Ш. НАЗАРОВ

ФИЗИК ВА КОЛЛОИД ХИМИЯ

Ш. НАЗАРОВ

ФИЗИК ВА КОЛЛОИД ХИМИЯ

СССР Агросаноат давлат комитетининг олий ва ўрта махсус таълим Бошқармаси қишлоқ хўжалик институтларининг студентлари учун ўқув қўлланма сифатида тавсия этган

Инв. № 538у

ТОШКЕНТ «МЕҲНАТ» 1988

ББК24.5я73+24.6я73
Н 18

Рецензент: профессор Ҳ. Р. РАҲИМОВ

Н $\frac{1806000000-93}{М\ 359\ (04)-88}$ доп. сп. 88

ISBN 5—8244—0033—4

© «Меҳнат» нашриёти, 1988

СЎЗ БОШИ

Ушбу ўқув қўлланма қишлоқ хўжалик институтларининг агрономия, зооинженерия, қоракўлчилик ва ветеринария, тупроқшунослик ва биология факультети студентлари учун мўлжалланган программа асосида ёзилган.

Ҳозирги замон қишлоқ хўжалиги агроном ва зооинженер, қоракўлшунос, ветврач ва биологлардан фақат биохимияни эмас, балки физик ва коллоид химияни ҳам чуқур билишни талаб қилади, чунки бу фанларни билиш одам ва ҳайвонлар организмида содир бўладиган турли физиологик ва патологик жараёнлар моҳиятини тушунишга ёрдам беради. Автор ушбу қўлланмани ёзишда физик ва коллоид химияни ўқитишда орттирган кўп йиллик иш тажрибасига асосланган.

Қўлланмада физик ва коллоид химия бўйича бериладиган маълумотларни умумий биология ва ветеринария, зооинженерия ва қоракўлчилик, агрономиядан олинган мисоллар билан тушунтиришга катта аҳамият берилган.

Автор ушбу қўлланмани ёзишда физик ва коллоид химиянинг систематик лекция курсини эшитиши имконига эга бўлмаган сиртдан ўқувчи студентларнинг мустақил ишини ҳам ҳисобга олди.

Ушбу ўқув қўлланмани нашрга тайёрлашда ёрдам кўрсатган махсус муҳаррир, профессор Ҳ. Р. Раҳимовга автор ўз миннатдорчилигини билдиради.

DENOV TADBIRKORLIK VA PEDAGOGIKA INSTITUTI ARM
№ 25005

ФИЗИК ХИМИЯ

Партия ва ҳукуматимиз ўзининг тарихий қарорларида қишлоқ хўжалигида химия воситаларидан унумли фойдаланишга катта аҳамият беради. Чунончи, КПСС Марказий Комитетининг май (1982 й.) Пленумида қабул қилинган Озиқ-овқат программаси қишлоқ хўжалигини ҳозирги замон илмий ютуқлари асосида ривожлантиришни кўзда тутган.

Биолог ва биохимик, агроном, ветврач ва зооинженер агрохимия ҳамда биохимия билан бир қаторда физик ва коллоид химияни ҳам чуқур билиши керак, чунки бу фанлар ўсимликлар, инсон организмида ва тупроқ таркибида содир бўладиган турли жараёнларни тўла тушуннишга ёрдам беради.

Физик химия химиявий ҳодисаларни физикавий принцип ва қонунлар асосида тушунтирувчи фандир. У бундан тахминан 200 йил муқаддам фан сифатида вужудга келган бўлиб, ҳозирги вақтда специфик текшириш методларига эга бўлган мустақил фан соҳасига айланган. Физик химия турли химиявий реакцияларни ва уларда борадиган физик процессларни ҳар томонлама текшириш билан шуғулланади.

Химиявий реакциялар электр ҳодисаси, иссиқлик ҳодисаси, иссиқлик узатиш, электромагнит тебранишларнинг ютилиши ёки нурланиши каби физикавий жараёнлар билан узвий боғланган. Физик химия химиявий, химия-технологик, медицина, қишлоқ хўжалик ва бошқа олий ўқув юртларида муҳим ўқув предмети ҳисобланади.

Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765) физик химиянинг асосчисидир. У физик химияни «химиявий операциялар натижасида мураккаб жисмларда содир бўладиган ўзгаришларнинг сабабларини физик қоида ва тажрибалар асосида» тушунтириб берадиган фан сифатида таърифлаб берди. У «физикани билмаган химик, ҳамма нарсани пайпаслаб қидирадиган кишига ўхшайди; бу икки фан шундай бир-бирига боғлиқки, бири иккинчисисиз камолатга етмайди»,— деган эди. Модда массаси ва энергиянинг сақланиш қонуни Ломоносовнинг физик химия соҳасидаги энг муҳим кашфиётларидан бири эди. Ломоносов эритма музлаш температурасининг пасайиши унинг концентрациясига боғлиқ бўлиб, бу температура соф эритувчининг музлаш температурасидан паст бўлишини аниқлаб берди. Шундай қилиб, физик химиянинг муҳим бўлимлари

Ломоносов томонидан чет эл олимлари, физик химиянинг асосчиси деб ҳисобловчи олим Вант-Гофф ишларидан 130 йил олдин асослаб берилган эди.

Атоқли рус олими Н. Н. Бекетов 1865 йилда Харьков университетида физик химиянинг систематик курсидан лекциялар ўқий бошлади.

Физик химиядан биринчи дарслик 1876—1877 йилларда Н. Н. Любавин томонидан 2 та китобда нашр этилди. Физик химияни ривожлантиришда Д. И. Менделеевнинг ҳиссаси ҳам катта. У эриган модда билан эритувчи молекулалари орасидаги ўзаро таъсир моҳиятини тушунтириб берадиган эритмаларнинг гидрат назариясини ишлаб чиқди. Шунингдек, газларнинг қовушоқлигини текширди, турли температурада суюқликларнинг сирт таранглигини ва бошқа ҳодисаларни текшириб, тегишли хулосалар чиқара олди.

Физик химияни ривожлантиришда И. А. Каблуковнинг ишлари муҳим роль ўйнади. И. А. Каблуков сувдаги эритмаларда ионларнинг гидратланиши ва бошқа ҳодисаларнинг сабабларини аниқлай олди.

Н. С. Курнаков қотишма ва эритмаларнинг физик химиявий хоссалари таркиб ўзгарганида қандай ўзгаришини текшириб, фанда янги соҳа — физик химиявий анализ методини яратишга муваффақ бўлди.

Н. А. Шилов туташ химиявий реакцияларнинг кинетикаси, эритмада эриган моддаларнинг адсорбцияси соҳасида тадқиқотлар ўтказди.

Н. Д. Зелинский органик химияда каталитик тадқиқотлар олиб борди. М. М. Дубинин газларнинг адсорбцияланиш назариясини ривожлантирди.

Занжир реакцияларни ўрганиш соҳасида Нобель мукофоти лауреати Н. Н. Семенов, сирт ҳодисаларини текширишда П. А. Ребиндер ажойиб натижаларни қўлга киритди.

Физик химия катта амалий аҳамиятга эга. Олимлар турли хил моддалар синтезининг технологик процессларида, ишлаб чиқариш учун каталитик процесслардан фойдаланишда физик химия қонунларига асосланадилар.

Қишлоқ хўжалиги ходими учун физик химиявий текшириш методларининг қиммати шундаки, бу методлар системаларнинг умумий бир бутунлигини бузмасдан туриб, бир вақтнинг ўзида биологик субстратларда содир бўладиган бир қатор физик-химиявий ҳодисаларни ўрганишга имкон беради. Қон, плазма, зардоб, меъда шираси, сут ва бошқаларни текширишнинг химиявий методлари эса биологик суюқликлар таркибига кирадиган моддалар ўртасидаги нормал ўзаро боғланишни бузмаган ҳолда улар ҳақида хулосалар чиқаришга имкон беради.

Биохимик радиоактив индикаторлар методидан фойдаланиб организмда моддалар алмашинувини бузмаган ҳолда организм таркибида модда айланиш ва ҳосил бўлиш процессларини кузатиши мумкин.

Ҳозирги пайтда қишлоқ хўжалигида физик химиявий анализ методлари кенг қўлланилмоқда. Булар жумласига, физиологик эритмалар ва тупроқ эритмаси муҳити реакциясини аниқлаш, тупроқнинг шўрланганлик даражасини билиш, тупроқдаги айрим элементлар миқдорини аниқлаш, уруғ намлигини ҳисоблаш методлари киради.

Қишлоқ хўжалигида коллоид химия ҳам муҳим роль ўйнайди. Коллоид химия юқори (коллоид) дисперс системаларнинг физик-химиявий хоссаларини текширади. Коллоид химия бундан 100 йил муқаддам мустақил фан сифатида ажралиб чиқан.

Умуман, қишлоқ хўжалик ходими учун коллоид химияни билиш алоҳида аҳамиятга эга, чунки бу фан биологик жиҳатдан энг муҳим моддалар — оқсиллар, полисахаридлар, кўпгина липидлардан ташкил топган системаларнинг хоссаларини ўрганади. Ҳужайра, тўқима ва органларда воқе бўладиган барча химиявий процесслар коллоид ҳолатдаги моддалар билан содир бўлади.

Ҳозирги вақтда коллоид химиясиз қишлоқ хўжалигини, озиқ-овқат саноатини, чунончи тупроқ коллоидларини тасаввур этиш мумкин эмас.

I БОБ. МОДДАНИНГ ТУЗИЛИШИ

1-§. Модданинг агрегат ҳолати

Табиатдаги деярли ҳамма моддалар газ, суюқлик, қаттиқ ва плазма ҳолатида бўлади. Бу ҳолатлар модданинг агрегат ҳолати дейилади. Агрегат ҳолат икки омил — молекулалараро таъсир кучлари ва молекулалар иссиқлик харакатининг кинетик энергияси билан характерланади.

Плазма ҳолатдаги модда мусбат зарядли ядролар ёки ионлардан ва электронлардан ташкил топади. Плазмадаги зарралар катта тезликда ҳаракат қилади. Газсимон ҳолатдаги модда кенгайиб катта ҳажмни эгаллаш қобилиятига эга. Газ молекулалари бир-биридан нисбатан узоқ масофага жойлашган, шунинг учун улар орасида ўзаро таъсир кучи кам бўлади. Босим ўзгариши билан газларнинг ҳажми ўзгаради.

Суюқ ҳолатдаги модда айни идиш шаклини эгаллаб, ўз ҳажмини сақлаб қолади. Молекулалараро ўзаро тортишиш кучи суюқликларда газлардагига нисбатан анча катта қийматга эга.

Қаттиқ модда ўзининг шаклига ва ҳажмига эга. Фақат баъзи моддаларгина учала агрегат ҳолатда учраши мумкин. Айрим моддалар фақат бир ёки икки агрегат ҳолатда бўлади. Масалан, $CaCO_3$ ни на суюқ ҳолатда, на газ ҳолатда олиб бўлмайди, чунки у қиздирилганда учмайдиган кальций оксид ва газ ҳолатдаги CO_2 ни ҳосил қилади. Бошқа моддалар бирданига икки ёки уч агрегат ҳолатда учраши мумкин. Масалан, сув

4,579 мм сим. уст. босимида ($6{,}14\times10^2$ ПА) ва 0,0075°С температурада қаттиқ (муз), суюқлик (сув) ва газсимон модда (буғ) ҳолатларда учрайди ва улар ўзаро мувозанатда бўлади. Моддаларнинг суюқ ҳолатдан газ ҳолатига ўтиши *буғланиш*, қаттиқ ҳолатдан газ ҳолатга ўтиши — *сублиматланиш* ва қаттиқ ҳолатдан суюқ ҳолатга ўтиши *суюқланиш* дейилади. Тескари процесслар эса конденсатланиш, сублиматланиш ва қотиш дейилади.

Моддаларнинг агрегат ҳолати ўзгарганда уларнинг хоссалари ҳам ўзгаради. Шунинг учун моддани қайси шароитда қандай агрегат ҳолатда бўлишини билиш аҳамиятга эга.

Заррачаларнинг энг тартибсиз ҳаракати плазма ҳолатдаги моддаларда бўлади. Плазма жуда юқори (бир неча млн. градус) температураларда кучли электр разряд ёки электр магнит нурланиш таъсирида ҳосил бўлади. Бунда модданинг атом ва молекулалари парчаланиб, жуда юқори тезлик билан ҳаракатланувчи мусбат зарядланган ядро ва эркин электронлардан иборат аралашма ҳосил қилади. Шунинг учун плазма кўпинча электрон-ядроли газ деб ҳам аталади. Плазманинг ўзига хос хусусияти шуки, у умуман электр нейтрал. Плазмани кўпинча зарядларнинг ички тақсимланиши жиҳатидан бир жинсли нейтрал система деб бўлмайди. Шунинг учун унда зарядларнинг тебранма ҳаракати плазмада электр магнит тебранишлар манбаини ҳосил қилади. Плазманинг яна бир хусусияти шундаки, у юқори электр ўтказувчанликка эга. Температура қанча юқори бўлса, унинг ўтказувчанлиги ҳам шунча юқори.

2-§. Модданинг газ ҳолати

Газларни паст босим шароитида бир жинсли системалар деб қараш мумкин, чунки газ молекуласининг массаси заррачалараро масофаларга нисбатан жуда кичик бўлгани учун унинг ҳамма қисмида химиявий таркиб ва масса, температура ва босим бир хил бўлади. Молекулалар орасидаги ўзаро таъсир кучини ва молекулаларнинг реал ҳажми ҳисобга олинмайдиган газ *идеал газ* деб аталади. Газлар ҳақидаги асосий қонунлар идеал газлар учун чиқарилган. Газнинг ҳолати асосан T, P, V билан характерланади.

Бойль-Мариотт қонуни ўзгармас температурада ўзгармас газ массасининг ҳажми ва босими орасидаги ўзаро боғланишни ифодалайди; ўзгармас температурада маълум миқдордаги газнинг ҳажми унинг босимига тескари пропорционал бўлади.

Агар P ва V билан газнинг дастлабки босим ва ҳажми, P_1 ва V_1 билан газнинг охирги босим ва ҳажми ишораланса, Бойль-Мариотт қонуни қуйидагича ифодаланади: *ўзгармас температурада маълум газ массасининг ҳажми унинг босимига тескари пропорционал бўлади.*

$$\frac{P}{P_1}=\frac{V_1}{V}$$ ($t=\text{const}$ бўлганда) ёки $P_1V_1=P\cdot V$ ёки

$$PV = \text{const.} \qquad (1,1)$$

Газларга оид Гей-Люссак қонунига мувофиқ, ўзгармас босимда маълум миқдордаги газнинг ҳажми унинг абсолют температурасига тўғри пропорционал бўлади, яъни:

$\frac{V}{T} = \text{const}$ (бунда $T = 273,15 + t$) абсолют температура ёки $V = V_0\left(1 + \frac{1}{273,15} \cdot t\right)$; босим учун $P = P_0\left(1 + \frac{1}{273,15} \cdot t\right)$ (1,3)

Авогадро қонунига кўра, бир хил температура ва бир хил босимда турли газларнинг баравар ҳажмларидаги молекулалар сони бир-бириникига тенг бўлади. Авогадро қонунидан қуйидаги хулоса келиб чиқади: исталган газнинг бир моль миқдоридаги молекулалар сони доимий катталик бўлиб $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ га тенг ва у сон Авогадро сони дейилади. Бойль-Мариотт, Гей-Люссак қонунларини Авогадро қонуни билан бирлаштириб, идеал газнинг ҳолат тенгламаси келтириб чиқарилган. Идеал газнинг ҳолатларига оид Клапейрон ва Менделеев-Клапейрон тенгламалари маълум. Улар қуйидагича ифодаланади: Клапейрон тенгламаси ўзгармас миқдор $\left(\text{газ учун } \frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_1 V_1}{T_1}\right)$ дан иборат;

Менделеев-Клапейрон тенгламаси $PV = n \cdot R \cdot T$ дир. (1,4)

бу ерда: R — универсал газ доимийлиги, унинг қиймати $PV = nRT$ тенгламага қуйидаги ифодаларни қўйиб топилади:

$n = 1$ моль; $P = 1$ атм; $V = 22,414$ л. $T = 273,15°$

у ҳолда

$$R = \frac{P \cdot V}{nT} = \frac{1 \cdot 22,414}{1 \cdot 273,15} = 0,08205 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{град (моль} \cdot K)}$$

ёки $R = 0,08205 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{(\text{моль} \cdot K)}$, бу ерда K — Кельвин градуси.

Бу тенгламада R—1 моль газ 1° қиздирилганда кенгайиб бажариладиган иш. Шунинг учун R турли энергия ўлчов бирликларида турли қийматларга эга. Идеал газ тенгламаси ёрдами билан фақат газнинг босими, температураси ва ҳажмигина эмас, балки унинг молекуляр массасини ҳам топиш мумкин. n моль газ учун Менделеев-Клапейрон тенгламаси $PV = nRT$ шаклини олади; бу ерда n— газнинг моль миқдорлари сони. Бу сонни топиш учун газнинг массаси (g) ни унинг молекуляр массаси (M) га бўлиш керак.

У вақтда Менделеев-Клапейрон тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$PV = \frac{g}{M} RT \qquad (1,5)$$

Бундан молекуляр массани топиш мумкин:

$$M = \frac{gRT}{PV}$$

Агар g, T, P, V лар маълум бўлса, юқоридаги тенгламадан фойдаланиб, газнинг молекуляр массасини ҳисоблаб топиш мумкин, R нинг бошқа қиймати 62360 мм. мл (моль·K); $R = 8,313$ Жоуль (моль×$\times K$); $R = 1,987$ кал (моль·K).

Д. И. Менделеев-Клапейрон тенгламаси газларнинг ҳажми, босими, массаси ва молекуляр массасини ҳисоблашда қўлланилади.

3-§. Газларнинг молекуляр-кинетик назарияси

Газларнинг молекуляр-кинетик назарияси деб, материянинг тўхтовсиз бетартиб ҳаракатланувини ва кинетик энергияга эга бўлган молекулалардан тузилганлигини эътироф этувчи назарияга айтилади. Молекуляр-кинетик назария асослари дастлаб 1738 йилда Д. Бернулли томонидан ва кейинроқ батафсил М. В. Ломоносов томонидан (1744 — 1748 йилларда) яратилган бўлиб, бу назария моддаларнинг атом-молекуляр тузилишини эътироф қилади.

М. В. Ломоносов иссиқликка оид кинетик назария барпо этиб, унинг асосида турли-туман ҳодисаларнинг сабабларини тушунтира олди. XIX асрда молекуляр-кинетик назария Клаузиус, Максвелл ва Больцманнинг ишларида ўз ривожини топди. Бу назариянинг замонавий кўринишини яратишда совет олими Я. И. Франкельнинг хизматлари катта.

Молекуляр-кинетик назария газларнинг кўпгина хоссаларини, масалан, идиш деворига кўрсатадиган босимини, диффузия процессининг секин ўтиш характерини ва температура кўтарилиши билан босимнинг ортиши ва ҳоказоларни тушунишга имкон берди. Кинетик назарияга кўра газ босимини зарраларнинг идиш деворига урилишининг йиғиндиси дейиш мумкин. Газ молекулалари турлича тезлик билан ҳаракатланади, лекин ҳар қайси газ учун муайян температурада молекулаларнинг ўртача арифметик тезлиги ўзгармасдир. Ўртача арифметик тезлик u_a берилган температурадаги молекулалар тезликлари йиғиндисини барча молекулалар сонига бўлиш билан топилади:

$$u_a = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + \cdots u_n}{n} \qquad (1,6)$$

Кўпинча ўртача квадрат тезликдан фойдаланишга тўғри келади. У молекулалар тезликлари квадратининг йиғиндисини барча молекулалар сонига бўлиб, ҳосил бўлган натижани квадрат илдиздан чиқариш йўли билан топилади:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 \cdots + u_n^2}{n}} \qquad (1,7)$$

Газ молекулаларининг тезлиги билан газ босими орасида маълум боғланиш бор. Агар газ заррасининг массаси m, ўртача квадрат тезлик $\bar{u}$, зарраларнинг умумий сони — N, 1 моль газнинг ҳажми V, босим P билан ишораланса, газларнинг кинетик назарияси тенгламасини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$PV = \frac{1}{3} N m \bar{u}^2 \qquad (1,8)$$

Молекуляр-кинетик назариянинг асосий тенгламасидан фойдаланиб, газ молекулаларининг ўртача квадратик тезлигини топиш мумкин: Агар бир моль газ олинса, $PV = \frac{1}{3} Nmu^2$ тенгламадаги N ўрнига Авогадро сони N_A қўйилади. $mN_A = M$ (молекуляр масса) бўлгани учун

$$PV = \frac{1}{3} Mu^2 \text{ келиб чиқади} \qquad (1,9)$$

Менделеев-Клапейрон тенгламасига мувофиқ, $PV = RT$ демак, $RT = \frac{1}{3} Mu^2$. Бундан:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}; \ \bar{u} — \text{ўртача квадратик тезлик.}$$

Демак, газ молекулаларининг ўртача квадрат тезлиги абсолют температуранинг квадрат илдизига тўғри, газнинг молекуляр массасининг квадрат илдизига тескари пропорционалдир.

Молекуляр-кинетик назарияга кўра *ҳамма газларнинг молекулалари бир хил температурада ва бир хил босимда бир хил (баравар) ўртача кинетик энергияга эга бўлади.* Кинетик назария ёрдамида Бойль-Мариотт қонунини қуйидагича изоҳлаш мумкин: газнинг температураси ўзгармаса кинетик энергияси ҳам ўзгармайди. У ҳолда газ учун PV-const бўлади. Бойль-Мариотт қонунидан ҳам худди шу хулосанинг ўзи келиб чиқади.

4-§. Модданинг суюқ ҳолати

Суюқликларнинг хоссалари газларникидан фарқ қилади. Уларнинг молекулалари газ молекулалариникига нисбатан кам ҳаракатчан. Суюқликларда молекулалар орасидаги масофа жуда кичик, шунинг учун суюқликнинг хоссалари кўп жиҳатдан молекулаларнинг ҳажмига ва улар орасидаги ўзаро тортишув кучига боғлиқ. Суюқликлардаги ҳар бир молекула қўшни молекула томонидан тортилади ва ўзи ҳам молекулаларни тортилади. Суюқликлар, газлар, бошқа суюқликлар, қаттиқ жисмлар билан чегара сирт ҳосил қилади. Суюқликлар икки синфга бўлинади:

1. Ассоциланмаган суюқликларда молекулалар мустақил мавжуд бўлиб, бир-бири билан бирикиб мураккаб заррачалар ҳосил қилмайди.

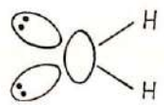
2. Ассоциланган суюқликларда молекулалар ўзаро бирикиб йирикроқ заррачалар ёки полимерлар ҳосил қилади; улар қутбланган суюқликлар жумласига киради (уларнинг молекулалари қутбли тузилишга эга).

5-§. Суюқлик молекулаларининг тузилиши

Сув ўсимлик ва ҳайвон организми ҳаёт кечириши учун жуда муҳим модда ҳисобланади. Бутун ер шарининг $^2/_3$ қисмини

океанлар ташкил қилади. Сув — ўсимлик ва ҳайвон организмининг таркибий қисми. Уларда 50—90% сув бўлади. Сув оқсил коллоидлар таркибига киради ва тирик ҳужайра ҳамда тўқималарнинг тузилишида бевосита иштирок этади.

Ўтган асрнинг бошларида сув оддий H_2O молекулалари бирлан бир қаторда қўшалоқ $(H_2O)_2$ уч каррали $(H_2O)_3$ ва ундан ҳам мураккаброқ заррачалардан таркиб топган ассоциатлардан иборат деб ҳисобланарди. Бу фикр тасдиқланмади ва рентген структура анализ сувда молекулалар тартиб билан жойлашганини кўрсатди. Сувнинг тузилиши жуда яхши ўрганилган. Сув молекуласида H — O — H бурчаги 104,5° ни ташкил қилади, уларнинг жойланиши учбурчак шаклига эга. 1951 йилда Н. Бьеррум сув молекуласи тетраэдрик тузилишга эга, деган тасаввурга келди. Бунга кўра, сув молекуласининг кислороди тетраэдрнинг марказига жойлашган. O<H,H боғланишлар унинг икки чўққиси томон йўналган. Тетраэдрнинг қолган икки чўққисида икки жуфт электронларга эга орбиталлар жойланади:



Шунинг учун ҳам H—O—H бурчак 104,5° га тенг. O—H боғланишнинг қутблилиги деярли кичик, сув молекуласининг диполь моменти 1,87 дебайга ($0{,}614 \cdot 10^{-29}$ Кл.м.га) тенг. Сувнинг шу қадар юқори диполь моментга эга бўлишига сабаб кислород атомида икки жуфт бир-биридан ажралмас тўрт электроннинг борлигидир.

