suyuqlik chegarasida qanday adsorbsiyalanadi?
18. Adsorbsiyani miqdoriy kattaligi nima?
19. Gibbsning fundamental adsorbsion tenglamasini keltirib chiqaring.
20. Gibbs adsorbsiyasi kattaligi bilan eritmaning sirt tarangligi qanday bog'lanishga ega?
21. Adsorbsiya izotermasi nima?
22. Sirt taranglik izotermasi asosida adsorbsiya izotermasi qanday qilib quriladi?
23. Gaz va suyuq moddalrning qattiq jisimga adsorbilanishi qanday usullar bilan aniqlanadi?
24. Eritmaning konsentratsiyasi, sirt tarangliginig kamayishi va adsorbsiya o'rtasida qanday bog'lanish bor?
25. Adsorbsiyalanish muvozanat nimadan iborat?
26. Qattiq jism yuzasida gaz va eritmalarning absorbsiya bo'yicha Freynlix tenglamasini izohlang.
27. Freyndlix formulasi bilan Lengmyur formulasi orasida qanday farq bor?
28. Lengmyur formulasidagi konstantalar qanday aniqlanadi?
28. Polimolekulyar adsorbsion nazariyaning mohiyati nimadan iborat?
29. Kimyoviy adsorbsiyaga misol keltiring.
30. Ion almashinish adsorbsiyasi to'g'risida nima bilasiz?

17. Kolliod sistemalarning elektrokinetik xossalari

17.1. Kolloid zarrachalarning tuzilishi.
17.2. Qo'sh elektr qavatning tuzilishi. Elektrolitlarning qo'sh elektr qavatga ta'siri.
17.3. Elektrokinetik hodisalar.

17.1. Kolloid zarrachalarning tuzilishi

Geterogen sistema o'zining sirt energiyasining kamaytirishga intilishi natijasida sirt qavatidagi qutubli molekula, ion va elektrolitning harakati ma'lum yo'nalishda o'zgaradi. Ionlar kimyoviy potensiali katta bo'lgan fazadan kimyoviy potensiali kichik bo'lgan fazaga o'tadi, natijada bir-biriga tegib turgan fazalar chegarasida qarama-qarshi ishorali zaryadlar hosil bo'ladi. Shuning uchun potensialiga, zaryadiga va boshqa xossalariga ega bo'lgan qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi. Zollarning agregativ turg'unligi ko'pincha qo'sh elektr qavat ionlarining solvatlanishiga bog'liq.

Kimyoviy kondensatlanish usuli bilan kumush yodid zolini hosil qilish uchun kumushning biror suvda eriydigan tuzi, masalan kumush nitratning suyultirilgan eritmasiga yodning biror suvda eriydigan tuzi, masalan kaliy yodidning suyultirilgan eritmasini ta'sir ettirish kerak. Avval aytganimizdek, barqaror kolloid sistema hosil bo'lishi uchun moddalardan birortasi mo'l miqdorda olinishi kerak. Qaysi moddaning mo'l miqdorda olinganligi juda muhim, chunki kolloid zarrachaning tuzilishi va xossalarini ko'p jihatdan aynan shu narsa belgilaydi.

Masalan, kumush nitrat mo'l olingan holatni ko'rib chiqamiz. Eritmalar aralashtirilganda ion almashinish reaksiyasi natijasida kumush yodidning mikrozarrachalari hosil bo'ladi:

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3$$

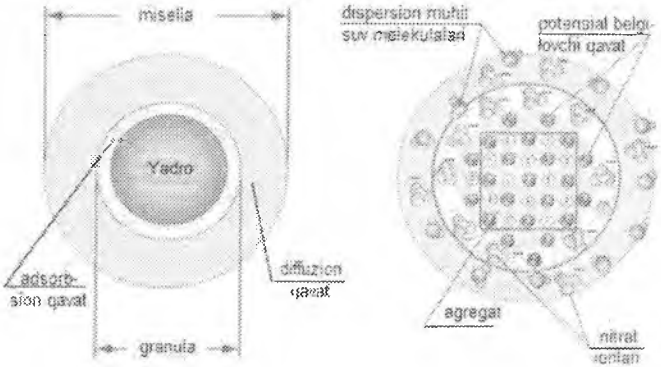
Har bir zarrachada o'nlab, yuzlab, minglab kumush yodid molekulalari agregatlangan bo'ladi. Bu zarrachalar kolloid zarrachaning yadrosini tashkil yetadi (17.1-rasm). Yadro sirtiga eritmadagi ionlarning birortasi adsorbsiyalanadi. Binobarin, yadroda qanday elementning atomi bo'lsa, mo'l olingan moddaning ortiqcha miqdordagi shu elementning ionlari adsorbsiyalanadi. Bizning holatda kumush nitrat mo'l olingan, demak kumush ionlari adsorbsiyalanadi. Ularni potensial belgilovchi ionlar deyiladi.

Kumush ionlariga bevosita yaqin joyda qarama-qarshi ionlar – nitrat ionlari joylashadi. Ular birgalikda kolloid zarrachaning adsorbsion qavatini hosil qiladi. Nitrat ionlari dispersion muhitning kinetik harakati ta'sirida bo'lganligi uchun ularning adsorbsion qavatdagi miqdori kumush ionlarinikidan kamroq bo'ladi. Yadro va

adsorbsion qavat birgalikda granula deb nomlanadi. Undagi kumush inlarining miqdori musbat bo'lganligi uchun granula, ya'ni kolloid zarracha musbat zaryadlangan bo'ladi.

Nitrat ionlarining qolgan qismi adsorbsion qavatdan uzoqroq sohada kinetik harakatchan holatda joylashadi. Bu qavatni diffuzion qavat deyiladi. Yadro, adsorbsion qavat, diffuzion qavat hammasi birgalikda mitsella deb nomlanadi. Mitsellaning umumiy zaryadi 0 ga teng. Mitsellaning formulasi quyidagicha yoziladi:

$$\{[mAgI] \cdot nAg^{+} \cdot (n-x)NO_3^{-}\}^{x+} \cdot xNO_3^{-}$$



17.1-rasm. Kumush yodid kolloid eritmasidagi mitsellaning tuzilishi[46].

Xuddi shu kolloid eritmani kaliy yodidni mo'l miqdorda olib hosil qilinsa, mitsella boshqacha tuzilishga ega bo'ladi. Unda potensial belgilovchi ionlar yodid ionlari, qarama-qarshi ionlar kaliy kationlari bo'ladi. Kolloid zarrcha manfiy zaryadga ega bo'ladi:

$$\{[mAgI] \cdot nI^{-} \cdot (n-x)K^{+}\}^{x-} \cdot xK^{+}$$

Demak, g'ar qanday holatda ham dispers faza zarrachasi sirtida qo'sh elektr qavat – adsorbsion va diffuzion qavat hosil bo'ladi.

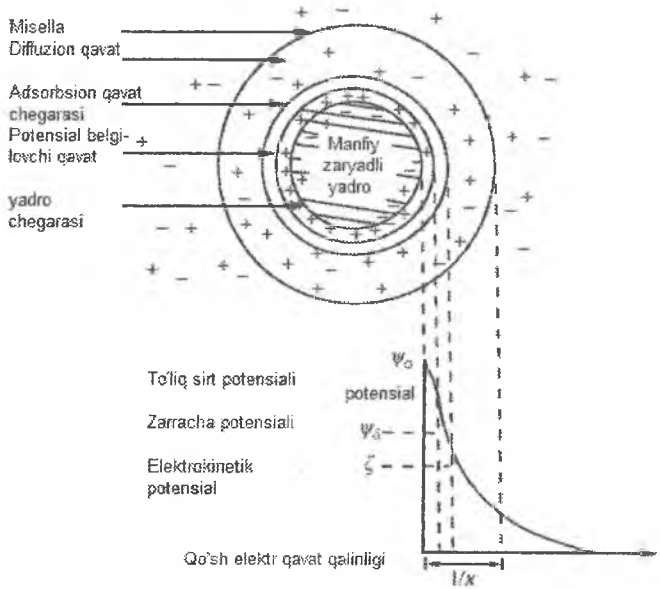
17.2. Qo'sh elektr qavatning tuzilishi. Elektrolitlarning qo'sh elektr qavatga ta'siri

Qo'sh elektr qavat hosil bo'lishi haqidagi tasavvurni dastlab Kvinke ilgari surdi. Qo'sh elektr qavatning tuzilishini birinchi marta

[46] go.mail.ru/search_images?fr=main&q=коллоидная%20химия&frm=web

Gelmgols va Perren tushuntirib berdilar. Ularning fikricha, qo'sh elektr qavat xuddi yassi kondensator kabi tuzilgan bo'lib, zaryadlar fazalar chegarasida ikkita qarama–qarshi ionlar qatori shaklida joylashadi. Ikki qavatning biri qattiq jism sirtiga bevosita yopishib turadi, ikkinchisi (ya'ni birinchisiga nisbatan qarama–qarshi zaryadli qavat) esa suyuqlik muhitida bo'ladi. Qavatlar orasidagi masofa juda kichik bo'lib, uning qalinligi molekulalarning (yoki solvatlangan ionlarning) radiuslari kattaligiga yaqin bo'ladi. Qattiq faza sirtiga musbat va manfiy ionlar adsorbilanadi.

1913 yilda Gui-Chepmen qo'sh elektr qavat tuzilishi haqida nazariyani yaratdilar. Bu nazariyaga ko'ra qo'sh elektr qavat hosil bo'lishida bir tomondan qarama–qarshi zaryadlarni ikki qavat shaklida yig'ishga intilgan elektrostatik tortishuv kuchi va ikkinchi tomondan ionlarni suyuqlik ichida tarqatuvchi Broun harakat kuchi borligi katta ahamiyatga ega. Gui–Chepmen qo'sh elektr qavat tarkibidagi qarshi ionlar qavati difuz (yoyiq) tuzilishga ega deb faraz qildilar. Bu nazariyaga muvofiq, qattiq faza sirtidagi elektr qavat o'ziga ekvivalent miqdorda eritmadan qarama–qarshi ishorali zrayadlarni tortib olib, monoion qavat hosil qilishga intiladi, lekin suyuqlik ichidagi issiqlik harakati bu ionlarni eritma qismiga tarqatib turadi (17.2 rasm).



17.2 rasm. Kolloid zarracha qo'sh elektr qavatining tuzilishi va potensiali[47]

Qo'sh elektr qavatning tuzilishi haqidagi 1924 yilda Shtern taklif qilgan nazariyada Gelmgols-Perren va Gui–Chepmen nazariyalari birlashtiriladi. U quyidagi faraziyalarni ilgari suradi. Birinchidan, har qanday ion o'ziga xos aniq o'lchamga ega. Ikkinchidan, ionlar Van–der–Vaals kuchlari ta'sirida o'ziga xos ravishda – qattiq faza sirtiga adsorbilana oladi.

Lekin qarshi ionlar qattiq faza sirtiga ion radiusidan kattaroq masofaga qadar yaqinlasha olmaydi, chunki Van–der–Vaals kuchlari elektrik tabiatga ega bo'lmaganidan ularning ta'siri masofa kattalashishi bilan tezda susayib ketadi; bu kuchlar sirtdan taxminan 0,1-0,3 nm uzoq masofalarga qadargina o'z ta'sirini ko'rsata oladi. Shtern fikriga muvofiq, qarshi ionlarning faqat bir qismi qattiq faza yaqinida 1-2 molekula radiusiga teng masofada Gelmgols qavatini hosil qiladi.

Agar misella elektr maydonga joylashtirilsa, u holda diffuzion

[47] K.S. Birdi. Surface and Colloid Chemistry. CRC Press USA, 2009. P. 158.

qavat kuchsiz bog'langan ionlar elektrodlardan biriga tomon ko'cha boshlaydi, manfiy zaryadlangan zarracha esa boshqa elektrodlarga qarab harakatlanadi. Misella chegarada "uzulgandek" bo'lib adsorbsion va diffuzion qavatlar orasida to'la potensial sakrashini tashkil etuvchisi bo'lgan boshqa potensial aniqlanishi mumkin. Bu potensial elektro-kinetik potensial yoki dzetta-potensial deb ataladi.

Demak, suyuqlik qattiq zarrachaga nisbatan yoki zarracha suyuqlikka nisbatan harakat qilganda qo'sh elektr qavatining adsorbsion va diffuzion qavatlari chegarasida hosil bo'ladigan potensial dzetta potensial yoki elektrokinetik potensial deyiladi, u ξ (dzetta) bilan belgilanadi.

Kolloid eritmaga qo'shimcha elektrolit qo'shilganda elektrokinetik potensial o'zgaradimi degan savolga to'xtalib o'tamiz. Avval indiferent elektrolitning ta'sirini ko'ramiz. Indiferent elektrolitlarlar tarkibida kolloid zarrachasini kristall panjarasiga ta'sir etuvchi ionlar yo'q. Amaliyotda indinferent elektrolitlar ta'sirida kolloidlarni koagulyatsiyai o'rganiladi. Bu elektrolitlar kolloid zarrachaning umumiy potensialiga hech qanday ta'sir ko'rsatmaydi. Elektrokinetik potensialga esa ta'sir ko'rsatadi.

Sistemaga qo'shilgan elektrolitning kolloid zarrachadagi potensial belgilovchi ionlar bilan bir ishorali ioni adsorbsion qavatdagi qarama-qarshi ionlarni kamaytiradi. Bu esa elektrokinetik potensialni biroz oshiradi. Biroq xuddi shu elektrolitning diffuzion qavatdagi onlar bilan bir xil ishorali ionlari elektrokinetik potensialni kamaytiradi. Chunki diffuzion qavatda bir xil zaryadli ionlar miqdorining ortishi ularning bir qismini adsorbsion qavatga o'tishga majbur qiladi. Adsorbsion qavatda potensial belgilovchi va qarama-qarshi ionlarning miqdori bir-biriga yaqinlashadi, bu esa adsorbsion va diffuzion qavatlar chegarasidagi potensiallar farqini kamaytiradi.

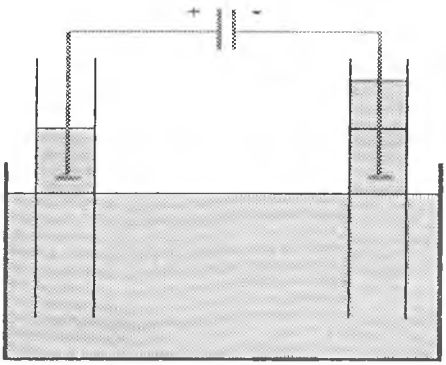
Elektrolit ionining qay darajada ta'sir etishligi ko'p jihatdan uning valentligiga bog'liq. Ionning valentligi qancha yuqori bo'lsa, uning ta'siri shuncha kuchli bo'ladi. Shuning uchun diffuzion qavatdagi ionlar bilan ishorasi bir xil, lekin valentligi yuqoriroq bo'lgan ionlar elektrokinetik potensialni sezilarli kamaytiradi. Umuman har qanday indeferent elektrolitning qo'shilishi eritmadagi ionlar zichligini oshiradi, diffuzion qavatning qalinligini kamaytiradi.

Elektrolit yetarlicha ko'p miqdorda qo'shilganda diffuzion qavat yo'qoladi. Natijada ξ–potensial no'lga tenglashguncha kamayadi, bu esa sistemani izoelektrik holatiga olib keladi (ya'ni musbat va manfiy zaryadlar tenglashadi).

Elektrokinetik potensialga noindiferent elektrolit ta'sirini ko'ramiz. Bunday elektrolitning bitta ioni dispers fazasining kristall panjarasini tuzilishida qatnashadi, bu elektrolitning potensial belgilovchi ioni φ_0 potensialni oshirishi mumkin. Uning yonidagi ion, qarshi ion zaryadi bilan bir xil bo'lgan ion esa ikkilamchi elektr qavatni siqa boshlaydi. Elektrolitning kichik konsentratsiyada ion sirtga ta'sir etib, kristall panjara tuzilib bo'lgandan so'ng, ikkinchi holat yuz beradi. Shuning uchun sistemada noindiferent elektrolitning konsentratsiyasi oshishi bilan ξ–potensial avval oshib, so'ng kamayadi.

17.3. Elektrokinetik hodisalar.

Elektrokinetik hodisalar kolloid zarrachalarda qo'sh elektr qavatning va elektrokinetik potensialning mavjudligi tufayli namoyon bo'ladi. Elektrokinetik hodisalarni dastavval Reys tajriba yo'li bilan kuzatgan. Tajriba o'tkazish uchun oddiy loy namunasini olgan. Loyli idishning ikki chetiga shisha naychalar tushirgan (17.3-rasm).



17.3- rasm. Elektrokinetik hodisalar bo'yicha Reys tajribasining sxemasi.

Naychalarni yarmigacha suv to'ldirib, ularga elektrodlarni tushirgan. Elektrodlarni domimiy tok manbasiga ulagandan so'ng biroz vaqtdan keyin anod tushirilgan naychadagi suvning loyqalanganligini, katod tushirilgan naychada suv sathi ko'tarilganligini aniqlagan.

Tajribadan qanday xulosa chiqariladi? Xuddi elektroliz jarayonida sodir bo'lgani kabi kolloid zarrachalar elektr toki ta'sirida elektrodlarga harakat qilar ekan. Katod tushirilgan naychadagi suvning loyqalanishi loy zarrachalarning naychaga ko'tarilganligidan dalolat beradi. Bu o'z navbatida loy zarrachalari manfiy zaryadlanganligini bildiradi. Anod tushirilgan naychadagi suv sathining ko'tarilishi sistemaning dispersion muhiti hisoblanadigan suvning anodga siljiganligin bildiradi. Bu o'z navbatida suvda ortiqcha musbat ionlar borligigi bildiradi.

SHunday qilib ikkita elektrokinetik hodisa – elektroforez va elektrosmos aniqlandi. *Elektroforez* – kolloid zarrachalarning tashqi elektr maydon ta'sirida elektrodlarga tomon harakat qilish hodisasidir. *Elektrosmos* – elektr maydonida suyuq dispersion muhit zarrachalarining dispers faza zarrachalariga nisbatan elektrodlardan biri tomon harakatlanishidir.

Dorn effekti (cho'kish potensiali) – bu hodisa elektroforezga qarama – qarshi hodisa bo'lib u Dorn tomonidan kashf etilgan. Og'irlik kuchi ta'siri ostida qattiq faza kolloid eritmadan cho'kkanida qattiq faza bilan suyuqlik chegarasida elektr potensial paydo bo'lishi Dorn effekti, hosil bo'lgan potensial esa cho'kish potensiali deyiladi.

Oqib chiqish potensiali – elektroosmosga qarama-qarshi hodisa bo'lib, Kvinke tomonidan kashf etilgan. Suyuqlik bosim ta'siri ostida kapillyar naydan yoki g'ovoksimon jismdan oqib chiqish joyida elektr potensial – "oqib chiqish" potensiali paydo bo'ladi. Bu hodisa Kvinke effekti deb nomlanadi.

Elektroforetik tadqiqotlarda dispers faza zarrachalarining elektrodlarga tomon harakatlanish chiziqli tezligi u (m/s) bilan elektrokinetik potensialni bog'lovchi quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$u = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 H\zeta}{\eta} \qquad (17.1)$$

bu yerda ε – muhitning dielektrik konstantasi; ε_0 – elektr doimiysi $8{,}85 \cdot 10^{-12}$ (F/m); H – tashqi elektr maydon gradienti, ya'ni lektr kuchlanishni masafa bo'ylab o'zgarishi (V/m); η – muhitning qovushoqligi, N·sek/m^2.

(17.1) formuladan ma'lum bo'lishicha, elektrokinetik potensialning qiymati qancha katta bo'lib, muhitning qovushqoqligi qancha kichik bo'lsa elektroforez tezligi shuncha katta bo'ladi.

Elektroosmotik tezlik sifatida elektrodga tomon siljigan suyuqlikning hajmi inobatga olinadi va hisoblash uchun quyidagi formula qo'llaniladi:

$$V = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 I\xi}{\eta\kappa} \qquad (17.2)$$

bu yerda V – hajmiy tezlik (m^3/s); I – tok ruchi; κ – sistemaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi (Om^{-1}·m^{-1}).

Agar bosim ta'sirida o'tkazuvchi suyuqlikni g'ovak jism orqali o'tishga majbur etilsa, u holda oqib chiqish potensiali deb ataluvchi potensiallar farqi E hosil bo'ladi. Oqib chiqish potensiali qo'sh elektr qavatdagi ionlarning qanday joylashganligiga bog'liq – diffuzion qavatda ionlar qancha ko'p bo'lsa, ya'ni elektrokinetik potensial qiymati qancha katta bo'lsa, oqib chiqish potensiali ham shuncha katta bo'ladi. Berilgan bosim bilan oqib chiqish potensiali orasida ham xuddi shunday bog'lanish mavjud:

$$E = \frac{P\varepsilon\varepsilon_0\xi}{\eta\kappa} \qquad (17.3)$$

bu yerda P – suyuqlikni harakatga keltiruvchi bosim (N/m^2); κ – kapilyarni yoki g'ovokli jismni to'ldirib turgan suyuqlikning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi (Om^{-1}·m^{-1}).

Demak, barcha elektrokinetik hodisalarning miqdoriy kattaligi eng avvalo elektrokinetik potensialning qitsmatiga bog'liq ekan.

Nazorat savollari.

1. Kimyoviy kondensatlash usuli bilan kolloid eritma olishda nima uchun komponentlardan birining miqdorini mo'lroq olish kerak?

2. Variy xlorid va natriy sulfat eritmalaridan olingan kolloid sistemaning tuzilishini a) bariy xlorid mo'l bo'lganda, b) natriy sulfat mo'l bo'lganda yozing.
3. Qanday ionlarga potensial belgilovchi ion deyiladi?
4. Mitsellaning adsorbsion qavatida qanday ionlar joylashadi?
5. Kolloid zarracha zaryadining ishoraşi nimaga bog'liq?
6. Qo'sh elektr qavat nima va u qanday tuzilgan? Uning tuzilishi to'g'risida qanday nazariyalarni bilasiz?
7. Kolloid zarrachaning to'liq potensiali nima?
8. Elektrokinetik potensial deb nimaga aytiladi? U to'liq potensialdan nima bilan farq qiladi?
9. Elektrlitlarning qo'shilishi qo'sh elektr qavatga qanday ta'sir ko'rsatadi?
10. Qanday tajriba asosida elektroforez hodisasi kashf etilgan?
11. Elektroforez nima?
12. Elektroosmos nima?
13. Dorn effekti va cho'kish potensiali nima?
14. Kvinke effekti va oqish potensiali nima?
15. Elektroforez tezligini aniqlovchi formulani yozing va izohlang.
16. Elektroosmos tezligi qanday aniqlanadi?
17. Nima uchun oqish potensialining kattaligi suyuqlikka ta'sir etuvchi bosimga bog'liq?
18. Elektrokinetik hodisalarda ξ-potensialning ahamiyati qanday?

18. Dispers sistemalarning barqarorligi va koagulyatsiyasi

18.1. Dispers sistemalar barqarorligini turlari. Barqarorlik omillari.
18.2. Liofob dispers sistemalar barqarorligi va koagulyatsiyasi asoslari.
18.3. Elektrolitlar ta'siridagi koagulyatsiya.

18.1. Dispers sistemalar barqarorligini turlari. Barqarorlik omillari

Kolloid eritmalar va suspenziyalarning chin ertitmalardan o'ziga xos farqi shundan iboratki, kolloid eritmalar va suspenziyalar barqaror sistemalarni hosil qilmaydi. Dispers sistemalarda dispers

fazaning tekis taqsimlanishiga, zarrachalarning birlashishiga va dispers fazaning buzilishiga olib keluvchi turli jarayonlar sodir bo'ladi. Kolloid sistemalar barqarorligi ikki xil kinetik (yoki sedimentasion) va agregativ bo'ladi. Zarrachalar taqsimlanishi gipsometrik qonun bilan miqdoriy ifodalovchi kinetik barqarorligi Broun harakati va zarrachalarining og'irlik kuchi bilan aniqlanadi. Agar dispers sistemalarning zarrachalari yetarlicha kichik bo'lsa, og'irlik kuchi ta'siriga qaramasdan, Broun harakati tufayli eritmada muallaq holatda qoladi. Bunday sistemalar kinetik barqaror sistemalar deyladi. Suspenziyalar va emulsiyalar sedmentasion jihatidan barqaror emas. Demak, dag'al dispers sistemalar sedmentasion jihatidan barqaror bo'lmagan mikrogenterogen sistemalardir.

Sistemalarning disperslik darajasini saqlash xususiyatini, ya'ni turli omillar ta'siridan zarrachalarning muayyan o'lchamlarini saqlash xususiyati agregativ barqarorlik deyladi.

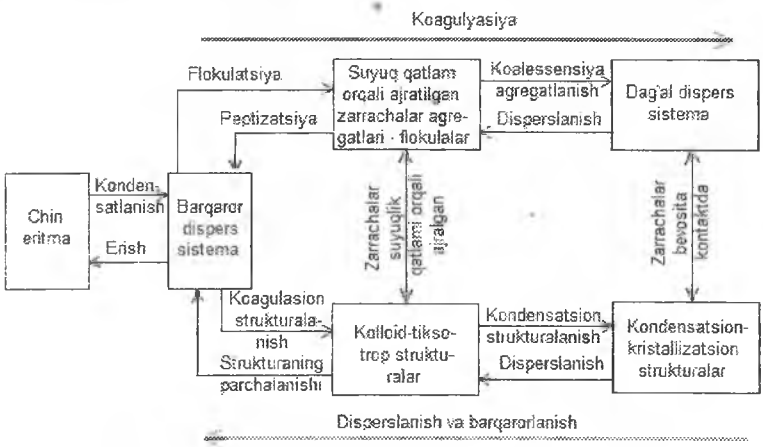
Dispers sistemalar agregatlanishga termodinamik va kinetik jihatdan mustahkamlikka ega bo'lishi mumkin. Termodinamik barqaror sistemalar fazalarning birining o'z-o'zidan disperslanishi natijasida hosil bo'ladi. Termodinamik barqaror sistemalar liofil, termodinamik barqaror bo'lmagan sistema liofob deb nomlanadi. Liofob sistemalar kinetik barqaror bo'lib, barqarorlik ma'lum vaqtgacha davom yetadi.

Ko'p dispers sistemalar ortiqcha sirt energiyasiga ega, shuning uchun ularda o'z-o'zidan zarrachalarni yiriklashish jarayoni sodir bo'ladi. Bunda solishtirma yuzaning kamayishi hisobiga sirt energiyasi ham kamayadi.

Zarrachalarning yiriklashuvi ikkita yo'l bilan sodir bo'ladi. Ulardan biri *izotermik haydash* deyiladi va mayda zarrachalarni kimyoviy potensiali kamroq bo'lgan yirik zarrachalarga qo'shilishi natijasida sodir bo'ladi. Ikkinchi yo'l ko'proq uchraydi va koagulyatsiya deb nomlanadi. *Koagulyatsiya* – zarrachalarni bir-biriga qo'shilib (yopishib) yiriklashuvidir. Umuman olganda, koagulyatsiya deganda sistemaning agregativ barqarorligi yo'qolishini tushunamiz. Suyultirilgan sistemalardagi koagulyatsiya keyinchalik sedimentatsion beqarorlikni keltirib chiqaradi va dispers faza dispersion muhitdan ajralib qolishiga olib keladi. Suyuq va gazsimon dispers faza zarrachalarining qo'shilishi *koalessensiya* deb

nomlanadi. Konsentrlangan sistemalarda koagulyatsiya natijasida hajmiy strukturasi o'zgarib, *strukturalanish* sodir bo'lishi mumkin.

Dispers sistemalarning turli xil holatlari va buholatlarning bir-biriga o'tish jarayonlari 18.1-rasmda sxema tarzida keltirilgan.



18.1-rasm. Dispers sistemalarda sodir bo'ladigan jarayonlar.

Koagulyasining birinchi bosqichida bir nechta zarrachalar o'zaro birikadi, ular orasida suyuqlik qatlami saqlanib turadi. Bu jarayon *flokulyasiya* deb nomlanadi. Chuqurroq koagulyatsiya suyuq qatlamlarning parchalanishiga va zarrachalar o'rtasida bevosita kontakt paydo bo'lishiga olib keladi. Konsentralangan sistemalarda koagulyasion strukturalanish natijasida kolloid-tiksotrop struktu-ralar, keyinchalik qattiq kondensatsion strukturalar hosil bo'ladi. Strukturalanish qonuniyatlarini keyinroq ko'rib chiqamiz.

Liofob sistemalarni koagulyatsiyalanishga nisbatan barqarorligi broun harakati intensivligi va zarrachalarni o'rab turuvchi sirt qatlamlarining xossalari bian belgilanadigan koagulyatsiya tezligiga bog'liqdir. Fazalararo qatlamlarning tabiati va zarrachalarning uzoqlashish mexanizmiga ko'ra omillar sinflanadi. Albatta koagulyatsiyani keltirib chiqaruvchi asosiy kuch ortiqcha sirt energiyasi bo'lganligi uchun, asosiy omillar sirt energiyasini kamaytirishga qaratilgan. Bular termodinamik omillar bo'lib, zarrachalarni birlashtiruvchi effektiv to'qnashuvlarni kamaytiradi,

koagulyatsiyani kamaytiruvchi, xatto yo'qqa chiqaruvchi potensial to'siq barpo yetadi. Biroq shu bilan sistema barqaror bo'lib qoldi degani emas, chunki kinetik omillarning ham ta'siri bor.

Dispers sistemalar barqarorligining quyidagi termodinamik va kinetik omillari mavjud:

1. *Elektrostatik omil.* Dispers faza zarrachalari yuzasida qo'sh elektr qavatining hosil bo'lishi natijasida fazalararo tortilish kamayadi. Barcha zarrachalar bir xil zaryadga ega bo'lganligi uchun bir-biridan uzoqlashishga harakat qiladi.

2. *Adsorbsion-solvatlanish omili.* Dyupre tenglamasi bo'yicha adgeziya ishi va Gibbsning adsorbsion tenglamasi bo'yicha dispers faza zarrachalarini muhit bilan ta'sirlashuvi natijasida fazalararo tortishuvning kamayishi.

3. *Entropiya omili.* Ultramikrogeterogen sistemalardagi broun harakati natijasida zarrachalarning sistema hajmi bo'yicha bir tekisda tarqalishiga intilishi.

4. *Struktur-mexanik omil.* Zarrachalar sirtida qayishqoqlik va mexanik mutaxkamlikka ega bo'lgan pardalar mavjud. Ularni parchalash uchun qanchadir energiya va vaqt sarflanishi zarurligi struktur-mexanik omilni tashkil yetadi.

5. *Gidrodinamik omil* muhitning qovushqoqligi hamda dispers faza va dispersion muhitning zichligi hisobiga koagulyatsiya tezligini kamaytiradi.

6. *Aralash omillar* real dispers sistemalar uchun ko'proq kuzatiladi. Odatda agregativ barqarorlik bir necha omillar bir vaqtdagi ta'siri orqali ta'minlanadi. Ayniqsa, termodinamik va kinetik omillar bir vaqtda, masalan, fazalararo tortilishning kamayishi bilan birga fazalar orasidagi qavatning struktur-mexanik xossalari namoyon bo'lganda sistemaning yuqori barqarorligi kuzatiladi.

Suyuqlik sirti kamayganda energiya ajralib chiqadi. Koagulyatsiya termodinamik beqaror dispers sistemalarda sodir bo'ladigan hodisadir. Dispers sistemalardagi koagulyatsiya tezligi har xil bo'lishi mumkin. Ba'zi sistemalar hosil qilingandan bir necha sekund o'tib koagulyatsiyaga uchraydi, ba'zilari – bir necha kun, oy, xatto yillab ham barqaror bo'ladi.

Koagulyatsiya kinetikasining miqdoriy nazariyasi

M.Smoxulovskiy, G.Myuller, N.A.Fuks va boshqa olimlar tomonidan rivojlantirilgan. Sferik zarrachalarning to'qnashishligi uchun kritik masofa taxminan zarrachalar radiuslarining yig'indisiga teng deyilgan. Tasavvurlarga asosan bir vaqtda ikkitadan ortiq zarrachlarning to'qnashish ehtimoli kam. Bu esa koagulyatsiya jarayonini rasman bimolekulyar kimyoviy reaksiya sifatida taxlil qilish imkonini beradi.

Tasodifiy to'qnashuvlar nazariyasiga ko'ra harakatlanuvchi zarrachaning diffuziya koeffitsienti n va m zarrachalarning diffuziya koeffitsientlari yig'indisiga teng: $D_{nm} = D_n + D_m$. Ikkita zarrachaning nisbiy siljishi $\Delta_n - \Delta_m$ diffuziya koeffitsienti bilan Eynshteyn-Smoxulovskiy qonuniga ko'ra bog'langan:

$$D_{nm} = \frac{(\Delta_n - \Delta_m)^2}{2\tau} = \frac{\Delta_n^2}{2\tau} - \frac{2\Delta_n\Delta_m}{2\tau} + \frac{\Delta_m^2}{2\tau} = D_n + D_m$$

Zarrachalarning bir-biriga va qarama-qarshi harakatlanish ehtimoli bir xil bo'lganligi uchun $\Delta_n\Delta_m$ deyarli no'lga teng.

Fikning birinchi qonuniga ko'ra n –o'lchamli zarrachalarning oqimi:

$$I = \frac{D_{nm} s d\nu_n}{dx} = D_{nm} \cdot 4\pi x^2 \frac{d\nu_n}{dx} \qquad (18.1)$$

bu yerda s – sferik zarrachaning yuzasi, $s = 4\pi x^2$; ν_n – zarracha konsentratsiyasi, x – zarracha bosib o'tgan masofa.

Hisoblash uchun boshlang'ich vaqtda ν_n sondagi zarrachalar cheksiz uzoqlikda joylashgan deb olamiz. Zarrachalarning to'qnashish vaqtida uoar orasidagi masofa radiuslari yig'indisi R_{nm} gacha qisqaradi. Har bir to'qnashuv agregatlanishga olib keladi, deb hisoblasak, to'qnashuvlardan keyin $\nu_n = 0$ bo'lib qoladi. (18.1) ifodani R_{nm} dan cheksizgacha integrallab, o'zgaruvchilarga bo'lgandan keyin quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$I \int_{R_{nm}}^{\infty} \frac{dx}{x^2} = 4\pi D_{nm} \int_0^{\nu_n} d\nu_n$$

yoki

$$I = 4\pi D_{nm} R_{nm} \nu_n \qquad (18.2)$$

Eynshteyn tenglamasiga ko'ra diffuziya koeffitsienti zarrachalar o'lchamiga teskari proporsional, shuning uchun to'qnashuv-

chi zarrachalarning hajmi katta farq qilmasa $D_{nm}R_{nm}$ ko'paytma zarrachalar o'lchamiga bog'liq emas deb olish mumkin. Unda (18.2) tenglamadagi ν_n oldidagi hadlari konstantaga teng bo'ladi.

(18.2) tenglama koagulyatsiyaning boshlang'ich bosqichidagi to'qnashuvlar sonini ko'rsatadi. Umumiy to'qnashuvlar sonini vaqtga nisbati, ya'ni birlamchi zarrachalarning berilgan vaqtdagi yo'qolish tezligi quyidagiga teng:

$$-\frac{d\nu}{d\tau} = 8\pi DR\nu^2 \qquad (18.3)$$

Ma'lum vaqtdan keyin to'qnashib bo'lgan ikkilamchi, uchlamchi va h.k. zarrachalar to'qnashishni boshlaydi. Barcha zarrachlar to'qnashuvining tezligi quyidagicha yoziladi:

$$-\frac{d\nu_\Sigma}{d\tau} = 4\pi DR\nu_\Sigma^2 \qquad (18.4)$$

bu yerda ν_Σ – turli o'lchamli zarrachalarning berilgan vaqtdagi summar konsentratsiyasi.

Zarrachalar to'qnashuvlari sonini hisoblash uchun, ularning barchasi agregatlanishga olib keladi, deb qabul qilish kerak. Biroq bu, zarrachalar to'qnashuvining o'rtacha energiyasi ularni yopishishi uchun kerak bo'lgan energiyadan , ya'ni potensial g'ovdan katta bo'lsa, sodir bo'ladi. To'qnashuv samaradorligi Bolsman doimiysiga proporsional. Akativ to'qnashuvlar nazariyasiga ko'ra to'qnashuv vaqtida zarrachalarni fazoda joylashuvi, o'lchamlari, shaklini hisobga oluvchi sterik ko'paytma ni ham hisobga olish kerak. SHunda berilgan vaqtda koagulyatsiya tezligi:

$$-\frac{d\nu_\Sigma}{d\tau} = 4\pi DP\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\nu_\Sigma^2 \qquad (18.5)$$

Bimolekulyar reaksiya tezligi bilan solishtirilsa:

$$-\frac{d\nu_\Sigma}{d\tau} = K\nu_\Sigma^2 \qquad (18.6)$$

koagulyatsiya tezlik konstantasi quyidagiga tengligini ko'rsatadi:

$$K = 4\pi DRP\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \qquad (18.7)$$

Koagulyatsiya jarayonida zarrachalarning umumiy soni (11.8) qonuniyat bo'yicha kamayadi. Ma'lum vaqtdan keyin ularning sonini bilish uchun tenglamani integrallab quyidagi ifoda hosil qilindi:

$$\nu_\Sigma = \frac{\nu_0}{1 + K\nu_0\tau} \qquad (18.8)$$

Koagulyatsiya konstantasini nazariy aniqlash qiyin. Shuning uchun yarim koagulyatsiyalanish vaqti θ degan tushuncha, ya'ni zarrachalarning yarmi koagulyatsiyaga uchraydigan vaqt tushunchasi kiritildi. (18.8) tenglamadan kelib chiqadiki:

$$\nu_\Sigma = \frac{\nu_0}{1 + \tau/\theta} \qquad (18.9)$$

(18.9) tenglama koagulyatsiya kinetikasi bo'yicha tajriba natijalarini qayta ishlash uchun keng qo'llaniladi. Sistemaning hajm birligidagi umumiy zarrachalar soni koagulyatsiya jarayonida kamayib boradigan zarrachalar yig'indisidan iborat:

$$\nu_\Sigma = \sum_i \nu_i = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \cdots = \frac{\nu_0}{1 + \tau/\theta} \qquad (18.10)$$

Bu qator geometrik progressiya yig'indisi hisoblanadi:

$$q = \frac{\tau/\theta}{1 + \tau/\theta}, \quad \nu_\Sigma = \frac{\nu_0}{1 - q} \qquad (18.11)$$

Bundan har bir darajadagi zarrachalar sonini oson topish mumkin:

$$\nu_m = \frac{\nu_0(\tau/\theta)^{m-1}}{(1 + \tau/\theta)^{m+1}} \qquad (18.12)$$

Agar τ yarim koagulyatsiya vaqti bo'lsa, $\nu_\Sigma = \nu_0/2$; $\nu_1 = \nu_0/4$; $\nu_2 = \nu_0/8$; $\nu_3 = \nu_0/16$ va h.k. SHunday qilib, yarim koagulyatsiya vaqtida umumiy zarrachalar soni ikki marta kamayadi, birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va h.k. zarrachalar soni ularning dastlabki sonining 1/4, 1/8, 1/16 va h.k. qismiga teng bo'lib qoladi.