Химиявий бирикмаларда координацион боғли ва кристаллизацион боғли сувлар учрайди. Биринчи ҳолда сув мураккаб модда таркибидаги металл билан бевосита боғланади (масалан, $[Co(H_2O)_6]Cl_3$). Тузлар таркибидаги кристаллизация суви кўпинча тузнинг кристалл панжарасидаги бўш жойларни тўлдиради. Бу сув чиқиб кетганда модданинг молекуляр ҳажми ўзгармайди. Баъзи кристаллгидратларда жуда кўп сув бўлади; масалан, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$. Бундай моддалар худди муз каби тузилишга эга бўлади. Панжара бўшлиқларига туз молекулалари ва ионлари жойлашиб олади. Улар панжарани мустаҳкамлайди. Масалан, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 65°C да суюқланади.

Сув молекуласида қутбларараро масофа 0,0985 нм га тенг (1 нм = 10^{-9} м). Сувнинг алоҳида молекулалари ўзаро водород боғланиш орқали боғланган бўлиб, юқори температурада бу боғлар камаяди. Сувда бошқа ион ва молекулалар пайдо бўлиши билан сувнинг ассоциланиш даражаси пасаяди.

Сувнинг табиатдаги энг муҳим хусусияти унинг бошқа моддаларни ўзида эритишидир. Ўсимликлар озиқ моддаларнинг кўпчилигини сувда эриган ҳолда ўзлаштиради. Табиатда асосан икки хил сув мавжуд — бири оддий сув H_2O ва иккинчи-

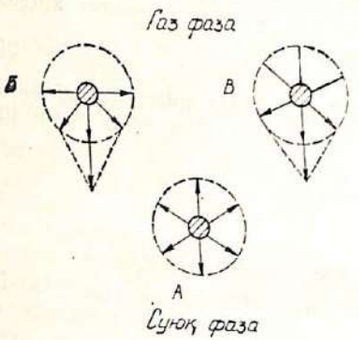
си оғир сув — $Д_2О$ дир. Оғир сувнинг таркибида водород изотопи — дейтерий бўлади. H_2O нинг молекуляр массаси — 18,016.

$Д_2О$ ники 20,029. Оғир сувда анорганик тузлар нисбатан қийин эрийди. Оғир сув атом техникасида қўлланилади.

Суюқликларнинг сирт таранглиги ва уни аниқлаш усуллари

Сирт таранглик молекулалар орасидаги кучларнинг таъсири натижасида юзага келади.

Кинетик назарияга биноан, суюқлик молекулалари турли йўналишларда ҳаракатланади. Суюқлик ичидаги молекула бошқа молекулалар билан қуршаб олинган ва унга таъсир этадиган тортишув кучлари ўзаро мувозанатлашган бўлади. Суюқлик сиртидаги молекулаларга эса фақат пастки ва ён томондан тортишув кучлар таъсир этади (1-расм). Суюқликка ташқаридан таъсир қилувчи кучлар тортишиш кучига нисбатан жуда кичик бўлади. Шунинг учун сиртдаги молекулалар гўё суюқлик ичига тортилиб тургандек бўлади ва суюқлик ўз сиртини кичрайтиришга интилади. Суюқлик сиртини ошириш учун унинг сирт таранглик кучини енгиш керак.



1-расм. Суюқлик сиртидаги ва унинг ичидаги молекулаларнинг қўшни молекулалар билан ўзаро таъсирланиш схемаси.

Суюқлик сиртини 1 $см^2$ ошириш учун сарфлаш лозим бўлган иш сирт таранглик коэффициенти дейилади. У грекча σ (сигма) ҳарфи билан ишораланиб $\frac{Н \cdot м}{м^2}$ ёки $\frac{Н}{м}$ ёки $Ж/м^2$ ларда ўлчанади:

Бу катталиклар бир-бирига тенг: $1\ \frac{Н \cdot м}{м_4} = 1\ \frac{Н}{м}$, чунки 1Ж=1Н.м дир.

$$\sigma = \frac{A}{S}$$

$$A = \sigma \cdot S \qquad (1,10)$$

Бу ерда А — 1 $м^2$ сиртни ҳосил қилиш учун зарур бўлган энергия миқдори, σ — суюқликнинг сирт таранглик коэффициенти, S — сирт катталиги. Суюқликнинг сирт таранглиги температура ва суюқлик буғи босими ортиши билан камаяди. А ни сирт энергия дейилади. Сирт катталашганида А ҳам катталашади. У эркин энергия ҳисобланади. Масалан, туман майда томчилардан иборат беқарор система. Тумандаги майда томчилар ўз-ўзича бирлашиб, йирикроқ томчиларни ҳосил қилишга

интилади; натижада система барқарор ҳолатни касб этади. Сутдаги майда ёғ заррачалари ҳам ўз-ўзича йириклашишга интилади. Натижада сутнинг сирти қаймоқ билан қопланади. Бунда ҳам система барқарорлашади.

Суюқлик сирт таранглигини пасайтирадиган моддалар *сирт-актив* моддалар дейилади. Уларга спиртлар, кислоталар, эфирлар, совун, ароматик бирикмалар, углеводлар, оқсиллар ва бошқа моддалар киради. Суюқликнинг сирт таранглигини оширадиган моддалар *сирт-ноактив* моддалар дейилади ва улар жумласига осон гидратланадиган анорганик тузлар киради.

Сирт таранглигини аниқлашнинг кўп қўлланиладиган усуллари: 1) капилляр ичида кўтарилиш усули, 2) Ребиндер методи, 3) сталагмометрия, 4) ҳалқани суюқлик юзидан узиш методларидир.

Суюқликнинг капилляр ичида кўтарилиш усули шишани ҳўллайдиган суюқликнинг капиллярда кўтарилишига асосланган. Капилляр суюқликка ботирилганда суюқлик капилляр деворини ҳўллаб, сирт таранглик кучи туфайли юқорига кўтарилади. Суюқликнинг капилляр найда кўтарилиш баландлиги h, найнинг радиуси r ва суюқлик зичлиги d бўлса, сирт таранглиги қуйидагича ифодаланади:

$$\sigma = \frac{1}{2}\ r \cdot d \cdot h \cdot g \qquad (1,11)$$

g — оғирлик кучи тезланиши.

Баъзи суюқликлар учун σ қийматлари 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

Баъзи суюқликларнинг сирт таранглик коэффициенти

Суюқлик	$t°C$	$\sigma \cdot 10^{-3}$ Н/м (ҳавога нисбатан)
Бензол	20,0	28,88
Сув	20,0	72,75
Ацетон	20,0	23,70
Скипидар	18,0	26,79
Метил спирт	20,0	23,02
Этил спирт	20,0	22,03
Этил эфир	20,0	17,00
CS_2 (углерод (IV)-сульфид)	20,0	27,63
Сирка кислота	20,0	30,50
Симоб	20,0	471,60

Жадвалдан кўриниб турибдики (симоб ҳисобга олинмаса) сувнинг сирт таранглиги энг катта қийматга эга.

А га ҳамма томондан бир хил куч таъсир этса, Б га фақат пастдан ва ёндан куч таъсир этади, В га пастдан кам куч таъсир этади, ёндан ва тепадан таъсир этмайди.

Демак, капиллярнинг радиуси қанча кичик бўлса, найча ичида суюқлик шунча баланд кўтарилади. Тупроқда намликни сақлаб қолиш учун ер эрта баҳорда бороналанади, бунда капиллярлар бузилиб, сувнинг буғланиши камаяди ва натижада тупроқда нам кўп сақланиб қолади.

Сталагмометрия (томчиларни санаш) усули. Капилляр учидан оқиб тушаётган суюқлик томчиси сирт таранглик таъсиридан шар шаклини олади. Томчининг массаси сирт таранглик кучига тенг бўлиб, сал ошгандагина томчи узилади. Бу усулда сталагмометрдан аввал сув, кейин текшириладиган суюқлик томчиланиб, уларнинг сони n_0 (сув учун), n (текширилаётган суюқлик учун) ёзиб олинади. Сирт таранглик

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0 d}{n d_0} \qquad (1,12)$$

формула билан ҳисобланади. Бу ерда d_0 — сувнинг зичлиги, d — текширилаётган суюқлик зичлиги, σ_0 — сувнинг сирт таранглик коэффициенти.

6-§. Суюқликларнинг қовушоқлиги

Қовушоқлик ёки ички ишқаланиш — суюқликнинг бир қисми ҳаракатига иккинчи қисми тўсқинлик қилиш қобилиятини кўрсатади. Суюқликнинг бир қавати ҳаракатга келса, қўшни қаватлар тўсқинлик қилади. Бу хусусият суюқлик заррачалари орасидаги тутиниш кучларига боғлиқ. Турли суюқликлар учун бу қаршилик турлича бўлади, суюқликнинг иккала қават ҳаракат тезликлари пасайишига ва сиртлар катталигига боғлиқ:

$$F = \eta \frac{du}{dx} S \qquad (1,13)$$

бу ерда S — сирт, $\frac{du}{dx}$ тезликнинг пасайиши, F — қаватлар орасидаги қаршилик кучи. Тенглама (1,13) Ньютон формуласи номи билан юритилади. Агар $\frac{du}{dc} = 1$, $S = 1$ м² бўлса, $F = \eta$ бўлади. Қовушоқликнинг миқдорий характеристикаси қовушоқлик коэффициенти «η» билан ифодаланади.

Ньютон формуласидан: $\eta = \frac{F}{S} \frac{dx}{du}$.

Агар кучни H (ньютонлар), dx ни метр, du ни $\frac{м}{с}$ ва S ни м² лар билан ифодаласак, қовущоқлик коэффициенти Па. с лар билан ўлчанади (с — секунд).

$$[\eta] = \left[\frac{Н}{м^2}\right] \cdot \left[\frac{м}{м/с}\right] = Н.\ с.\ м^{-2} = [К \cdot С^{-1} \cdot М^{-1}] = Па.с$$

(1,13) тенгламага бўйсунувчи суюқликлар «Ньютон суюқликлари» номи билан юритилади. Лекин бу тенгламага бўйсунмайдиган суюқликлар ҳам мавжуд. Масалан, юқори молекуляр моддаларнинг эритмалари Ньютон тенгламасига бўйсунмайди. Суюқликнинг қовушоқлигига тескари қиймат $\frac{1}{\eta}$ суюқликнинг оқувчанлиги деб аталади.

Суюқликларнинг қовушоқлиги температура кўтарилганида камаяди, чунки температура ўзгариши билан суюқликнинг солиштирма ҳажми (яъни 1 г модданинг эгаллаган ҳажми) ўзгаради. Дарҳақиқат, А. И. Бачинский 1913 йилда суюқликнинг қовушоқлиги билан унинг солиштирма ҳажми орасида қуйидаги боғланиш борлигини кўрсатди:

$$\eta = \frac{C}{V - \omega} \qquad (1,14)$$

бу ерда V — суюқликнинг солиштирма ҳажми, C, ω — температурага боғлиқ бўлмаган катталиклар.

Суюқликларнинг қовушоқлигини аниқлаш Пуазель тенгламасига асосланади.

Пуазель тенгламаси. Суюқликнинг қовушоқлигини аниқлаш учун маълум ҳажмдаги суюқликнинг капилляр найдан оқиб чиқиш вақти ўлчанади. Бунинг учун Пуазель 1842 йилда таклиф қилган тенгламадан фойдаланилади:

$$V = \frac{\pi P \cdot r^4 \ t}{8 \eta l} \qquad (1,15)$$

бу ерда t — вақт, V — оқиб чиққан суюқлик ҳажми, $\pi = 3,14$; r — капилляр найча радиуси, P — босим, l — найча узунлиги, η — суюқликнинг қовушоқлик коэффициенти. (1,15) дан η учун қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\eta = \frac{\pi P r^4 t}{8 V l}$$

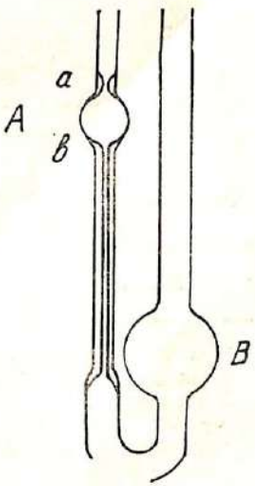
Бу формуладан фойдаланиб суюқликнинг сувга нисбатан қовушоқлиги топилади. Маълум ҳажм сув олиб, унинг капиллярдан оқиб чиқиш вақти аниқланади, сўнгра ўшанча ҳажмдаги суюқликнинг ўша капиллярдан оқиб чиқиш вақти топилади. Буни вискозиметр (2-расм) ёрдамида бажарилади.

Суюқлик қовушоқлиги

$$\eta = \eta_0 \frac{t \cdot d}{t_0 d_0} \qquad (1,16)$$

тенглама билан ҳисобланади. Бунда η_0 — сувнинг қовушоқлиги, t_0 — сувнинг оқиб чиқиш вақти, d_0 — сувнинг зичлиги, t — суюқликнинг оқиб чиқиш вақти, d — унинг зичлиги.

Қовушоқликни аниқлашнинг бошқа усули ҳам бор. Бу усул суюқликка ташланган металл шарнинг ҳаракат тезлигини аниқлашга асосланади. Суюқликка ташланган шарнинг оғирлик кучи таъсири остида пастга тушиш тезлиги Стокс қонуни асосида топилади. Бу қонунга мувофиқ суюқликнинг шар ҳаракатига кўрсатган қаршилик кучи (F) шарнинг ҳаракат тезлигига тўғри пропорционалдир:



2- расм. Вискозиметр.

$$F = 6\,\pi\eta \cdot r \cdot u \qquad (1,17)$$

бу ерда u — шарнинг суюқлик ичида ҳаракатланиш тезлиги.

Агар шарнинг зичлиги D, суюқлик зичлиги d бўлса, шарнинг суюқликдаги массаси Архимед қонунига биноан,

$$P = \frac{4}{3}\,(D - d)\,r^3 g$$

бўлади $\left(g = 9{,}81\ \frac{\text{м}}{\text{сек}^2}\right)$.

Суюқлик ичида шарнинг массаси суюқликнинг қаршилик кучига тенг десак,

$$\frac{4}{3}\,\pi r^3\,(D - d)\,g = 6\,\pi\eta \cdot r \cdot u$$

бўлади. Бунда:

$$\eta = \frac{2}{9}\,\frac{(D - d)\,gr^2}{u} \qquad (1,18)$$

ифодаси келиб чиқади. Тажрибада шарнинг ҳаракат тезлигини ўлчаш мумкин. Сўнгра, суюқликнинг қовушоқлигини бу формула билан ҳисоблаб топиш осон.

Стокс формуласидан фойдаланиб, суюқликларнинг нисбий қовушоқлигини ҳам аниқлаш мумкин. Бунинг учун шарнинг ҳаракат тезлиги аввал стандарт суюқликда, сўнгра синаладиган суюқликда ўлчанади. Бу икки ҳол учун шарнинг ҳаракат тезликлари орасидаги нисбат қуйидагича ёзилади:

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{\eta_2\,(D - d_1)}{\eta_1\,(D - d_2)} \qquad (1,19)$$

бу ерда u_1 — шарнинг стандарт суюқликдаги ҳаракат тезлиги, u_2 — шарнинг синаладиган суюқликдаги ҳаракат тезлиги η_1 — стандарт суюқлик қовушоқлиги, η_2 — синаладиган суюқлик қовушоқлиги, d_1 ва d_2 — стандарт ва синаладиган суюқликларнинг зичликлари, D — шарнинг зичлиги. Бу формуладаги η_1, d_1, d_2, D катталиклари маълум бўлгандан кейин, u_1 ва u_2 ларни ўлчаш йўли билан η_2 ни топиш мумкин. Қовушоқликни билиш табиатда, тирик организмда содир бўладиган муҳим процессларнинг қандай боришини ўрганишда муҳим аҳамиятга эга. Оқсил, углевод, ёғлар ҳамда организмнинг турли суюқликларини (қон, сийдик, лимфа, ошқозон шираси) ўрганишда қовушоқликни аниқлаш муҳим аҳамиятга эга (2- ва 3-жадваллар).

2-жадвал

Баъзи суюқликларнинг қовушоқлик коэффициентлари

Модда	Температура, К	Қовушоқлик $\eta\ 10^{-3}$ Па. с
Сув	293,16	1,005
Этил эфир	293,16	0,243
Этил спирт	298,16	1,190
Чумоли кислота	293,16	1,800
Сульфат кислата	293,16	21,60
Сирка кислота	293,16	1,230
Глицерин	293,16	1499,0
Деготь	293,16	3000,0
Канакунжут мойи	293,16	1000,1

3-жадвал

Турли ҳайвонлар қонининг солиштирма қовушоқлиги

Ҳайвоннинг номи	Ҳайвон қони солиштирма қовушоқлиги $\eta\ 10^{-3}$ Па. с
Чўчқа	5,96
Қўй	4,7
Эчки	4,7
Сигир	3,2

7-§. Суюқликларнинг буғланиши ва қайнаши

Суюқликда молекулалар тўхтовсиз ҳаракатда бўлади, аммо улар бир хил тезликда ҳаракат қилмайди. Баъзи молекулалар нисбатан ортиқча энергияга эга бўлиб, катта тезлик билан ҳаракат қилади. Суюқликнинг сиртқи қаватидаги молекулаларининг тезлиги (демак кинетик энергияси) катта бўлганида уларнинг молекулалараро тортишув кучини енгиб, суюқлик устидаги газ фазага ўтади, яъни суюқлик буғланади. Суюқликнинг буғланиши температурага боғлиқ. Паст температурада суюқлик молекулалари орасидаги ўзаро тортишув кучлари молекулаларнинг ўртача кинетик энергиясидан катта бўлиб, суюқликдан кам молекулалар ажралиб чиқади. Температура кўтарилиши билан суюқлик молекулаларининг ҳаракатланиш тезлиги ва кинетик энергияси ортиб, суюқликдан молекулалар кўплаб ажралиб чиқа бошлайди. Шу молекулаларнинг чиқиб кетиши сабабли суюқлик совийди. Суюқлик берк идишда турган бўлса, суюқликдан чиқаётган молекулалар идиш деворига ёки бир-бирига урилиб, яна суюқликка қайтиб тушади. Суюқлик буғланган сари буғдаги молекулалар концентрацияси ошиб, суюқликка тушадиган молекулалар сони кўпая боради. Маълум вақтдан кейин суюқликдан чиқаётган молекулалар сони суюқликка қайтиб тушаётган молекулалар сонига тенг бўлиб қолади. Суюқлик билан мувозанатда бўлган буғ *тўйинган буғ*, унинг босими эса *тўйинган буғ босими* дейилади. *Ҳар қандай модданинг тўйинган буғ босими маълум температурада шу модда учун ўзгармас катталикдир.*

Суюқликдаги буғ босими ташқи босимга тенг бўлгандаги температура суюқликнинг қайнаш температураси дейилади. Буғ босими атмосфера босимига тенг бўладиган суюқликнинг нормал қайнаш температураси дейилади. Суюқлик буғланганда иссиқлик ютилади. 1 г суюқлик мувозанат ҳолатида буғланганида ютиладиган иссиқлик солиштирма буғланиш иссиқлиги дейилади. 1 моль суюқлик буғланганда ютилган иссиқлик молляр буғланиш иссиқлиги дейилади.

Суюқликлар молекуляр буғланиш иссиқлигининг абсолют шкалада олинган қайнаш температурасига нисбати тахминан ўзгармас қийматдир.

$$\frac{M \cdot l}{T} = 87{,}86 \qquad (1,20)$$

бу ерда M — суюқликнинг молекуляр массаси; l — 1 г суюқликнинг буғланиш иссиқлиги $\left(\frac{\text{Жоуль}}{\text{г}}\ \text{ҳисобида}\right)$; T — суюқликнинг қайнаш температураси (K ҳисобида).

Бу қонда Трутоннинг суюқликларга оид қоидаси бўлиб, амалий ҳисоблашларда кўп қўлланилади. Агар l ни кал/г билан олинса, $\frac{M \cdot l}{T} = 21$ га тенг бўлади (4- жадвал).

DENOV TADBIRKORLIK VA PEDAGOGIKA INSTITUTI ARM № 26005
5384

4-жадвал

Суюқлик	T	(кал/г)	$\frac{Me}{T}$
Метил спирт	337,7	263	24,9
Этил спирт	351,3	204	26,8
Сув	373	539	26,1
Азот	77	47,7	17,4
Водород фторид	290	361	24,9

Сув ва спирт каби ассоциланган суюқликлар учун Трутон константаси 21 дан ортиқлиги жадвалдан кўриниб турибди, чунки бундай суюқликни буғга айлантиришда ассоцианган молекулаларни бир-биридан ажратиш учун қўшимча энергия керак бўлади.

8-§. Модданинг қаттиқ ҳолати

Модданинг қаттиқ ҳолати атомларнинг тартибли жойлашганлиги билан ажралиб туради. Қаттиқ ҳолатда модда заррачалари маълум мувозанат марказлари атрофида тебранибгина туради. Заррачалар орасидаги ўзаро таъсир кучлари катта бўлгани учун қаттиқ ҳолатдаги моддалар муайян шакл ва ҳажмга эга бўлади. Қаттиқ моддалар ички тузилишга, яъни заррачаларнинг бир-бирига нисбатан қандай тартибда жойлашганлигига қараб, кристалл ва аморф моддаларга бўлинади. Аморф моддага мисол қилиб, шишани олиш мумкин. Аморф моддаларнинг молекула ва атомлари симметрик жойлашмаган ва фазовий панжара ҳосил қилмайди. Шунинг учун аморф моддаларда маълум бир суюқланиш нуқта бўлмайди, улар қиздирилганда *маълум температуралар интервалида* қаттиқ ҳолатдан суюқ ҳолатга ўтади.

Кристалл моддаларда атом ва молекулалар симметрик жойлашган бўлиб, фазовий кристалл панжара ҳосил қилади. Бу кристалл панжара кристаллнинг шаклини белгилайди. *Барча кристалл моддалар ўзига хос суюқланиш нуқтасига эга.*

Атом ва молекулаларнинг кристалларда жойлашиш характери турлича. Шунга мувофиқ кристаллар 32 синфга бўлинади: кубик, гексагональ, ромбоэдрик, квадрат, ромбик, моноклин, триклиник ва ҳоказо шаклларда бўлади. Кристаллнинг панжара тузилиши унинг таркибидаги заррачаларнинг химиявий хоссаларига боғлиқ. Кристалл панжаранинг фазовий характерини рентгенографик анализ ёрдамида ўрганиш мумкин. Рентгенографик метод ёрдамида 4 типдаги кристалл панжара: 1) молекуляр, 2) ион, 3) атом, 4) металл панжаралар мавжудлиги топилди. Бу панжараларнинг ҳар бирига кристаллик қаттиқ жисмларнинг маълум типи мувофиқ келади. Молекуляр кристалл панжарали моддаларнинг кристалл панжара тугунларида нейтрал молекулалар бўлади. Агар молекулалар қутбланган бўлса, улар бир-бирига қарама-қарши зарядланган қутблар билан ёндошиб туради. Молекулалар қутбланмаган бўлганда ҳам улар муайян тартибда жойлашади. Азот, водород, кислород каби газлар паст температурада қаттиқ ҳолатга ўтганида молекуляр кристалл панжара ҳосил қилади. Тузлар ионли кристалл

панжараларда кристалланади. Масалан, натрий хлориднинг кристалл панжарасини олсак, унда ҳар қайси натрий иони 6 та хлор иони (Cl^-) билан, ҳар бир хлор иони эса 6 та натрий иони (Na^+) билан қуршаб олинган. Натрий иони мусбат, хлор иони манфий зарядли бўлгани учун улар орасида электростатик тортишиш кучи мавжуд, демак бу моддалар ион боғланишга эга. Атомли кристалл панжара ҳосил қиладиган моддаларда панжара пухта, улардаги атомлар ўзаро ковалент боғланган бўлади. Олмоснинг кристалл панжараси атомли панжарадир. Ковалент боғланиш пухта бўлгани учун кристаллар қаттиқ, суюқланиш температураси юқори бўлади. Металл кристалл панжарада мусбат ионлар орасида доим эркин электронлар барча йўналишларда ҳаракат қилиб туради. Металларнинг электр, иссиқлик ўтказувчанлик, магнит ва бошқа хоссалари эркин электронлар борлигига боғлиқ. Электронлар бир атомдан бошқа атомларга ўтиб туради ва уларни гўё бир-бирига боғлайди. Шунинг учун металларни болғалаш, юпқа лист қилиб ёзиш, сим қилиб чўзиш мумкин.

САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Модданинг агрегат ҳолатлари деганда нима тушунилади?
2. Газ, суюқлик, қаттиқ жисм ва плазма тушунчаларига таъриф беринг.
3. Газ ҳолати қандай қонунлар билан характерланади? Уларга таъриф беринг ва тегишли формулаларини ёзинг.
4. Клапейрон тенгламаси билан Менделеев-Клапейрон тенгламаси орасида қандай тафовут бор?
5. Газларнинг кинетик назарияси нимадан иборат?
6. Температура тушунчасига характеристика беринг.
7. Газларнинг кинетик назариясидан қандай хулосалар келиб чиқади?
8. Молекулаларнинг тезлиги уларнинг массасига боғлиқми?
9. 1 моль CO_2 293 К да 2 л ҳажмни эгаллайди. Менделеев-Клапейрон тенгламаси асосида босими топилсин (жавоби P=11,8 атм).
10. Суюқликларга умумий характеристика беринг.
11. Суюқликнинг сирт таранглиги ва сирт энергияси ҳақида нималар биласиз? У қайси методлар билан аниқланади?
12. Суюқликнинг қовушоқлиги нима? У қандай методлар билан ўлчанади?
13. Сирт-актив ва сирт-ноактив моддалар ҳақида нималар биласиз?
14. Трутон қоидасига таъриф беринг.