Koagulyatsiyaning kinetik nazariyasiga ko'ra tez koagulyatsiya va sust koagulyatsiya farqlanadi. Agar ikkita zarracha bir biri bilan birinchi marta to'qnashgandayok, o'zaro birikib yirikroq zarracha hosil qilsa, bunday koagulyatsiya «tez koagulyatsiya» deyiladi va uning tezligi dispers faza zarrachalarining broun harakati intensivligiga bog'liq bo'ladi. Bu holatda (18.7) tenglamadagi energetik g'ov 0 ga P konstantasi 1 ga teng bo'ladi. Tez koagulyatsiya konstantasi:

$$K_t = 4\pi DR \qquad (18.13)$$

$R = 2r$ va $D = kT/6\pi\eta r$ ekanligini hisobga olinsa:

$$K_t = \frac{4kT}{3\eta} \qquad (18.14)$$

Yarim koagulyatsiyalanish vaqti:

$$\theta_t = \frac{3\eta}{4kTv_0} \qquad (18.15)$$

(18.14) tenglamadan tez koagulyatsiya konstantasi faqat temperatura va muhitning qovushqoqligiga bog'liq ekanligi kelib chiqadi. Temperatura ortganda suyuqliklarning qovushqoqligi kamayadi, shuning uchun temperatura koagulyatsiyaga ko'proq ta'sir ko'rsatadi. Temperatura ortganda koagulyatsiya konstantasi ortadi, yarim kaogulyasiyalanish vaqti kamayadi.

Sust koagulyatsiya jarayonida $E \neq 0, P \neq 1$. (18.7), (18.13) va (18.14) tenglamalaridan sust koagulyatsiya konstantasini quyidagicha ifodalan mumkin:

$$K_s = K_t P \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \qquad (18.16)$$

yoki

$$K_s = \frac{4kT}{3\eta} P \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \qquad (18.17)$$

To'qnashuvlar samaradorligi bilan potensial g'ovning bog'liqligi shundaki, ΔE ning qiymati kT dan ancha katta bo'lsa, koagulyatsiya tezligi no'lga yaqinlashadi. Sunda sistema agregativ barqaror bo'lib qoladi. Sust koagulyatsiya konstantasi tez koagulyatsiya konstantasidan necha marta ortiqligi koagulyatsiyani sekinlatish koeffitsienti W deyiladi:

$$W = \frac{1}{P} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \qquad (18.18)$$

W koeffitsientni barqarorlik omili yoki koeffitsienti ham deyiladi.

18.2. Liofob dispers sistemalar barqarorligi va koagulyatsiyasi asoslari

Dispers sistemalarning barqarorligi va koagulyatsiyasi dispers faza zarrachalarini o'zaro yoki qandaydir yuza bilan ta'sirlashuviga bevosita bog'liqdir. Har qanday barqarorlik nazariyasi zarrachalarga o'zaro qarama-qarshi bo'lgan tortilish (yaqinlashtiruvchi) va itarilish

(uzoqlashtiruvchi) kuchlarning munosabatiga asoslangan (18.2 rasm).

18.2-rasm. Dispers faza zarrachalariga ta'sir etuvchi kuchlar.

Zarrchalarga ta'sir etuvchi kuchlarning tabiatiga ko'ra bir nechta nazariyalar yaratilgan. Tortilishning molekulyar tashkil etuvchisini va itarilishning elektrostatik tashkil etuvchisini hisobga oluvchi barqarorlik va koagulyatsiya nazariyasi eng ko'p e'rirof etildi. Bu nazariya asoschilari Deryagin, Landau, Fervey, Overbek ismlarining bosh harflari bilan nomlanadi: DFLO nazariyasi.

Bu nazariyaning mohiyatini tushinish uchun issiqlik harakatini hisobga olmasa bo'ladigan darajada katta zarrachalar uchun eng sodda holatni ko'ramiz. Katta zarrachalarning ta'sirlashuvini tekis parallel platinkalarning ta'sirlashuviga tenglashtirish mumkin, bunda zarrachaning chiziqli o'lchami qo'sh elektr qavat qalinligidan ancha katta deb olinadi.

Zarrachaning yuza birligiga ta'sir etuvchi umumiy energiya:

$$U = U_e + U_m \qquad (18.19)$$

bu yerda U_e – elektrostatik itarilish energiyasi, U_m – molekulyar tortilish energiyasi.

Bu energiyalarning har birini plastinkalar orasidagi masofaning funksiyasi sifatida qarash mumkin:

$$dU_e = P_e dh \qquad (18.20)$$

$$dU_m = P_m dh \qquad (18.21)$$

bu yerda P_e – ajratuvchi bosim, P_m – torttiruvchi bosim.

Odatda P_m bosim sistema sirt energiyasini kamaytirishga intilishidan kelib chiqadi, uning tabiati Van-Der-Vaals kuchlari bilan bog'liq. P_e bosim faqat elektrostatik kuchlardan kelib chiqadi, shuning uchun:

$$dP_e = \rho d\varphi \qquad (18.22)$$

bu yerda ρ – qo'sh elektr qavatdagi zaryadning zichligi, φ – qo'sh

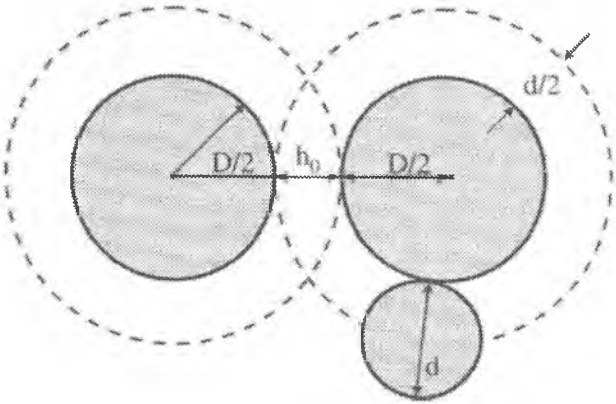
elektr qavatning elektr potensiali.

Zarrachalar ta'sirlashganda faqat diffuzion qavat deformatsiyaga uchraydi deb qabul qilamiz va potensialning kam o'zgarishi uchun quyidagi tenglama bilan cheklanamiz:

$$\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\varkappa x} \qquad (18.23)$$

bu yerda φ_δ – qo'sh elektr qavatning diffuzion qavati potensiali, $\varkappa$ – diffuzion qavatning qalinligiga teskari kattalik.

Plastinkalar o'zaro ta'sirlashmaydigan $h=2x$ masofada joylashgan bo'lsa, ularning qo'sh elektr qavati qoplanmaydi, potensial deyarli no'lgacha kamayadi. Agar masofa undan kam bo'lsa, qo'sh elektr qavatlar qoplanadi, o'rtasida $2\varphi_x$ ga teng bo'lgan potensial paydo bo'ladi (18.3 rasm).



18.3 rasm. Diametri D ga teng bo'lgan ikkita zarracha h_0 masofada joylashganda ularning diffuzion qavatlari o'zaro qoplanadi. Kichikroq zarrachaning diametri d ga teng[48].

(18.23) tenglamani integrallab, o'zgaruvchilarni o'rniga qo'ygandan keyin kichik potensiallar sohalarida ajratuvchi bosimning quyidagi ifodasi hosil bo'ladi:

$$P_e = 2\varepsilon_0 \varepsilon \varkappa^2 \varphi_\delta^2 e^{-\varkappa h} \qquad (18.24)$$

bu yerda ε_0 – elektr doimiysi, ε – muhitning dielektrik singdiruvchanligi.

YUqori potensial sohalari va plastinkalar orasidagi masofa

[48] K.S. Birdi. Surface and Colloid Chemistry. CRC Press USA, 2009. P. 212.

katta bo'lgan holat uchun ajratuvchi bosim quyidagiga teng bo'ladi:

$$P_e = 64C_0RT\gamma^2e^{-\varkappa h} \qquad (18.25)$$

bu yerda

$$\gamma = \frac{\exp\left[\frac{zF\varphi_\delta}{2RT}\right] - 1}{\exp\left[\frac{zF\varphi_\delta}{2RT}\right] + 1}$$

C_0 – eritmadagi qarama-qarshi ionlarning konsentratsiyasi, z – qarama-qarshi ionning zaryadi, F – Faradey soni.

Kichik potensiallarda ajratuvchi bosimning elektrostatik tashkil etuvchisi potensialning qiymatiga kuchli bog'liq bo'ladi, potensialning qiymati kamayishi bilan uning ta'siri ham kamayib boradi. Katta potensiallarda uning qiymati ajralish bosimiga ta'sir ko'rsatmaydi.

Kichik potensiallarda plastinalarning ajralish energiyasi quyidagiga teng bo'ladi:

$$U_e(h) = 2\varepsilon_0\varepsilon\varkappa^2\varphi_\delta^2e^{-\varkappa h} \qquad (18.26)$$

Potensialning katta qiymatlarida esa:

$$U_e(h) = \frac{64C_0R}{\varkappa}\gamma^2e^{-\varkappa h} \qquad (18.27)$$

Shunday qilib plastinkalarni itarilish energiyasi ular orasidagi masofa kamayganda eksponensial qonuniyat bo'yicha ortadi.

Endi plastinkalarni tortilish energiyasini ko'rib chiqamiz.

Zarrachalarning molekulyar tortilish tenglamasini chiqarish uchun bitta molekulani adsorbentni sirtiga tortilish energiyasi tenglamasidan foydalanamiz. Bu tenglama bir plastinadagi barcha molekulalarni ikkinchi plastinaga tortilish energiyasi summasiga nisbatan quyidagi ko'rinishga keladi:

$$dU_m(h) = \left[-\frac{\pi nC}{6}\frac{1}{(r+h)^3}\right]ndr \qquad (18.28)$$

bu yerda n – tortilayotgan molekulalar soni, $r + h$ – molekula markazidan plastinagacha bo'lgan masofa, C – ta'sirlashuvchi moddalarning tabiatiga bog'liq bo'lgan konstanta.

(18.28) tenglmani integrallab, biroz o'zgartirish kiritsak, quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$U_m(h) = -\frac{A_{12}}{12\pi h^2}, \quad A_{12} = \pi^2 n^2 C \qquad (18.29)$$

(18.29) tenglamadan ko'rinishicha plastinalarni tortilish energiyasi ular orasidagi masofaning kvadratiga teskari proporsionaldir. Bu esa plastinalarning ortilish energiyasi masofa bo'yicha molekula va atomlarning tortilish energiyasiga nisbatan kamroq kamayishini bildiradi. Kolliod zarrachalar atom va molekulalarga nisbatan uzoqroq masofalarda ham o'zaro tortiladi. Sistemaning muhiti mavjud bo'lganda A_{12} konstanata A ga almashtiriladi. Faza va muhit kuchliroq ta'sirlashganda A ning qiymati kamroq bo'ladi.

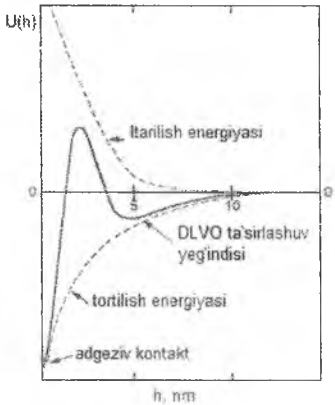
Zaarchalarni umumiy ta'sirlashuv energiyasini itarilish va tortilish energiyalari yeg'indisi tarzida ifodalan mumkin. Kichik potensiallar sohalari uchun:

$$U(h) = 2\varepsilon_0 \varepsilon \varkappa^2 \varphi_\delta^2 e^{-\varkappa h} - \frac{A}{12\pi h^2} \qquad (18.30)$$

Potensiallar va plastinkalar orasidagi masofa katta bo'lganda:

$$U(h) = \frac{64 C_0 R}{\varkappa} \gamma^2 e^{-\varkappa h} - \frac{A}{12\pi h^2} \qquad (18.31)$$

DLFO nazariyasi bo'yicha zarrachalarning o'zaro ta'sirlashuvi (18.30) va (18.31) tenglamalar asosida aniqlanadi. Masofa ortishi bilan musbat itarilish energiyasi ekspponensial kamayib boradi, manfiy tortirilish energiyasi masafa kvadratiga nisbatan kamayib boradi (18.4 rasm). Natijada zarrachalar orasidagi masofa kichik bo'lganda va katta bo'lganda lura o'rtasida tortilish energiyasi ustunroq bo'ladi. O'rtacha masofolarda itarilish energiyasi ustunroq bo'ladi.



18.4-rasm. Elektrostatik itarilish va molekulyar tortilish kuchlarining zarrachalar orasidagi masofaga bog'liqligi[49].

Tortilish energiyasining eng ko'p manfiy qiymati adgeziv

[49] Tharwat Tadros. Encyclopedia of Colloid and Interface Science. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013. P. 90.

kontaktga to'g'ri keladi. Energiyalar yeg'indisi grafigining ikkinchi minimumi zarrachalarni suyuqlik qatlami orqali tortilishiga mos keladi.

O'rtacha masofalardagi maksimumi zarrachalarni yopishib qolishiga to'sqinlik qiluvchi potensial g'ovni bildiradi. Zarrachalarning ta'sirlashuv kuchlari o'nlab nanometrlargacha ta'sir ko'rsatishi mumkin, maksimal energiya 10^{-2} J/m^2 va undan ko'proq bo'lishi mumkin. Tajribalar ko'rsatishicha $\varphi_\delta = 20$ mV bo'lgandayoq agregativ barqarorlikni ta'minlovchi potensial g'ov paydo bo'ladi. *A* konstantaning qiymati kamayishi bilan potensial g'ov ortib boradi.

18.3. Elektrolitlar ta'siridagi koagulyatsiya.

Kolloid eritmaga elektrolit qo'shilgandan so'ng zarrachalar bir-biri bilan yaqinlashib, o'zaro tortisha boshlaydi, natijada kolloid eritma sust koagulyatsiyalanadi. Elektrolitdan yana qo'shilsa, koagulyatsiya tezlashib, zarrachalar bir-biri bilan birlasha boshlaydi. Koagulyatsiyani boshlash uchun yetarli bo'lgan elektrolitning eng kam konsentratsiyasi kogulyasiya chegarasi deyiladi.

DLFO nazariyasiga asosan dispers sistemaga elektrolit qo'shilganda zarrachlar sirtidagi qo'sh elektr qavat siqiladi, qalinligi kamayadi. Zarrchalar bir-birga yaqinlashganda tortilish kuchlari ustun kelib, ular birlashadi. Qo'sh elektr qavatning siqilishi qo'shilgan elektrolit ionlarini zarrachlar sirtida adsorbsiyalanishi natijasida potensialning kamayishi hamda eritmaning ion kuchi ortishi bilan adsorbsion qavatdan eritmaga diffuziyalanishining kamayishi hisobiga sodir bo'ladi.

Elektrolitlar ta'sirida quyidagi koagulyatsiya qoidalari amal qiladi:

kolloid eritmaga har qanday elektrolitdan yetarli miqdorda qo'shilganda koagulyatsiya sodir bo'ladi;

ochiq koagulyatsiya bo'lishi uchun elektrolit konsentratsiyasi koagulyatsiya konsentratsiyasi qiymatidan ortiq bo'lishi kerak;

koagulyatsiyaga elektrolitning faqat bir ioni (kolloid zarracha zaryadiga qarama–qarshi zaryadli ioni) sabab bo'ladi. Musbat zaryadli kolloidlar anionlardan, manfiy zaryadli kolloidlar

kationlardan koagulyatsiyaga uchraydi;

kolloidning koagulyatsiya chegarasi avvalo koagulyatsiyaga uchratayotgan ion valentligiga bog'liq, ionning valentligi katta bo'lsa, uning koagullash xususiyati ham kuchli bo'ladi.

Kolloid zarrachalarning elektr potensiali o'rtacha qiymatga ega bo'lgan hollarda elektrolit ionining koagulyatsiya chegarasi bilan ion zarayadining bog'liqligi bo'yicha quyidagi formulani taklif qilindi:

$$\gamma = C\frac{\varepsilon(KT)^5}{A^2e^6z^6} \qquad (18.32)$$

bu yerda A – tortilish konstantasi, C – kolloid eritmaning konsentratsiyasi, e – elektron zaryadi, z – koagulyatsiyalovchi ionning zaryadi.

Bir xil konsentratsiyali eritma uchun bir xil temperaturada ion zaryadidan boshqa kattaliklar doimiy bo'ladi, shuning uchun:

$$\gamma = \frac{const}{z^6} \qquad (18.33)$$

Demak, elektrolitning koagulyatsiya chegarasi ion zaryadining oltinchi darajasiga teskari proporsional. Bu tenglama Shulse–Gardining empirik qoidasini tasdiqlaydi. Shulse–Gardi qoidasi quyidagicha ta'riflanadi: koagulyatsiyalovchi ionning valentligi qancha katta bo'lsa, uning koagulyatsiya kuchi shuncha ko'p, konsentratsiyasi esa shuncha kam bo'ladi.

Ion zaryadlirin (18.33) tenglamaga qo'ysak, qo'yidagi munosabat hosil bo'ladi:

$$\gamma^I:\gamma^{II}:\gamma^{III} = 1:\left(\frac{1}{2}\right)^6:\left(\frac{1}{3}\right)^6 = 1:\frac{1}{64}:\frac{1}{729} \qquad (18.34)$$

Shulse–Gardi tajriba yo'li bilan quyidagi munosabatni aniqlashgan:

$$\gamma^I:\gamma^{II}:\gamma^{III} = 1:\frac{1}{20}:\frac{1}{500} \qquad (18.35)$$

Eksperimental kattaliklarni hisoblangan kattaliklarga nisbatan kamroq ekanligi zaryad ortishi bilan ionlar spetsifik adsorbsiyasining ta'siri deb qaraldi. Demak, DLFO nazariyasining soddalashtirilgan variantlari ham koagulyatsiya o'yicha eksperimental qonuniyatlarni taxminan, lekin to'g'ri ifodalaydi.

Bir xil ionlar bilan birikkan (masalan, NO_3^-) kationlarning manfiy kolloidlarni koagulyatsiyalash ta'siri quyidagicha o'zgaradi:

$$Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Li^+$$

Anionlarning musbat kolloidlarni koagulfsiyalash qobiliyati quyidagi qatorda kamayib boradi:

$$I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$$

Bu qatorlarda koagulyatsiya chegarasi ortib boradi va ularni liotrop qatorlar deyiladi. Keltirilgan liotrop qtorlarda ion radiusining kamayib borishini ko'rishimiz mumkin. Demak, bir xil zaryadli ionlar uchun ion radiusi ortganda koagulyatsiyalash xususiyati ortadi.

Zol sezilarli tezlik bilan koagulyatsiyalangandagi dzeta-potensial kritik dzeta-potensial deyiladi va uning qiymati ko'pchilik zollar uchun 25–30 mV. Ko'pincha, dzeta-potensialning qiymati koagulyatsiya vaqtida 70 mV dan 30–25 mV gacha pasayadi. Ba'zan ξ–potensial koagulyatsiya vaqtida kam o'zgaradi.

Dispers sistemalarning elektrolitlar ta'sirida koagulyatsiyasini o'rganish natijasida zarrachalarning qayta "zaryadlanishi" deb atalgan hodisa aniqlandi. Shu bilan birga zolga qo'shilayotgan elektrolit konsentratsiyasiga bog'liq koagulyatsiya sodir bo'lishi bilan bo'lmasligining almashinib kelishi, ya'ni koagulyatsiya zonalari, boshqacha aytganda noto'g'ri qatorlar deb nomlanuvchi jarayonlarning mavjudligi ko'rsatildi.

Koagulanish bir necha hil elektrolitlar aralashmalari ta'sirida ham vujudga keladi va uch hil bo'lishi mumkin:

1. Bir elektrolitning koagulyatsiyalash qobiliyati ikkinchi elektrolitnikiga qo'shiladi. Bu hodisa elektrolit ta'sirining "additivligi" deyiladi.
2. Bir elektrolit ikkinchi elektrolit ta'sirini kuchaytiradi, bu hodisa "sinergizm" yoki "sensibilizatsiya" deyiladi.
3. Bir elektrolitning koagulyatsiyalash ta'siri ikkinchi elektrolit qo'shilganda kamayadi, ya'ni antogonizm hodisasi vujudga keladi.

To'qimachilik materiallarini kimyoviy pardozlashga tayyorlash uchun eritmalar, kimyoviy va yakuniy pardoz beruvchi eritmalarning barchasi dispers sitemalardir. Bu eritmalar uzoq vaqt samarali ishlashligi uchun ular agregativ va sedimentatsion barqaror bo'lishi kerak. Barqarorlikning elektrostatik va struktur-mexanik omillaridan foydalanish yaxshi natijalarni beradi.

Agregativ barqaror dispers sistemalarni stabilizator ishlatilgandagina hosil qilish mumkin. Agar dispersion muhit suv yoki tarkibida kislorodi bor organik erituvchi (spirt, aseton va boshqalar) bo'lsa, ionlar yordamida stabillangan bo'lishi mumkin. Bunday holda elektrolitlar stabilizatorlar bo'lib xizmat qiladi.
Barqarorlikning struktur-mexanik omili kolloid sistemalarning stabilizatori sifatida sirt aktiv moddalar va yuqori molekulyar birkmalar (kraxmal, jelatin, sintetik polimerlar, kauchuklar va boshqalar) ishlatilishi hisoblanadi.

Sirt aktiv moddalar suvli muhitda ham, organik erituvchi muhitida ham stabilizatorlar sifatida ishlatiladi. Sirt aktiv moddalar zarracha sirtiga adsorbsiyalanib, ularning sirt energiyasini kamaytiradi. Natijada zarrachalarning tortilish energiyasi kamayib, agregativ barqarorlik ta'minlanadi. SHuning uchun ham barcha pardozlovchi eritmalar tarkibiga sirt aktiv moddalar kiradi. Ular to'g'risida keyingi mavzuda batafsilroq to'xtab o'tamiz.

Ishlab chiqarishda ba'zan dispers sistemani beqarorlashtirish, ya'ni koagulyatsiyaga uchratish kerak bo'ladi. Suspenzion qog'oz massasidan qog'oz quyish, ishlab chiqarish oqova suvlarini tozalash jarayonlari shular jumlasidandir. Bu holda eritmaga turli flokulyantlar, koagulyantlar qo'shiladi.

Qog'oz quyish uchun tayyorlangan aralashmadan tolasimon massani to'ldiruvchi, elimlovchi moddalar bilan birgalikda qog'oz quyish agregatining to'rida bir tekisda cho'kishligini ta'minlash uchun massaga eletkrolitlar qo'shiladi. Elektrlit tarkibidagi ionlarning kattaroq valentli bo'lishligi jarayon samaradorligini oshiradi.

Texnologik oqova suvlarni tozalash, birinchidan ular tarkibidagi qimmatli moddalari ushlab qolish, ikkinchidan, atrof-muhitni ifloslanishdan saqlash maqsadida bajariladi. Oqova suvlardagi zarrachalar, ayniqsa kimyoviy birikmalarning zarrachalari muallaq, kinetik va agregativ barqaror holatda bo'ladi. Oqova suvlarni tozalashning fizik-kimyoviy usullari keng qo'llaniladi. Bunda elektrolit eritmalari yordamida flokulyasiya va koagulyatsiya jarayonlari amalga oshiriladi. Bu jarayonlar natijastda yiriklashgan zarrachalar sedimentatsiyaga uchraydi, ya'ni cho'kadi flotatsiyaga uchraydi, ya'ni suzib chiqadi.

Nazorat savollari.

1. Dispers sistemalarning qanday barqarorlik turlarini bilasiz?
2. Dispers sistemalarning agregativ va kinetik barqarorligi deb nimaga aytiladi?
3. Koagulyatsiya deb nimaga aytiladi? Koagulyatsiya hosil qiluvchi omillar.
4. Dispers sistemalarda kuzatiladigan koagulya yo'nalishida sodir bo'ladigan jarayonlarni izohlang.
5. Dispers sistemalardagi disperslash va barqarorlashtirish jarayonlarini izohlang.
6. Dispers sistemalarning qanday barqarorlik omillarini bilasiz?
7. Nima uchun koagulyatsiya kinetikasi bimolekulyar kimyoviy reaksiyaniki kabi talqin etiladi?
8. Koagulyatsiya vaqtida zarrachalarning umumiy miqdori qanday qonuniyat bo'yicha kamayadi?
9. Tez koagulyatsiya va sust koagulyatsiyalarning ma'nosini tushintiring.
10. Koagulyatsiya konstantasi nima? Uning qiymati nimaga bog'liq?
11. Kolloid sistemalarning koagulyatsiya tezligining elektrolit konsentratsiyasiga bog'liqligi.
12. Yarim koagulyatsiya vaqti nima va uning ahamiyati qanday?
13. Dispers sistemaning barqarorlik koeffitsienti nima?
14. Zarrachalar yuza birligiga ta'sir etuvchi umumiy energiya nimaga teng?
15. DLFO nazariyasiga ko'ra kichik potensiallar sohasida ajratuvchi bosimning qiymati qanday kattaliklarga bog'liq?
16. Yuqori potensiallar sahasida ajratuvchi bosimning qiymati qanday kattaliklarga bog'liq?
17. DFLO nazariyasi bo'yicha kolloid zarracha potensiallarini masofa bo'yicha o'zgarish grafigini tushintiring.
18. Elektrolitlar ta'sirida koagulyatsiyaning qanday qoidalari bor?
19. Elektrolitik itarilish kuchlari va molekulyar tortishishni hisobga olgan holda kolloid sistemalarning elektrolitlar bilan koagulyatsiyasini tushuntiring.
20. Koagulyatsiya chegarasi nima?

21. Shulse–Gardi qoidasi ta'riflang va izohlang. Nima uchun Shulse–Gardi aniqlagan koagulyatsiya chegarasining qitsmati hisoblangan qiymatidan biroz farq qiladi?
22. Sirt aktiv moddalar bilan dispers sistemalarni barqarorlashtirishning mohiyati nimada? Misollar keltiring.
23. Kolloid sistemalarning barqarorligi va koagulyatsiyasi hozirgi zamon nazariyasining qoidalarini bayon eting.
24. To'qimachilik materiallarini kimyoviy pardozlash jarayonlarida dispers sistemalar barqarorligi va koagulyatsiyasining ahamiyati nimada?
25. Qog'oz ishlab chiqarish texnologiyasida dispers sistemalar barqarorligi va koagulyatsiyasining ahamiyati nimada?

19. Dispers sistemalarning ayrim sinflari

19.1. Sirt aktiv moddalarning sinflanishi va umumiy tavsifi.
19.2. SAMlarning mitselyar eritmalari. Mitsella hosil bo'lish kritik konsentratsiyasi. Solyubilizatsiya.
19.3. Mikrogeterogen sistemalar.
19.4. Yuqori molekulyar birikmalarning eritmalari – kolloid eritmalar sifatida
19.5. Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalari.

19.1. Sirt aktiv moddalarning sinflanishi va umumiy tavsifi

Organik moddalarning ko'pchiligi sirt aktiv moddalar hisoblanadi. Molekulasining tarkibida gidrofil va oleofil qismlarning mavjudligi barcha SAM larga xos jihatidir. Sirt aktiv moddalar suvdagi eritmalarda disotsiyalanish qobiliyatiga qarab ionogen va noionogen sirt aktiv moddalarga bo'linadi. Ionogen sirt aktiv moddalar kation sirt aktiv, anion sirt aktiv va amfoter (amfolit) sirt aktiv moddalarga ajaratiladi.

Kation sirt artiv moddalar suvda disotsiyalansa, sirt aktiv kationlar hosil bo'ladi. Ularga birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi alifatik va aramatik aminlarning tuzlari kiradi. Ular yaxshi koagulyant sifatida suvni tozalash va qurilish ishlarida, bakteritsid,

fungitsid, dezinfeksiyalovchi, korroziya ingibitorlari sifatida qo'llaniladi.

Anion sirt aktiv moddalar suvda anionlar hosil qiladi. Ularga kiradi:

a) karbon kislotalar va ularning tuzlari: $C_{17}H_{35}COONa$ – natriy sterat (sovun), $C_{17}H_{33}COONa$ – natriy oliyat, $C_{17}H_{31}COONa$ – natriy palmetat;

b) alkilsulfatlar $ROSO_2OM$;

c) alkillarilsulfonatlar $RArOSO_2OM$;

d) boshqa funksional guruh tutuvchi moddalar, masalan, fosfatlar, tiosulfatlar.

SAM sifatida $C_{10} - C_{17}$ fraksiyali sintetik yog' kislotalarining tuzlari keng qo'llaniladi. Qo'llanish sohasiga ko'ra ular turli kationlar birga olinadi. Ishqoriy metallarning tuzlari suvli eritmalarda qo'llanilsa, ikki va uch zaryadli kationlarning tuzlari uglevodorodlar muhitida qo'llaniladi. Biroq, kislotali muhitda va ba'zi ionlar ishtirokida yog' kislotalari suvda erimaydigan tuzlarni hosil qiladi. Bu jihatdan alkilsulfatlar va alkilarilsulfonatlar kislotali va tuzli muhitda ham qo'llanilishi mumkin.

Amfoter sirt aktiv moddalarga tarkibida ikkita funksional guruhi bo'lib, ulardan biri kislota xossasiga va ikkinchisi asos xossasiga ega. Bular muhit (pH) ga qarab kation sirt aktiv yoki anion sirt aktiv bo'la oladi. Masalan, ularga tarkibida $-NH_2$, va –COOH guruhlari bor bo'lgan moddalar kiradi.

Noionogen SAM lar eritmalarda ionlarga dissotsilanmaydi. Ularni etilen oksidiga spirtlarni, karbon kislotalarni, aminlarni, alkilfenol va boshqa birikmalarni biriktirib hosil qilinadi. Masalan, oksietillangan alkilspirt quyidagi formulaga ega: $RO(CH_2CH_2)_nH$

Noionogen SAM ning uglevodorod radikali 6 tadan 18 tagacha uglerod atomlariga ega bo'lib, n ning qiymati yuzlargacha yetishi mumkin. Odatda, SAM turli uzunlikdagi polioksietilen zanjiriga ega bo'lgan gomologlardan iborat bo'ladi, shu zpnjir uning gidrofil xususiyatini ta'minlaydi. Zanjir uzunligin o'zgartirib, SAM ning kolloid-kimyoviy xossalarini boshqarish mumkin. OP markali alkilfenol efirlarining sirt aktiv moddasi yaxshi yuvish xususiyatiga ega. Biroq aromatik guruhi bo'lganligi uchun uning biologik parchalanishi qiyin, shu jihatdan so'nggi yillarda qo'llanilishi

cheklangan. Alkil zanjirli noinogen SAM lar oson ibologik emiriladi.

Barcha difil sirt aktiv moddalar chin eritma hosil qiluvchi va kolloid eritma hosil qiluvchi turlarga bo'linadi. Birinchi guruhga uncha katta bo'lmagan radikalli moddalar kiradi. Ular namlovchi, xo'llovchi, ko'pirtiruvchi, flokulyant, dispergator va h.k. sifatida qo'llaniladi. Mitsellyar eritma hosil qiluvchi kolloid sirt aktiv moddalar alohida ahamiyatga ega.

19.2. SAMlarning mitselyar eritmalari. Mitsella hosil bo'lish kritik konsentratsiyasi. Solyubilizatsiya

Kolloid SAM larning asosiy o'ziga xosligi shundan iboratki, ular termodinamik barqaror (liofil) geterogen dispers sistema hosil qila oladi. Ular juda yuqori sirt aktivlikaka ega ekanligi bilan bir qatorda mitsella hosil qilish xususiyatiga ega. Misella hosil qiluvchi sirt aktiv moddalar chin eritmalar va kolloid eritmalar o'rtasidagi vaziyatni egallaydi. Misella hosil qiluvchi moddalarga sovun va har xil kukunlar misol bo'la oladi. SAM larning o'z-o'zidan mitsella – liofil kolloid eritma hosil qilishi uchun yetarli bo'lgan konsentratsiyasi *mitsella hosil qilish kritik konsentratsiyasi* (MKK) deyiladi.

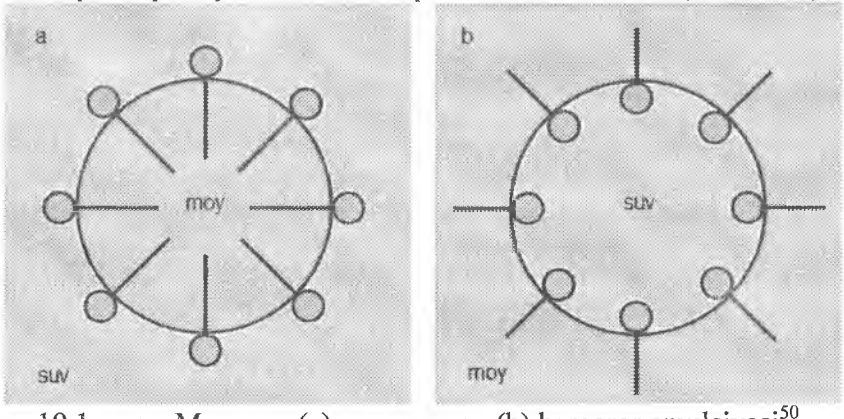
Sovunning kir yuvish ta'siri bir qator kolloid-kimyoviy jarayonlar natijasidir. Yuviluvchi modda sirti – kir yuvish vositasi orasida o'zaro ta'sirini oshishiga aralashtirish, chayqatish, harorat va shunga o'xshash tadbirlar yordam beradi. Sovun eritmalari ta'sirida uglevodorodlarning suvdagi eruvchanligi ortadi, ya'ni sovun molekulalari uglevodorod molekulalari bilan ta'sirlashuvi natijada misellalar kelib chiqadi. Ionogen guruhlar ana shu misellalar tomonidan adsorbsiyalanib, uglevodorod zvenolari orasiga o'rnashadi va sistemani barqaror holatiga olib keltiradi. Bunda solyubilizasiya jarayoni sodir bo'ladi. Demak, moddalarning sirt aktiv moddalar misellalarida erish hodisasi solyubilizasiya deyiladi.

Ma'lumki, Dyukle-Traube qoidasiga binoan, SAM radikalining bitta $-CH_2-$ guruhiga ortishi sirt aktivligini taxminan 3,2 marta orttiradi. Bu quyi molekulyar SAM larga tegishli qoida. Biroq, biroq molekulyar massasi nisbatan katta bo'lgan kolloid SAM larda ham

uglerodlar soni ortganda sirt aktivligi kamroq darajada bo‘lsa ham ortib boradi.

Sirt aktivlikdan tashqari SAM larning yana bir muhim xususiyati *gidrofil-lipofil balansi* (GLB) hisoblanadi. Qutbli guruhning gidrofil xossalari bilan qutbsiz uglevodorod radikalining lipofil (lipos – yog‘) xossasining nisbati GLB soni bilan tavsiflanadi. GLB soni turli SAM larning mitsella hosil qilish va emulsiyalarni barqarorlashtirish xususiyatini solishtirish orqali aniqlanadi.

SAM suv–moy yoki moy–suv turidagi barqaror emulsiyani hosil qilish qobiliyati GLB ni aniqlash imkonini beradi (19.1-rasm).



19.1-rasm. Moy–suv (a) va suv–moy (b) barqaror emulsiyasi[50].

Suv va moyning emulsiyasi hosil bo‘lishida SAM ikki suyuq faza chegara sirtida adsorbsiyalanadi. SAM molekulasining gidrofil qismi suv fazasiga yo‘nalgan, uzun gidrofob radikali moy fazasiga yo‘nalgan. SAM chegara sirtini to‘liq o‘rab olgani holda sirt energiyasini kamaytiradi va zarrachalarni bir-biriga qo‘shilib yiriklashishiga to‘sqinlik qiladi. Shu tariqa termodinamik va kinetik barqaror emulsiya hosil bo‘ladi.

GLB ni hisoblash uchun shartli ravishda natriy oleatnikini 18, trietanoaminnikini 12, olein kislotanikini 1 deb qabul qilingan. Gidrofillik qancha ko‘p bo‘lsa, GLB shuncha katta bo‘ladi, uning qiymati 1 dan 40 gacha o‘zgaradi. Suv va moyning ma’lum emulgator va tekshirilayotgan SAM bilan standart emulsiyasi

[50] go.mail.ru/search_images?fr=[illegible]&q=коллоидная%20химия&frm=web

tayyorlanadi. Emulsiyani 24 soat ushlab turib, eng barqaror emulsiyani tanlab quyidagicha GLB hisoblanadi:

$$GLB_{sm} = \frac{W_A GLB_A + W_B GLB_B}{W_A + W_B} \quad (19.1)$$

bu yerda GLB_{sm} – barqaror standart emulsiya hosil qiluvchi SAM ning GLB soni, W_A – ma'lum bo'lgan emulgator miqdori va GLB_A soni, W_B – tekshirilayotgan SAM miqdori va GLB_B soni.

GLB sonini aniqlashning boshqa usullari ham bor. GLB sonining fizik ma'nosi shundaki, u SAM molekulasini moy fazasidagi adsorbsiya ishini suv fazasidagi adsorbsiya ishiga nisbatini bildiradi. Moyning suvdagi barqaror emulsiyasirni hosil qilish uchun GLB soni 10 dan 16 gacha, suvning moydagi emulsiyasini hosil qilishuchun esa GLB soni 3 dan 5 gacha bo'lishligi tavsiya etiladi.

Yarim kolloid sistemalar. Yarim kolloid sistemalarning mikrogeterogenligi ularning o'ziga xos belgilaridan hisoblanadi, bu xossalar asosan kolloid eritmalarning chin eritmalaridan farq qilishidir. Biroq, bir vaqtning o'zida zol holatida ham chin eritma holatida yoki gel (iviq) holatida bo'ladigan sitemalar ham bor. Bunday sistemalar qaytar termodinamik muvozanat holatida turadi. Yarim kolloid deb ataladigan bunday sistemalarga: sovun va yuvuvchi vositalar eritmalari, ba'zan bo'yqlar, oshlovchi moddlar kiradi.