II БОБ. ХИМИЯВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА ВА ТЕРМОХИМИЯ АСОСЛАРИ [2]

1-§. Кириш ва асосий тушунчалар

Термодинамика («терме», грекча иссиқлик, «динамис»— куч сўзларидан келиб чиққан)— турли процессларда энергиянинг бир турдан иккинчи турга, системанинг бир қисмдан иккинчи қисмга ўтишини, процессларнинг ўз-ўзича бориш йўналишини ва унинг чегарасини ўрганувчи фандир. Термодинамика асосида уч қонун ётади. Унинг ҳар қайси қонуни инсониятнинг кўп

йиллик кузатиш тажрибаларига асосланган. Бу қонунлардан келиб чиқадиган хулосалар турмушда, техникада, фан тажрибасида тасдиқланиб келмоқда. Энг аввал термодинамиканинг иккинчи қонуни 1824 йилда С. Карно томонидан таърифланган. Биринчи қонуни 1842 йилда Р. Мейер томонидан ва учинчи қонуни 1906 йилда В. Нернст томонидан таърифланган. Бу қонунларни таърифлашда аввал умумий термодинамиканинг асосий тушунчалари билан танишиб ўтамиз. 1) термодинамик система, 2) изолирланган система, 3) берк система, 4) очиқ система, 5) адиабатик процесс, 6) изотермик процесс, 7) изохорик процесс, 8) термодинамик функция, 9) системанинг ички энергияси ва иши, 10) иссиқлик ва энтальпия, 11) моддаларнинг стандарт шароити ҳосил бўлиш энтальпиялари, 12) экзотермик ва эндотермик процесслар, 13) термодинамик параметрлар, 14) термохимиявий тенглама, 15) реакциянинг иссиқлик эффекти ва реакцияда энтальпиялар ўзгариши, 16) энтропия, 17) макро ва микро ҳолатлар, 18) Гиббс энергияси ёки реакцияни ҳаракатга келтирувчи куч. Буларнинг ҳаммаси бир катта структура системани ташкил этади. Улар орасида узвий боғланишлар борлиги фалсафий нуқтаи назардан эътироф этилган.

Термодинамикада ташқи муҳитдан ажралган деб фараз қилинган жисм ёки жисмлар тўплами система деб аталади. Агар системанинг хоссалари жиҳатидан ўзаро фарқланадиган тарқиб қисмлари чегара сиртлар билан ажралмаса, у *гомоген система* ёки аксинча, чегара сиртлар билан ажралса, у *гетероген система* дейилади. Система билан ташқи муҳит орасида ҳеч қандай энергия ва модда алмашинуви бўлмаса, бундай система — *изолирланган система* дейилади. Берк системада энергия алмашинуви мумкин, лекин модда алмашинуви мумкин эмас. Очиқ системада энергия ҳам, модда ҳам алмашина олиши мумкин. Системанинг бир ҳолатдан бошқа ҳолатга ўтуви *процесс* дейилади. Системанинг хоссалари термодинамик параметрлар (босим, температура), яъни турли катталиклар орқали аниқланади. Барча параметрлар икки группага бўлинади. Системанинг катта кичиклиги ва массасига боғлиқ бўлган параметрлар *экстенсив* параметрлар дейилади. Системанинг катта-кичиклигига ва массасига боғлиқ бўлмаган параметрлар *интенсив параметрлар* дейилади. Масса, оғирлик, ҳажм — биринчи параметрлар учун мисол бўла олади; иккинчи параметрларга температура, босим, потенциал ва ҳоказолар киради.

Ҳаракат материянинг мавжудлик формаси бўлиб, энергия модда ҳаракатининг ўлчовидир, яъни энергия моддалар ҳаракатини миқдор ва сифат жиҳатидан характерлайди.

Иш тартибли ҳаракатнинг бир системадан бошқа системага узатилишидан иборат. Иссиқлик молекулаларнинг тартибсиз ҳаракатининг натижасидир.

Системанинг ҳолати физикавий параметрлар билан ифодаланади. Масалан, идеал газнинг ҳолат параметрлари босим (P), ҳажм (V), температура (T) каби катталиклардир. Термодинамикада 4 хил процесс аҳамиятга сазовордир: а д и а б а т и к п р о ц е с с шундай процесски, у изоляцияланган системаларда содир бўлади. Унда иш бажарилиши учун зарурий энергия айни системанинг ш а х с и й э н е р г и я с и д а н о л и н а д и. Демак, иш ички энергия ҳисобига амалга оширилади. Система ташқаридан энергия олмайди ва ташқарига энергия бермайди. И з о б а р и к п р о ц е с с — системада босим ўзгармайдиган шароитда амалга ошади ($P=\text{const}$). И з о х о р и к п р о ц е с с ўзгармас ҳажм ($V=\text{const}$) шароитида, и з о т е р м и к п р о ц е с с ўзгармас температурада содир бўлади ($T=\text{const}$).

Термодинамик системанинг хоссалари — термодинамик функциялар номли параметрларнинг ўзгаришига боғлиқ бўлиб, улар жумласига ички энергия (u), энтальпия (H), энтропия (S) ва Гиббснинг эркин энергияси ёки изобар потенциал (G) лар киради.

Термодинамика ҳозирги вақтда техниканинг жуда кўп тармоқларида катта аҳимият қозонган.

Ички энергия ва энтальпия. Исталган термодинамик система маълум энергия запасига эга бўлиб, термодинамикада бу унинг ички энергияси ҳисобланади. Модда тузилиши назариясига кўра ички энергия ҳаракатланаётган молекулаларнинг кинетик, потенциал электронлар билан атом ядролари орасидаги ўзаро таъсир энергияларининг йиғиндисидан иборат. Лекин бутунлигича олинган модда ҳаракатининг кинетик энергияси ва модда ҳолатининг потенциал энергияси унинг ички энергияси йиғиндисига кирмайди. Ички энергия ўрганилаётган модданинг тури ва массасига, агрегат ҳолатига боғлиқ. Ички энергия одатда «U» ҳарфи билан ишораланади. Системанинг тўлиқ ички энергиясини аниқлаб бўлмайди. Бироқ тажриба йўли билан ички энергия бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтишидаги ўзгаришини аниқлаш мумкин.

Модданинг дастлабки ҳолатида ички энергияси U_1, охирги ҳолатида U_2 бўлса, ички энергиянинг ўзгариши $\Delta U = U_2 - U_1$ бўлади. Изоляцияланган системада барча энергиялар йиғиндиси ўзгармас катталикдир.

Термодинамик системанинг ҳолатини характерлашда муҳим катталиклардан бири энтальпиядир. У ички энергия билан қуйидаги тенглама орқали боғланган

$$H = U + PV \text{ бу ерда } P \text{ — босим, } V \text{ — ҳажм.}$$

Энтальпиянинг абсолют қийматини юқоридаги тенглама ёрдамида ҳисоблаб бўлмайди. Шунинг учун амалда энтальпиянинг ўзгариши ΔH аниқланади:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Энтальция ҳам худди ички энергия каби системанинг ҳолат функциясидир, унинг ўзгариши системанинг фақат дастлабки ва охирги ҳолатларига боғлиқ.

Ички энергиянинг ўзгариши

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \text{ бўлади.}$$

ёки газ ҳолатдаги моддалар учун $P\Delta V = RT\Delta n$ бўлганлиги учун

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nR \cdot T \qquad (II,1)$$

формула мавжуд; бу ерда Δn — процесс вақтида ўзгарган моддаларнинг моллар сонини кўрсатади.

Мисол. 293 K да 1 моль рух суюлтирилган сульфат кислотада эритилган. Реакциядан ажралиб чиққан энергия 143,0928 кЖ ни ташкил этган. Бундан ташқари, реакция натижасида 1 моль водород гази ажралиб чиққан. Бу вақтда система ташқи босимга қарши иш бажарган. Системанинг ички энергияси қанча ўзгарганлиги топилсин.

Ечиш. Мисолни ечиш учун $\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT$ тенгламадан фойдаланамиз. Процесс экзотермик бўлганлиги учун

$$\Delta H = -143{,}0928 \text{ кЖ};\ \Delta n = 1,\ R = 8{,}314 \text{ Ж};\ T = 293\ K$$

$$\Delta U = -143{,}0928 - \frac{1 \cdot 8{,}314 \cdot 293}{1000} = -145{,}5308 \text{ кЖ}.$$

Демак, реакция вақтида системанинг ички энергияси 145,5308кЖ камайган.

2-§. Термодинамиканинг биринчи қонуни

Термодинамиканинг биринчи қонуни энергиянинг сақланиш қонуни бўлиб, алоҳида олинган системада энергиянинг умумий миқдори ўзгармайди, энергия йўқолиб кетмайди ва йўқдан бор бўлмайди. Термодинамиканинг биринчи қонуни математик тарзда қуйидагича ифодаланади:

ёки

$$Q = \Delta U + A$$

$$\Delta U = Q - A \qquad (II,2)$$

Демак, системага берилган иссиқлик Q системанинг ички энергиясини ΔU қадар оширади ва ташқи иш A ни бажаришга кетади. Бу тенглама I қонуннинг математик ифодасидир. Тўлиқ функцияларнинг чексиз кичик ўзгариши d билан ва нотўлиқ функцияларнинг чексиз кичик ўзгариши δ билан ишораланади. Процесснинг бориши йўли маълум бўлганда нотўлиқ функция тўлиқ функцияга айланади, δ ўрнига d ёзилади. Шунда бу функцияни интеграллаш мумкин бўлади. Кичик ўзгариш учун $\delta Q = dU - dA$ шаклида ёзилиши мумкин.

Термодинамиканинг биринчи қонунидан муҳим хулоса келиб чиқади: иссиқлик сарфламасдан иш бажариб бўлмайди ёки изоляцияланган системада барча турдаги энергиялар йиғиндиси ўзгармас миқдордир. Термодинамиканинг биринчи қонунига мувофиқ, энергия сарфламасдан, абадий ишлайдиган машина қуриб бўлмайди.

Энергия йўқдан бор бўлмайди ва йўқолиб кетмайди; фақат эквивалент миқдорда бир турдан иккинчи турга ўта олади.

3-§. Термохимия

Барча химиявий процесслар системанинг ички энергияси ва энтальпияси ўзгариши билан боради. Бу вақтда иссиқлик чиқиши ёки ютилиши мумкин. Ютилган ёки чиқарилган энергия миқдори *реакциянинг иссиқлик эффекти* дейилади. Иссиқлик чиқиши билан борадиган реакциялар *экзотермик*, иссиқлик ютилиши билан борадиган реакциялар *эндотермик реакция* дейилади.

Иссиқлик ютилиши ёки иссиқлик чиқиши билан борадиган реакциялар термохимиявий реакциялар жумласига киради. Иссиқлик эффектини калориметр ёрдамида ўлчаш мумкин. Оддий моддалардан 1 моль бирикма ҳосил бўлганида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори шу бирикманинг *ҳосил бўлиш иссиқлиги* дейилади. Термодинамикада системага берилган иссиқлик мусбат, системадан олинган (яъни ажралиб чиққан) иссиқлик манфий ишора билан белгиланади. Термохимияда эса ютилган иссиқлик манфий, ажралиб чиққан иссиқлик мусбат ишора билан белгиланади:

$$H_2\ (г) + \frac{1}{2}\ O_2\ (г) \rightarrow H_2O\ (с) + 285{,}83 \text{ кЖ/моль}$$

$$N_2\ (г) + O_2\ (г) \rightarrow 2NO\ (г) - 180{,}50 \text{ кЖ/моль}$$

Бу тенгламаларда (г) — газ ҳолатни, (с) — суюқ ҳолатни ифодалайди.

Мураккаб модданинг 1 моль миқдори оддий моддаларга парчаланганда ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик ўша модданинг *ажралиш иссиқлиги* дейилади.

Юқорида келтирилган тенгламалар термохимиявий усулда ёзилган. Агар уларни тармодинамик усулда ёзсак, қуйидагича бўлади.

$$H_2\ (г) + \frac{1}{2}\ O_2\ (г) = H_2O\ (с);\ \Delta H^{\circ}_{297\ (H_2O)} = -285{,}83 \text{ кЖ/моль}$$

$$\frac{1}{2}\ N_2\ (г) + \frac{1}{2}\ O_2\ (г) = NO\ (г);\ \Delta H_{298\ (NO)} = -90{,}25 \text{ кЖ/моль}$$

Бу ерда $\Delta H_{298\ (H_2O)}$ — стандарт шароитда (яъни 1 атм босим ва 298 К да) 1 моль сувнинг оддий моддалардан (H_2 ва O_2 дан) ҳосил бўлиш энтальпиясини кўрсатади; $\Delta H_{298\ (NO)}$ эса стандарт шароитда азот (II)- оксиднинг оддий моддалардан ҳосил бўлиш энтальпиясини ифодалайди. Демак,

$$\Delta H = -Q_p \qquad (II,3)$$

Юқорида ёзилган тенгламалар термохимиявий тенгламалар деб аталади. Уларда уч белгини кўриш мумкин: 1) тенглама-

да дастлабки моддалар ва маҳсулотларнинг формулаларидан ташқари энергетик эффект ҳам ёзилади, 2) уларда касрли коэффициентлар қўллашга рухсат этилади, 3) ҳар қайси модданинг формуласи ёнига қавс ичида унинг агрегат ҳолати кўрсатилади: (г) — газ ҳолат, (с) — суюқ ҳолат, (к) — кристаллик ҳолат, (э) — эритмадаги ҳолат.

Лавуазье-Лаплас қонуни. Термохимияга оид иккита қонун кашф этилган бўлиб, бири Лавуазье-Лаплас қонуни (1783 йил) ва иккинчиси Гесс қонунидир (1836) йил. Лавуазье-Лаплас қонунига мувофиқ маълум бир мураккаб модданинг оддий моддаларга ажралиш иссиқлиги қиймат жиҳатидан ўша модданинг оддий моддалардан ҳосил бўлиш иссиқлигига тенг, ишора жиҳатидан қарама-қаршидир. Бу қонун кейинчалик кашф этилган Гесс қонунининг оқибатларидан бири бўлиб, энергиянинг сақланиш қонунининг химияда намоён бўлишини акс этади. Масалан, $2\ Al\ (к) + \frac{3}{2}\ O_2 (г) = Al_2O_3$

$$\Delta H^\circ = -1670{,}6\ кЖ;\ Al_2O_3\ (к) \rightarrow 2\ Al\ (к) + \frac{3}{2}\ O_2\ (г)$$

$$\Delta H^\circ = +1670{,}6\ кЖ$$

Эриш иссиқлиги. *1 моль модда 300—400 моль эритувчида эриганда ажралган ёки ютилган иссиқлик ўша модданинг эриш иссиқлиги* дейилади. (Бу масала китобнинг «Эритмалар» бобида мукаммал баён этилган).

Гесс қонуни. Реакция иссиқлигининг процесс амалга оширилган усулга боғлиқ эмаслигини 1836 йилда Россия олими Г. И. Гесс аниқлаган. Гесс қонуни қуйидагича таърифланади;

Реакциянинг иссиқлик эффекти процесснинг қандай усулда олиб борилишига боғлиқ эмас, балки реакцияда иштирок этган моддаларнинг дастлабки ва охирги ҳолатларига боғлиқ.

Масалан, графит кислородда ёниб икки усулда углерод (IV)-оксид (CO_2) ҳосил қилиши мумкин:

I усул, реакция икки босқич билан боради:

$$C\ (к) + \frac{1}{2}\ O_2\ (г) = CO\ (г) + 110{,}5\ кЖ$$

$$CO\ (г) + \frac{1}{2}\ O_2\ (г) = CO_2\ (г) + 283\ кЖ$$

Жами 393,5 кЖ

II усул: реакция бир йўла ўтади:

$$C\ (к) + O_2\ (г) = CO_2\ (г) + 393,5\ кЖ$$

Бундан кўриниб турибдики, иккинчи усулнинг иссиқлик эффекти биринчи усулнинг иссиқлик эффектлари йиғиндисига тенг.

$$Q = Q_1 + Q_2 \qquad Q = Q_1 + Q_2. \qquad (II,4)$$

Гесс қонуни фақат ўзгармас босим ёки ўзгармас ҳажмдагина ўз кучини сақлаб қолади.

4-§. Нейтралланиш иссиқлиги

Бир грамм-эквивалент кислота бир грамм-эквивалент асос билан ўзаро таъсир этганда ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори нейтралланиш иссиқлиги деб аталади; бу моддаларнинг хилига боғлиқ эмас. Кучли кислотанинг кучли асос билан нейтралланиш иссиқлиги 57,32 кЖ га тенг

$$HCl + KOH = KCl + H_2O + 57{,}32\ кЖ$$

$$HClO_4 + NaOH = NaClO_4 + H_2O + 57{,}32\ кЖ$$

Бу реакцияларнинг ҳаммасида ҳам гидроксил ионлари водород ионлари билан бирикиб H_2O ҳосил қилади:

$$H^+ + OH^- = H_2O + 57{,}32\ кЖ$$

Кислота ёки асос кучсиз бўлса, бир моль сув ҳосил бўлишига мувофиқ келадиган нейтралланиш иссиқлиги 57,32 кЖдан кам бўлади, чунки иссиқликнинг бир қисми кислота ёки асос молекулаларининг ионларига ажралиши учун сарфланади. Масалан, кучсиз кислота HClO нинг кучли асос NaOH билан нейтралланиш иссиқлиги 41,84 кЖ га тенг:

$$HClO + NaOH = NaClO + H_2O + 41{,}84\ кЖ$$

чунки бу реакцияда ажралиб чиққан иссиқликнинг бир қисми кучсиз кислота HClO нинг диссоциланиши учун сарфланади.

5-§. Моддаларнинг ёниш иссиқликлари

Модданинг ёниш иссиқлиги деб унинг бир моль миқдори тўлиқ ёнганида ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдорига айтилади; бунда модда таркибидаги углерод — карбонат ангидридга, водород — сувга, олтингугурт — сульфит ангидридга, азот эса эркин ҳолатга ўтиши шарт.

Моддаларнинг ёниш иссиқлиги маълум миқдор моддани калориметрик бомбада ёндириш орқали топилади. Ёниш процесси кучли бориши учун бомбага босим остида тоза кислород берилади.

Органик моддаларнинг ёниш иссиқлигини ўрганиш натижасида учта қонуният топилган: 1) органик моддаларнинг гомологик қаторида таркибнинг бир метил группага ўзгариши натижасида модданинг ёниш иссиқлиги 658 кЖ ортади. Масалан, этаннинг ёниш иссиқлиги 1550 кЖ, пропаннинг ёниш иссиқлиги 2221 кЖ дир; 2) органик модданинг ҳосил бўлиш иссиқлиги унинг ёниш иссиқлиги билан модда таркибидаги элементларнинг ёниш иссиқлиги йиғиндисининг айирмасига тенг;

$$Q_{х.\ б.} = \sum Q_{эл.\ ё} - Q_ё$$

бу ерда: $Q_{х.\ б}$ — айни органик модданинг ҳосил бўлиш иссиқлиги; $Q_ё$ — модданинг ёниш иссиқлиги; $\sum Q_{эл.\ ё}$ — модда таркибига кирган элементларнинг ёниш иссиқликлари йиғиндиси.

3) Органик модда (масалан, ёқилғи) ёнганда содир бўладиган реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаб топиш учун дастлабки моддаларнинг ёниш иссиқликлари йиғиндисидан маҳсулотларнинг ёниш иссиқликлари йиғиндисини айириш керак:

$$Q = \sum Q_{\text{даст. модда.}} - \sum Q_{\text{маҳс.}}$$

Мисол. 10 г NaOH 250 г сувда эриганда сувнинг ҳарорати 95° кўтарилган. Эритманинг солиштирма иссиқлик сиғими 4,184 Ж га тенг деб олиб, NaOH нинг сувда эриш иссиқлигини топинг.

Ечиш. Эритманинг иссиқлик сиғимини 4,184 Ж га тенг деб, эриш вақтида ажралиб чиққан иссиқликни топамиз:

$$Q = 4{,}184 \cdot 260 \cdot 9{,}5 = 10334{,}5 \text{ Ж} = 10{,}33 \text{ кЖ}$$

1 моль NaOH 40 г бўлгани учун NaOH нинг эриш иссиқлиги (Q) ни қуйидаги пропорциядан ҳисоблаб топамиз:

10 г NaOH эриганда 10,33 кЖ иссиқлик чиқса,
40 г «эриганда «X» чиқади.

Бундан:

$$X = \frac{40 \cdot 10{,}33}{10} = 41{,}14 \text{ кЖ}$$

Гесс қонунининг амалда қўлланилиши

Гесс қонуни муҳим амалий аҳамиятга эга. У химиявий реакцияни ўтказмай туриб, унинг иссиқлик эффектини ҳисоблашга имкон беради. Бу қонун физиологик ва биохимиявий процесларда кўп қўлланилади. Организмда овқат маҳсулотлари оксидланганда қанча энергия чиқиши ҳисоблаб топилади ва овқатларнинг каллорияси (тўйимлилиги) аниқланади.

1 моль глюкоза куйдирилганда, яъни оксидланиш реакцияси ўтказилганда қуйидаги тенгламага мувофиқ $C_6H_{12}O_6$ (қ) + $6O_2$ (г) = $= 6CO_2$ (г) + $6H_2O$ (с) + 673 ккал ёки 2816 кЖ иссиқлик ажралиб чиқади.

Организмда глюкоза ва бошқа маҳсулотлар бир неча босқичда оксидланади. Бироқ бу процесснинг охирги маҳсулоти CO_2 ва H_2O дир. Шуни айтиб ўтиш керакки, организмда озиқ моддаларнинг оксидланишидан ажралган энергиянинг кўп қисми ишга айланади, оз қисми эса иссиқлик сифатида ажралиб чиқади ва у тана ҳароратини бир хилда доимий сақлаш имконини беради. Агар оксидланиш процесси бир босқичда борганида бир йўла катта миқдор энергия иссиқлик ҳолида ажралиб чиққан бўлар эди ва ишга сарфлаш учун энергия етишмай қолар эди. Оксидланиш процесслари организмда кўп босқичларда боради ва бунда ажралган энергиянинг кўп қисми ишга айланади.

Химиявий реакциянинг иссиқлик эффекти (Гесс қонунидан келиб чиқадиган оқибатларнинг бирига мувофиқ) маҳсулотларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисидан дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисининг айирмаси қийматга тенг:

$$Q_{\text{реакция}} = \sum Q_{\text{маҳс}} - \sum Q_{\text{даст. модда}}$$

ёки энтальпиялар орқали ёзсак, қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$\Delta H^\circ_{\text{реакц.}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{маҳс.}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{даст. модд.}} \qquad (II,5)$$

Бу ерда $H^\circ_{\text{реакц.}}$ — айни реакциянинг энтальпиясини, $\sum \Delta H^\circ_{\text{маҳс.}}$ — реакция маҳсулотларининг оддий моддалардан ҳосил бўлиш энтальпиялари йиғиндисини, $\sum \Delta H^\circ_{\text{даст. модд.}}$ — реакция учун олинган дастлабки моддаларнинг оддий моддалардан ҳосил бўлиш энтальпиялари йиғиндисини кўрсатади. Ҳар қайси модда учун ΔH°_{298} ларни «термодинамик катталиклар» жадвалидан олиш мумкин.

Мисол. Термодинамик катталиклар жалвалидан фойдаланиб:

$$2Mg \text{ (қ)} + CO_2 \text{ (г)} \rightarrow 2MgO \text{ (қ)} + C \text{ (графит)}$$

реакциясининг энтальпияси топилсин.

Ечиш. Жадвалдан қуйидагиларни топамиз: ΔH°_{298} $(CO_2) =$ $= -393{,}5$ кЖ/моль; ΔH°_{298} $(MgO) = -601{,}8$ $\frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$; Mg ва C нинг энтальпиялари (улар оддий моддалар бўлгани учун) нолга тенг. Сўнгра бу қийматларни юқоридаги (II,5). формулага қўямиз:

$$\Delta H^\circ_{\text{реакц.}} = 2\,\Delta H^\circ\ (MgO) - \Delta H^\circ\ (CO_2) = -601{,}8 \cdot 2 -$$
$$- (393{,}5) = -810{,}1 \text{ кЖ}.$$

6-§. Термодинамиканинг иккинчи қонуни

Термодинамиканинг биринчи қонуни у ёки бу процессда энергия балансини юзага келтириш имконини беради. Бироқ процесслар қандай йўналишда ва қандай чегарагача давом этишини аниқлаб бермайди. Бу масалаларга термодинамиканинг иккинчи қонуни тўла жавоб бера олади.