Yarim kolloid eritmalar sistemalarda chin eritma, zol va gel muvozanat holatida turadi (chin eritma-zol-gel). Kolloid holatda yarim kolloid hosil qilish uchun haroratni kamaytirish yoki dispers fazaning konsentratsiyasini oshirish zarur. Molekulalararo tortilish kuchlari tufayli suvli eritmalarda uglevodrod zanjirlari assosiylangan molekulalrga birlashib, molekulyar massasi 12000- 22000 bo'lgan sferik va plastinkasimon misellalar hosil qiladi.

MKK chin eritmaning taxminan 90% kolloid sistemaga to'la o'tishiga mos keladigan konsentratsiyadir. Ba'zi bir eritmalarning masalan, gomogen sistemaning geterogen sistemaga o'tishi yorug'lik yoyilishining kuchayishiga ko'ra kolloid-kimyoviy xossalarining o'zgarishi bo'yicha misellaning hosil bo'lishi to'g'risida fikirlash mumkin. Shuning uchun eritmaning qator konsentratsiyasi uchun loyqalanish qiymatini tajriba yo'li bilan aniqlab,

$\tau = f(C)$ koordinatalarda egri chiziq tuziladi, hamda egri chiziqning keskin ko'tarish bo'yicha MKK topiladi.

MKK ni osmometrik usul bilan aniqlash mumkin. Misella hosil bo'lishning kritik konsentratsiyasini solyubilizasiya usul bilan ham aniqlanadi.

Agar suvli konsentrlangan sirt aktiv modda eritmasiga suvda erimaydigan organik modda qo'shilsa (aromatik uglevodorodlar, ba'zi bo'yoqlar va boshqalar) vaqt o'tishi bilan tiniq, yoyilmaydigan eritma hosil bo'ladi. Bunda sirt aktiv moddaning misellalarda erish hodisasi, ya'ni solyubilizasiya yoki kolloid erish sodir bo'ladi. Solyubilizasiyalangan modda miqdorini yarim kolloid eritmaning konsentratsiyasiga bog'liqligini aniqlab, tajriba yo'li bilan MKK ni topish mumkin.

Solyubilizasiya polimerlarni emulsiya holatida olishda, bo'yivchi eritmalarni barqarorlashtirishda, farmasevtika, poligrafiya, oziq-ovqat sanoatida va boshqa maqsadlarda keng ko'lamda ishlatiladi.

19.3. Mikrogeterogen sistemalar

Zollarga nisbatan dag'alroq bo'lgan dispers sistemalar mikrogeterogen sistemalar deyiladi. Ulardagi zarrchalarning o'lchami 10^{-7} dan 10^{-4} metrgacha bo'ladi. Ko'pincha bu zarrachalarni oddiy optik mikroskop yordamida ko'rish mumkin, shuning uchun ham mikrogeterogen deb nomlangan. Mikrogeterogen sistemalarga gazsimon dispersion muhitli (aerozol, kukun) va suyuq dispersion muhitli (ko'pik, suspenziya, emulsiya) sistemalar kiradi. Ularning xossalari asosan adsorbsiya, xo'llanish, adgeziya kabi sirt hodisalari bilan belgilanadi. SHu bilan birga ularning har biriga tegishli bo'lgan o'ziga xos xossalarini o'rganish katta nazariy va amaliy ahamiyatga ega.

Aerozollar. Aerozollar gazsimon muhit, masalan havoda, suyuqlik yoki qattiq dispers faza zarrachalaridan iborat sistemadir. Gaz tomondan sirt qatlamini hosil qilib bo'lmaganligi uchun ularda barqarorlikning termodinamik omili amal qilmaydi. Bu sistemalar faqat kinetik barqarorlikka ega shuinng uchun katta konsentratsiyalarda mavjud bo'la olmaydi. 1 sm^3 aerozoldagi

zarrachalar soni 10^7 dan ko'p bo'lmaydi. Gaz muhitida broun harakati ancha intensiv bo'lganligi uchun zarrachlar tez koagulyatsiyaga uchraydi va tez cho'kib qoladi.

Aerozollar katta amaliy ahamiyatga ega. Tabiatda bulut va tumanning hosil bo'lishi, ishlab chiqarishda va turmushda qo'llaniladagan sepish, namlash, himoya qatlamini xosil qilish vositalari, deyarli barcha sanoat korxonalarida ajralib chiqadigan tutun va changlar shular jumlasidandir. Ayniqsa, paxta tozalash va to'qimachilik korxonalarida hosil bo'ladigan momiq changi xom ashyoni behuda sarf bo'lishiga, atrof-muhitni ifloslanishiga, ishchi-xodimlar salomatligi yomonlashishiga sabab bo'ladi. Havodagi dispers faza zarrachalarini ushlab qolish uchun chang kameralari, inersion chantutgich va siklonlar, skrubberlar qo'llaniladi. Lekin ularda nisbatan yirikroq (3-5 mkm) zarrachalar ushlab qolinadi. Mayda zarrachalarni ushlab qolish uchun elektrofiltlardan foydalanish kerak.

Suspeziyalar. Suyuq dispersion muhit va qattiq dispers fazadan iborat mikrogeterogen sistemalar suspenziya deyiladi. Ulardagi dispers faza zarrachalarining o'lchamlari 10^{-6} dan 10^{-4} metrgacha bo'ladi. Suspenziyalarning olinish va barqarorlashtirish usullari ko'p jihatdan kolliod eritmalar – zollarnikiga o'xshash bo'ladi. Suspenziyalarning kolloid eritmalardan keskin farqlanishi ularning molekulyar-kinetik va optik xossalarida bilinadi. Suspenziyalarda diffuziya va osmos hodisalari deyarli kuzatilmaydi. Suspenziyalardan yorug'lik o'tkazilganda opalessensiya hodisasi sodir bo'lmaydi, hiralik namoyon bo'ladi, chunki yorug'lik nurlari yoyilmasdan zarrachalarga urilib sinadi va orqaga qaytadi.

Suspenziyalarda elektr potensiali va qo'sh elektr qavatning tuzilishi zarrachalarning o'lchamiga kamroq bog'liq. Biroq dispers sitemadagi solishtirma sirtning ortishi qo'sh qavatdagi qarama-qarshi ionlarning konsentratsiyasini ortishiga, va o'z navbatida sistemaning ko'plab xossalariga ta'sir ko'rsatadi. Suspenziya agregativ barqarorligining entropiya omili mavjud emas, koagulyatsiya tezligi broun harakatiga bog'liq emas. Agregativ barqarorlikning boshqa omillari suspenziya va ilozollarda o'zaro yaqin bo'ladi. Sedimentatsion beqaror bo'lgan suspenziyalarning cho'kmalali zarrachlarning birinchi kontaktidayoq hosil bo'lganligi

sababli dastlabki strukturasini saqlab qoladi, ko'pincha bo'sh cho'kmalar hosil bo'ladi. Koagulyatsiyaga va sedimentatsiyaga uchragandan keyin bo'sh cho'kmalarni yana dispers holatga o'tishi – peptizatsiya hodisasi suspenziyalarga xosdir.

Emulsiyalar. Dispersion muhit ham, dispers qaza ham suyuqlik bo'lgan erkin dispers sistemalardir. Emulsiya hosil qiluvchi suyuqliklar bir-birida erimaydi yoki qisman eriydigan bo'ladi. Dispers fazani hosil qiluvchi suyuqlik o'lchamlari 10^{-7} m dan ko'z bilan ko'rish mumkin bo'lgan kattalikgacha tomchilar holida ikkkinchi suyuqlik muhitida tarqalgan bo'ladi. Emulsiya hosil qilgan suyuqliklardan biri qutbli, ikkinchisi qutbsiz bo'ladi va u "moy" deb ataladi. Emulsiyalar tabiatda uchraydi (sut, o'simliklar soki va h.k.), insoniyat faoliyatining ko'p sohalarida katta ahamiyatga ega: qurilishda (suspenzion qoplamalar), to'qimachilik, qog'oz va charm (moylovchi, oxorlovchi, oqartiruvchi, bo'yovchi, elimlovchi kompozitsiyalar), oziq-ovqat, kimyo sanoati, meditsina, farmatsevtika, kosmetika juda keng qo'llaniladi.

Suspenziyalar barcha geterogen sistemalar kabi katta solishtirma chegara sirtiga ega, termodinamik beqaror sistemadir. Emulsiyalarda suyuqlik tomchilarining o'z-o'zidan qo'shilishi – koalessensiya hodisasi ro'y beradi. Jarayon flokulyasiya bilan yakunlansa, bir necha tomchilardan iborat agregatlar hosil bo'ladi, ma'lum sharoitda ular yana parchalanib ketishi mumkin. Agar kattaroq agregatlar hosil bo'lsa dispers faza cho'kadi yoki suzib chiqadi va suyuqliklar ikki qatlmaga ajralib qoladi.

Suspenziyalarning barqarorligi zarrachalarning disperslik darajasi, ayrim fazalarni hosil qiluvchi suyuqliklar zichliklarining farqi, muhitning qovushqoqligi bilan belgilanadi. Albatta yuqori dispers emulsiyalar dag'al dispers emulsiyalarga nisbatan sedimentatsion barqarorligi yuqoriroq. Emulsiyaning koalessensiyaga barqarorligi dispers fazaning konsentratsiyasi bilan, aniqrog'i hajm birligidagi zarrachalar soni bilan va to'qnashuvlar chastotasi bilan belgilanadi. Suyultirilgan emulsiyalar uzoq vaqt saqlanishi mumkin, konsentrlangan emulsiyalarni barqarorlashtirish uchun emulgator qo'shish kerak bo'ladi.

Ko'piklar. Bular yuqori konsentrlangan geterogen sistema bo'lib, dispers faza gaz pufakchalaridan iborat, dispersion muhit esa

pufakchalar orasida yupqa pardani hosil qiladi. Ko'pikning bo'nday strukturasi uni yuqori konsentrlangan emulsiyalarga yaqinlashtiradi. Biroq, o'xshashligiga qaramasdan ko'piklar suspenziyalarga nisbatan ancha beqarordir. Gaz–suyuqlik chegarasida sirt taranglik kerakli darajada kamaymaydi, yupqa parda katta sirt energiyasiga ega bo'ladi.

Ko'pik hosil qiluvchilar sifatida turli sirt aktiv moddalar, jumladan, sovunlar, yog' kislotalari, spirtlar va boshqalar qo'llaniladi. Ko'pik hosil qiluvchilar ikki turga bo'linadi: 1) birinchi turdagi – i quyi spirtlar va kislotalar, ular eritma hajmida va adsorbsion qavatda molekulyar holatda bo'ladi. Bunday SAM saqlovchi ko'pik tezda parchalanadi. 2) ikkinchi turdagi – sovunlar, SAM ning mitsellyar eritmalari. Bunday SAM lar ishtirokida fazalarning chegara sirtida mustahkam gelsimon parda hosil bo'ladi, shuning uchun ko'piklarning barqarorligi yuqoriroq bo'ladi.

Ko'piklarning barqarorligini struktur-mexanik xossalari, qavatlarning adsorbsion-solvatlanish xossalari va ajratuvchi bosim ta'minlaydi. Ko'piklar dispersligi, barqarorligi, karraliliga bilan tavsiflanadi. Ko'pikning dispersligi mikrofotografiyalar asosida turli fraksiyali ko'piklar sonini hisoblash orqali aniqlanadi. Ko'pikning barqarorligi alohida pufakni hamda pufaklar ustunini "erkin yashash" vaqti bo'yicha topiladi.

19.4. Yuqori molekulyar birikmalarning eritmalari – kolloid eritmalar sifatida

Ko'pgina yuqori molekulyar birikmalar (YUMB) odatda erituvchilarda yaxshi erib kolloid eritmalarning xossalariga ega bo'lgan eritmalar hosil qiladi. Ularda satx chegarasi bo'lmaydi. Deyarli hamma kauchuklar benzolda, benzinda va boshqa uglevodorodda (qutubsiz suyuqliklarda) eriydi; oqsillarda va boshqa YUMB tarkibida ko'p qutubli guruhlar bor molekulalar qutubli eruvchilarda – suv, aseton va boshqalarda eriydi. YUMB ning eritmalari nihoyatda turg'un bo'ladi.

YUMB eritmalarning xossalarini ularning o'ziga hos xususiyatlari: molekulyar massasining kattaligi, demak, ularning molekulyar o'lchamining kattaligi; makromolekulalarning shakli belgilaydi.

Polimer makromolekulasi eritmada solvatlangan holatda bo'ladi. Ammo shuni ham aytish kerakki, polimer makromolekulasi qiyin solvatlanadi va uning solvatlanish darajasi kichik bo'ladi. Shuning uchun makromolekulaning solvatlanishi asosida polimer eritmasiga xos bo'lgan xususiyatlarni to'la tushunib bo'lmaydi. Polimerlar eritmasining hamma va har qanday xususiyatlari polimer eritmasining makromolekulyar nazariyasi yordamida tushuntiriladi.

Yuqori molekulyar birikmalarning erishi o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayon bo'lib, ko'pincha issiqlik ajralib chiqadi. Jelatinani suvga, kauchukni benzolga solinganda tashqaridan hech qanday energiya berilmasa ham polimer eritmalari hosil bo'la beradi. Yuqori molekulyar birikmalar eriyotganda stabilizator kerak emas (liofob eritma tayyorlashda stabilizator qo'shiladi). Polimer moddalar eritmasi termodinamik barqaror sistemadir. Bu eritmalar istalgan muddatgacha o'z barqarorligini saqlab qoladi.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmasining asosiy xususiyatlaridan biri uning qaytarilishidir. Boshqacha aytganda, eritma muvozanatga har tomonlama kela beradi va muvozanat holat muvozanat sodir bo'lish yo'liga bog'liq emas. Shuning uchun ham chin eritmalarning muvozanat holati tenglamasini, Gibbsning fazalar qoidasini yuqori molekulyar birikma eritmalariga ham qo'llash mumkin.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmasining qaytar xususiyat va muvozanat holatga ega ekanligi benzilsellyuloza, nitrotsellyuloza, polivinilxlorid va shu kabi bir qator polimer eritmalarida ham kuzatildi. Hamma vaqt eritmaning geterogen sohasida o'zgarmas temperaturada erigmaning turg'un konsentratsiyasi olinadi. Demak, polimer moddalarning erishi past molekulyar moddalarning erishi kabi chegarali bo'ladi va polimer eritmalariga fazalar qoidasi to'la qo'llaniladi. Shunday qilib, polimer moddalar eritmasi chin eritmadir. Yuqori molekulyar birikmalarning eritmalari chin eritma xossalaridan tashqari yana kolloid sistemalarga xos bo'lgan xususiyatlarga ham egadir. Polimer moddani u erimaydigan erituvchida kolloid holatgacha disperlash (maydalash) yoki polimer eritmasida erituvchini almashtirish bilan assotsilangan makromolekulani kolloid zarracha o'lchamiga kondensirlash (yiriklashtirish) orqali kolloid eritma olinadi. Olingan dispers barqaror

bo'lishi uchun sistemaga stabilizator (emulgator) qo'shiladi. Bunday sistemalarga sintetik latekslar misol bo'la oladi.

Polimerning biror erituvchidagi eritmasini hosil qilish imkoniyati o'zgarmas bosimda Gibbs energiyasining qiymati bilan aniqlanadi. Polimerni erish jarayonida ham zarrachalar soni ortadi. Bunda entropiya musbat qiymatga ega bo'ladi, ya'ni $\Delta S > 0$. Har qanday fizik-kimyoviy jarayonlar kabi polimerning erish jarayoni ham sistama energiyasining kamayishi bilan sodir bo'ladi. Agar $\Delta G < 0$ bo'lsa, erish jarayoni energiyaning kamayishi bilan sodir bo'ladi va berilgan polimer berilgan erituvchida erishi mumkin.

Polimerlarning bir jinsli termodinamik barqaror sistemalar – eritmalar hosil qilish qobiliyatiga quyidagi omillarning ta'sir ko'rsatadi:

erituvchi va polimerlarning tabiati;
polimerlarning molekulyar massasi;
temperatura va polimer zanjirining qayishqoqligi;
polimerlarning kimyoviy tarkibi;
polimerlarning strukturasi;
makromolekulalararo kimyoviy bog'lar;
mexanik aralashtirish.

Makromolekulaning zanjirsimon tuzilishi polimer erish jarayonining o'ziga xos bo'lgan xususiyatlarini vujudga keltiradi. Polimer eritmasi hosil qilishning o'ziga hosliklaridan biri bo'kishdir. Polimerlirning kichik molekulyar erituvchi tanlab, shishishi natijasida hajmning ko'payishiga bo'kish deyiladi. Polimer molekulasi va erituvchining o'zaro diffuziyasi deyish ham bo'kish sababi – YUMBlarga hos jarayon bo'lib, eriydigan modda bilan erituvchi molekulalarining o'lchami hamda ularning diffizion tezligi o'rtasida katta farq bo'ladi.

Polimerlarning bo'kishi har doim erish bilan tugallanmaydi. Ma'lum chegaragacha bo'kish natijasida erish sodir bo'lmaydi va polimer ma'lum hajmgacha bo'kadi, ya'ni gel hosil bo'ladi. To'rsimon strukturaga ega bo'lgan polimerlar masalan, uglevodorodda vulkanlangan kauchuk ma'lum chegaragacha bo'kadi.

YUMB eritmalari va kolloid eritmalarning umumiy xossalari:

1) Dispers faza zarrachalarining o'lchami o'zaro yaqin;

2) Molekulalar o'lchamlari katta bo'lishi natijasida YUMB eritmalari o'zining molekulyar-kinetik xossalari bo'yicha kolloid eritmalarga yaqin;
3) YUMB eritmalari tipik kolloid sistemalarga nisbatan kam miqdorda bo'lsa ham nur tarqatish xususiyatiga ega;
4) Oquvchanligi bo'yicha Nyuton qonuniga bo'ysinmaydi;
5) Ko'p miqdor elektrolitlar qo'shilganda YUMBlarning eritmadan ajralib chiqishi kuzatiladi.
6) Vaqt o'tishi bilan strukturalanish xossasiga ega.

Shu bilan birga bu eritmalarning farqlanuvchi xossalari ham bor:
1) Kolloid eritmada zarracha yuzlab, minglab quyi molekulyar birikma agregatlangan holatda bo'ladi, YUMB ning yuzlab, minglab quyi molekulyar monomer molekulalari kimyoviy bog'lanib, bitta yirik makromolekulani hosil qilgan;
2) YUMB eritmasi gomogen sistema, kolloid eritma mikrogeterogen sistema;
3) YUMB eritmasi ham kinetik, ham termodinamik barqaror sistema, kolloid eritma kinetik beqaror, koagulyatsiya hodisasiga uchraydi;
4) YUMB ning xatto suyultirilgan eritmasini qovushqoqligi kolloid eritmanikidan ancha katta.