Табиатда содир бўладиган ҳодисаларни кузатишдан шу нарса маълум бўлдики, кўпчилик ҳодисаларда тартибга интилиш (масалан, иккита водород атоми ўзаро бирикиб битта H_2 молекуласини ҳосил қилади) ва тартибсизликка интилиш ҳоллари юз беради (масалан, сувнинг буғланиши, музнинг совуқда буғга айланиши, диффузия ва эриш ҳодисалари); кўп ҳодисалар ўз-ўзича, маълум йўналишда содир бўлади. Масалан, сув баланд жойдан пастга томон оқади, иссиқлик ҳамма вақт иссиқроқ жисмдан совуқроқ жисмга ўтади, электр юқори потенциалдан пастроқ потенциалга кўчади. Бу ҳодисалар қайтмас тарзда содир бўлади. Улар тескари томонга бормайди. Масалан, сув пастдан баландга оқмайди, иссиқлик совуқ жисмдан иссиқ

жисмга ўтиб, уни янада иситмайди; аммо бундай бўлганида термодинамиканинг биринчи қонунига хилоф иш қилинмаган бўларди. Демак, ўз-ўзича борувчи процессларнинг ўзига хос хусусиятларидан бири уларнинг қайтмаслигидир. Бундан шундай хулоса чиқариш мумкинки, *берк системада эркин энергия — ўз-ўзича минимумга интилади, чунки минимал энергияга эга бўлган ҳолат модданинг энг барқарор ҳолатини ташкил этади.*

Водороднинг икки атоми ўзаро бирикиб, унинг бир молекуласини ҳосил қилганида ҳам системанинг энергияси минимал қийматга эришади. Бу каби ҳодисаларга асосланиб, химияда фақат энергия чиқариш билан содир бўладиган экзотермик реакцияларгина ўз-ўзича амалга оша олади, деган хулоса чиқариш мумкин эди, лекин бундай хулоса тўғри бўлмас эди, чунки химияда энергия ютиш билан борадиган реакциялар ҳам ўз-ўзича содир бўлиб туради. Демак, химиявий процессларнинг ўз-ўзича содир бўлиши энергиядан ташқари, яна бошқа факторга ҳам боғлиқ эканлигини кўрамиз. Бундай фактор система ҳолатининг термодинамик эҳтимоллиги бўлиб чиқди. Шу сабабли химиявий процессларнинг ўз-ўзича йўналишини характерловчи термодинамиканинг II қонунини Г. Льюис қуйидагича таърифлашни таклиф қилди: *ўз ҳолига ташланиб қўйилган ҳар қандай система ўз ҳолатини максимал эҳтимолликка эга бўлган йўналиш томон ўзгартиради. Система энг юқори эҳтимолликка эга бўлган ҳолатда энг кам тартибни касб этади. Бунда система ниҳоятда тартибсиз ҳолатда бўлади. Системанинг тартибсизлиги даражасини характерловчи хусусият унинг энтропияси* бўлиб, айни ҳолат ёки у ёхуд бу модда мавжудлигининг термодинамик эҳтимоллиги логарифмига пропорционал равишда ўзгаради. Л. Больцман тенгламасига мувофиқ:

$$S = k \ln W' \text{ ёки 1 моль модда учун } S = R \ln W \qquad (II,6)$$

билан ифодаланади. Бу ерда S — энтропия, k — Больцман константаси, $k = \frac{R}{N}$ бунда N — авогадро сони, W — термодинамик эҳтимоллик, яъни айни макроҳолатнинг амалга ошишини таъминловчи имкониятлар ёки микроҳолатлар сони. Масалан, абсолют нолга яқин температураларда углерод (II)- оксиднинг микро ҳолати иккита кристаллик тузилиш билан характерланади: бири COOC COOC, иккинчиси CO CO CO CO. Демак, бундай шароитда микроҳолатлар икки имкониятга эга; шунинг учун $W=2$. Ана шундай шароитда CO нинг энтропияси:

$$S = R \ln W = 8{,}31 \cdot 2{,}303 \lg 2 = 5{,}6 \frac{\text{Жоуль}}{(\text{моль. К})}$$

Ўз- ўзича содир бўладиган қайтмас процесслар натижасида ҳар доим системанинг энтропияси катталашади, яъни $\Delta S > 0$ бўлади (бу ерда ΔS — энтропиянинг ўзгариши).

Термодинамикада қайтмас процесслар билан бир қаторда қайтар процесслар ҳам мавжуд, суюқликларнинг буғланиши, химиявий бирикмаларнинг диссоциланишини бунга мисол келтириш мумкин. Қайтар процесларда берк системанинг энтропияси ўзгармай қолади: $\Delta S = 0$. Идеал тоза кристалл модданинг энтропияси абсолют нолга тенг бўлади. Температура ортиши билан системанинг энтропияси катталашади.

Энергия икки хил кўпайтирувчилардан иборат; бири интенсивлик фактори, иккинчиси сиғим факторидир. Масалан, механик иш $A = F \cdot l$ билан ифодаланади. Бу ерда F — интенсивлик фактори (куч) ва l — (масофа) сиғим фактори. Иссиқлик доимо юқори температурали жисмдан паст температурали жисмга ўтади ва бу процесс икки жисмнинг температураси баравар бўлгунича давом этади.

Изоляцияланган ҳар қандай система ўз-ўзича мувозанат ҳолатига ўтиш учун интилади. Умуман химиявий процессларнинг ўз-ўзича бориши — ички энергияси энг кичик ва эҳтимоллиги энг катта бўлган йўналишда содир бўлади.

«Энтропия» тушунчаси Клаузиус томонидан киритилган бўлиб, грекча «ўзгариш» деган маънони билдиради. Энтропиянинг ўлчов бирлиги — 1 э.б. = 1 Ж/мол · K дир. Энтропия жисмда қанча фойдасиз энергия борлигини кўрсатувчи катталик бўлиб, жисмнинг ҳолатига боғлиқ функция.

Жисмнинг ҳолати ўзгарса, энтропия ҳам ўзгаради. Қайтар процессларда (Карно цроцессида) унинг ўзгариши нольга тенг, яъни $S = \text{const}$, $\Delta S = 0$, қайтмас процессларда ҳамма вақт ΔS нольдан катта: $\Delta S > 0$.

Карно цикли учун $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ ёки $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} = \eta$ $Q_1 - Q_2 = A$ — фойдали иш; у ҳолда $\frac{A}{Q_1} = \eta$ бўлади:

Бу ерда η — процесснинг фойдали иш коэффициенти.

7-§. Термодинамик потенциаллар

Берилган шароитдаги қайтар процессда система бажарган ишни ҳисоблашга ёрдам берувчи, системанинг ҳолатини белгиловчи ўзгарувчилар асосида олинган функциялар термодинамик потенциаллар дейилади. Термодинамик потенциалларга изохорик-изотермик потенциал F, изобарик-изотермик потенциал G, энтальпия H ва ички энергия U лар киради. Бу потенциаллар ҳолат функциялардир. Термодинамиканинг I ва II қонунларини бирлаштирган ифодаси асосида қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:

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

Бундан $A \leqslant U - TS$; демак изотермик- изохорик процессда система томонидан бажарилган иш ҳолат функциясининг камайишига тенг. Функция (U—TS) изохорик- изотермик потенциал дейилади ёки, қис-

қача қилиб, *Гельмгольцнинг эркин энергияси* дейилади ва «*F*» ҳарфи билан белгиланади.

$$F = U - TS \qquad (II,7)$$

Эркин энергиянинг ўзгариши процесс қандай боришига эмас, балки моддалар табиатига, системанинг дастлабки ва охирги ҳолатларига боғлиқ бўлади.

Ўзгармас босимдаги системалар учун изобарик-изотермик потенциал *G* ҳарфи билан белгиланиб, қуйидагича ифодаланади:

$$G = U - TS + PV \text{ ёки } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Қайтар процессларда «*G*» ўзгармайди, аммо қайтмас процессларда фақат камаяди. Демак, ҳар бир системанинг термодинамик хусусияти қуйидаги термодинамик функциялар орқали ифодаланиши мумкин:

1) S; 2) $F = f(V, T)$; 3) $G = f(P, T)$; 4) U.

8-§. Эркин ва боғланган энергия

Термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ, жисмдаги ички энергиянинг бир қисми ишга айланади; жисм энергиясининг ўзгармас температурада ишга айланиши мумкин бўлган қисми унинг эркин энергияси, ишга айлана олмайдиган қисми эса боғланган энергияси дейилади.

Иссиқлик ўз-ўзидан доимий температурада фойдали ишга айланмайди. Химиявий, электр ва бошқа энергия турлари эса фойдали ишга доимий температурада айланиши мумкин. Ана шу ишга айлана оладиган энергияга эркин энергия дейилади.

Демак:

$$U = F - Q^1 \qquad (II,8)$$

бўлади, бу ерда U — ички (умумий) энергия, F—эркин энергия, Q^1—боғланган энергия.

Процесс давомида бажарилган иш ва чиқарилган иссиқлик асосида жисмдаги энергиянинг ўзгаришини аниқлаш мумкин. Ўз-ўзича борувчи процессларда энергия юқори потенциалга эга бўлгани учун бу процессларда эркин энергия камаяди, яъни эркин энергиянинг ўзгариши $-\Delta F$ манфий қийматга эга бўлади; Дастлаб жисмнинг эркин энергияси F_1, жисм маълум иш бажаргандан кейин унинг эркин энергияси F_2 бўлсин, у ҳолда максимал иш F_1 ва F_2 орасидаги айирмага тенг бўлади:

$$A = F_2 - F_1 = \Delta F$$

Эркин энергиянинг бир қисми нур, иссиқлик ва бошқа формаларда сарф бўлади. Ўз-ўзича борувчи процесслар эркин энергиянинг камайиши туфайли амалга ошади. Сувнинг ўсимлик ҳужайрасига кириши шундай процессга мисол бўла олади. Бунда ажралган эркин энергия ҳужайра деворини кенгайтириш

ва суюқликни маълум баландликка кўтариш учун сарфланади. Демак, системадаги эркин энергиянинг камайиши изотермик қайтар процессда ҳосил бўлиши мумкин бўлган максимал ишнинг ўлчовидир.

Боғланган энергия энтропия ўзгаришининг абсолют температура кўпайтмасига тенг:

$$Q^1 = T\Delta S \qquad (II,9)$$

демак, боғланган энергияни фойдали ишга айлантириб бўлмайди. У фақат иссиқлик сифатида сарф бўлади. Аксинча, системанинг эркин энергияси қанча кўп бўлса, у шунча кўп иш бажара олади.

9-§. Термодинамиканинг иккинчи қонуни учун турли таърифлар

Иккинчи қонуннинг иккита классик таърифи маълум. 1) Р. Клаузиус таърифига кўра *бажарадиган иши фақат иссиқликни совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўтказишдан иборат бўлган машинани айланма процесс ёрдами билан яратиш мумкин эмас.* 2) Кельвин (Уильям Томсон) таърифига кўра *иссиқликни бирор резервуардан (иссиқлик манбаидан) олиб уни совутгичсиз, эквивалент миқдор ишга айлантирадиган машинани айланма процесс ёрдамида тузиш мумкин эмас.* 3) Иккинчи қонун «энергиянинг минимумга интилиш принципи» тарзида таърифланади: *айни шароитда системанинг энергияси минимал қийматга эга бўлганидагина система барқарор мувозанат ҳолатни эгаллайди.* 4) *Льюис таърифига мувофиқ, ўз ҳолига ташланиб қўйилган ҳар қандай система ўз ҳолатини максимал эҳтимолликка эга бўлган йўналиш томон ўзгартиради.* 5) Иккинчи қонун энтропия тушунчаси асосида қуйидагича таърифланади: *изоляцияланган системада фақат энтропия ошиб борадиган процесслар гина ўз-ўзича содир бўла олади ва процесс энтропия айни шароит учун максимал қийматга эришгунча давом этади.* 6) Термодинамиканинг II қонуни учун математик ифода дифференциаль формада $dS = \frac{dq}{T}$, интеграл формада $\Delta S = \frac{q}{T}$ дан иборат.

Реакция натижасида энтропия ўзгаришини ҳисоблаш. Реакцияда энтропция ўзгаришини қуйидаги тенглама асосида ҳисоблаш мумкин:

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{298\ \text{маҳсулотлар}} - \sum S^\circ_{298\ \text{даст. модда}} \qquad (II,10)$$

реакция

Мисол. $2C$ (графит) $+ 3H_2$ (г) $= C_2H_6$ (г) реакциясининг стандарт шароитдаги энтропия ўзгариши топилсин.

Ечиш. Термодинамик катталиклар жадвалидан С (графит), H_2 (г) ва C_2H_6 (г) ларнинг энтропияларини ёзиб оламиз:

$$S^\circ_{(\text{графит})} = 5{,}74\ \frac{Ж}{(\text{моль}\cdot K)},\quad S^\circ_{H_2} = 130{,}6\ \frac{Ж}{(\text{моль}\cdot K)},$$

$$S^{\circ}_{C_2H_6} = 229{,}5 \ \frac{Ж}{(моль \cdot K)}$$

Сўнгра: $\Delta S^{\circ}_{реакция} = S'_{C_2H_6} - 3S^{\circ}_{H_2} - 2S^{\circ}_{C\ (графит)}$ асосида $\Delta S^{\circ}_{реакция}$ ни ҳисоблаб чиқарамиз:

$$\Delta S^{0}_{реакц.} = 229{,}5 - 130{,}6 \cdot 3 - 5{,}74 \cdot 2 = -173{,}78 \ \frac{Ж}{(моль \cdot K)}$$

Бинобарин, бу реакция ўз-ўзича бормайди, чунки $(\Delta S < 0)$ энтропия ўзгариши нолдан кичик.

10-§. Термодинамиканинг учинчи қонуни

Юқорида, энтропия ҳақида сўзлаганда жисмдаги энтропиянинг абсолют қийматини термодинамиканинг II қонуни асосида аниқлаб бўлмаслиги, энтропиянинг процесс вақтида ўзгаришинигина аниқлаш мумкинлиги тўғрисида гапирилган эди. Энтропия ва бошқа термодинамик функцияларнинг абсолют қийматини аниқлашда термодинамиканинг учинчи қонунидан фойдаланилади.

В. Нернст жисмларнинг иссиқлик сиғимини паст температураларда текшириш натижасида (1906 йилда) термодинамиканинг учинчи қонунини таърифлади: *температура абсолют нолгача пасайтирилганда химиявий жиҳатдан бир жинсли ҳар қандай конденсатланган модданинг энтропияси нолга яқинлашади.* Буни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\lim_{\substack{S \to 0 \\ T \to 0}} \qquad (II,11)$$

Нернст термодинамик функцияларнинг абсолют қийматини аниқлаш ва шунга асосланиб химиявий мувозанатларни ҳисоблаш масаласини ҳал қилмоқчи бўлди. Шу мақсадда у жисмларнинг хоссаларини абсолют нолга яқин температурада текширди. Текширишлар паст температураларда жисмларнинг иссиқлик сиғими температурасининг пасайиши билан кескин равишда камайиб кетишини кўрсатди. Абсолют нолга яқин температурада жисмнинг иссиқлик сиғими абсолют температурасининг учинчи даражасига пропорционал равишда камаяди:

$$C_v = aT^3 \qquad (II,12)$$

бу ерда: C_v — модданинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик сиғими, T — абсолют температура, a — пропорционаллик коэффициенти.

Агар абсолют температура ноль $(T=O)$ бўлса, жисмнинг иссиқлик сиғими ҳам нолга тенг бўлади; масалан, олмоснинг иссиқлик сиғими ҳатто —232° даёқ нолга бараварлашади. Шунингдек, жисмларнинг иссиқдан кенгайиши коэффициенти ҳам паст температураларда ғоят пасайиб кетади. Бу ҳол абсолют нолга яқин температураларда модданинг кўп хоссалари температурага боғлиқ бўлмай қолишини кўрсатади. Моддаларни жуда паст температурада текшириш натижасида улар бу шароитда иссиқликни тарқатиш хоссасини йўқотиши маълум бўлди. Сўнгра паст температураларда моддаларнинг химиявий мойиллиги температурага қараб ўзгариши текширилди. Натижада иссиқлик теоремаси деб аталадиган қуйидаги хулосага келинди.

Абсолют нолга яқин температураларда химиявий реакцияларнинг иссиқлик эффекти амалда химиявий процесснинг максимал ишига тенг бўлади.

Демак, паст температура шароитида (Нернст теоремасига мувофиқ) химиявий реакциянинг иссиқлик эффекти химиявий мойилликнинг ўлчови бўлиши мумкин:

$$Q = A.$$

Демак, бу шароитда Бертло тўғри бўлиб чиқади. Дарҳақиқат, паст температура шароитида моддалар орасида бориши мумкин бўлган процесслардан энг кўп иссиқлик эффектига эга бўлган реакцияларгина содир бўлади.

Бертло 1875 йилда моддаларнинг химиявий мойиллигини ўлчаш учун реакциянинг иссиқлик эффектидан фойдаланишни таклиф қилди. У қуйидаги принципни таърифлади; *ташқаридан энергия берилмайдиган системадаги моддалар орасида бориши мумкин бўлган реакциялардан қайси бирида энг кўп иссиқлик ажралиб чиқса, ўша реакция ўз-ўзича содир бўлади.*

Бертло принципига мувофиқ, моддалар орасида содир бўладиган реакциянинг иссиқлик эффекти қанча катта бўлса, ўша моддаларнинг химиявий мойиллиги ҳам шунча кучли, реакция натижасида ҳосил бўлган модда ҳам шунча барқарор бўлади.

Бертло принципи фақат экзотермик қайтмас реакциялар учун татбиқ қилиниши мумкин, лекин эндотермик реакциялар учун уни ҳам татбиқ этиб бўлмайди. Агар бу принцип тўғри бўлганда эди, эндотермик реакциялар сира бўлмаслиги лозим эди, чунки эндотермик реакцияда иссиқлик ютилади, яъни реакциянинг иссиқлик эффекти манфий аломатга эга. Эндотермик реакцияларнинг мавжудлиги Бертло принципи умумий принцип эмаслигини кўрсатади.

Нернст ва бошқа олимлар термодинамиканинг учинчи қонунига асосланиб, реакциянинг иссиқлик эффектидан реакциянинг эркин энергиясини ҳисоблаб чиқариш учун формулалар топишга муваффақ бўлдилар. Бу формулалар ёрдами билан химиявий реакциянинг иссиқлик эффекти ва химиявий мувозанатда иштирок этган моддаларнинг иссиқлик сиғими маълум бўлган тақдирда химиявий мувозанат константасини ҳисоблаб топиш мумкин.

Абсолют энтропияни ҳисоблаш. Нернстнинг иссиқлик теоремасидан фойдаланиб энтропиянинг абсолют қийматини ҳисоблай оламиз. бу миқдорлар химиявий мувозанат константасини ҳисоблашда катта

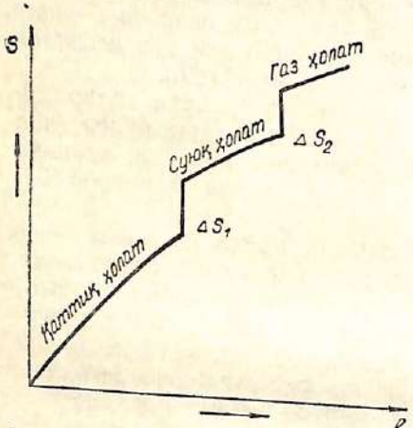
аҳамиятга эга. Бунинг учун $\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$ тенгламани абсолют нолдан бошлаб интеграллаш керак:

$$S = n \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \qquad (II,13)$$

Энтропияни ҳисоблаб чиқариш учун моляр иссиқлик сиғими температура ўзгариши билан қандай ўзгаришини билиш зарур. Бундан ташқари, модданинг ҳолати ўзгарганида (суюқланиш, қайнаш ва ҳоказоларда) сарф бўладиган иссиқлик миқдорлари (масалан, суюқланиш солиштирма иссиқлиги, буғга айланиш солиштирма иссиқлиги) аниқ бўлиши лозим.

Агар модданинг суюқланиш иссиқлиги L ҳарфи билан, буғга айланиш иссиқлиги λ билан ифодаланса, 1 моль газнинг T даги (ж/моль·K ҳисобидаги) умумий абсолют энтропиясини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланамиз:

$$S = \int_0^{T_e} \frac{C_{p\ қаттиқ}}{T} dT + \frac{L}{T_e} + \int_{T_e}^{T_қ} \frac{C_{p\ суюқ}}{T} dT + \frac{\lambda}{T_қ} + \int_{T_қ}^{T} \frac{C_{p\ газ}}{T} dT \qquad (II,14)$$



3- расм. Энтропиянинг температурага боғлиқлиги

бу ерда; T_e — қаттиқ жисмнинг суюқланиш температураси (абсолют шкала ҳисобида); C_p — модданинг газ ҳолатидаги иссиқлик сиғими; $T_қ$ — модданинг қайнаш температураси. Бу тенглама 3-расмда график тарзда келтирилган.

Расмдан кўриниб турибдики, температура ортганда энтропия батамом ўзгармайди. Модда ҳолати ўзгарадиган нуқталарни модданинг тартибсизланиш даражаси ўзгармас температурада анча кескин ўзгаради (буни расмдан аниқ кўриш мумкин).

Модда бир фазадан бошқа фазага ўтганда энтропиянинг ўзгариши

Мисол: музнинг солиштирма эриш (суюқланиш) иссиқлиги 334,8 $\frac{Ж}{г}$ га тенг. 1 моль муз эриганида энтропия ўзгариши топилсин.

Ечиш. Модда бир агрегат ҳолатдан бошқа агрегат ҳолатга ўтганида энтропия ўзгариши қуйидаги

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \qquad (II,15)$$

тенгламага мувофиқ ҳисобланади. Бу ерда Q—бир агрегат ҳолатдан иккинчи агрегат ҳолатга қайтар тарзда ўтиш иссиқлиги, T — бу ўзгариш содир бўладиган абсолют температура. Q ни ҳисоблашда модданинг массасини эътиборга олиш керак. 1 моль (18 г) музнинг суюқланиш иссиқлиги $344{,}8 \cdot 18 = 6247{,}4$ Ж. 18 г муз суюқланганида энтропия ўзгариши:

$$\Delta S = \frac{6247{,}4}{273} = 22{,}07 \frac{Ж}{(моль \cdot K)}$$

11-§. Гиббс энергияси

В. Гиббс 1878 йилда термодинамика соҳасида қуйидагича хулосага келди; ҳар қандай процесснинг йўналиши икки омилга боғлиқ. Буларнинг биринчиси — системанинг энтальпияси, иккинчиси унинг энтропиясидир. Химиявий система ўз энтальпияси (системанинг энергияси) камаядиган ва энтропияси (тартибсизлик даражаси) ошадиган йўналишда ўз ҳолатини ўзгартиришга интилади. Паст температураларда, яъни энтропия кичик қийматга эга бўлган шароитда процессни ҳаракатга келтирадиган асосий куч — система энтальпиясининг ўзгаришидан иборат ва бундай шароитда экзотермик процесслар содир бўлади. Моддалар газ ҳолатида ўзаро таъсир қиладиган юқори температураларда процессни ҳаракатга келтирувчи куч — энтропия ўзгаришидан иборатдир. Лекин ўртача температураларда процессни ҳаракатга келтирувчи куч ҳам энтальпия ўзгариши, ҳам энтропия ўзгариши бўлиши мумкин. Энтальпиянинг камайиши системадаги моддаларнинг реакцияга киришувини жадаллаштиради, энтропиянинг катталашуви эса реакцияни тўхтатишга интилади. Агар иккала омилнинг бир-бирига қарама-қарши таъсир этишини назарга олсак, Гиббс энергияси учун қуйидаги ифодага эга бўламиз:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (II,16)$$

Тенгламадан кўриниб турибдики, системанинг энтальпияси системадаги умумий энергия миқдорини кўрсатади; у икки қисмдан иборат: бири системадаги эркин (ўзгармас температурада ишга айлана оладиган) энергия (Гиббс энергияси), иккинчиси эса системада маълум даражадаги тартибсизликни сақлаб қолиш учун зарур бўлган энергия ($T\Delta S$) дир:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \qquad (II,16а)$$

Системада энтальпиянинг камайиши Гиббс энергияси қийматини камайтиради. Энтропия ошганида ҳам Гиббс энергия-

си камаяди (II, 16 а га қаранг). Бинобарин, химиявий процесснинг йўналишини аниқлашда Гиббс энергиясини ягона омил деб қараш мумкин. Химиявий реакциялар Гиббс энергияси камаядиган йўналишда ўз-ўзича содир бўла олади. ΔG ҳам КЖ/мольлар билан ифодаланади. Ҳар бир модда ўзига хос Гиббс энергияга эга; уни айни модданинг ҳосил бўлиш изобар-изотермик потенциали ΔG°_{298} билан ишораланади.

Моддаларнинг стандарт Гиббс энергиялари (ΔG°_{298}). Стандарт шароитда модданинг 1 моль миқдорига мувофиқ келадиган Гиббс энергияси унинг стандарт Гиббс энергияси деб аталади (ΔG°_{298}). Масалан, газ ҳолатидаги CO_2 учун $\Delta G^\circ_{298} = -394{,}36 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$. Стандарт Гиббс энергиясининг қийматлари оддий моддалар учун худди ΔH°_{298} ларники каби нолга тенгдир.

Термодинамик катталиклар жадвалидан фойдаланиб, реакцияларнинг стандарт Гиббс энергияларини қуйидаги тенгламага мувофиқ ҳисоблаб топиш мумкин:

$$\Delta G^\circ_{298\ \text{реак.}} = \sum \Delta G^\circ_{298\ \text{маҳс.}} - \sum \Delta G^\circ_{298\ \text{дастл. модда}} \qquad (II,17)$$

Ёки реакциянинг стандарт Гиббс энергиясини

$$\Delta G^\circ_{298\ \text{реакц.}} = \Delta H^\circ_{298\ \text{реакц.}} - T \Delta S_{298\ \text{реакц.}}$$

тенгламасидан ҳисоблаб топиш ҳам мумкин, бунда аввал реакциянинг энтальпияси ва реакцияда энтропия ўзгариши:

$$\Delta H^\circ_{298\ \text{реакц.}} = \sum \Delta H^\circ_{298\ \text{маҳсулотлар}} - \sum \Delta H^\circ_{298\ \text{дастл. моддалар}}$$

ва

$$\Delta S^\circ_{298\ \text{реакц.}} = \sum \Delta S^\circ_{298\ \text{маҳсулотлар}} - \sum \Delta S^\circ_{298\ \text{дастл. моддалар}}$$

тенгламалари бўйича ҳисобланади, сўнгра топилган қийматлар

$$\Delta G^\circ_{298\ \text{реакц.}} = \Delta H^\circ_{298\ \text{реакц.}} - T \Delta S^\circ_{298\ \text{реакц.}} \qquad (II,18)$$

га қўйилиб, ΔG°_{298} (реакция) топилади (5- жадвал).

12-§. Химиявий реакция бориши ва унинг йўналиши билан Гиббс энергияси орасидаги боғланиш

Агар реакцияда энтальпия (яъни системанинг умумий энергияси) камайиб, унинг энтропияси ортиб борса, бошқача айтганда ΔH°_{298} (реакция) < 0 ва ΔS°_{298} (реакция) > 0 бўлса, ΔG°_{298} (реакция) $= \Delta H^\circ_{298}$ (реакц.) $- T \Delta S^\circ_{298}$ (реакция) тенгламага мувофиқ реакцияда ΔG°_{298}

камаяди, яъни ΔG°_{298} (реакция) < 0 бўлади. Бу ҳолда реакция стандарт шароитда тўғри йўналишда чапдан ўнгга томон ўз-ўзича кета олади.

Агар реакция учун $\Delta H^0_{298\ \text{реакц.}} > 0$ ва $\Delta S^\circ_{298\ \text{реакц.}} < 0$ бўлса, ΔG_{298} (реакция) > 0 қийматни олади, бундай ҳолда реакция стандарт ҳолатда фақат тескари йўналишда (ўнгдан чапга томон) кетиши мумкин.

Агар $\Delta H < 0$ ва $\Delta S < 0$ бўлса, ёки $\Delta H > 0$ ва $\Delta S > 0$ бўлса, процесснинг йўналиши температурага боғлиқ бўлади.

Агар реакция учун $\Delta G = 0$ бўлиб қолса, реакцион система мувозанат ҳолатига келади. Бу ҳолда системанинг эркин энергияси минимал қийматга эга бўлади. $\Delta G = 0$ бўлганида $\Delta H = T \Delta S$ кўринишга ўтади. Бундан $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ келиб чиқади. Бу тенгламада ΔH — процесснинг энтальпияси, ΔS—процесснинг энтропияси; T мувозанат қарор топадиган температура. Бу ҳолда $\Delta G = 0$; $T = \frac{\Delta H_{298}}{\Delta S_{298}}$ тенгламадан фойдаланиб, тўғри ёки тескари реакцияларнинг бошланиш температураларини ҳисоблаб топиш мумкин (ΔH^0_{298} ва ΔS^0_{298} лар реакцияга тааллуқли эканлигини унутмаслик керак): ΔG^0_{298} (реакция) айни реакциянинг стандарт ҳолатдаги Гиббс энергияси (ёки изобар потенциали); у реакциянинг стандарт ҳолатда ўз-ўзича бориш-бормаслигини характерлайди.

ΔG^0_{298} (реакция) < 0 реакция бора олади

ΔG^0_{298} (реакция) > 0 реакция тескари йўналишда бора олади

ΔG^0_{298} (реакция) $= 0$ реакцион аралашмада мувозанат қарор топиши мумкин.

ΔG^0_T — айни реакциянинг T температурадаги Гиббс энергияси бўлиб, у реакция T да ўз-ўзича бориш-бормаслигини характерлайди.

Агар реакциянинг энтальпияси ва унинг энтропияси температурага боғлиқ эмас, деб фараз қилинса, ΔG_T ни

$$\Delta G^0_{T\ \text{(реакция)}} = \Delta H^0_{298\ \text{(реакция)}} - T \Delta S^0_{298\ \text{(реакция)}} \qquad (II,19)$$

тенгламага асосан ҳисоблаш мумкин. Агар реакциянинг энтальпияси температура ўзгариши билан ўзгарадиган бўлса, у ҳолда T даги энтальпияни топиш учун Кирхгоff қонунидан фойдаланамиз. Бу қонун:

$$\frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} = \sum C_1 - \sum C_2 \qquad (II,20)$$

формула билан ифодаланади; бу ерда Q_2 реакциянинг T_2 даги иссиқлик эффекти, $\sum C_2$ — реакция маҳсулотларининг иссиқлик сиғимлари йиғиндиси, $\sum C_1$—дастлабки моддаларнинг иссиқлик сиғимлари йиғиндиси; Q_1 — реакциянинг стандарт иссиқлик эффекти. Кирхгофф қонуни қуйидагича таърифланади: *температура 1° кўтарилганда иссиқлик эффектининг ортиши реакцияга киришувчи ва реакция*

натижасида ҳосил бўлувчи моддаларнинг иссиқлик сиғимлари орасидаги айирмага тенг.

Мисол. Стандарт шароитда Fe_3O_4 водород таъсиридан қайтарила оладими? Қайси температурада қайтарилиш реакцияси бошланади?

Ечиш. Дастлаб реакция тенгламасини ёзамиз:

$$Fe_3O_4\ (к) + 4\,H_2\ (г) = 3\,Fe\ (к) + 4\,H_2O\ (г)$$

«Термодинамик катталиклар» жадвалидан айни системадаги барча моддалар учун ΔH^0_{298}, S^0_{298} қийматларини олиб, улар асосида:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - \frac{298\,\Delta S^0_{298}}{1000}$$

формуладан фойдаланиб реакциянинг изобар потенциали ΔG^0_{298} ни ҳисоблаб чиқарамиз.

Аввал реакция учун ΔH°_{298} ни топамиз

$$\Delta H^\circ_{298} = 4(-241{,}84) - (-1117{,}71) = 150{,}35\ \frac{кЖ}{моль}$$

Ундан кейин реакцияда энтропиянинг ўзгариши ΔS°_{298} (реакция) ни топамиз:

$$\Delta S^\circ_{298(реакц.)} = (3{\cdot}27{,}15 - 4\cdot 188{,}74) - (151{,}46 - 4\cdot 130{,}6) =$$

$$162{,}55\ \frac{Ж}{(моль\cdot к)}$$

Булар асосида ΔG°_{298} (реакция) ни ҳисоблаймиз:

$$\Delta G^\circ_{298(реакц.)} = 150{,}35 - 298\cdot\frac{162{,}55}{1000} = 101{,}91\ кЖ/моль$$

ΔG°_{298} нинг ишораси мусбат бўлгани учун реакция стандарт шароитда бора олмаслиги керак, деган хулоса чиқарамиз. Бу шароитда фақат тескари реакция бориши мумкин (бошқача айтганда, темир ванглай олади).

Қандай температурадан бошлаб Fe_3O_4 қайтарилишини билиш учун мувозанат ҳолатига етганда ΔG^0_T (реакция) $= 0$ эканлигидан фойдаланамиз. Бу шароитда

$$\Delta G^\circ_{T(реакц.)} = \Delta H^\circ_{298(реакц)} - T\Delta S^\circ_{298(реакц)} = 0 \qquad (II,21)$$

дан

$$\Delta H^\circ_{298(реакц)} = T_1\Delta S^\circ_{298(реакц)}$$

келиб чиқади. Бундан T ни топамиз:

$$T = \frac{\Delta H^\circ_{298(реакц)}}{\Delta S^\circ_{298(реакц)}} = \frac{150{,}55}{0{,}162} = 939{,}69\ K$$ ёки 667°С.

Демак, Fe_3O_4 (к) + $4H_2$ (г) = $4H_2O$(г) + 3Fe (к) реакцияси 667°С дан юқорида содир бўлиши керак.

Ниҳоят шуни ҳам айтиб ўтамизки, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ тенгламасининг ўнг томонидаги биринчи ҳад (ΔH) реакциянинг «энергетик

фактори», иккинчи ҳад ($T\cdot\Delta S$) реакциянинг «энтропик фактори» деб юритилади.

Хотима

Химиявий термодинамикага оид материал асосида химиявий реакцияларнинг ўз-ўзича бориш-бормаслиги моддалар ўртасидаги икки тенденцияга боғлиқ эканлигини кўрамиз: булардан бири модда заррачаларининг мураккаброқ агрегатлар ҳолатига ўтиши (бунда энергия камаяди) бўлса, иккинчиси заррачаларнинг янада майдароқ заррачаларга парчаланишидир (бунда энтропия ортади). Бу икки тенденция доимо бир-бирига қарама-қарши таъсир кўрсатади. Уларнинг бири *энергетик фактор*, иккинчиси *энтропик фактор*. Ўзгармас босим ва ўзгармас температурада энергетик фактор билан энтропик фактор орасидаги айирма системанинг эркин энергияси ΔG°_T ни ифодалайди:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\cdot\Delta S^\circ_T$$

ΔG_T реакциянинг ўз-ўзича бориш-бормаслигини тўлиқ равишда характерлайди. Демак, ΔG_T реакцияни ҳаракатга келтирувчи куч эканлигини кўрамиз.

Мувозанат константа билан ΔG_T орасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$\Delta G_T = -RT\ln\cdot k \qquad (II,22)$$

Электр юритиш куч билан ΔG° орасида эса:

$$\Delta G^\circ_T = -nFE \qquad (II,23)$$

боғланиш бор. Бу ерда E — электр юритиш куч, F — Фарадей сони; n — реакцияда иштирок этган электронлар сони.

13-§. Термодинамиканинг биологияда ва агрономияда қўлланилиши

Барча тирик организмлар мураккаб биологик система бўлиб, табиатнинг асосий қонунларига бўйсунади. Бунга термодинамиканинг қонунлари ҳам киради. Ўсимлик ва ҳайвон организми ва ташқи муҳит орасида доим моддалар алмашинуви процесси содир бўлиб туради. Организм ҳаёт фаолиятида моддаларни ташқи муҳитдан ютиб, сўнгра уларни қайта ишлаб, яна ташқи муҳитга чиқаради. Бу процесс материянинг сақланиш қонуни, яъни термодинамиканинг биринчи қонунига мос келади.

Ҳар бир организм турли моддаларни озиқ модда сифатида (оқсил, ёғ, углевод) қабул қилади. Бу моддалар ассимиляцияланиб парчаланади. Моддалар парчаланганда энергия ажралади, бу энергия эса синтез учун, иссиқлик сифатида ва механик

6- жадвал

Модда	$\Delta H°_{298}$ кЖ/моль	$S°$Ж(моль. К)	$\Delta G°_{298}$ кЖ/моль
Al_2O_3(қ)			
(α- корунт)	—1675,6	50,91	—1582,4
C (графит)	0	5,7	0
C (олмос)	1,828	2,37	2,834
CCl_4 (с)	—135,4	214,4	—64,6
CH_4 (г)	—74,9	186,2	—50,8
C_2H_2 (г)	226,8	200,8	209,2
C_2H_4 (г)	52,3	219,4	68,4
C_6H_6 (с)	82,9	269,2	129,7
C_2H_5OH (с)	—277,6	160,7	—174,8
$C_6H_{12}O_6$ (глюкоза)	—1273,0	—	—919,5
CO (г)	—110,5	197,5	—137,1
CO_2 (г)	—393,5	213,7	—394,4
$CaCO_3$ (қ)	—1207,0	88,7	—1127,7
CaF_2 (қ)	—1214,6	68,9	—1161,9
CaO (қ)	—635,5	39,7	—604,2
$Ca(OH)_2$ (қ)	—986,6	76,1	—896,8
Cl	121,3	165,1	—105,3
Cl_2 (г)	0	222,9	0
Cl_2O (г)	7,66	266,2	94,2
ClO_2 (г)	105,0	257,0	122,3
Cr_2O_3 (қ)	—1440,6	81,2	—1050,0
CuO (қ)	—162,0	42,6	—129,9
FeO (қ)	—264,8	60,8	—244,3
Fe_2O_3 (қ)	—822,2	87,4	—740,3
Fe_3O_4 (қ)	—1117,1	146,2	—1014,2
H_2 (г)	0	130,5	0
HBr (г)	—36,3	198,6	53,3
HCN (г)	135,0	113,1	125,5
HCl (г)	—92,3	186,8	—95,2
HF (г)	—270,7	178,7	—272,8
HI (г)	26,6	206,5	1,8
H_2O (г)	—241,8	188,7	—228,6
H_2O (с)	—285,8	70,1	—237,3
H_2S (г)	—21,0	205,7	—33,8
KCl (қ)	—435,9	82,6	—408,0
$KClO_3$ (қ)	—391,2	143,0	—289,9
$MgCl_2$ (қ)	—641,1	89,9	—511,6
MgO (қ)	—601,8	26,9	—569,6
N_2 (г)	0	191,5	0

иш бажариш учун сарфланади. Озиқ моддалар парчаланганидан сўнг моддалар (мочевина ва шу каби моддалар) ташқи муҳитга чиқарилади. Бу процесслар термодинамиканинг иккинчи қонунига бўйсунади.

САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Термодинамика нималарни ўз ичига олади?
2. Термодинамик тушунчаларни бирма-бир айтиб беринг ва ҳар бирини таърифланг.

3. Система, ташқи муҳит, гомоген система, гетероген система, изоляцияланган система, очиқ ва ёпиқ система, экстенсив ва интенсив параметрлар, энергия, иш тушунчаларига таъриф беринг.
4. Процесслар неча тур бўлади? Уларга таъриф беринг.
5. Термодинамик функция нима? Ички энергия, энтальпия, энтропия, изобар потенциал тушунчаларига таъриф беринг.
6. Ички энергиянинг абсолют қийматини нима учун билиб бўлмайди?
7. Термодинамиканинг биринчи қонуни қандай таърифланади? Унинг математик ифодаси нимадан иборат?
8. Биринчи хил абадий двигатель нима?
9. Термохимиявий тенглама реакциянинг одатдаги тенгламасидан нималар билан фарқ қилади?
10. Реакциянинг иссиқлик эффекти билан унинг энтальпияси орасида қандай боғланиш бор?
11. Гесс қонунининг 5 та оқибати маълум, улардан сиз қайсиларини биласиз?
12. Гесс қонуни фақат ўзгармас босим ёки ўзгармас ҳажмдагина ўз кучини сақлаб қолади, деган иборани қандай тушунасиз, нима сабабдан бундай илова келтирилган?
13. Бирикмаларнинг стандарт ҳосил бўлиш энтальпиялари қандай топилади?
14. Амалда Гесс қонуни қаерларда қўлланилади?
15. Термодинамиканинг иккинчи қонуни қандай таърифланади?
16. Энтропия нима? Модда суюқлантирилганда температура ўзгармай қолса ҳам системанинг энтропияси нима учун ортади?
17. Больцман тенгламаси нимадан иборат? У нимани талқин қилади?
18. Эркин ва боғланган энергия ҳақида нималар биласиз?

III БОБ. ЭРИТМАЛАР

1-§. Кириш ва асосий тушунчалар

Икки ёки бир неча моддадан иборат бир жинсли (гомоген) системалар эритмалар деб аталади, эритмаларнинг таркиби кенг чегарада ўзгара олади. Эритма ҳажмининг барча қисмида химиявий таркиб ва физик хоссалар бир хил бўлади. Эришда ўз агрегат ҳолатини сақлаб қолувчи модда кўпинча эритувчи деб қабул қилинади; у эритмада нисбатан кўп миқдорда бўлади, эриган модда эритмада оз миқдорда бўлади ва эритма ҳажмига бир текис тақсимланади. Эритмалар уч агрегат ҳолатда — қаттиқ, суюқ ва газсимон бўлиши мумкин.

Қаттиқ эритмалар металлургияда, минералогия ва геологияда муҳим аҳамиятга эга. Уларга металларнинг баъзи қотишмалари (масалан, олтин билан мис қотишмаси) мисол бўла олади. Газсимон эритмаларга кичик босимларда ҳаво мисол бўла олади. Амалда кўпинча суюқ эритмалар учрайди. Халқ хўжалиги ва қишлоқ хўжалигида ҳам кўпинча суюқ эритмалар ишлатилади. Қон, ошқозон суюқлиги, лимфа ва бошқа биологик суюқликлар ҳам суюқ эритмалар жумласига киради. Улар оқсиллар, липоидлар, углеводлар, тузларнинг мураккаб аралашмасидан иборат. Эриган модданинг қандай ҳолатда ва қандай катта-кичикликда бўлишига қараб эритмалар 3 га бўлинади:

1. Молекуляр-дисперс эритмалар.
2. Ион-дисперс эритмалар.

3. Коллоид эритмалар.

Молекуляр дисперс эритмаларда эриган модда молекулаларгача парчаланган бўлади. Мисол қилиб, сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ нинг сувдаги эритмасини олиш мумкин.

Ион дисперс эритмаларда — эриган модда ионларгача парчаланган бўлади. Бунга NaCl нинг сувдаги эритмасини мисол келтириш мумкин.

Коллоид эритмаларда эриган модда $1 - 10^3$ нм катталикдаги зарраларга ажралган бўлади. Мисол қилиб, оқсилнинг сувдаги эритмасини олиш мумкин (нм — нанометр; 1 нм $= 10^{-9}$ м ёки 1 нм $=$ 10 Å; 1Å $= 10^{-8}$ см.)

2-§. Эриш процесси

Эриш ҳақидаги физикавий назарияга кўра эриш процесси бир модда заррачаларининг иккинчи модда заррачалари орасида бир текис тақсимланишидан иборат бўлиб, бунда бир жинсли система — эритма ҳосил бўлади.

Эрувчи модда эритувчи модда билан аралашганида, яъни улар индивидуал ҳолатдан эритма ҳолатига ўтганида моддаларнинг хоссалари ўзгаради. Буни эриш процессида иссиқлик эффект (ΔH) борлигидан ва умумий ҳажмдаги ўзгаришидан кўриш мумкин. Масалан, 25° да 1 л этил спирт 1 л сув билан аралаштирилса, ҳосил бўлган эритманинг умумий ҳажми 2 л бўлмасдан 1,93 л бўлади. Бунда системанинг ҳажми 3,5% камаяди, чунки этил спиртнинг гидроксил группаси сув молекулалари билан водород боғланиш орқали бирикиб, сув ўзининг муз каби структурасини ўзгартиради. Агар модда эриган вақтида иссиқлик ажралса энтальпия камаяди, чунки экзотермик процесс учун $\Delta H < 0$ дир; агар модда эриганида иссиқлик ютилса, эндотермик процесс содир бўлиб, энтальпия кўпаяди ($\Delta H > 0$). Баъзи моддалар сувда эриганида иссиқлик ажралади, баъзиларида, аксинча, иссиқлик ютилади. Агар модда эриганида иссиқлик ажралса бу процессда эркин энергия ΔG камаяди, чунки $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ тенгламадан кўриниб турибдики, ΔH нинг камайиши ΔG ни ҳам камайтиради, бу ҳолда $\Delta G < 0$ бўлади ва процесс ўз-ўзича бора олади. Масалан, H_2SO_4 сувда эриганида иссиқлик ажралади; аммоний нитрат NH_4NO_3 эриганида эса иссиқлик ютилади.

Эриш вақтида иссиқлик ютилса ($\Delta H > 0$ бўлса) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ тенгламасига мувофиқ системанинг энтропияси ортиб боради (яъни $\Delta S > 0$ бўлади), чунки модда ўз-ўзича эриганида $\Delta G < 0$ эканлиги учун $\Delta H < 0$ бўлганида $T\Delta S$ ортиб боради. Агар эриш вақтида иссиқлик ажралса системанинг энтропияси кўпайиши ($\Delta S > 0$) ва камайиши ($\Delta S < 0$ бўлиши) мумкин. Биринчи ҳол кўпроқ учрайди.

Модданинг эриш иссиқлиги икки қисмдан иборат бўлиб, бу-лардан бири сольватация иссиқлиги, иккинчиси моддани нг қаттиқ, суюқ ва газ ҳолатдан эритма ҳолатига ўтиш иссиқлигидир.

Моддаларнинг эриш иссиқлиги эритувчининг миқдорига ҳам боғлиқ бўлади. Агар эритувчи кўп миқдорда олинса, модданинг эриш иссиқлиги ўзгармас қийматга эга бўлади.

1 моль модда жуда кўп миқдордаги (300—400 моль) эритувчида эриган вақтда ажраладиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори шу модданинг эриш иссиқлиги деб аталади.

Қаттиқ модданинг эриш иссиқлигини топиш учун унинг манфий ишора билан олинган суюқланиш иссиқлигига мусбат ишора билан олинган сольватация иссиқлигини қўшиш керак:

$$Q = Q_2 + (-Q_1) \qquad \text{(III, 1)}$$

бу ерда Q_1 — суюқланиш иссиқлиги, Q_2 — сольватация иссиқлиги, Q — эриш иссиқлиги. Агар модда сольватланмаса, унинг эриш иссиқлиги манфий қийматга эга бўлади ($Q < 0$ ёки $\Delta H > 0$). Сольватланиш кучли бўлганида эриш иссиқлиги мусбат қийматга эга ($\Delta H < 0$) бўлади. Na_2CO_3 ва $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ нинг эриш иссиқликлари (Гесс қонуни асосида солиштириб кўриб) Na_2CO_3 нинг гидратация иссиқлиги $Q_1 = 25{,}1 - (-66{,}94) = 92{,}04 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}$ эканлигини топиш мумкин.

3-§ Эриш термодинамикаси

Бир модда (ўзгармас босим ва ўзгармас температурада) иккинчи моддада ўз-ўзича эриши учун эриш процессида изобар потенциалнинг ўзгариши ΔG манфий ишорали бўлиши керак. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ тенгламага асосланиб, ΔG қуйидаги икки ҳолда манфий ишорага эга бўлади дейиш мумкин:

а) $\Delta H < 0$ бўлса, эриш вақтида иссиқлик чиқади ва $\Delta H = -Q$ бўлади (бу ерда Q — эришда кузатиладиган иссиқлик).

б) $\Delta S > 0$ бўлганда ҳам изобар потенциал камаяди. Бу ҳол эриш вақтида ҳар доим юз беради, чунки бир модда иккинчи модда билан аралашганда системанинг энтропияси (бинобарин, тартибсизлик даражаси) албатта ортади, шу сабабли, бу ҳолда $T\Delta S$ нинг қиймати ΔH қийматидан ортиқ бўлиши, эриш вақтида иссиқлик ютилиши мумкин. Тўйинган эритма ҳосил бўлганида $T\Delta S$ нинг қиймати ΔH қийматига тенг, яъни $T\Delta S = \Delta H$ ва $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ бўлади. Демак, тўйинган эритма учун $\Delta G = 0$ га тенг. Агар эрувчи ва эритувчи моддалар ўзаро ўхшаш тузилишга эга бўлса, улар бир-бирида чексиз эрий олади, бу ҳолда ΔH ва ΔG анча катта манфий қийматга эга бўлади.

4-§. Солиштирма эриш иссиқлиги

1 г қаттиқ модда суюқликда эриганида кузатиладиган иссиқлик эффекти ўша модданинг солиштирма эриш иссиқлиги дейилади. 1 моль модда учун ҳисобланган иссиқлик эффекти эса *моляр эриш иссиқлиги* дейилади. Солиштирма эриш иссиқлиги q қуйидаги тенгламага мувофиқ ҳисобланади:

$$q = [(W + m)\,C + K]\,\frac{\Delta t}{m} \qquad (III,2)$$

бу ерда W — сув массаси, m — эритилган туз массаси, C — эритманинг солиштирма иссиқлик сиғими; K — калориметр константаси, Δt — эриш вақтида температуранинг ўзгариши (график усулда топилади). Калориметр константасини аниқлаш учун KCl ни сувда эритиб, эриш вақтида температуранинг пасайиши ўлчанади. KCl нинг эриш иссиқлигини жадвалдан олиб қуйидаги тенгламадан K топилади:

$$Q = [(W+m)\,C + K]\,\frac{\Delta t \cdot M}{m} \qquad (III,3)$$

бу ерда M — калий хлориднинг молекуляр массаси.

5-§. Эритма ҳосил бўлишида эритувчи ва эрувчи моддалар хоссаларининг аҳамияти. Д. И. Менделеевнинг гидратлар назарияси

Моддаларнинг эриш процессига эритувчи ва эрувчи таркиб қисмларининг қутбланиш ва қутбловчи хоссалари катта таъсир кўрсатади. Бу хоссалар моддаларнинг дипольлари ва диполь моментлари тушунчалари асосида миқдорий жиҳатдан характерланади.