Suyultirilgan liozollar va YUMB eritmalarining qovushqoqlik nazariyasi Eynshteyn tomonidan asoslangan. Nazariya makroskopik qattiq sferik zarrachalarning haraklanishidagi siljish va qo'shimcha aylanma harakatlarini hisobga oluvchi gidrodinamik tenglamalarga asoslangan. Eynshteyn dispers sistemaning qovushqoqligi η, dispersion muhitning qovushqoqligi η_0 va dispers fazaning hajmiy ulushi φ uchun quyidagi bog'liqlikni taklif etgan:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi) \qquad (19.2)$$

α – dispers faza zarrachasining shakliga bog'liq bo'lgan koeffitsient. Sferik zarrachalar uchun $\alpha = 2{,}5$ ga teng.

Dispers sistemaning nisbiy va solishtirma qovushqoqligi uchun (19.2) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\eta_{nis} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \alpha\varphi \qquad (19.3)$$

$$\eta_{sol} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{nis} - 1 = \alpha\varphi \qquad (19.4)$$

Eynshteyn nazariyasidan kelib chiqadiki, suyultirilgan va barqaror dispers sistemalar Nyuton suyuqliklari jumlasiga kiradi, ularning qovushqoqligi dispers fazaning hajmiy ulushiga bog'liq, lekin dispersligiga bog'liq emas.

Eynshteyn nazariyasini Shtaudinger suyultirilgan polimer eritmasining qovushqoqligi uchun qo'lladi. Unga ko'ra tayoqchasimon makromolekulalar tutuvchi eritmaga quyidagi bog'liqlik to'g'ri keladi:

$$\eta_{sol} = KMC \qquad (19.5)$$

bu yerda K – berilgan polimeranalogik qator va berilgan erituvchi uchun xarakterli bo'lgan koeffitsient, M – polimerning molekulyar massasi, C – polimerning eritmadagi massa ulushi.

(19.5) tenglamadan polimer eritmasi solishtirma qovushqoqligini konsentratsiyaga nisbati (keltirilgan qovushqoqlik) eritma konsentratsiyasiga bog'liq emas va polimerning molekulyar massasiga to'g'ri proporsional:

$$\eta_{kel} = \frac{\eta_{sol}}{C} = KM \qquad (19.6)$$

(19.6) tenglama polimerning molekulyar massasini aniqlash uchun qo'llaniladi. K konstantasining qiymatini shu polimerning quyi molekulyar fraksiyasi molekulyar massasini krioskopik yoki osmometrik usulda aniqlab topiladi.

Shtaudinger tenglamasi faqatgina qattiq tayoqsimon zarrachalar uchun chiqarilganligi uchun ham noto'g'ri natija olinadi. Real polimer molekulalari esa o'zining qayishqoqligi tufayli eritmada turli konformatsiyalarda bo'lishi mumkin. Shuning uchun ham tajribadan qoniqarli natijalar olish maqsadida tenglamaga o'zgartirishlar kiritish taklif qilingan. Shtaudinger tenglamasiga doimiy qo'shimcha a'zo kiritiladi va tenglamadagi η_{sol}/C o'rniga xarakteristik qovushqoqlik $[\eta]$ ishlatiladi:

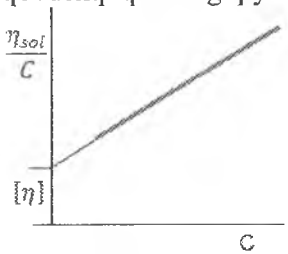
$$[\eta] = K_m M + y \qquad (19.7)$$

y – erituvchi tabiatiga bog'liq.

Xarakteristik qovushqoqlik quyidagi formuladan topiladi:

$$[\eta]_{\lim C \to 0} = \eta_{sol}/C \qquad (19.8)$$

Xarakteristik qovushqoqlikni eksperimental aniqlash uchun η_{sol}/C ning C ga bog'liqlik grafigini chizib η_{sol}/C ning qiymatini $C_o \to 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilish kerak (19.2 rasm). Bu to'g'ri chiziqning ordinata o'qidan kesgan bo'lagi xarakteristik qovushqoqlikning qiymatidir.



19.2-rasm. Xarakteristik qovushqoqlikni aniqlash grafigi.

Xarakteristik qovushqoqlik polimer alohida-alohida makromolekulagacha dispersalangan cheksiz suyultirilgan eritmaning qovushqoqligini ko'rsatadi. Shuning uchun η ning qiymati alohida makromolekulaning oqimga ko'rsatgan gidrodinamik qarshiligini belgilaydi, deb hisoblash mumkin.

Makromolekula qancha uzun bo'lsa, ularning oqimga ko'rsatuvchi gidrodinamik qarshiligi shuncha ko'p bo'ladi. Bundan shu narsa kelib chiqadiki, xarakteristik qovushqoqlik bilan erigan polimer zanjirining uzunligi orasida bog'lanish bo'lishi kerak.

Hozirgi vaqtda molekulyar massani topish uchun ko'pchilik hollarda quyidagi umumiy ko'rinishga ega bo'lgan Mark-Kun-Xauvink empirik tenglamadan foydalaniladi:

$$[\eta] = K_m M^a \qquad (19.9)$$

bu yerda K_m – bir polimergomologik qatordagi polimerlarning ma'lum erituvchidagi eritmasi uchun doimiy koeffitsient; α – eritmadagi makromolekula shaklini xarakterlovchi qiymat.

19.5. Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalari

Jismlarning strukturasi deganda uni tashkil etuvchi tarkibiy qismlar – atomlar, molekulalar va kichik zarrachalarning fazoda qanday bog'liqlikda joylashganligi tushiniladi. Qator sabablarga ko'ra agregativ barqaror dispers sistemalarning strukturasi chin eritmalarning strukturasiga o'xshash bo'ladi. Bu yerda ham asosiy farq dispers sistemalar zarrachalrining katta o'lchamda ekanligi, dispersligi va geterogenligidir. Strukturalarning paydo bo'lishi va

xarakterini, odatda mexanik xossalar bo'yicha o'rganiladi. Qovushqoqlik, qayishqoqlik, plastiklik, mustahkamlik bevosita jismlarning tuzilishi, strukturasi bilan bog'liq, ularni struktur-mexanik xossalar deyiladi. Sistemaning struktur-mexanik xossalarini o'zgarishini *reologiya* – moddiy sistemalarning deformatsiyasi va oqishi to'g'risidagi fan o'rganadi.

Kolloid sistemalar fizik-kimyosining eng muhim vazifalaridan biri dispers sistemalar struktur-mexanik xossalarini o'rganish va shu munosabat bilan ularning tuzilishi va kimyoviy tarkibini ham o'rganishdir. Kolloid va mikrogeterogen sistemalar strukturasini kogulyasion (tiksoptrop-qaytar) va kondensasion-kristallazasion (qaytmas buzuluvchan) sistemalarga bo'lish mumkin. Birinchi turdagi sistemalarga dispers sistema agregativ turg'unligining pasayishi natijasida hosil bo'luvchi strukturalar kiradi. Ikkinchisiga esa zarrachalar orasidagi bog'lanish asosiy valentlik hisobiga tashkil topgan strukturalar kiradi. Bunday strukturalar yo zarrachalari orasidagi mustahkam kimyoviy bog'lanish hosil bo'lish hisobiga yoki yangi faza kristalanish jarayonida paydo bo'ladigan kristallarni o'sishi tufayli yuzaga keladi.

Kondensasion-kristallizasion strukturalarining mustahkamligi koagulyasion strukturalarnikidan bir necha marta yuqoridir, ular tiksotrop emas va qaytmas buziladigan.

Sistemalarni strukturalash yangi reologik xossalar kompleksini o'z ichiga oladi. Masalan, ular normal yoki chin suyuqliklarning oqimi uchun o'rinli bo'lgan Nyuton qonuniga bo'ysunmaydi. Nyuton qonuniga ko'ra jismning siljish kuchlanishi deformatsiya tezligiga proporsional. Bu qonun quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$P = \eta\varepsilon\,;\ \varepsilon = \frac{dv}{dx} \qquad (19.10)$$

bu yerda P – suyuqlikni v tezlik bilan oquvchanligini ta'minlovchi siljish kuchlanishi, η – muhitning qovushqoqligi, ε – oquvchanlik rivojlanishi deformasiyasining tezlik gradenti.

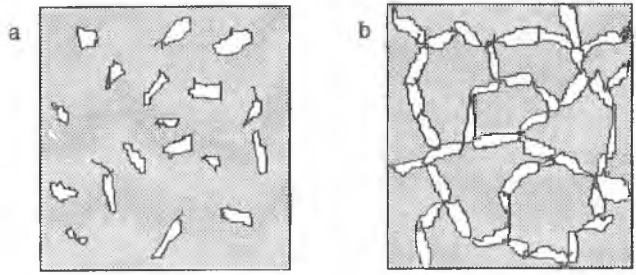
Nyuton qonuniga asosan siljish kuchlanishining ozgina o'zgarishi tezlik gradientining proporsional o'zgarishiga olib keladi. Qonunga bo'ysinuvchi suyuqliklarning qovushqoqligi siljish kuchlanishini tezlik gradientiga nisbati sifatida aniqlanadi. Qovushqoqlik siljish kuchlanishiga bog'liq bo'lmay faqat suyuqlikning haroratiga

va tabiatiga bog'liqdir. Bunday suyuqliklar normal yoki Nyuton suyuqliklari deb ataladi. Zarrachalari sferik shaklga ega bo'lgan ko'pgina dispers sistemalar suyultirilgan ($AgI, AgCl$ zollarning suspenziyalari) oqqanda Nyuton qonuniga bo'ysunadi.

Zarrachalar assimmetrik shaklga ega bo'lgan dispers sistemalar [$Fe(OH)_3, Al(OH)_3$ zollari, bo'yoqlari, loy va boshqa suspenziyalar, shungdek yuqori polimerlarning eritmalari) Nyuton qonunlariga bo'ysunmaydi va strukturalangan sistemalar deb ataladi.

Strukturalangan sistemalar qanday hosil bo'lishligini ko'rib chiqamiz. Dispers sistemalar va yuqori molekulyar birikmalarning eritmalarida vaqt o'tishi bilan ba'zan o'z-o'zidan, ba'zan qandaydir tashqi ta'sir natijasida strukturalanish hodisasi ro'y beradi. Tashqi ta'sir sifatida erituvchi moddani bug'lantirish natijasida konsentratsiyani ortishi, temperaturani keskin kamayishi, struktura hosil qiluvchi moddani qo'shilishi kabi omillar bo'lishi mumkin. Hajm birligidagi zarrachalar sonini kamayishi, ularning kinetik harakatchanligini keskin kamayishi natijasida zarrachalar o'rtasida zanjirsimon bog'lar hosil bo'ladi.

Sferik shakldagi zarrachalarning strukturalanish ehtimoli kamroq. Cho'ziqroq shakldagi, ayniqsa tayoqchasimon shakldagi zarrachalar oson strukturalanadi. Zarrachalar uchlari bilan birikib, to'rsimon strukturalarni hosil qiladi (19.3-rasm). Dispersion muhit suyuqligi paydo bo'lgan to'rlarning yacheykalariga joylashib qoladi. Strukturalangan sistemaning qovushqoqligi keskin kamayadi, xatto oquvchanlik butunlay yo'qoladi.



19.3-rasm. Strukturalanmagan (a) va strukturalangan dispers sistemalar.

Strukturalangan dispers sistemalarni gellar, YUMB eritmalarini iviqlar deb nomlanadi. Makromolekula qutbli guruhlarining bir-biri bilan ta'sir etishi natijasida molekulalararo ta'sirlashish yoki vodorod bog'lar hosil bo'lishi mumkin. Shunday qilib, gel va iviq hosil bo'lishi molekulalararo ta'sir kuchlarining yuzaga kelishi va bu fazoviy tuzilishdagi kuchlarning sekin-asta tartibga tushish jarayonidan iboratdir.

Ko'pincha gel va iviq hosil bo'lishida bir-birlari bilan ta'sirlashayotgan molekulalarning ayrim qismlari qisman tartiblanadi. Tartiblanish darajasi moddalarning tabiati va strukturalanish sharoitga bog'liq. Temperatura, konsentratsiyasi, elektrolitlar va boshqa qator omillar tartibli tuzilishning hosil bo'lishiga katta ta'sir ko'rsatadi. Odatda temperaturaning ortishi gel va iviq hosil bo'lishiga qarshilik ko'rsatadi. Haqiqatan broun harakati intensiveligining ortishi bilan molekulalararo bog'lar va ularning yashash vaqti kamayadi, natijada, strukturalanish qiyinlashadi: temperaturaning pasayishi bilan gel va iviq hosil bo'lishi osonlashadi. Shuni aytish kerakki, eritmaning iviqqa, iviqning eritmaga o'tishi to'xtovsiz davom yetadi, ya'ni kristallanish va suyuqlanish temperaturalari kabi iviqlanishning ham qat'iy belgilangan temperaturasi bo'lmaydi.

Yuqori molekulyar modda eritmasi konsentratsiyasining ortishi bilan ularning iviqlanish temperaturai ham ortadi. Masalan, jelatinaning 30-40 foizli konsentrlangan eritmasi 30°C da, uning 10 foizli suyultirilgan eritmasi 22°C atrofida iviqqa aylanadi.

Sistemaning minimal strukturalanish konsentratsiyasi moddalarning tabiati bilan uning eritmadagi molekula shakliga bog'liq. Masalan, agar-agarning 0,2 foizli eritmasi uy temperaturaida yaxshi iviqlanadi, kauchukning konsentrlangan eritmasi uy temperaturaida iviqqa aylanmaydi. Kauchuk eritmalari faqat quyi temperaturalardagina (-30° dan -40°C gacha) iviq hosil qiladi. Kauchukning yomon iviqlanishi uning molekulasida qutbli guruhlarning yo'qligi bilan tushuntiriladi.

Yuqori molekulyar amfoter elektrolitlarning, masalan, oqsillarning iviqlanishiga eritma pH i katta ta'sir ko'rsatadi. pH izoelektrik nuqtaga to'g'ri kelganda polimer juda yaxshi iviqlanadi, chunki makromolekula zanjirida bir xil sondagi bir-biriga qarama-qarshi zaryadlangan ion guruhlar joylashgan, ular polimer makromole-

kulalari orasida bog‘ hosil qiladilar. pH o‘zgarishi bilan izoelektrik nuqtaning ikkala tomonidagi makromolekulalar bir xil zaryadga ega bo‘lib qoladi, bu esa bog‘ hosil bo‘lishiga yo‘l qo‘ymaydi va iviqlanishga halal beradi. Lekin, bu eritmaga ko‘p miqdorda elektrolit qo‘shilsa, ionogen guruhlarning ionlanish darajasi kamayadi va qaytadan iviqning hosil bo‘lish tendensiyasi ortadi.

Yuqori molekulyar moddalar eritmasining iviqlanishiga past molekulyar elektrolitlar ham ta’sir ko‘rsatadi.

Molekulalararo bog‘larning hosil bo‘lishidan tashqari ma’lum sharoitda birgina makromolekulaning turli uchastkalari orasida ham bog‘lar yuzaga keladi. Bu holda globulyar iviq hosil bo‘ladi. Suyultirilgan polimer eritmasining konsentratsiyasi juda kichik bo‘lgani uchun molekula zanjirlari eritmada bir-biri bilan uchrashmaydi, ya’ni molekulalararo bog‘ hosil bo‘lish imkoniyati bo‘lmaydi. Shuning uchun birinchi qarashda iviq hosil bo‘lishi mumkin emasdek tuyuladi. Lekin molekulaning zanjiri qayishqoq bo‘lib, unda bir-biriga ta’sir eta oladigan atomlar guruhi borligidan makromolekulaning turli segmentlari orasida molekulyar bog‘lar yuzaga keladi. Natijada alohida burilgan molekulalar iviq hosil qiladi. Bunday globulyar iviqni hosil qilgan polimer molekulasining zanjiri o‘z konformatsiyasini endi o‘zgartira olmaydi va polimerning qovushoqligi kamayadi. Bunday globulyar iviqlar buzilmaguncha, eritma butunlay iviqlanmaydi, chunki bog‘ hosil qilishi mumkin bo‘lgan guruhlar globula ichida bog‘ hosil qilib, band bo‘lib qoladi. Agar eritmani suyultirish bilan globulyar iviq parchalansa va so‘ngra sovitilsa, eritma odatdagi oquvchanligini yo‘qotib, butunlay iviqqa aylanadi. Ma’lum sharoitda tayyorlangan jelatina eritmasi globulyar iviqqa misol bo‘la oladi.

Gel va iviqlarning eng muhim xususiyatlaridan biri uning mexanik xossasidir. Ula mustahkam fazoviy tuzilishga ega bo‘lganligi uchun siljitish kuchlanishining ma’lum qiymatigacha oquvchanlikka ega bo‘lmaydi. Siljitish kuchlanishidan pastda gel va iviqlar o‘zlarini elastik jismdek tutadi.

Siljitish kuchlanishining kritik miqdori zarrachalararo bog‘ning mustahkamligi va soniga bog‘liq. Agar bog‘lar mustahkam bo‘lmasa, mexanik aralashtirish yoki chayqash tuzilishni buzadi va sistema suyuqlikka aylanadi. Tashqi kuchning olinishi natijasida

eritma ba'zan yana o'z-o'zidan strukturalanib qolishi ham mumkin. Agar gel va iviq mustahkam bo'lsa, ya'ni kimyoviy bog'lar natijasida hosil bo'lsa, kuchli mexanik energiya ta'sirida buziladi va avvalgi holatiga qaytib kelmaydi.

Gel va iviqning xossasiga konsentratsiya juda katta ta'sir ko'rsatadi. Ma'lum hajm birligidagi sistema o'zida juda kam zarrachalararo bog' tutsa, u odatda juda elastik bo'ladi. Zarrachararo bog'lar ko'p bo'lgan sistemalar esa kam elastik bo'ladi.

Agar gel va iviq hosil qiluvchi bog'lar mustahkam bo'lib, temperatura struktura yo'qotilguncha oshirilganda ham saqlanib qolsa, iviq temperatura o'zgarishi bilan shishasimon holatdan yuqori elastik holatga o'tadi va relaksatsion hodisaning hammasi yuzaga keladi. Aksincha, bunday bog'lar ko'p bo'lmasa, temperaturaning ko'tarilishi bilan bog'lar soni kamayib boradi. Ma'lum temperaturada bu bog'lar hosil qilgan fazoviy tuzilish yo'qolsa, sisrema buziladi va eritmaga aylanadi. Bu hodisa gel va iviqning suyuqlanishidan iborat bo'lib, odatda juda kichik temperatura intervalida sodir bo'ladi. Strukturalangan sistemaning o'ziga xos xususiyatlaridan biri erituvchi chiqarib yuborilganda ham o'zining ichki tuzilishini saqlab qolishidir. Masalan, bir-biridan faqat turli miqdorda erituvchi tutishi bilan farqlanuvchi ikki iviq quyi temperaturada quritilsa va so'ng bu ikki iviq erituvchida bo'ktirilsa, o'zining avvalgi shakliga qaytib keladi.