Диполь — катталик жиҳатдан бир-бирига тенг ва ишора жиҳатидан қарама-қарши икки (мусбат ва манфий) заряддан иборат система бўлиб, бу зарядлар бир-биридан l масофа узоқлигида туради. Зарядлар катталигининг улар орасидаги масофага кўпайтмаси диполь момент дейилади.

$$\mu = e \cdot l \qquad (III,4)$$

Диполь моменти қанча катта бўлса, қутбланиш процесси шунча кучли ифодаланган бўлади. Симметрик тузилган молекулаларда (Cl_2, H_2, CH_4 да) диполь момент бўлмайди.

Модданинг диполь моменти *Кулон-метр* ёки *дебайлар* билан ифодаланади. Диполининг узунлиги 10^{-10} метрга ва электрон заряди $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кулонга тенг бўлгани учун диполь моментнинг қиймати Кулон-метрлар (Кл. м.) билан ўлчанади: 1 Дебай $= 0{,}333 \cdot 10^{-29}$ Кл. м.

6-жадвал

Модда	Дебайлар ҳисобида
$C_2H_2Cl_2$	2,06
C_6H_6	0
HF	1,91
HCl	1,08
HBr	0,80
HI	0,42
CH_3COOH	1,40
CH_3CH_2OH	1,70
NH_3	1,46
H_2O	1,85
$CHCl_3$	1,15

Турли моддаларнинг ва боғланишларнинг диполь моментлари қуйидаги 6-жадвалда келтирилган.

Бир модданинг ўзида бошқа моддани эритишни характерлаш учун диэлектрик сингдирувчанлик тушунчасидан фойдаланиш мумкин.

Диполь моменти μ алоҳида олинган молекуланигина характерласа, электр ўтказувчанлик ҳар қандай моддалар, аралашмаларини ҳам характерлай олади. Қуйидаги 7-жадвалда 20°C баъзи эритувчиларнинг диалектирик сингдирувчанликлари (ε грекча) ва уларда KCl ва NH_4Cl нинг эритувчанлиги келтирилган.

7-жадвал

Модда	ε	100 г эритувчида эриган айни моддани г миқдори	
		KCl	NH_4Cl
Этил спирт	24,3	0,0034	0,6
Метил спирт	32,2	0,5	3,4
Сув	80,4	25,5	27,3
Глицерин	42,5	6,4	9,0

Жадвалдан кўриниб турибдики, сувнинг диэлектрик сингдирувчанлиги 80,4. KCl нинг эриш проценти сувда глицериндагига нисбатан 4 марта кўп, қонда эса эриш проценти яна кўпроқ бўлади, чунки қоннинг диэлектрик сингдирувчанлиги 85. Умуман, диэлектрик сингдирувчанлик ҳар қандай эритувчининг энг муҳим хоссаларидан биридир. Кучли даражада қутбланган молекулалардан тузилган суюқликларнинг диэлектрик сингдирувчанлиги катта бўлади.

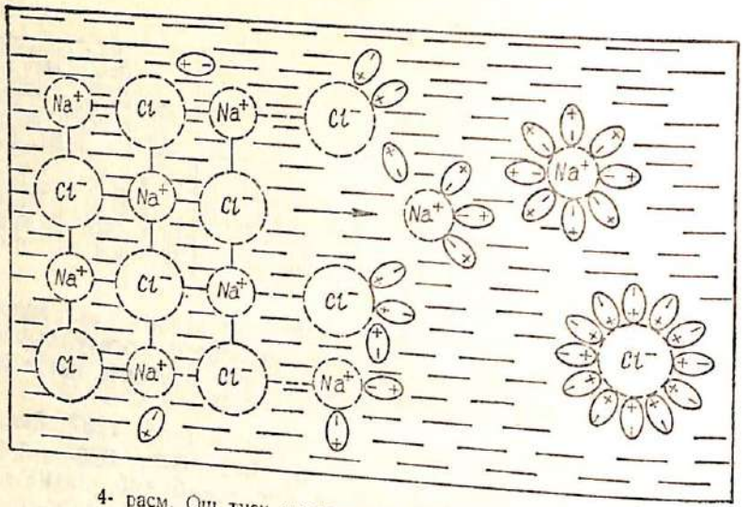
Д. И. Менделеев эритмалар соҳасида ишлаб 1887 йилда «гидратлар» назариясини яратади. Бу назарияга кўра, эриш процесси ўзига хос физик-химиявий процесс бўлиб, натижада эрувчи модда билан эритувчи реакцияга киришиб, гидратлар ҳосил қилади. Бунда эритувчи сув бўлади. Эриган модда молекулалари эритувчи молекулалари билан ўзаро таъсир этиб, беқарор бирикмалар — гидратлар ҳосил қилади. Эритилганда кристалл, газсимон ва суюқ модда гидратланиш қобилиятига эга. Гидратлар оддий химиявий бирикмаларга қараганда беқарор бўлиб, температура бир оз кўтарилиши билан парчаланади. Масалан, ош тузи сувда эритилганда сув молекулалари натрий ва хлор ионларини қуршаб олади ва улар билан ион-гидратлар ҳосил қилади. Сувдан бошқа эритувчилар қўлланилганда ион — сольватлар ҳосил бўлади.

Эриш процесси эрийдиган модда билан эритувчи заррачаларининг ўзаро таъсирланишига сабаб бўлади.

Қаттиқ модданинг сувда эриш процессини уч босқичдан иборат деб тасаввур қилиш мумкин. Мисол тариқасида ош тузи кристалининг эришини кўриб чиқамиз. Маълумки, Na^+ ва Cl^- ионлари орасида ион боғланиш, сув молекулалари орасида Ван-дер-Ваальс кучлари ҳамда водород боғланиш мавжуд, ундан ташқари сувнинг поляр (қутбли) молекулалари билан натрий ва хлор ионлари орасида ион-диполь боғланиш ҳосил бўлади.

NaCl кристали сувга туширилганда сувнинг қутбли молекулалари ўзларининг манфий қутбларини Na^+ ионига, мусбат қутбларини Cl^- ионига қаратиб жойланади ва уларга тортилади. Натижада Na^+ ва Cl^- ионларининг гидратланиш ҳодисаси содир бўлади (I босқич), чунки NaCl нинг кристаллик панжарасидан 0,1 нм узоқдаги масофада ҳосил бўладиган электр майдоннинг потенциали ҳисоблашларга кўра, $1{,}3 \cdot 10^{11}$ В/м ни ташкил қилади. 4-расмда ош тузи кристалининг сувда эриш схемаси келтирилган.

Ҳосил бўлган ион-диполь боғланиш мустаҳкам бўлади. Иккинчи босқичда эритмага ўтган ионларнинг гидратланиши



4- расм. Ош тузи кристалининг сувда эриш схемаси.

рўй беради. Учинчи босқич эриш ҳисобланади. Учинчи босқичда эрийдиган модда молекулаларининг боғланишлари узилибгина қолмай, балки эритувчи молекулаларининг ассоциация даражаси ҳам ўзгаради. Эритмада ҳам эритувчи молекулалардан, шунингдек иккала молекуладан янги ассоциатлар вужудга келади.

Ҳар бир модда ўзига ўхшаш моддада эрий олади. Масалан, бензол сувда эримайди, лекин толуолда эрийди. Демак, эритувчи кутбсиз молекулалардан иборат бўлса, бу эритувчида кутбсиз моддалар яхши эрийди, қутбли моддалар ёмонроқ эрийди, ионлардан тузилган моддалар эса бутунлай эримайди.

6-§. Эритма концентрациясини ифодалаш усуллари

Эритманинг энг муҳим характеристикаси — эритманинг концентрациясидир. Маълум массада ёки маълум ҳажмда олинган эритмадаги эриган модда миқдори эритманинг концентрацияси дейилади. Эритмаларнинг концентрациясини бир қанча усуллар билан ифодалаш мумкин. Масалан, аналитик химияда ҳажмий концентрациялар (моляр ва айниқса нормал эритмалар) қўлланилади. Техникада эритма концентрацияси масса қисмлар, яъни процентлар билан ифодаланади:
Бунда

$$C = \frac{100 \cdot a}{a + в}$$

a — эрувчи массаси, $в$ — эритувчи массаси, C — процент концентрация. Бунинг учун 100 г эритмада бўлган эрувчи модданинг миқдори ҳисобланади. Физик химияда моль ва моляр концентрациялар ишлатилади.

Эритманинг концентрациясини 1 л эритмада бўлган эрувчи модданинг моль сонлари билан ҳам ифодалаш мумкин.

Агар 1 л эритмада 1 моль эрувчи модда бўлса, бундай эритма моляр эритма дейилади.

Агар эритманинг 1 литрида 1 эквивалент масса эриган модда бўлса, бундай эритма нормал эритма дейилади. Нормал эритмалар ўзаро тенг ҳажмларда химиявий реакцияга қолдиқсиз киришганлиги учун аналитик химияда катта аҳамиятга эга.

Физик химияда эритмаларнинг концентрациясини ифодалашда ҳажмий концентрациядан кам фойдаланилади, чунки температура ўзгариши билан ҳажмий концентрация ҳам ўзгаради.

Масса концентрациялар кўпроқ қўлланилади. Физик химияда моляль концентрация ва моляр қисмлар билан ифодаланадиган концентрациядан фойдаланилади. Агар 1000 г эритувчида 1 моль модда эриган бўлса бундай эритма молярь эритма дейилади. Эритманинг молярлиги температура ўзгариши билан ўзгармайди. Уни қуйидаги формула билан ҳисоблаш мумкин:

$$C_{м-ль} = \frac{1000 \cdot a}{в \cdot M}$$

Бунда: a — эрувчи массаси, $в$ — эритувчи массаси, M — эрувчининг молекуляр массаси.

Бирор компонент моллари сонининг эритмадаги умумий моль сонига бўлган нисбати эриган модданинг моляр қисми деб аталади:

$$N_1 = \frac{n}{n_1 + n_2}; \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \qquad (III,5)$$

Бунда: N_1 — эритмадаги биринчи компонентнинг моляр қисми, n_1 — биринчи компонентнинг моллари сони, N_2 — иккинчи компонентнинг моллари сони.

Ўз-ўзидан кўриниб турибдики, икки компонентли эритмадаги моляр қисмларнинг йиғиндиси бирга тенг:

$$N_1 + N_2 = 1 \qquad (III,6)$$

Эритманинг 1 миллилитридаги эрувчи модданинг масса миқдори титр деб аталади. Титр $= \frac{Э \cdot Н}{1000}$; бу ерда $Э$—эриган модданинг грамм-эквиваленти, $Н$ — эритманинг нормаллиги.

7-§. Газларнинг суюқликларда эриши

Бирор берк идишга суюқлик солиниб, устига газ юборилса, газ суюқликда эрий бошлайди ва ниҳоят, суюқлик газга тўйинади. Газларнинг суюқликларда эрувчанлиги ўша газ ва суюқликнинг табиатига, босим ва температурага боғлиқ. Температура кўтарилган сари газнинг эрувчанлиги камая боради. Айтура

ни температурада газ эрувчанлигининг босим ўзгариши билан ўзгариши Генри қонунига бўйсунади. Бу қонун қуйидагича таърифланади: *маълум ҳажм суюқликда эриган газнинг масса миқдори газ босимига тўғри пропорционал бўлади:*

$$\frac{m}{P} = K \text{ ёки } m = K \cdot P \qquad \text{(III, 7)}$$

Бунда: m — суюқликда эриган газнинг массаси, P — босими; K — ўзгармас катталик.

Масалан, 1 атм босим ва 0° температурада 1 л сувда 0,0654 г кислород эриса, ўша температурадаги 2 атм босимда 0,1308 г кислород эрийди. Босим ортган сари газнинг зичлиги ҳам ортиши сабабли 0,1308 г кислороднинг 2 атм даги ҳажми 0,0654 г кислороднинг 1 атм даги ҳажмига тенг бўлади. Демак, Генри қонунига мувофиқ, маълум ҳажмдаги суюқликда эриган газнинг ҳажми босимга боғлиқ эмас. Масалан, 100 мл сувда 1 атм. босимда 1,71 мл CO_2 эрийди; 5 атм. босимда ҳам 1,71 мл CO_2 эрийди, лекин унинг масса миқдори 1 атмосферадагига қараганда 5 марта кўп бўлади.

Газлар аралашмаси эритилганда ҳар қайси газ мустақил равишда эрийди, яъни бир газнинг эришига аралашмадаги бошқа газлар ҳеч қандай ҳалал бермайди, эриш фақат газнинг парциал босимига пропорционал бўлади (Генри-Дальтон қонуни).

8- жадвал

NH_3 нинг турли эритувчиларда эриши

Эритувчи	100 г эритувчида эриган NH_3 нинг г миқдори
Сув	87,5
Этил спирт	25,0
Диэтил эфир	2,0
Толуол	0,048

Генри ва Генри-Дальтон қонунларига фақат суюқликлар билан химиявий реакцияга киришмайдиган газлар пастроқ босимларда бўйсунади. Масалан, NH_3 ва HCl газларининг эриши Генри қонунига бўйсунмайди, чунки NH_3 сув билан реакцияга киришади, HCl эса сувда диссоциланади. NH_3 нинг эрувчанлиги эритувчи табиатига боғлиқ (8- жадвал).

1 л эритувчида $t°$ да ва P босимда эрий оладиган газнинг ҳажми унинг эрувчанлик коэффициенти ёки газнинг абсорбция коэффициенти дейилади. 9- жадвалда H_2, O_2 ва CO_2 нинг сувда ва этил спиртда 0° ва 15°C даги эрувчанлик коэффициентлари кўрсатилган. 0°C да 1 л сувда 0,0489 л O_2 эрийди; босим 4 атм га кўтарилганида ҳам 1 л сувда 0,0489 л O_2 эрийверади, лекин газнинг масса миқдори энди 4 марта ортиқ бўлади.

Газ эритилган сувга электролитлар қўшилса, газнинг эрувчанлиги камаяди. Электролит қўшилганда газ эрувчанлигининг камайиш ҳодисаси тузланиш (туз ёрдамида сиқиб чиқарилиш) деб аталади. Масалан, 20° да 1 атм босимда 1 г сувда 2,3 $см^3$ хлор эрийди. Худди ўша шароитда 26% ли 1 г NaCl эритмасида 0,3 $см^3$ хлор эрийди. «Тузланиш» ҳодисасига тузнинг гидратланиши сабаб бўлади дейиш мумкин. Бу вақтда сувнинг бир қисми туз билан

бирикиб, эритувчилик ролини бажара олмай қолади ва шунинг учун электролит қўшилганда газнинг бир қисми эритмадан ажралиб чиқади.

Рус физиологи И. М. Сеченов қонда газларнинг эришига қандай шароит таъсир этишига қизиқиб, карбонат ангидриднинг турли тузлар эритмасида эрувчанлигини текширди (1873—1892 йиллар) ва қуйидаги формулани келтириб чиқарди:

$$S = S_0 l^{-KC} \qquad \text{(III, 8)}$$

Бу ерда: S_0 — газнинг сувда эрувчанлиги; S — газнинг электролит эритмасида эрувчанлиги; c — электролит эритмасининг концентрацияси, $к$ — коэффициент.

Газларнинг электролитлар эритмасида эрувчанлиги сувда эрувчанлигига қараганда паст эканлиги формуладан кўриниб турибди.

8-§. Суюқликларнинг суюқликларда эриши

Икки суюқлик бир-бири билан аралаштирилганда тубандаги уч ҳолат кузатилади: 1) суюқликлар ўзаро исталган нисбатда аралашади (масалан, сув билан спирт); 2) суюқликлар ўзаро маълум чегарадагина аралашади (масалан, сув билан фенол); 3) суюқликлар ўзаро аралашмайди (масалан, сув билан симоб).

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, бир-бирида мутлақо эримайдиган суюқликлар бўлмайди, бир суюқлик иккинчи суюқликда озгина бўлса-да эрийди.

9- жадвал

Газларнинг эрувчанлиги

Газлар	Сувда		Этил спиртда	
	0°	15°	0°	15°
H_2	0,0215 л	0,0190 л	0,0693 л	0,073 л
O_2	0,0489 л	0,0342 л	0,2337 л	0,2232 л
CO_2	1,7130 л	1,0020 л	4,4400 л	3,2800 л

Бир-бирида маълум чегарагача эрийдиган суюқликлар билан танишайлик. Масалан, амил спиртга сув аралаштирилганда аралашма тингандан кейин идишда устма-уст икки қават ҳосил бўлади. Устки қават — сувнинг амил спиртдаги тўйинган эритмаси, пастки қават — амил спиртнинг сувдаги тўйинган эритмаси.

Ўзаро маълум чегарагача эрийдиган суюқликларнинг эрувчанлиги температура ўзгариши билан ўзгаради ва баъзан юқорироқ температурада икки суюқлик ўзаро чексиз эрий бошлайди. Бунга анилин билан сувни мисол келтириш мумкин.

Озгина анилинга сув қўшилса, анилин эриб кетади. Агар анилиннинг миқдори оширилса, аралашма тинигандан кейин устма-уст икки қават ҳосил бўлади; устки қават анилиннинг сувдаги эритмаси, пастки қават эса сувнинг анилиндаги эритмаси бўлади. Температура кўтарилган сари анилин қаватидаги сув ва сув қаватидаги анилин миқдори орта боради. Температура 167° га етганда иккала қаватнинг таркиби бир-бирига деярли бараварлашади (48,6% анилин ва 51,4% сув). Бу нуқтада икки қават ўртасидаги фарқ йўқолади. Бу температура *критик эриш температураси* дейилади. Критик температурадан юқори температурада анилин билан сув исталган нисбатда аралаша олади. Критик температурадан паст температурада эса маълум чегарадагина аралашади.

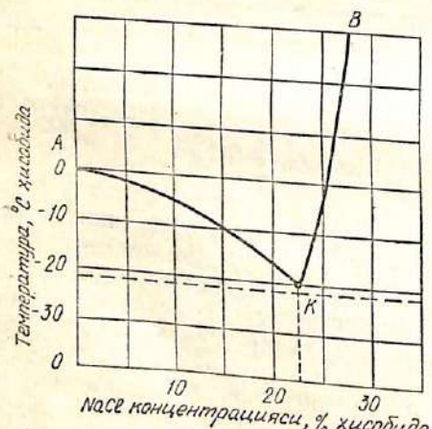
Суюқликларнинг критик температурасини 1875—1886 йилларда рус олими В. Ф. Алексеев кашф этди.

9-§. Эриган модданинг тўйинган эритмадан кристалл ҳолида ажралиб чиқиши

Криогидратлар. Тўйинган эритмада кристалланиш марказларининг ҳосил бўлиш тезлиги кристаллнинг ўсиш тезлигидан ортиқ бўлса, модда майда кристаллар ҳолида ажралиб чиқади.

Баъзан кристалларнинг ўсиш тезлиги кристалланиш марказларининг ҳосил бўлиш тезлигидан катта бўлади. Бу ҳолда модда йирик кристаллар ҳолида тўйинган эритмадан ажралиб чиқиши мумкин.

Суюлтирилган эритма музлаганида аввал тоза эритувчи эркин ҳолда ажралиб чиқади. Қолган эритманинг концентрацияси ортади. Шу сабабли унинг музлаш температураси пасая боради. Ниҳоят, температура маълум даражага етганидан кейин эритманинг ҳаммаси бирданига музлаб қолади, бу температура *эвтектик температура* (ёки *криогидрат температура*) дейилади. Бу вақтда қаттиқ ҳолатга ўтган масса *эвтектика* (ёки *криогидрат*) деб аталади. Масалан, ош тузининг 10 % ли эритмаси совутилса, —7°C да дастлабки муз кристаллари ҳосил бўлади, совутиш давом эттирилса —21,2°C га етганида таркибида 23,41% NaCl бўлган эритма бирданига музлаб қолади. Демак, ош тузи эритмаси учун — 21,2°C *эвтектик* (ёки *криогидрат*) *температура*, 23,41 % эса *эвтектик концентрация*. Ош тузи билан муз аралашмаси ҳеч қачон — 21,2°C дан паст температура бера олмайди. Таркибида 30% NaCl бўлган эритма совутилса, аввал муз эмас, туз ажралиб чиқади. Туз ажралиб чиқиши билан эритманинг концентрацияси камая боради ва 21,2°C да унинг концентрацияси 23,41% га тенг бўлади; бунда эритманинг ҳаммаси бирданига музлайди. Бу процессининг графиги 5-расмда келтирилган. Энг паст температура эвтектикага тўғри келади. KNO_3 нинг эвтектик температураси —2,9°C, $CaCl_2$ учун —55°C га, H_2SO_4 учун —75°C га тенг.



5- расм. Ош тузи эритмасининг музлаш диаграммаси.

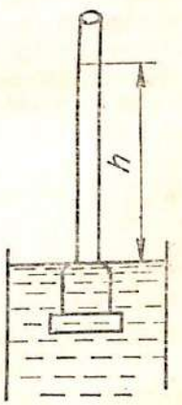
10-§. Эритмаларнинг хоссалари

Эритмалардаги диффузия, осмос ҳодисалари, эритма устидаги буғ босимининг тоза эритувчиникига қараганда пастлиги, эритманинг қайнаш ва музлаш температуралари эриган модда заррачалари сонига боғлиқ хоссалар бўлиб, улар эритманинг коллигатив хоссалари деб юритилади. Агар катта шиша цилиндрга қанднинг қуюқ эритмаси солиниб, устига эҳтиётлик билан сув қуйилса, қанд заррачалари вақт ўтиши билан секинаста юқорига кўтарила бошлайди. Қанд молекулалари гарчи сув молекулаларига қараганда оғир бўлса ҳам юқори кўтарилаверади. Бу ўзаро аралашиш процесси бутун ҳажмда қанд концентрацияси бир хил бўлгунча давом этади. Бир модда заррачаларининг иккинчи модда ичида ўз-ўзича тақсимланиш процесси *диффузия* дейилади.

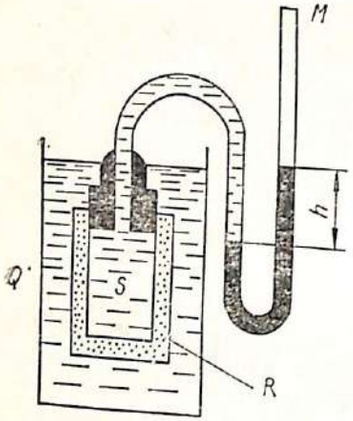
Агар эритувчи билан эритма ўртасига ярим ўтказгич парда қўйсак, бу парда орқали эритувчи эритмага ўтиб, уни суюлтира бошлайди. Эритувчининг ярим ўтказгич парда орқали ўтиш процесси *осмос* дейилади.

Осмос икки хил сабабга кўра келиб чиқади. Биринчидан, тоза сувда сув молекулаларининг концентрацияси эритмадагига қараганда юқори бўлади. Иккинчидан, эритмада сув молекулалари эрувчи модда молекулалари билан бирикиб, гидратлар ҳосил қилади. Суюлтирилган эритмаларда осмос эрувчи ва эритувчи моддалар хилига эмас, асосан, *эритманинг ҳажм бирлигида бўлган эрувчи модда заррачалари сонига боғлиқ бўлади.* Эритма буғи босимининг тоза эритувчи буғ босимига қараганда паст бўлиши билан осмос ҳодисаси орасида яқин боғланиш бор. Осмосни миқдорий характерлаш учун осмотик босим тушунчаси билан танишамиз.

Фараз қилайлик, 6-расмда тасвирланганидек иккита идиш олиб, катта идишга тоза сув, туби ярим ўтказгич парда билан қопланган найсимон кичик идишга қанд эритмаси солинади. Кичик идиш катта идишга ботирилганидан унга ярим ўтказгич парда орқали сув ўтиб, найча ичида суюқлик сирти кўтарила бошлайди.



6- расм. Осмотик босимнинг катталигини аниқлаш.



7- расм. Осмометрнинг схемаси

Бинобарин, эритма устидаги гидростатик босим ортади. Бу босим ортган сари сув молекулаларининг ярим ўтказгич парда орқали катта идишдан кичик идишга ўтиш тезлиги камайиб, сувнинг кичик идишдан катта идишга ўтиш тезлиги орта боради. Маълум вақт ўтганидан кейин бу икки қарама-қарши процесснинг тезлиги тенглашиб, мувозанат қарор топади. Шу пайтдан бошлаб найчада суюқлик сирти кўтарилишдан тўхтайди, ана шундай мувозанат ҳолатга тўғри келадиган гидростатик босим *осмотик босим* дейилади. Демак, осмотик босим осмос ҳодисасини тўхтатиш учун (яъни эритувчидан ярим ўтказгич парда орқали ажратилган эритмани эритувчи билан мувозанат ҳолатга келтириш учун) эритмага берилиши керак бўлган босимга тенг.

Ярим ўтказгич парда мол пуфаги, ичак деворлари, ўсимлик пардалари, ярим ўтказгич пардалардир. Ярим ўтказгич пардани сунъий йўл билан ҳам тайёрлаш мумкин; масалан, пергамент қоғоз, целлофан, коллодий пардалар. Сунъий ярим ўтказгич пардани дастлаб, 1867 йилда физиолог Траубе тайёрлаган. Траубега қадар ярим ўтказгич парда сифатида ўсимлик ва ҳайвон тўқималар — пуфак, ичак, юрак халтаси ва бошқалар ишлатиб келинган.

1877 йилда Пфеффер осмотик босимни ўлчашга имкон берадиган ярим ўтказгич пардалар тайёрлади. Бунинг учун сирланмаган чинни (ёки сопол) цилиндрни $CuSO_4$ эритмаси билан тўлдириб, уни сариқ қон тузи эритмаси солинган идишга туширди. Цилиндр деворларидаги майда тешикларда $[Cu_2Fe(CN)_6]$ тузи чўкиб, натижада жуда яхши ярим ўтказгич парда ҳосил бўлди (бу 7- расмда R билан кўрсатилган). Бу цилиндр M манометрга бирлаштирилади ва тайёрланган асбоб *осмометр* деб аталади.

Агар S цилиндрга қаднинг қуюқ эритмаси, Q стаканга тоза сув солинса, тубандаги ҳодисани кузатиш мумкин. Қанд заррачалари ярим ўтказгич пардадан ўта олмайди; сув заррачалари эса S цилиндрга кириб эритмани суюлтиради. Цилиндрда суюқлик ҳажми ортиб, манометрнинг бир қисмидаги симоб босади; монометрнинг иккинчи қисмидаги симоб кўтарила бошлайди. Бир қанча вақт ўтгандан кейин симоб кўтарилиши тўхтайди, чунки цилиндрга сув кирган сари най ичидаги гидростатик босим ортиб бориб, ниҳоят осмотик босимга тенглашиб қолади.

Шундай қилиб, монометр ичидаги симобнинг баландлигини ўлчаб, эритманинг осмотик босимини аниқлаш мумкин. Эритмаларнинг осмотик босими жуда катта қийматга эга бўла олади. Масалан, денгиз сувининг осмотик босими 28 атмосферага яқин.

Агар S цилиндрга концентрацияси C_1 бўлган эритма қуйилиб, стаканга концентрацияси C_2 бўлган эритма солинса, у ҳолда ярим ўтказгич пардага икки томондан осмотик босим таъсир қилади. Бу вақтда тубандаги уч ҳол кузатилади:

Агар $C_1 > C_2$ бўлса, сув стакандан цилиндрга ўтади. Монометр босим борлигини кўрсатади. Бу ҳолда цилиндр ичидаги эритма (стакан ичидаги эритмага нисбатан) *гипертоник эритма* деб аталади.

2. Агар $C_1 = C_2$ бўлса, монометр ҳеч қандай босимни кўрсатмайди, чунки ярим ўтказгич пардага икки томондан таъсир қилаётган кучлар бир-бири билан бараварлашади; бундай эритмалар *изотоник эритмалар* дейилади.

3. Агар $C_1 < C_2$ бўлса, стакан ичидаги эритманинг осмотик босимидан ортиқ бўлса, сув цилиндрдан стаканга ўта бошлайди. Бу ҳолда цилиндрдаги эритма (стакандаги эритмага нисбатан) *гипотоник эритма* деб аталади.

11-§. Осмотик босим қонунлари

Пфеффер қанд эритмаларининг осмотик босимини ўлчаб, унинг концентрация ва температурага боғлиқлигини аниқлайди.

1884 йилда ботаник Де-Фриз ўсимликлар ҳужайрасида бўладиган осмос ҳодисасини текширди. Ўсимлик ҳужайраси қатлами парда билан ўралган бўлиб, бу парда ярим ўтказгич вазифасини бажаради. Ҳужайра ичидаги протоплазма пардага ёпишиб туради. Унинг ичида ҳужайра эритмаси бўлади. Буни кўриш учун Де-Фриз ўсимликни тузнинг қуюқ эритмасига тушириди. Бу вақтда сув ҳужайрадан эритмага ўтиши сабабли ҳужайра қисқариб, ўсимлик пардаси бурушиб қолди. Бу ҳодиса плазмолиз деб аталди. Эритма концентрацияси секин-аста камайтирилиб, плазмолиз ҳодисаси кузатилмайдиган эритма олиш мумкин. Бундай эритманинг осмотик босими ҳужайра ичидаги эритманинг осмотик босимига тенг бўлади. Демак, икки эритма ўзаро изотоник бўлади. Де-Фриз ана шундай изотоник эритмаларни тайёрлаш натижасида қуйидаги қонунни топади: бир хил температурада турли моддаларнинг бир хил моляр концентрацияда олинган эритмалари бир хил осмотик босимни кўрсатади. Бошқача айтганда, эквимолекуляр эритмалар ўзаро изотоник бўлади.

1886 йилда Вант-Гофф Пфеффер натижаларини Бойль-Мариотт ва Гей-Люссак қонунларига ўхшашлигини кўрсатади. Ана шу ўхшашликка асосланиб, Вант-Гофф эритмаларнинг осмотик, яъни физикавий назариясини яратди. Бу назарияга мувофиқ, эриган модда эритма ичида худди газ ҳолатига ўхшаган ҳолатда бўлади. Пфефферинг натижаларидан фойдаланиб, Вант-Гофф эритмаларининг осмотик босими учун Менде-

леев-Клапейрон тенгламасига ўхшаш қуйидаги тенгламани таклиф қилди:

$$PV = nRT$$

бу ерда: P — эритманинг осмотик босими; V — эритманинг ҳажми; n — эриган модданинг моль сонлари; R — газ константаси, T—эритманинг абсолют температураси. Шу билан у Авогадро қонуни ҳам эритмалар учун татбиқ этилиши мумкинлигини кўрсатди. Масалан, 1 л эритмада 1 моль эрувчи модда бўлса, бундай эритманинг осмотик босими 22,4 атм га тенг бўлиши керак, чунки: $P = \frac{n}{V} RT = 0{,}082 \cdot 273 = 22{,}4$ атм, бу тенгламада $\frac{n}{V} = C$ моляр концентрация эканлигини эътиборга олсак:

$$P = CRT \qquad \text{(III, 9)}$$

формула келиб чиқади.

Вант-Гофф ўз назариясини тубандаги қонун тарзида таърифлайди: *агар эриган модда эритма температурасида газ ҳолатида бўлиб, эритма ҳажмига тенг ҳажмни эгаллаганда эди, бу газнинг босими эритманинг осмотик босимига баравар бўлар эди.* Бу қонун эритмаларнинг осмотик босими концентрация ва абсолют температурагагина боғлиқ бўлиб, эрувчи модда табиатига боғлиқ эмаслигини кўрсатади.

Осмоснинг аҳамияти. Ҳужайра ҳажмини қисқартирувчи эритмалар гипертоник эритмалар бўлиб, уларнинг осмотик босими ҳужайра ширасиникига нисбатан катта бўлади. Ҳужайра ҳажмини кенгайтирувчи эритмалар гипотоник эритмалар дейилади ва улар паст осмотик босимга эга. Ҳужайра ҳажмини ўзгартирмайдиган эритмалар изотоник эритмалар дейилади ва унинг осмотик босими ҳужайра ширасининг осмотик босими билан тенг. Осмотик босимни бевосита ўлчаш анча мураккаб бўлганлиги учун у бавосита йўллар билан аниқланади. Бу мақсад учун қўлланиладиган усуллардан бири эритмаларнинг музлаш температураси пасайишини ўлчашдан иборат (криоскопик метод). Уни тушуниш учун бирор ноэлектролитнинг T даги эритмасини олайлик. Вант-Гофф қонунига мувофиқ, бундай эритманинг осмотик босими $P = CRT$ билан ҳисобланади;

бу ерда C — эритманинг моляр концентрацияси $\left(\frac{\text{моль}}{\text{л, эритма}}\right)$. Эритма музлаш температурасининг пасайиши эса Рауль қонунига мувофиқ:

$$\Delta t_{\text{музл}} = K \cdot C^1 \qquad \text{(III, 10)}$$

бу ерда K — эритувчининг криоскопик константаси, сувники 1,86°С; C^1 — эритманинг моляль концентрацияси (1000 г эритувчида моль сони). Суюқлантирилган эритмалар учун моляр концентрация моляль концентрацияга тенг деб фараз қилинса, у қадар катта хато бўлмайди.

Агар $C = C^1$ десак, $\frac{P}{RT} = \frac{\Delta t}{K}$ ёки $\frac{P}{\Delta t} = \frac{RT}{K}$ бўлади. 0° да $T = 273$ бўлиб, $RT = 0{,}082 \cdot 273 = 22{,}4$.

Бундан

$$\frac{P_0}{\Delta t} = \frac{22{,}4}{1{,}86} = 12{,}04 \text{ ёки } P_0 = 12{,}04\Delta t$$

формула келиб чиқади. Демак, ноэлектрик модданинг атмосфера ҳисобидаги ва ноль градусдаги осмотик босими ўша эритма музлаш температураси пасайишини 12,04 га кўпайтирилганига тенг. Шунинг учун осмотик босим қиймати Δt лар билан кўрсатилади.

10, 11-жадвалларда турли ҳайвонлардаги баъзи суюқликлар ва қонининг осмотик босими Δt музл. ҳисобида келтирилган.

10-жадвал

Ҳайвонлар организмидаги баъзи суюқликларнинг осмотик босимлари

Суюқлик номи	Δt(°С)
Тўқима суюқлиги (норма)	0,6—0,8
(касалликда)	0,9—1,4
Орқа мия суюқлиги	0,56—0,61
Жигар шираси (овқат ҳазм қилиш вақтида)	0,81—0,96
Зардоб	0,54—0,61
Тер	0,13—0,60
Сийдик	1,12—2,3
От спермаси	0,55—0,6

11-жадвал

Турли ҳайвонлар қонининг осмотик босими

Ҳайвоннинг номи	Δt(°С)
От қони	0,55—0,61
Сигир қони	0,55—0,65
Қўй қони	0,62
Қуён қони	0,55—0,62

Осмос ўсимлик ва ҳайвон организмлари учун катта аҳамиятга эга. У тўқималарнинг эластиклигини, органларнинг маълум шаклда бўлишини сақлаб туришга ёрдам беради. Тўқима ва ҳужайраларда сувнинг мўл бўлиши кўпгина физик ва химиявий процесслар, моддалар гидратланиши ва диссоциацияси, гидролиз, оксидланиш реакцияларининг нормал ўтиши учун зарурдир.

Минерал сувларнинг тупроқдан ўсимлик илдизига ўтиши, ўсимлик ширасининг ўсимлик бўйлаб ҳаракатланиши, ўсимлик томонидан турли моддаларнинг ажратилиб чиқарилиши, сўриш процесси, ҳайвонларда ички секреция безларининг фаолияти осмотик босим туфайли содир бўлади. Ўсимлик ширасидаги осмотик босим катталиги ўсимликнинг озиқланишига, йилфасларига, иқлимга, тупроққа ва ўсимликнинг биологик хусусиятларига боғлиқ. Тупроқ таркибидаги ионлар хилини, концентрациясини ўзгартириш йўли билан шўрхок ерлардан ҳам юқори ҳосил олиш мумкин.

Медицина ва ветеринария практикасида осмотик босимнинг ўзгаришига, яъни «осмотик резистентлик»нинг ўзгаришига нис-

батан қондаги эритроцитларнинг чидамлилигини аниқлаш кенг қўлланилади. Бу метод одам ва ҳайвонларнинг турли касалликларини аниқлашда аҳамиятга эга.

11-§. Эритмалар устидаги буғ босими, Раульнинг тонометрик қонуни

Ҳар бир суюқ ва қаттиқ жисм бирор температурада маълум буғ босимига эга бўлади. Бу босимни қаттиқ ва суюқ модда сиртидан чиқаётган молекулалар вужудга келтиради. Температура кўтарилиши билан буғнинг босими ортади ва суюқликнинг қайнаш температурасида унинг тўйинган буғи босими атмосфера босимига тенг бўлади.

Айни модданинг суюқ ва қаттиқ ҳолатдаги тўйинган буғ босимлари бир-бирига тенг бўлганда суюқлик қотади. Қаттиқ модда эса суюқланади. Суюқликнинг тўйинган буғ босими берилган температурада ўзгармас катталикдир. Температура ортиши билан Ле-Шателье принципига мувофиқ тўйинган буғ босими ҳам ортади, чунки буғланиш эндотермик процесслар жумласига киради. Эритма устидаги буғ босими температура билан бир қаторда, шу эритмадаги эриган модданинг миқдорига ҳам боғлиқ. Умуман, эритманинг концентрацияси ортган сари, унинг устидаги буғ босими камая боради. Чунки концентрация ортган сари эритманинг ҳажм бирлигидаги эритувчи миқдори камаяди.

Эритма буғи босими тоза эритувчи буғи босимига қараганда паст бўлади ($P<P_0$; бу ерда P_0 — тоза эритувчи буғ босими, P — эритма устидаги буғ босими).

Француз олими Рауль 1887 йилда кўп тажрибалар ўтказиб, кам учувчан моддаларнинг суюлтирилган эритмалари учун қуйидаги қонунни таърифлайди: ноэлектролит моддаларнинг суюлтирилган эритмаларида буғ босимининг пасайиши ўзгармас температурада маълум миқдордаги эритувчида эриган модданинг массасига тўғри пропорционал бўлиб, эриган модда хилига (табиатига) боғлиқ эмас. Бу Раулнинг тонометрик қонуни бўлиб, унинг математик ифодаси қуйидаги тенгламадан иборат:

$$\frac{P_0-P}{P}=\frac{n_2}{n_1+n_2} \qquad \text{(III, 11)}$$

(n_1 — эритувчининг моль сонлари, n_2 — эриган модданинг моль сонлари) суюлтирилган эритмада n_1 га нисбатан n_2 кичик бўлгани учун Рауль қонунини

$$\frac{P_0-P}{P_0}=\frac{n_2}{n_1} \qquad \text{(III, 12)}$$

шаклида ҳам ёзилади., бу ерда P_0 — тоза эритувчи буғ босими, P — эритма устидаги буғ босими; P_0-P — эритмада буғ босимининг абсолют пасайиши, $\frac{P_0-P}{P_0}$ — буғ босимининг нисбий пасайиши.

$\frac{n_2}{n_1+n_2}=N_2$ — эриган модданинг моляр қисми. Бундан фойдаланиб, Рауль қонуни қуйидагича ёзилади:

$$\frac{P_0-P}{P_0}=N_2 \qquad \text{(III, 13)}$$

Демак, *эритувчи буғ босимининг нисбий пасайиши эриган модданинг моляр қисмига тенгдир.* Берилган эритма учун, буғ босимининг пасайиши эриган модда табиатига боғлиқ бўлмай, фақат эритманинг концентрациясига боғлиқ. Бу қонунни Раулнинг I (ёки тонометрик) қонуни дейилади. Раулнинг I қонунига фақат идеал эритмалар бўйсунади. Рауль қонунидан фойдаланиб, турли эритмалар устидаги буғ босимини ва эриган моддаларнинг молекуляр массасини ҳисоблаб топиш мумкин.

Мисол. 20°C да тоза ацетоннинг буғ босими $2{,}3944\cdot10^4\ \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$ га тенг. 200 г ацетонда 5 г камфора бўлган эритма устидаги буғ босими 20°C да $2{,}3718\cdot10^4\ \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$ га тенг. Камфоранинг молекуляр массаси ҳисоблаб топилсин.

Ечиш. Эритувчи ацетон $(CH_3)_2CO$, унинг молекуляр массаси $M=58$, эритувчининг моль сони n_1 ни топамиз;

$$n_1=\frac{200}{58}=3{,}45$$

Рауль қонунини $\frac{P_0-P}{P_0}=\frac{n_2}{n_1}$ шаклида ёзиб, ундан n_2 ни топамиз:

$$n_2=\frac{n_1(P_0-P)}{P_0}=\frac{3{,}45(2{,}3944-2{,}3718)\cdot10^4}{2{,}3944\cdot10^4}=0{,}0326$$

Сўнгра $n_2=\frac{m_2}{M_2}$ дан M_2 ни топамиз; $m_2=5$ г бўлгани учун:

$$M_2=\frac{m_2}{n_2}=\frac{5}{0{,}0326}=153{,}2\ \text{г/моль}$$

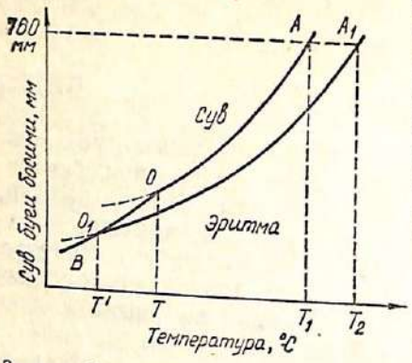
Демак, камфоранинг молекуляр массаси $153{,}2\ \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ га тенглигини топамиз. Бу сон $C_{10}H_{18}O$ нинг молекуляр массаси 154 га жуда яқин.

12-§. Суюлтирилган эритмаларнинг қайнаш температураси

Юқорида эритма тоза эритувчининг қайнаш температурасига қараганда юқорироқ температурада қайнайди дейилган эди. Эритманинг қайнаш температураси билан тоза эритувчининг қайнаш температураси орасидаги фарқ эритма қайнаш температурасининг кўтарилиши деб аталади.

Эритманинг концентрацияси қанча катта бўлса, у шунча юқори температурада қайнайди. Бу ҳодисани тушуниш учун 8-расмда кўрсатилган диаграммадан фойдаланамиз. Бу диаграммада OA чизиғи

$\frac{P_0-P}{P_0}=N_2$



8- расм. Муз, сув ва эритма буғлари босимининг температура ўзгариши билан ўзгариши

тоза эритувчи буғи босимининг, O_1A_1 чизиғи эритма буғи босимининг, OB чизиғи қаттиқ ҳолатдаги тоза эритувчи буғи босимининг температура ўзгариши билан ўзгаришини кўрсатади (OB чизиғи OA чизиғига қараганда тикроқ бўлади, чунки буғ тўғридан-тўғри қаттиқ ҳолатга ўтганда кўп иссиқлик чиқади).

Маълумки, ҳар қайси суюқлик тўйинган буғининг босими атмосфера босимига тенг бўлгандагина қайнайди. Тоза эритувчининг тўйинган буғи босими T_1 да 760 мм га етади. Шунинг учун тоза эритувчи T_1° да қайнайди. Эритманинг тўйинган буғи босими ҳамма вақт тоза эритувчиникидан кичик бўлгани сабабли унинг буғи босимини 760 мм га етказиш учун уни T_1° гача эмас, балки T_2° гача қиздириш керак. Демак, эритма T_2° да қайнайди.

O_1A_1 чизиғига Клаузиус-Клапейрон тенгламаси билан Рауль қонунини татбиқ этиб, эритма қайнаш температурасининг кўтарилишини аниқлаш учун тубандаги формула топилган:

$$T_2 - T_1 = \frac{RT^2}{1000 \cdot \lambda} \cdot q \qquad (III,14)$$

бу ерда: $T_2 - T_1$ — эритма қайнаш температурасининг кўтарилиши, R — газ константаси; T_1 — тоза эрувчининг қайнаш температураси; 1г тоза эритувчининг қайнаш температурасидаги буғланиш иссиқлиги; q — 1000 г эритувчида эриган модда миқдори. Агар:

$$T_2 - T_1 = \Delta T \quad \text{ва} \quad \frac{R \cdot T_1^2}{1000 \cdot \lambda} = E \text{ бўлса,}$$

у ҳолда

$$\Delta T = E \cdot q \qquad (III, 14а)$$

формулага эга бўламиз. Бу формулада E — эритувчининг эбулиоскопик константаси. E 1000 г эритувчида 1 моль модда эриганда ҳосил бўлган эритманинг қайнаш температураси эритувчининг қайнаш температурасига қараганда неча градус ортиқ эканлигини кўрсатади. Унинг қиймати фақат эритувчига боғлиқ бўлиб, эриган моддага боғлиқ эмас. Ҳар қайси эритувчи ўзига хос эбулиоскопик константага эга. Масалан, сув учун E ни ҳисоблаб чиқарамиз, маълумки, 1 г сув 100° да буғга айланганда 2255,2 Жоуль иссиқлик ютилади.

$$E = \frac{RT_1^2}{1000 \cdot \lambda} = \frac{8{,}314 \cdot 373^2}{1000 \cdot 2255{,}2} = 0{,}516.$$

Агар $в$ грамм эритувчида $а$ грамм модда эриган бўлса, қайнаш температураси ортишини топиш учун қуйидаги пропорцияни ёзиш мумкин: модданинг концентрацияси $\frac{M}{1000}$ бўлганда қайнаш температурасининг кўтарилиши E бўлса, концентрация $\frac{а}{в}$ бўлганда қайнаш температурасининг кўтарилиши ΔT бўлади:

$$\frac{M}{1000} \text{ ——— } E$$

$$\frac{а}{в} \text{ ——— } \Delta T$$

бундан

$$\Delta T = \frac{E \cdot а \cdot 1000}{в \cdot M} \qquad (III, 15)$$

келиб чиқади; бу ерда M — эриган модданинг молекуляр массаси, $\frac{а \cdot 1000}{в \cdot M}$ — эриган модданинг моляль концентрациясини ифодалайди. Демак, $\Delta T = EC$ (моляль) ифода келиб чиқади. 12-жадвалда бир неча эритувчи учун E нинг қийматлари кўрсатилган.

12- жадвал

Эритувчиларнинг эбулиоскопик константалари

Эритувчилар	$E°$	Эритувчилар	$E°$
Сув	0,516	Хлороформ	3,88
Этил эфир	2,12	Ацетон	1,50
Этил спирт	1,14	Бензол	2,57
Углерод (IV)- сульфид	4,88	Анилин	3,69

13-§. Суюлтирилган эритмаларнинг музлаш температуралари

Суюқлик музлаган вақтда унинг тўйинган буғи босими муз буғининг босимига тенг бўлади. Сув 0° да музлайди, чунки бунда сувнинг тўйинган буғ босими 4,6 мм симоб устуни босимига тенг бўлгани ҳолда музнинг тўйинган буғи босими ҳам 4,6 мм симоб устуни босимига тенг. 8-расмдаги диаграммада AO чизиғи OB чизиғи билан O нуқтада учрашгани учун тоза эритувчи T да музлайди. Лекин эритмалар буғи босимининг чизиғи (O_1A_1) муз буғи босимининг чизиғи (OB) билан O_1 нуқтада учрашади. Шунинг учун эритма T^1 да музлайди. Демак, эритманинг музлаш температураси тоза эритувчиникига қараганда паст бўлади. $T - T^1 = \Delta T^1$ эритма музлаш температурасининг пасайиши ёки *депрессияси* деб аталади. Бу ерда ҳам Рауль қонунидан ва Клаузиус-Клапейрон тенгламасидан фойдаланиб, тубандаги формулани чиқариш мумкин:

$$\Delta T^1 = \frac{RT_0^2}{1000q} \cdot g$$

бу ерда: q — 1 г тоза эритувчи музлаганда ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори; T_0 — тоза эритувчининг музлаш температураси. g — эрувчи миқдори.

Агар:

$$\frac{RT_0^2}{1000 \cdot q} = K$$

десак:

$$\Delta T^1 = K \cdot g \qquad \text{(III,16)}$$

13-жадвал

Баъзи эритувчиларнинг криоскопик константалари

Эритувчилар	K	Эритувчилар	K
Сув	1,86	Сирка кислота	3,9
Бензол	5,1	Анилин	5,87
Нафталин	6,9	Симоб	11,40
Нитробензол	6,0		

тенглама келиб чиқади; бу ерда K—эритувчининг криоскопик константаси, *K музлаш температурасининг молекуляр пасайиши* деб аталади, чунки у 1000 г эритувчида 1 моль модда эриганда ҳосил бўлган моляль эритманинг музлаш температурасининг пасайишини кўрсатади. Демак, музлаш температурасининг молекуляр пасайиши маълум бир эритувчи учун ўзгармас қиймат бўлиб, эрувчи модда табиатига боғлиқ эмас.

Сувнинг криоскопик константасини ҳисоблаб чиқарамиз (q=334,72Ж

$$K = \frac{RT_0^2}{1000\,q} = \frac{8{,}314 \cdot 273^2}{1000 \cdot 334{,}72} = 1{,}86$$

13-жадвалда бир неча эритувчи учун K нинг қийматлари берилган:

Агар в г эритувчида а г модда эриган бўлса, Δt музни тубандаги) формула бўйича ҳисоблаш мумкин:

$$\Delta t_{(музл)} = \frac{K \cdot 1000 \cdot a}{в \cdot M} \qquad \text{(III,17)}$$

14-§. Электролитлар эритмалари. Электролитик диссоциация назарияси

Эритилган ва суюқлантирилган ҳолатида электр токини ўтказадиган моддалар *электролитлар* дейилади.

Молекулаларнинг қанча қисми ионга ажралишига қараб электролитлар кучли, кучсиз ва ўртача кучдаги электролитларга бўлинади. Кучсиз электролитлар 0,1 н эритмаларда кам (1—3%) диссоциланади. Кучсиз электролитлар эритмалари суюлтирилганда уларнинг диссоциланиш даражаси ошади.

Ўтган асрнинг охирларида (1887 йилда) швед олими С. Аррениус электролитик диссоциация назариясини яратди. Бу назария эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини шундай изоҳладики, электролит молекулалари сувда (ва баъзи бошқа эритмаларда) электр зарядлар ташувчи заррачаларга — ионларга диссоциланади ва эритма электр токини ўтказувчи хоссага эга бўлиб қолади. Электролитларнинг ионларга диссоциланиш қобилияти шу электролит кучини характерлай олади.