Ba'zi strukturalar o'ziga hos xususiyatlarga ega, masalan, to'r bo'shliqlaridagi suyuqlik ikkinchi suyuqlik bilan siqib chiqariladi. Agar ikkinchi olingan suyuqlik birinchisi bilan aralashadigan bo'lsa, jarayon iviqni ikkinchi suyuqlikka tushirish bilan amalga oshiriladi. Agar suyuqliklar o'zaro aralashmasa, jarayon ikkala suyuqlikni o'zida erita oladigan uchinchi suyuqlik vositasida bajariladi. Masalan, suvli iviqdan suvni spirt bilan siqib chiqarish mumkin, u keyin qandaydir uglevodorod, jumladan, benzol bilan ham almashtirilishi mumkin. Ko'pincha yangi tayyorlangan strukturalangan sistema vaqt o'tishi bilan tarkibidagi erituvchini chiqarib yuborib, o'z hajmini kamaytiradi. Natijada suyuq va iviqsimon makrofaza hosil bo'ladi. Bu hodisa *sinerezis* deb ataladi. Sinerezis hodisasining sodir bo'lish sabablaridan biri shuki, iviq hosil bo'lishda sistema muvozanatga kelmagan bo'ladi. Ivish hodisasi sekin-asta borganligi uchun

iviqning hosil bo'lish vaqti cho'zilib ketishi ham mumkin. Bunda iviqlar uzoq vaqt o'z tuzilishini bog'larni ko'paytirish tomoniga qarab o'zgartiradi va vaqt o'tishi bilan iviqning hajmi kamayadi. Bu esa iviqda ortiqcha erituvchi hosil bo'lishi va uning toza holda ajralib chiqishiga olib keladi. Bunday hodisa polimerlarning kichik konsentratsiyali eritmalaridan iviq tayyorlashda oson sodir bo'ladi. Bu holda polimer molekulasi diffuziyalangan ko'p miqdordagi erituvchini saqlab turadi, go'yo iviq bilan erituvchi o'zaro muvozanatda bo'ladi. Ammo vaqt o'tishi bilan, ya'ni bog'lar sonining ortishi bilan to'r o'zida ortiqcha erituvchini tutib turolmay qoladi va uni siqib chiqaradi.

Sinerezis vaqtida gel va iviq hajmining kamayishi sistemaning boshlang'ich konsentratsiyasiga bog'liq. Boshlang'ich konsentratsiy qancha kam bo'lsa, sinerezis vaqtida sistema hajmi shuncha ko'p o'zgaradi. Odatda temperaturaning ortishi gel va iviqning cho'kishi uchun zarur bo'lgan molekulalar qayta joylashishini osonlashtiradi, ya'ni sinerezisning sodir bo'lishiga yordam beradi. Lekin temperaturaning haddan tashqari oshirilishi sistemaning suyulishiga ham olib keladi. Tashqi bosim tabiiy ravishda sinerezis hodisasining sodir bo'lishiga yordam beradi. Sinerezis hodisasi biologiya, meditsina, texnika va sut sanoatida, sintetik smolalar ishlab chiqarishda juda muhim ahamiyatga ega.

Nazorat savollari.

1. Sirt aktiv moddalar qanday belgilari bo'yicha sinflanadi?
2. Kation SAM larga qanday birikmalar kiradi va ular nima maqsadlarda ishlatiladi?
3. Anion SAM larga qanday birikmalar kiradi va ular nima maqsadlarda ishlatiladi?
4. Amfoter SAM larga qanday birikmalar kiradi va ular nima maqsadlarda ishlatiladi?
5. Noionogen SAM larga qanday birikmalar kiradi va ular nima maqsadlarda ishlatiladi?
6. Yarim kolloidlar qanday xossalar bilan tafsiflanadi? Yarim kolloidlarga misollar keltiring?

7. Yarim kollidlarning misellalyar massasini qanday usullar bilan aniqlash mumkin?
8. Mitsellaning tuzilishini izohlang.
9. Mitsella hosil bo'lish kritik konsentratsiyasi nima?
10. Solyubilizatsiya deb nimaga aytiladi?
11. Solyubilizatsiya hodisasi texnologik jarayonlarda qanday ahamiyatga ega?
12. Suspenziyalar, emulsiyalar, ko'piklar, aerozollarnig olinishi va xossalari.
13. Yuqori molekulyar birikmalarni qanday asosiy xossalari harakterlaydi?
14. YUMB eritmalari qanday qanday xossalarga ega?
15. YUMB larni erish termodinamikasining asosiy qoidalarini bayon eting?
16. YUMB eritmalari va kolloid eritmalar xossalarining o'xshashlik jihatlari va farqlarini izohlang.
17. Liozollarning qovushqoqligi to'g'risida Eynshteyn nazariyasini tushintiriing.
18. YUMBlarning molekulyar massasini qanday aniqlash mumkin?
19. Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalariga nimalar kiradi va qanday o'rganiladi?
20. Dispers sistemalarda strukturalarni hosil bo'lishi
21. Qanday shakldagi zarrachalar qiyinroq va osonroq strukturaladi?
22. Dispers strukturalarning strukturalanishi qanday omillarga bog'liq?
23. Struktaralangan sistemalarning nomi va o'ziga xos xossalri.
24. Sinerezis nima va uning ahamiyati nimada?
25. Normal va strukturalangan sistemalarning qovushoqligi.

GLOSSARIY

O'zbekcha nomi	*Inglizcha nomi*	*Ruscha nomi*	Ma'nosi
Absorbsiya	*Absorption*	*Абсорбция*	Adsorbent hajmiga (ichiga) gaz va suyuqlikning yutilishi.
Adsorbent	*Adsorbent*	*Адсорбент*	Yuzasida boshqa moddalarni yutuvchi modda.
Adsorbsiya	*Adsorbtion*	*Адсорбция*	Suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa modda molekulalari, atomlari yoki ionlari yig'ilishi.
Adsorbsiya issiqligi	*Heat absorption*	*Теплота адсорбции*	Adsorbsiya vaqtida ajralib chiqadigan issiqlik.
Aerozol	*Aerosol*	*Аэрозоль*	Dispersion muhiti suv bo'lgan zollar.
Agregativ barqarorlik	*Aggregative stability*	*Агрегативная устойчивость*	Har hil kuchlar ta'sirida disperslikni saqlash qobilyati.
Anod	*Anode*	*Анод*	Musbat zaryadlangan elektrod.
Atom	*Atom*	*Атом*	Kimyoviy bo'linmas eng kichik zarracha.
Atom qutblanish	*Atomic polarization*	*Атомная поляризация*	Molekulani tashkil etuvchi atomlarning nisbiy siljishi.
Bog'lanish energiyasi	*Binding energy*	*Энергия связи*	1 mol modda tarkibidagi bog'larni uzish uchun sarflanadigan energiya.
Bog'ning uzunligi	*Bond length*	*Длина связи*	Bog'langan atomlarning yadrolari orasidagi masofa.
Bug'lanish issiqligi	*Vaporization heat*	*Теплота испарения*	1 mol modda bug'langanda (kondensatlanganda) ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori.
Chin eritma	*True solution*	*Истинный раствор*	Zarrachalarining o'lchami 1 nm gacha (1nm = 10^{-9} m). Tiniq, shaffof, barqaror, yorug'likni o'tkazadi.
Dag'al dispers sistema	*Coarse-disperse system*	*Грубодисперсная система*	Zarrachalarning o'lchami 100 nm dan katta. Loyqa, o'ta beqaror, yorug'likni o'tkazmaydi, strukturalanish xossasiga ega.

Dializ	*Dialysis*	*Диализ*	Kolloid eritmalarni qo'shimcha ionlardan tozalash usuli.
Diffuziya	*Diffusion*	*Диффузия*	Gaz va suyuqlikdagi zarrachalarning issiqlik harakati natijasida o'z-o'zidan tarqalishi. Yuqori konsentratsiyali sohadan past konsentratsiyali soha tomon zarrachalarning harakati.
Dispers sistema	*Disperse system*	*Дисперсная система*	Biror moddaning mayda zarrachalari boshqa modda muhitida tarqalishidan hosil bo'lgan sistema.
Disperslash	*Dispersion*	*Диспергирование*	Katta zarrachalarni maydalab, dispers muhit bilan aralashtirish.
Dissotsiyalanish darajasi	*Degree of dissociation*	*Степень диссоциации*	Dissotsiyalangan molekulalar sonini (miqdorini, konsentratsiyasini) umumiy molekulalar soniga nisbati.
Donor-akseptor bog'lanish	*Donor-acceptor bond*	*Донорно-акцепторная связь*	Bir elementning bo'linmagan elektron jufti (donor), ikkinchi elementning bo'sh orbitali (akseptor) hisobiga hosil bo'ladigan bog'.
Dorn effekti	*Dorn effect*	*Эффект Дорна*	Dispersion muhit suyuqligini membranadan o'tish vaqtida potentsial hosil bo'lish hodisasi.
Dzeta potentsial	*Electrokinetic potential*	*Дзета-потенциал*	Elektrokinetik potentsial.
Ebuliosko-piya	*Ebullioscopy*	*Эбулиоскопия*	Eritmaning qaynash temperaturasini ortishiga asoslangan tadqiqot usuli.
Ekstraksiya	*Extraction*	*Экстракция*	Bir erituvchida erigan moddani boshqa, birinchi erituvchi bilan aralashmaydigan, erituvchi (ekstragent) bilan ajratib olinishi.
Ekstraktsiya	*Extraction*	*Экстракция*	Eritmada erigan moddani erituvchi bilan aralashib ketmaydigan boshqa suyuqlik bilan ajratib olish.
Ekzotermik reaksiyalar	*Exothermal reaction*	*Экзотермическая реакция*	Issiqlik ajralishi bilan boradigan reaksiyalar.

Elektrod	*Electrode*	*Электрод*	Ion o'tkazuvchi faza (elektolit) bilan kontaktda bo'lgan elektron o'tkazuvchi faza.
Elektroforez	*Electrophoresis*	*Электрофорез*	Dispers fazani tashqi elektr toki maydoni ta'sirida qarama-qarshi qutb tomon harakatlanishi.
Elektroliz	*Electrolysis*	*Электролиз*	Elektrolitlarning eritmalaridan yoki suyuqlanmalaridan o'zgarmas elektr toki o'tkazilganda, elektrodlarda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.
Elektron qutblanish	*Electronic polarization*	*Электронная поляризация*	Elektronning atom yadrosiga nisbatan siljishi.
Elektronga moyillik	*Affinity to elektron*	*Сродство к электрону*	Atomga elektron qo'shilishida ajralib chiqadigan energiya.
Elektroosmos	*Electroosmosis*	*Электроосмос*	Dispersion muhitni tashqi elektr toki maydoni ta'sirida qarama-qarshi qutb tomon harakatlanishi
Elektron	*Elektron*	*Электрон*	Atom tarkibiga kiruvchi manfiy zaryadlangan mikrozarracha.
Endotermik reaksiya	*Heat absorbing reaction*	*Эндотермическая реакция*	Enyergiya yutilishi bilan sodir bo'ladigan reaksiya.
Erigan moddaning hajmiy ulushi	*Volume fraction of soluted substance*	*Объёмная доля растворённого вещества*	Erigan modda hajmini eritmaning hajmiga nisbati, 100 ml eritmadagi erigan moddaning hajmi.
Erigan moddaning molyar ulushi	*Molar fraction of soluted substance*	*Молярная доля растворённого вещества*	Erigan modda miqdorini (*n*) eritmadagi barcha moddalar miqdorlari yig'indisiga nisbati.
Erigan moddaning foizi konsentratsiyasi	*Percentage of soluted substance*	*Процентная концентрация растворенного вещества*	Erigan modda massasini eritmaning massasiga nisbati, 100 g eritmadagi erigan moddaning massasi.
Erish issiqligi	*Heat of solution*	*Теплота растворения*	1 mol modda qandaydir miqdordagi toza erituvchida eriganda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori (entalpiya o'zgarishi).

Eritma titri	*Solution titer*	*Титр раствора*	1 ml eritmadagi erigan moddaning massasi.
Eruvchanlik koeffitsienti	*Solubility factor*	*Коэффициент растворимости*	100 g erituvchida erishi mumkin bo'lgan moddaning maksimal massasi.
Faza	*Phase*	*Фаза*	Sistemaning boshqa qismlaridan chegaralangan hamda mustaqil tarkib va termodinamik potensialga ega bolgan moddalar.
Fotokimyoviy reaksiyalar	*Photochemical reactions*	*Фотохимические реакции*	Yorug'lik yoki ultrabinafsha nur ta'sirida boradigan reaksiyalar.
Galvanik element	*Galvanic element*	*Гальванический элемент*	Kimyoviy reaksiya energiyasini elektr energiyasiga aylantiruvchi har qanday qurilma.
Geterogen sistema	*Heterogeneous system*	*Гетерогенная система*	Moddalari o'zaro chegara sirtlari bilan ajralgan sistema.
Geterogen kataliz	*Heterogeneous catalysis*	*Гетерогенный катализ*	Reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator har xil fazada bo'ladi.
Gidrozol	*Hydrosol*	*Гидрозоль*	Dispersion muhiti suv bo'lgan zollar.
Gomogen kataliz	*Homogene-ous catalysis*	*Гомогенный катализ*	Reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bir xil fazada bo'ladi.
Gomogen sistema	*Homogene-ous system*	*Гомогенная система*	Sistema qismlarini o'zaro ajratuvchi chegara sirt bo'lmasa.
Galvanostegiya	*Electroplating*	*Гальваностегия*	Bir metall yuzasiga ikkinchi metallni elektro toki yordamida qoplash.
Hosil bo'lish issiqligi	*Combination heat*	*Теплота образования*	Oddiy moddalardan 1 mol murakkab modda hosil bo'lganda (1 mol murakkab modda oddiy moddalarga parchalanganda) ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori.
Ion bog'lanish	*Ionic bond*	*Ионная связь*	Zaryadlangan zarrachalar ya'ni ionlar o'rtasida elektrostatik tortishish kuchlar hisobiga hosil bo'ladigan bog'.
Ionlanish energiyasi	*Energy of ionisation*	*Энергия ионизации*	Atomdan elektron ajratib olish uchun sarflanadigan energiya.

Issiqlik effekti	*Heat effect*	*Тепловой эффект*	O'zgarmas bosim yoki hajmda sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiyalar vaqtida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlikning maksimal miqdori.
Issiqlik sig'imi	*Heat capacity*	*Теплоёмкость*	Modda massa yoki miqdor birligining temperaturasini 1 K ga ko'tarish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdori.
Izolirlangan sistema	*Isolated system*	*Изолированная система*	Tashqi muhit bilan modda va energiya almashinmaydigan sistema.
Kataliz	*Catalysis*	*Катализ*	Katalizatorlar ta'sirida reaksiya tezligini o'zgarish hodisasi.
Katod	*Cathode*	*Катод*	Manfiy zaryadlangan elektrod.
Kimyoviy adsorbsiya	*Chemical adsorption*	*Химическая адсорбция*	Kimyoviy kuchlar hisobiga ketadigan adsorbsiya.
Kimyoviy kinetika	*Chemical kinetics*	*Химическая кинетика*	Kimyoviy jarayonlar, kimyoviy reaksiyalar tezligi va unga ta'sir etuvchi omillar hamda ularning vaqt davomidagi mexanizmi va qonuniyatlari to'g'risidagi ta'limotdir.
Kimyoviy muvozanat	*Chemical balance*	*Химическое равновесие*	To'g'ri va teskari reaksiya tezligi tenglashadigan holat.
Koagulyatsiya	*Coagulation*	*Коагуляция*	Dispers faza zarrachalarning molekulyar kuchlar ta'sirida o'zaro birlashib, yiriklasha borish jarayoni.
Koagulyatsiya chegarasi	*Threshold of coagulation*	*Порог коагуляции*	Koagulyatsiya vujudga keltiruvchi elektrolitning minimal konsentratsiyasi.
Kolloid eritma	*Colloidal solution*	*Коллоидный раствор*	Zarrachalarining o'lchami 1 nm dan 100 nm gacha. Biroz hiraroq, vaqt o'tishi bilan zarrachalari qo'shilib yiriklashadi va beqaror bo'lib qoladi, yorug'lik nurini atrofga sochadi.
Komponent	*Component*	*Компонент*	Sistemadan ajratib olish mumkin bo'lgan, mustaqil mavjud bo'la

			oladigan, sistemaning tarkibiy qismi hisoblanuvchi alohida kimyoviy modda.
Kondensat-lash	*Condensation*	*Конденсация*	Chin eritmalarni qo'shib, suvda erimaydigan yirikroq zarrachalarni hosil qilish.
Kondukto-metrik titrlash	*Conducto-metric titration*	*Кондукто-метрическое титрование*	Eritma tarkibidagi ionlar miqdorini eritmaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchab topish usuli.
Konsentr-langan eritma	*Concentrated solution*	*Концентри-рованный раствор*	Eritmada erigan moddaning miqdori ko'p bo'ladi.
Kovalent bog'lanish	*Covalent bond*	*Ковалент-ная связь*	Atomlarning umumiy elektron jufti (juftlari) hisobiga hosil bo'ladigan bog'.
Krioskopiya	*Cryoscopy*	*Криоскопия*	Eritmaning muzlash temperaturasini pasayishiga asoslangan tadqiqot usuli.
Kristallanish	*Freezes or solidifies*	*Кристали-зация*	Suyuqlikni qattiq modda holatiga o'tishi.
Kristallanish issiqligi	*Crystalliza-tion heat*	*Теплота кристалли-зации*	1 mol modda kristallanganda (suyuqlanganda) ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori.
Kondensat-lanish	*Condenses*	*Конденсация*	Gazni suyuq modda holatiga o'tishi.
Liozol	*Lyosol*	*Лиозоль*	Dispersion muhiti suyuqlik bo'lgan zollar.
Metall bog'lanish	*Metallic bond*	*Металли-ческая связь*	Metallarning tashqi pog'onasidagi erkin elektron huddi gazga o'xshab betartib va to'xtovsiz harakatlanib, metall atomlarini va ionlarini bog'lashi natijasida hosil bo'ladigan bog'.
Mikrozar-racha	*Microparticle*	*Микрочас-тица*	Oddiy ko'z va mikroskop bilan ko'rinmaydigan juda kichik zarracha.
Molekula	*Molecule*	*Молекула*	Moddaning kimyoviy xossalarini o'zida saqlovchi eng kichik zarrachasi.

Molekulyar refraksiya	*Molecular refraction*	*Молекулярная рефракция*	Molekuladagi hamma elektronlarning qutblanishi.
Molyal konsentratsiya	*Molal concentration*	*Моляльная концентрация*	1000 g erituvchidagi erigan moddaning miqdori.
Molyar konsentratsiya	*Molar concentration*	*Молярная концентрация*	Erigan modda miqdorini eritmaning hajmiga nisbati, 1 dm^3 yoki 1 litr (l) eritmadagi erigan moddaning mollar soni.
Muvozanat konstantasi	*Equilibrium constant*	*Константа равновесия*	To'g'ri reaksiya tezlik konstatasini teskari reaksiya tezlik konstantasiga nisbatiga yoki muvozanat vaqtidagi mahsulotlar konsentratsiyalari ko'paytmasini dastlabki moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasiga nisbati.
Neytrallanishi ssiqligi	*Neutralization heat*	*Теплота нейтрализации*	Vodorod va gidroksil ionlaridan 1 mol suv hosil bo'lishining issiqlik effekti.
Neytron	*Neutron*	*Нейтрон*	Yadro tarkibiga kiruvchi zaryadsiz mikrozarracha.
Normal konsentratsiya	*Normal concentration*	*Нормальная концентрация*	Erigan moddaning ekvivalent miqdorini eritmaning hajmiga nisbati, 1 litr eritmadagi erigan moddaning ekvivalent miqdori.
Nuklon	*Nucleon*	*Нуклон*	Yadrodagi zarracha.
Ochiq sistema	*Open system*	*Открытая система*	Boshqa sistemalar yoki atrof muhit bilan ham energiya, ham moddalar almashinadigan sistema.
Optik zichlik	*Optic density*	*Оптическая плотность*	Tushgan nur intensivligini yutilgan nur intensivligiga nisbatining logarifmi.
Organozol	*Organosol*	*Органозоль*	Dispersion muhiti organik moddadan iborat zollar.
Orientatsion qutblanish	*Orientation polarization*	*Ориентационная поляризация*	Maydon yo'nalishi bo'yicha qutbli molekulalarning joylashishi.
Parallel reaksiyalar	*Simultaneous reactions*	*Параллельные реакции*	Bir vaqtning o'zida ikki yoki undan ortiq yo'nalishda boradigan

			reaksiyalar.
Paraxor	*Parachor*	*Парахор*	Modda molekulasining tuzilishini suyuqlikning sirt tarangligi orqali aniqlash.
Peptizatsiya	*Peptization*	*Пептизация*	Zolning koagulyatsiya mahsulotini qaytadan kolloid eritma holatiga o'tkazish.
Potensiometrik titrlash	*Potentiometric titration*	*Потенциометрическое титрование*	Solishtirma elektrod va aniqlanayotgan ionni saqlangan eritmaga tushirilgan elektrodlardan tuzilgan elementlarning elektr yurituvchi kuchini aniqlash yordamida eritmadagi elektrolitning miqdorini yoki ionning aktivligini aniqlash.
Promotorlar	*Promoters*	*Промоторы*	Katalizator ta'sirini kuchaytiradigan moddalar.
Proton	*Proton*	*Протон*	Yadro tarkibiga kiruvchi musbat zaryadlangan mikrozarracha.
Qaytar reaksiyalar	*Reversible reactions*	*Обратимые реакции*	Bir vaqtda ikkita yo'nalishda (to'g'ri va teskari) boradigan reaksiyalar.
Sedimentatsion barqarorlik	*Sedimenta-tion resistance*	*Седиментационная устойчивость*	Dispers faza zarachalarining sistema butun hajmida bir hil tarqalishi.
Sirt aktiv modda	*Surface-active substance*	*Поверхностно-активное вещество*	Erituvchining sirt taranglikni kamaytiruvchi modda.
Sirt noaktiv modda	*Surface-inactive substance*	*Поверхностно-неактивное вещество*	Sirt taranglikni oshiruvchi modda
Sirt taranglik koeffitsienti	*Surface tension coefficient*	*Коэффициент поверхностного натяжения*	Suyuqlik sirtini 1 kv.m kattalashtirish uchun bajarilgan ish.
Solishtirma issiqlik sig'imi	*Specific heat capacity*	*Удельная теплоёмкость*	1 g moddaning temperaturasini 1 K ga ko'tarish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdori.

Stablizatorlar	*Stabilizers*	*Стабилизаторы*	Dispers sistemalarning hosil bo'lishida ularning barqarorligini ta'minlovchi modda.
Standart hosil bo'lish issiqligi	*Standard formation heat*	*Стандартная теплота образования*	1 mol murakkab moddani oddiy moddalardan $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa bosim va barcha moddalar barqaror agregat holatlarda bo'lgan sharoitdagi hosil bo'lish reaksiyasining issiqlik effektidir.
Standart sharoit	*Standard condition*	*Стандартные условия*	Normal atmosfera bosimi $P^o = 1$ atm $= 1{,}013 \cdot 10^5$ Pa va temperatura $T^o = 298$K.
Sublimatlanish	*Sublimation*	*Сублимация*	Qattiq moddani suyuqlanmasdan gaz holatiga o'tishi.
Sust koagulyatsiya	*Slow coagulatin*	*Медленная коагуляция*	Ikkita zarracha bir-biri bilan birinchi to'qnashganda koagulyatsiyaga uchramaydi, koagulyatsiya tezligi koagulyantning miqdoriga bog'liq.
Suyultirilgan eritma	*Diluted solution*	*Разбавленный раствор*	Eritmada erigan moddaning miqdori kam bo'ladi.
Suyuqlik	*Liquid*	*Жидкость*	Moddaning agregat holati, o'z shakliga ega emas, u qanday idishga solinsa, o'sha idish shaklini oladi, idishning butun hajmini egallash uchun suyuqlik gazlar kabi kengaymaydi. Uni siqish amalda qiyin. Zarrachalar orasidagi masofa ularning o'lchamlaridan kichik, lekin zarrachalar orasida ayrim bo'shliqlar mavjud. Shu bo'shliqlar hisobiga suyuq modda zarrachalari bir joydan ikkinchi joyga siljiydi, ya'ni suyuqlik oqish xossasiga ega.
Tez koagulyatsiya	*Fast coagulation*	*Быстрая коагуляция*	Ikkita zarracha bir-biri bilan birinchi to'qnashgandayoq o'zaro birikib yirik zarracha hosil qilgan koagulyatsiya.
To'yingan eritma	*Saturated solution*	*Насыщен-ный раствор*	Eritmada erigan moddadan yana qo'shilsa erimaydi.

To'yinmagan eritma	*Unsaturated solution*	*Ненасыщен-ный раствор*	Eritmada erigan moddadan yana qo'shilsa erib ketadi.
Vodorod bog'lanish	*Hydrogen bond*	*Водород ная связь*	Tarkibida elektromanfiyligi katta bo'lgan elementlar (*F, O, N, Cl, Br*) va ular bilan bog'langan *H* bo'lgan birikmalarda elektron zichliklarining farqi hisobiga hosil bo'ladigan molekulalararo va ichki molekulyar bog'.
Vodorod elektrod	*Hydrogen electrode*	*Водородный электрод*	H^+ bo'lgan eritmaga tushirilgan, 1 atm da H_2 bilan to'yintirib turilgan platinirlangan platina tayoqchasi.
Vodorod ko'rsatkich	*Gidrogen ion exponent*	*Водородный показатель*	Eritmadagi vodorod ionlari konsentratsiyasining manfiy o'nli logarifmi.
Yonish issiqligi	*Heat of combustion*	*Теплота горения*	1 mol modda yonganda ajralib chiqadigan issiqlik miqdori.
Yopiq sistema	*Closed system*	*Закрытая система*	Boshqa sistemalar yoki atrof muhit bilan energiya almashinmaydigan, lekin moddalar almashinadigan sistema.
Zanjir reaksiyalar	*Chain reactions*	*Цепные реакции*	Bir, ikki va ko'p molekulalyar mexanizm bilan boradigan reaksiyalardan tashqari zanjir mexanizmi bilan boradigan murakkab reaksiyalar.
Zarracha	*Particle*	*Частица*	Moddiy olamni, jismlarni tashkil etuvchi, o'lchamga va shaklga ega bo'lgan mayda kichik birligi.
Xemosorbsiya	*Chemio-sorption*	*Хемосорбция*	Kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi bilan boradigan adsorbsiya.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. David W. Ball. Physical Chemistry. Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, 2011, 857 p.
2. Robert J. Silbey, Robert A. Alberty, Moungi G. Bawendi. Physical Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. 2005, 958 p.
3. Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. "Complete Chemistry" for Cambridge IGCSE®, OXFORD University press. 2011, 320 p.
4. K.S. Birdi. Surface and Colloid Chemistry. CRC Press USA, 2009, 744 p.
5. Tharwat Tadros. Encyclopedia of Colloid and Interface Science. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013, 1449 p.
6. Рустамов Х.Р. Физик кимё. Дарслик. Т.: Ўқитувчи, 2000, 488 б.
7. Бобоев Т., Рахимов Х.Р. Физик-коллоид кимё. Дарслик. Т.: Ўқитувчи, 2004, 502 б.
8. Nurillaev Sh.P. Fizikaviy kimyo. Darslik. T.: "IQTISOD-MOLIYA", 2014, 496 b.
9. Естратова К.И. Физическая и коллоидная химия. М.: "Высшая школа", 1990, 487 с.
10. go.mail.ru/search_ images?fr=main&q= коллоидная%20 химия &frm=web
11. http://bookre.org/reader?file=636291
12. http://libedu.ru/l_b/frolov_yu_g_/kurs_kolloidnoi_himii__pover-hnostnye_javlenija_i_dispersnye_sistemy.html

MUNDARIJA

So‘z boshi 3

I. MOLEKULA VA MODDA TUZILISHI 4

1. “Fizik va kolloid kimyo” fanining mazmuni, predmeti, maqsad va vazifalari 4

1.1. “Fizik va kolloid kimyo” fanining mazmuni, predmeti, maqsadi va vazifalari, usullari 4

1.2. Hozirgi zamon fizik va kolloid kimyosining ahamiyati... 5

1.3. Fizik va kolloid kimyoning bo‘limlari 6

Nazorat savollari 7

2. Modda tuzilishi 7

2.1 Atom tuzilishining kvant-mexanik taxlili 7

2.2. Molekula tuzilishi va kimyoviy bog‘larning kvant-mexanik taxlili 14

2.3. Kimyoviy bog‘ning xossalari 17

2.4. Modda tuzilishini aniqlash usullari: refraksiya va paraxor 21

2.5. Spektroskopiya usullari 22

Nazorat savollari 27

II. KIMYOVIY TERMODINAMIKA ASOSLARI 29

3. Termodinamikaning birinchi qonuni 29

3.1. Termodinamikaning asosiy tushunchalari 29

3.2. Termodinamika birinchi qonunining postulatlari, ahamiyati 33

3.3. Ichki energiya. Entalpiya 34

3.4. Issiqlik va ish 37

3.5. Termokimyo. Fizik-kimyoviy jarayonlarning issiqlik effektlari 39

3.6. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti. Gess qonuni. Issiqlik sig‘imi 41

Nazorat savollari 50

4. Termodinamikaning ikkinchi qonuni 51

4.1. Jarayon turlari: o‘z–o‘zidan boradigan va bormaydigan, termodinamik qaytar va qaytmas jarayonlar 52

4.2. Ikkinchi qonunning asosiy vazifasi va postulatlari 53

4.3. Entropiya. Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan matematik ifodasi..... 56
4.4. Xarakteristik funksiyalar va termodinamik potensiallar.. 61
4.5. Jarayonlarning borish imkoniyatlari va yo'nalishining mezonlari..... 64
4.6. Termodinamikaning uchinchi qonuni 66
Nazorat savollari..... 67
5. Kimyoviy reaksiyalar muvozanati..... 68
5.1. Massalar ta'siri qonuni. Muvozanat konstantasi..... 68
5.2. Muvozanat konstantasining turli ifodalari va ular o'rtasidagi bog'lanish..... 69
5.3. Kimyoviy potensial. Kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamalari..... 71
5.4. Muvozanat konstantasining temperaturaga bog'liqligi. Reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari..... 75
5.5. Kimyoviy muvozanatni siljishiga ta'sir etuvchi omillar.. 76
Nazorat savollari..... 78
III. NOELEKTROLIT ERITMALARI VAFAZALAR MUVOZANATI..... 79
6. Noelektrolitlarning eritmalari..... 79
6.1. Eritmalarning umumiy tavsifi..... 79
6.2. Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash usullari..... 80
6.3. Eritmalarning tabiati va erish mexanizmi haqida zamonaviy tasavvurlar..... 83
6.4. Osmos va osmotik bosim. Vant-Goff qonuni..... 84
6.5. Eritmalarning bug' bosimi. Raul qonuni..... 89
6.6. Krioskopiya va ebulioskopiya..... 90
Nazorat savollari..... 92
7. Fazalar muvozanati..... 94
7.1. Asosiy tushunchalar. Gibssning fazalar qoidasi..... 94
7.2. Bir komponentli sistemalar: suvning holat diagrammasi..... 97
7.3. Ikki komponentli sistemalar. Suyuq holatda o'zaro cheksiz eriydigan, qattiq holatda o'zaro erimaydigan sistemalar. Termik analiz..... 99
7.4. O'zaro cheksiz eriydigan uchuvchan suyuqliklar sistemasi. Eritmalar bug'ining tarkibi..... 102

7.5. Rektifikatsiya..... 107
7.6. Chekli eriydigan va o'zaro erimaydigan suyuqliklar. Taqsimlanish qonuni. Ekstraksiya..... 110
Nazorat savollari..... 112
IV. ELEKTROKIMYO ASOSLARI..... 114
8. Elektrolitlarning eritmalari..... 14
8.1. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi, dissotsilanish darajasi. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar, dissotsilanish konstantasi..... 114
8.2. Elektrolit eritmalari xossalarining noelektrolitlarnikidan chetlanishi..... 118
8.3. Aktivlik. Eritmaning ion kuchi..... 119
8.4. Suvning ion ko'paytmasi, eruvchanlik ko'paytmasi. Vodorod ko'rsatkich, bufer eritmalari. Tuzlarning gidrolizlanishi..... 121
8.5. Elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi..... 127
8.6. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik..... 130
8.7. Konduktometrik titrlash..... 132
Nazorat savollari..... 135
9. Elektrodlardagi jarayonlar va elektr yurituvchi kuch..... 136
9.1. Elektrodlarda potensiallarning hosil bo'lishi..... 137
9.2. Galvanik elementlar, ularning elektr yurituvchi kuchi.... 138
9.3. Standart elektrod potensiali, elektrokimyoviy kuchlanishlar qatori..... 142
9.4. Elektrodlarning turlari..... 146
9.5. Potensiometrik titrlash..... 150
9.6. Elektroliz..... 151
9.7. Faradey qonunlari. Elektrokimyoviy ekvivalent. Elektrolizning amaliy qo'llanilishi..... 155
Nazorat savollari..... 159
V. KIMYOVIY KINETIKA..... 161
10. Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi..... 161
10.1. Formal kinetika. Reaksiya tezligi va tezlik konstantasi... 161
10.2. Kimyoviy reaksiyalarning molekulyarligi va tartibi..... 163
10.3. Reaksiya tartibini aniqlash usullari..... 168
10.4. Reaksiya tezligini temperaturaga bog'liqligi. Vant–Goff, Arrenius tenglamalari..... 171

10.5. Murakkab reaksiyalar.
Fotokimyoviy va zanjir reaksiyalar..... 173
10.6. Molekulyar kinetika, aktiv to'qnashishlar nazariyasi..... 178
Nazorat savollari..... 182
11. Kataliz..... 183
11.1. Katalizning umumiy xossalari va qonuniyatlari..... 183
11.2. Gomogen va geterogen kataliz..... 186
Nazorat savollari..... 190
VI. DISPERS SISTEMALARNING SINFLANISHI, OLINISHI, MOLEKULYAR-KINETIK VA OPTIK XOSSALARI..... 191
12. Dispers sistemalarning asosiy tushunchalari va sinflanishi..... 191
12.1. Kolloid kimyo – sirt hodisalar va dispers sistemalar haqidagi fan..... 191
12.2. Zarrachalarning o'lchami bo'yicha dispers sistemalarning sinflanishi..... 194
12.3. Fazalarning agregat holatlari va ularning o'zaro ta'sirlashuvi bo'yicha dispers sistemalarning sinflanishi..... 195
Nazorat savollari..... 198
13. Kolloid eritmalarni olish va tozalash usullari..... 199
13.1. Disperslash (maydalash) usuli bilan kolloid sistemalar olish. Kolloid tegirmonlar..... 199
13.2. Kolloid sistemalar olishning fizik va kimyoviy kondensatlash usuli..... 204
13.3. Kolloid eritmalarni tozalash usullari..... 209
Nazorat savollari..... 211
14. Kolloid sistemalarning molekulyar–kinetik xossala..... 212
14.1. Kolloid sistemalara Broun harakati, o'rtacha siljish kattaligi..... 212
14.2. Diffuziya va diffuziya tezligi..... 215
14.3. Kolloid eritmalarning osmotik bosimi..... 217
14.4. Dispers sistemalarning sedimentatsiyasi..... 218
Nazorat savollari..... 222
15. Dispers sistemalarning optik xossalari..... 223
15.1. Dispers sistemalar optik xossalarini o'ziga xosligi. 223

Opalessensiya – yorug'lik nurining sochilishi.....
15.2. Yorug'lik nurining yutilishi..... 225
15.3. Zarrachalar dispersligini aniqlashning optik usullari..... 227
Nazorat savollari..... 231
VII. DISPERS SISTEMALARDA SIRT HODISALAR, ELEKTROKINETIK HODISALAR, BARQARORLIK OMILLARI..... 233
16. Sirt hodisalar va adsorbsiya..... 233
16.1. Sirt qatlamining o'ziga hosligi. Sirt tarangligi. Gibbsning sirt energiyasi..... 233
16.2. Sirt aktiv moddalar. Sirt aktivlik. Dyukle-Traube qoidasi..... 236
16.3. Xo'llanish, adgeziya, kogeziya..... 139
16.4. Sorbsiya. Adsorbsiya..... 243
16.5. Suyuqlik–gaz va suyuqlik–suyuqlik chegara sirtidagi adsorbsiya. Gibbsning absorbsion izoterma tenglamasi.. 245
16.6. Qattiq adsorbent yuzasida adsorbsiya. Adsorbsiya nazariyalari..... 248
16.7. Elektrolitlarning adsorbsiyasi..... 253
Nazorat savollari..... 255
17. Kolliod sistemalarning elektrokinetik xossalari..... 256
17.1. Kolloid zarrachalarning tuzilishi..... 257
17.2. Qo'sh elektr qavatning tuzilishi. Elektrolitlarning qo'sh elektr qavatga ta'siri..... 258
17.3. Elektrokinetik hodisalar..... 262
Nazorat savollari..... 264
18. Dispers sistemalarning barqarorligi va koagulyatsiyasi... 265
18.1. Dispers sistemalar barqarorligini turlari. Barqarorlik omillari..... 256
18.2. Liofob dispers sistemalar barqarorligi va koagulyatsiyasi asoslari..... 272
18.3. Elektrolitlar ta'siridagi koagulyatsiya..... 277
Nazorat savollari..... 281
19. Dispers sistemalarning ayrim sinflari..... 282
19.1. Sirt aktiv moddalarning sinflanishi va umumiy tavsifi.... 282
19.2. SAMlarning mitselyar eritmalari. Mitsella hosil bo'lish kritik konsentratsiyasi. Solyubilizatsiya..... 284

19.3. Mikrogeterogen sistemalar..... 287
19.4. Yuqori molekulyar birikmalarning eritmalari – kolloid eritmalar sifatida..... 290
19.5. Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalari..... 295
Nazorat savollari..... 301
GLOSSARIY..... 303
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR..... 316

A.S. Rafikov, I.I. Ismoilov

FIZIK VA KOLLOID KIMYO

DARSLIK

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

Muharrir: – I.T. Nishanbayeva
Musahhih: – D.X. Usmanova
Rassom: – U.F. Vaxidov
Kompyuterda sahifalovchi: – M.Sh. Fozilov

Noshirlik faoliyatini boshlagani haqida vakolatli davlat organini xabardor qilgani to'g'risida
TASDIQNOMA № 3991

2021 yil 25 dekabrda bosishga ruxsat etildi
Bichimi 60x84, 1/16. Times New Roman garniturasi.
Ofset bosma. Shartli bosma tobog'i 20 Adadi 400 nusxada.

Toshkent shahar, Uchtepa tumani, Maxorat-71

"Shafoat nur fayz" MChJ bosmaxonasida chop etildi.
Toshkent shahar, Olmazor tumani, Nodira-19
Telefon +99899 993-83-36

ISBN 978-9943-7604-0-0
9 789943 760400