Диссоциланиш ток ўтиш-ўтмаслигидан қатъий назар амалга ошаверади.

Тўлиқ диссоциланадиган электролитлар кучли электролитлар (NaCl, Na_2SO_4, HCl, KOH), ёмон диссоциланадиган электролитлар (CH_3COOH, H_2CO_3, NH_4OH) кучсиз электролитлар дейилади.

Ионлар электр заряди ташувчилардир. Улар молекулалардан фарқли ўлароқ химиявий жиҳатдан юқори активликка эга, биологик процессларга ҳам таъсир этади. Шунинг учун диссоциация даражасини аниқлаш муҳим аҳамиятга эга. Диссоциация даражасини Аррениуснинг ўзи икки усулда аниқлади; бири эритманинг музлаш температурасини ўлчаш усули бўлса, иккинчиси эритманинг электр ўтказувчанлигини ўлчашдан иборат. Диссоциланиш даражасини биринчи усулда аниқлаш учун α билан i (Вант-Гоффнинг изотоник коэффициенти) орасидаги боғланишни топиш керак. Масалан, сувда N молекула электролит эриган бўлиб, ҳар қайси молекула n дона ионга ажралсин. Бу ҳолда эритмада N_α дона молекула диссоциланади ва улардан $N_{\alpha n}$ дона ион ҳосил бўлади. Эритмада ажралмаган молекулалар сони $N - N_\alpha = N(1-\alpha)$. Эритмадаги молекула ва ионларнинг умумий сони $N_{\alpha n} + N(1-\alpha)$.

Дастлаб эритмадаги молекулалар сони N эди, энди $N_{\alpha n} + N(1-\alpha)$ га тенг. Вант-Гоффнинг изотоник коэффициентини топиш учун $N_{\alpha n} + N(1-\alpha)$ қийматини N га бўламиз:

$$i = \frac{N_{\alpha n} + N(1-\alpha)}{N} = \alpha n + (1-\alpha) = \alpha(n-1) + 1$$

ёки $i = \alpha(n-1) + 1$

Бундан

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \qquad \text{(III, 18)}$$

Бу тенглама ёрдами билан Аррениус электролитлар эритмаларининг диссоциланиш даражасини аниқлади (биринчи усул). i нинг диссоциланиш даражасини аниқлаш температурасининг пасайиши тажриба йўлини учун эритма музлаш температурасининг пасайиши тажриба йўли билан аниқланади; бунда

$$i = \frac{\Delta T_{тажр}}{\Delta T_{назарий}}; \qquad \Delta T_{назарий} = \frac{K \cdot a \cdot 1000}{b \cdot M};$$

$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$ формулалардан фойдаланилади.

Аррениус диссоциланиш даражасини аниқлашда фойдаланган иккинчи усул эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчашга асосланган. α ни ҳисоблаш учун:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \qquad \text{(III, 19)}$$

формуладан фойдаланган, бу ерда λ_v — ўзининг v литрида 1 моль эриган моддаси бўлган эритманинг эквивалент электр ўтказувчан-

лиги; λ_∞ — ўзининг чексиз катта ҳажмида 1 моль эриган модда бўлган эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги. λ_∞ Кольрауш қонуни асосида ҳисоблаб топилади (бу масала кейинги параграфларда баён этилган).

С. Аррениус назарияси фақат кучсиз электролитларнинг (ионлар орасидаги ўзаро таъсирни ҳисобга олмаса ҳам бўладиган концентрациялардаги) эритмалари учун қўлланила олади.

Диссоциациянинг сабаби. Нима учун электролитлар сувда эритилганда диссоциланиш ҳодисаси содир бўлади? Бунга керак бўлган энергия қаердан олинади, деган саволларга қуйидагича жавоб бериш керак.

14-жадвал

Баъзи ионларнинг гидратланиш иссиқликлари (кЖ/моль ҳисобида)

Ион	Гидратланиш иссиқлиги	Ион	Гидратланиш иссиқлиги
H^+	1108,7	OH^-	510,4
Li^+	531,4	F^-	485,3
H_3O^+	460,24	PO_4^{3-}	457,3
Ag^+	489,24	Cl^-	351,4
K^+	338,9	Br	317,9
NH_4^+	326,3	NO_3^-	309,6
Cs^+	280,3	J^-	280,3
Zn^{2+}	2075,3	SO_4^{2-}	1108,7
Mg^{2+}	1953,9		
Cd^{2+}	1861,9		
Ca^{2+}	1569		
Ba^{2+}	1430,9		

Диссоциланиш ҳодисасининг сабаби шундаки, ионлар сувдаги эритмаларда гидратланади. Диссоциланиш учун зарур бўлган энергия асосан гидратланиш вақтида ажралиб чиқадиган энергия ҳисобидан олинади, чунки гидратланиш ҳодисаси экзотермик процесс бўлиб, гидратланиш энергияси билан характерланади. Газ ҳолатидаги (моль ҳисобида) ионларни эритмага ўтказиш процессида ионнинг эритувчи билан бирикиши сабабли ажралиб чиқадиган энергия миқдори ўша ионнинг гидратланиш энергияси дейилади. 14-жадвалда баъзи ионларнинг гидратланиш иссиқликлари келтирилган. К. П. Мищенко ионларнинг гидратланиш энергиясини аниқлашда энг авval CsJ нинг гидратланиш энергиясидан фойдаланиб, Cs^+ ва J^- ионларнинг гидратланиш энергиясини ҳисоблаб чиқарди. Бунинг учун CsJ нинг гидратланиш энергияси 560,6 кЖ ни 2 га бўлди. $\frac{560,6}{2} = 280,3 \frac{кЖ}{моль}$; чунки Cs^+ ва J^- ионлар ўзларида баравар миқдор электронларга эга бўлган изоэлектрон ионлардир. Шунинг учун J^- ва Cs^+ нинг гидратланиш энергиялари бир хил қийматга эга деб қабул қилинди.

Кристалларнинг эришида гидратланиш энергиясининг роли ниҳоятда муҳим. Масалан, KCl нинг тажрибада топилган панжара энергияси 703 кЖ га тенг, демак, унинг ионланиши учун 703 кЖ энергия талаб қилинади. Бу энергиянинг 338,9 + 351,4 = 690,3 кЖ қисми K^+ ва Cl^- ионларининг гидратланиш ҳисобига ва фақат 12,7 кЖ қисмигина иссиқлик ҳаракат энергияси ҳисобига тўлдирилади (KCl сувда эритилганда иссиқлик ютилади).

Сувсиз эритмаларда ҳам ионлар эритувчи (масалан, метил спирт) молекулалари билан химиявий бирикади. Бу ҳодиса *ионларнинг сольватланиши* деб, ҳосил бўлган бирикмалар эса *ион-сольватлар* деб аталади.

15-§. Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги. Электр ўтказувчанлик ҳақида умумий тушунчалар

Электр ўтказувчи барча моддалар биринчи тур ва иккинчи тур ўтказгичларга бўлинади. Биринчи тур ўтказгичларга барча металлар, графит, селен ва баъзи металлоидлар киради.

Бу типдаги ўтказгичлардан электр токи ўтганда ҳеч қандай химиявий ўзгариш бўлмайди, модда бир жойдан иккинчи жойга кўчмайди. Бундай ўтказгичларда электр токи электронлар оқимидан иборат бўлади.

Иккинчи тур ўтказгичларга сувда эритилган ёки суюқлантирилган туз, кислота ва ишқорлар киради. Бу типдаги ўтказгичлар (ёки электролитлар) орқали ток ўтганда ионлар ҳаракат қилади.

Ҳар қандай ўтказгич ҳам электр токининг ўтишига қаршилик кўрсатади. Ўтказгич қаршилиги ом ҳисобида ўлчанади.

Моддaнинг электр ўтказувчанлиги деганда унинг қаршилигига тескари қиймат тушунилади.

$$L = \frac{1}{R} \qquad (III, 20)$$

бу ерда L — электр ўтказувчанлик, R — қаршилик, I — ток кучи.

Эритмалардаги ионларнинг ҳаракат тезлиги металлардаги электронларнинг ҳаракат тезлигига қараганда кичик бўлади, шунинг учун, масалан, мис ва кумушнинг электр ўтказувчанлиги эритмаларнинг электр ўтказувчанлигидан тахминан 1000000 марта катта.

Эритмаларда электр токи ионлар оқимидан иборат бўлиб, бу ионларнинг абсолют ҳаракат тезлиги кичик, шунинг учун уларнинг электр ўтказувчанлиги ҳам кичик. Тоза сувнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги $0,04 \cdot 10^{-6}$ $ом^{-1}см^{-1}$ дир. Ўтказгичнинг қаршилиги унинг узунлигига тўғри пропорционал ва кесими юзига тескари пропорционалдир:

$$R = \rho \frac{l}{S} \qquad (III,21)$$

бу ерда ρ — солиштирма қаршилик («ро» деб ўқилади). R нинг қийматини (III, 21) тенгламага қўйсак: $L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}$ · бу ерда S — кесма юзи; l — ўтказгич узунлиги.

Металларнинг электрга қаршилиги температура ортиши билан ортади. Электролитларда аксинча, температура ортганда камаяди (чунончи температура 1° кўтарилганида эритма қаршилиги 2—2,5% чамасида пасаяди).

Электролит эритмасининг электр ўтказувчанлиги вақт бирлиги ичида айни эритма орқали ўтган электрнинг кулонлар ҳисобидаги миқдори билан ўлчанади. Солиштирма қаршиликка тескари қиймат, яъни $\frac{1}{\rho}$ солиштирма электр ўтказувчанлик деб аталади.

$$K = \frac{1}{\rho}$$

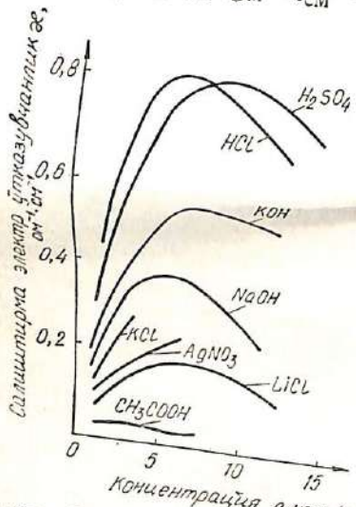
у ҳолда $L = K\frac{S}{l}$ (III, 22)

бу ерда S — эритмаларда электрод пластинка сирти, l — икки пластинка орасидаги масофа.

Электролит эритмаларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги асосининг юзи 1 $см^2$, баландлиги 1 см бўлган эритма устунининг электр ўтказувчанлигини ифодалайди; СИ системасида солиштирма электр ўтказувчанликнинг ўлчови сифатида сименс*/м (См/м) қабул қилинган. Электролит эритмасининг электр ўтказувчанлиги $Ом^{-1}.м^{-1}$ лар билан ифодаланади. 15-жадвалда баъзи электролитлар эритмаларининг 291 K даги солиштирма электр ўтказувчанлиги $Ом^{-1}.см^{-1}$ лар ҳисобида келтирилган.

Мисол. Маълум сув намунасининг солиштирма қаршилиги $\rho = 2 \cdot 10^8$ ом. $см^{-1}$ бўлса, унинг солиштирма электр ўтказувчанлиги топилсин.

Ечиш. $\rho = 2 \cdot 10^8\ Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ $K = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-8}\ Ом^{-1} \cdot см^{-1} = 5 \cdot 10^{-9}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ ёки $5 \cdot 10^{-7}\ Ом^{-1} \cdot см^{-1}$



9- расм. Эритмаларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги билан концентрация орасидаги боғланиш.

Электролит эритмасининг электр ўтказувчанлиги эритманинг ҳажм бирлигидаги ионларнинг умумий сонига боғлиқ. Шу сабабли электролит эритмасининг солиштирма электр ўтказувчанлиги эритманинг концентрацияси ўзгариши билан ўзгаради; концентрация ортганда авval K ортади, кейин камаяди, чунки ҳажм бирлигидаги ионлар сони ортган сари уларнинг ҳаракат (яъни бир электрод яқинидан иккинчи электрод томон кўчиш) тезлиги ва модданинг диссоциланиш даражаси камаяди. Кучли электролитлар эритмаси учун ҳаракат тезлигининг камайиши асосий омил ҳисобланади; кучсиз электролитлар эритмаларида эса диссоциланиш даражасининг камайиши асосий омилдир.

* Э. В. Сименс шарафига 1 $м^3$ эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлиги 1 См деб қабул қилинган.

Бу икки омилнинг таъсири натижасида эритмаларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги концентрация ортиши билан максимумга етади; сўнгра яна концентрация ошаверганида камаяди (9-расм). Электролит эритмасининг солиштирма электр ўтказувчанлиги эритма концентрацияси ва диссоциланиш даражасидан ташқари яна модданинг турига, температурага, эритувчи табиатига, бинобарин, заррачаларнинг ҳаракат тезлигига ҳам боғлиқ. Маълумки, ҳамма ионлар электр майдонида бир хил тезлик билан ҳаракат қилмайди (15-жадвал).

15-жадвал

Баъзи электролитлар эритмаларининг 291 К даги солиштирма электр ўтказувчанлиги

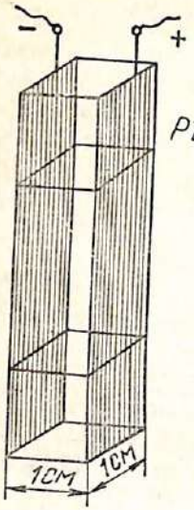
Концентрация (% ҳисобида)	NaCl	KCl	HCl	NaOH	H_2SO_4
5	0,0672	0,0690	0,3958	0,1969	0,2085
10	0,1211	0,1359	0,6302	0,3124	0,3915
20	0,1957	0,2677	0,7615	0,3270	0,6527
25	0,2135	—	0,7225	0,2717	0,7171

16-жадвал

Баъзи ионларнинг потенциаллар айирмаси 1 $\frac{В}{см}$ бўлган электр майдонида абсолют ҳаракат тезликлари (см/с ҳисобида) $T = 291$ K

Катионлар	Тезлик	Анионлар	Тезлик
H^+	0,003270	OH^-	0,00187
Li^+	0,000350	Cl^-	0,000685
Na^+	0,000460	NO_3^-	0,000640
K^+	0,000675	J^-	0,000695
NH_4^+	0,000670	MnO_4^-	0,000560

Жадвалдан кўрамизки, ионларнинг эритмада ҳаракат тезлиги газ молекулаларининг ҳаракат тезлигига қараганда нихоятда кичик. Масалан, водород ионининг ҳаракат тезлиги водород молекуласининг (газ муҳитидаги) тезлигидан 100 миллион марта кичик. Бунинг сабаби шундаки, ионлар сувдаги эритмаларда гидратланган бўлади; уларнинг ҳаракатига эритувчи катта қаршилик кўрсатади. Бу жадвалдан яна шуни кўрамизки, H^+ ва OH^- ионларининг абсолют тезликлари бошқа ионларникига қараганда бир неча марта катта (бунга сабаб OH^- иони радиусининг кичиклиги бўлса, H_3O^+ ондаги протоннинг ҳаракатчанлигидир; Бернал ва Фаулер назариясига кўра H_3O^+ таркибида протон сакраб-сакраб H_3O^+ ионидан сув



10- расм. Эритманинг солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлиги орасидаги боғланиш

молекулаларига ўтиб туради, шу сабабли у қутбга ҳаммадан тез етиб боради). Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги ионларнинг зарядига ҳам боғлиқ. Заряди катта ион электр майдонида тезроқ ҳаракатланади.

16-§. Эквивалент электр ўтказувчанлик

Электролит эритмаларининг солиштирма электр ўтказувчанлиги кўп омилларга боғлиқ эканлиги маълум. Бу омилларнинг кўплигидан солиштирма электр ўтказувчанликни ўлчаб, фақат унинг асосида эритмаларнинг хоссаларига оид хулосалар чиқариш қийинлигини назарда тутиб, олимлардан Р. Ленц эквивалент электр ўтказувчанлик тушунчасидан фойдаланишни таклиф қилади.

Массаси 1 эквивалентга тенг модда учун ҳисобланган электр ўтказувчанлиги ўша модданинг эквивалент электр ўтказувчанлигидир. Эквивалент электр ўтказувчанлик (кучли ва кучсиз электролитларда) эритма концентрацияси камайтирилганида маълум максимал қийматга эришади; концентрациянинг кейин яна ўзгариши эквивалент электр ўтказувчанлик қийматига таъсир этмайди (10-расм). Эквивалент электр ўтказувчанликнинг том маъносини қўйида келтирилган мулоҳазадан тушуниб олиш мумкин.

$v_л$ эритмада 1 эквивалент модда эриган деб фараз қилайлик. Агар 1 см³ эритманинг электр ўтказувчанлиги k га тенг бўлса $v_л$ эритманики $k\,v\cdot 1000$ га тенг:

$$\lambda_v = kv\cdot 1000$$

бу ерда λ_v — эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги ёки $v = \frac{1}{C}$ эканлиги учун формула

$$\lambda_v = \frac{k\cdot 1000}{C}\ \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2/\text{экв} \qquad \text{(III, 23)}$$

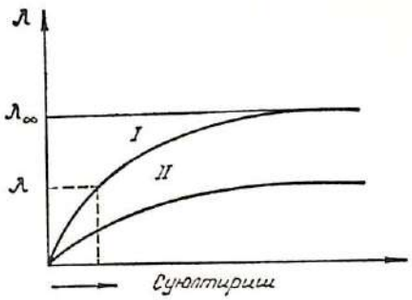
шаклида ҳам ёзилади, бу ерда v — суюлтириш, яъни таркибида 1 грамм-эквивалент модда бўлган эритманинг ҳажми, масалан, 1н эритма учун $v = 1{,}2$н эритма учун v 0,5, ва ҳоказо. Масалан, KCl нинг 0,1 н эритмасининг 18° даги солиштирма электр ўтказувчанлиги 0,0112га тенг, бу ҳол учун $v = 10$ эканлигини назарда тутиб, эквивалент электр ўтказувчанликни қўйидагича топамиз:

$$\lambda_v = 0{,}0112\cdot 10.1000 = 112\ \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2/\text{экв}$$

λ_v билан K орасидаги боғланиш 10-расмда кўрсатилган. Агар эквивалент ўрнига моль олинса, *молекуляр электр ўтказувчанлик* келиб чиқади.

17-жадвалда KCl ва CH_3COOH эритмалари учун электр ўтказувчанлик келтирилган.

Кучли электролит (KCl) эритмасининг эквивалент электр ўтказувчанлиги эритма суюқланиши билан аввал тез ортади, суюлтириш қиймати 1000 га яқинлашганидан кейин тўхтайди ва ўзгармас қиймат (λ_∞) га тенг бўлиб қолади. Кучсиз электролит (CH_3COOH) эритмасининг эквивалент электр ўтказувчанлиги эса суюлтириш ортиши билан ортиб бораверади. Бу икки электролит эритма эквивалент электр ўтказувчанликнинг суюлтириш ўзгариши билан ўзгариши 11-расмда кўрсатилган. Электролитик диссоциланиш назариясига мувофиқ кучсиз электролит эритмасининг эквивалент электр ўтказувчанлиги эритманинг диссоциланиш даражасига тўғри пропорционалдир:



11- расм. Суюлтириш ўзгариши билан эквивалент электр ўтказувчанликнинг ўзгариши:

I — кучли электолит,
II — кучсиз электролит.

$$\lambda_v = C^1\cdot\alpha \qquad \text{(III, 24)}$$

бу ерда: C^1 — процорционаллик коэффициенти. Аррениус назариясига мувофиқ, эритма чексиз суюлтирилган вақтда электролит ионларга батамом ажралиб кетади. Бу вақтда $\alpha = 1$ ва демак $\lambda_\infty = C^1$ бўлади, яъни эритма чексиз суюлтирилганда эквивалент электр ўтказувчанлик максимум қийматга эришади. Ана шу ўтказувчанлик чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлик λ_∞ дейилади. Аррениус формуласи энди тубандагича ёзилади:

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

бу ерда λ_v — суюлтирилиши v бўлган эритманинг эквилвалент электр ўтказувчанлиги, λ_∞ эса чексиз суюлтирилишдаги эквивалент электр ўтказувчанлик.

Электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги температура ортганда ортади, лекин эритманинг қовушоқлиги камаяди; λ_v нинг ортиши ва қовушоқликнинг камаюви тахминан баравар бўлади, яъни бу миқдорларнинг терпературa коэффициентлари тахминан бир-бирига тенг. Демак, *чексиз эквивалент электр ўтказувчанликнинг қовушоқликка кўпайтмаси ҳар қайси температурада ўзгармас катталикдир.*

$$\lambda_\infty\cdot\eta = \text{const.} \qquad \text{(III,25)}$$

Бу тенглик **Вальден — Писаржевский қоидаси номи билан машҳур.**

17-§. Ионларнинг ҳаракатчанлиги

Эритма чексиз суюлтирилганда ва доимий температурада ионларнинг абсолют ҳаракат тезлиги ҳар бир ионнинг ўзига хос хусусиятидир. Ионларнинг ҳаракат тезлиги гидратланган ионларнинг катта-кичиклигига, эритманинг қовушоқлиги ва температурага, ион зарядининг катта-кичиклигига ва электролитнинг концентрациясига боғлиқ. Шу билан бир вақтда эритма чексиз суюлтирилганда ионлар ҳаракатини сусайтирувчи ўзаро таъсир бўлмайди.

Ионларнинг эритмадаги ҳаракатини таърифлаш учун ионларнинг ҳаракатчанлиги тушунчаси киритилган. Ионларнинг ҳаракатчанлиги уларнинг ҳақиқий тезлигига пропорционал бўлади. Ионнинг эритма ичида потенциаллар айирмаси сантиметрига бир вольт бўлганда тезлиги (яъни унинг бир секундда неча сантиметр йўл юришини кўрастадиган сон) ион ҳаракатининг абсолют тезлиги деб аталади. Масалан, H^+ ионнинг ҳаракат тезлиги 0,003242 см/сек га, OH^- ионники 0,001802 $см^2$сек га, калий ионининки 0,000665 см/сек га, хлор ионининки 0,000676 см/сек га тенг.

Ион ҳаракати абсолют тезлигининг Фарадей сони (F) га (96500 га) кўпайтмаси ионнинг ҳаракатчанлиги деб аталади. Ионнинг ҳаракатчанлиги унинг хилига, эритувчининг табиатига ва температурасига боғлиқ. Температура ортиши билан ионларнинг ҳаракатчанлиги ортиб боради. Турли ионларнинг ҳаракатчанлиги турлича бўлгани учун электр токи ўтганда анод ва катод яқинида эритманинг концентрацияси ҳам турлича бўлади.

Гитторф электролиз вақтида ионлар ҳаракатини текшириб, турли ионлар турлича тезликда ҳаракат қилади, деган фикрга келди.

Масалан, HCl эритмаси электролизида водород ионлари хлор ионларига қараганда 5 марта тез ҳаракат қилади. Водород ва гидроксил ионларининг ҳаракатчанлиги ҳамма ионларникига қараганда ортиқ бўлади. Агар электролит орқали 96500 кулон электр ўтса, 1 экв. электролит парчаланади; шу вақтда 1 экв. анион ва 1 экв катион эритмадан чиқади. Агар анион ва катионларнинг ҳаракатчанлиги бир-бириникига тенг бўлса, анод фазодан катод фазога ўтган ва аксинча, катод фазодан анод фазога ўтган ионларнинг эквивалент миқдори бир-бирига тенг бўлади.

Агар анион ва катионларнинг ҳаракатчанлиги ҳар хил бўлса, анод фазодан катод фазога ўтган ионларнинг эквивалент миқдори катод фазодан анод фазога ўтган ионларнинг эквивалент миқдорига тенг бўлмайди; бир электрод фазосидан иккинчи электрод фазосига кўчган ионларнинг эквивалент миқдори ўша ионларнинг ҳаракатчанлигига тўғри пропорционал бўлади. Агар катод фазодан анод фазога кўчган анионларнинг эквивалент миқдорини n_a билан

ва анод фазадан катод фазага кўчган катионларнинг эквивалент миқдорини n_k билан белгиласак:

$$\frac{n_a}{n_k} = \frac{l_a}{l_k} \qquad \text{(III, 26)}$$

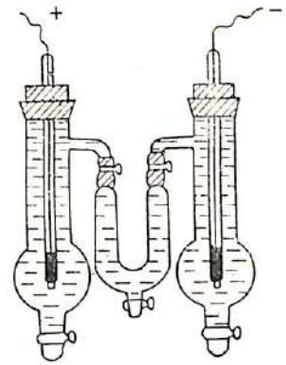
ифода келиб чиқади; бу ерда l_a — анионларнинг ҳаракатчанлиги, l_k — катионларнинг ҳаракатчанлиги.

Эритма орқали 96500 кулон электр ўтказилгани сабабли 1 экв. модда ажралиб чиқади. Демак, $n_a + n_k = 1$ га тенг. Агар n_a ни n билан белгиласак, $n_k = 1 - n$ ва $\frac{n}{1-n} = \frac{l_a}{l_k}$ бўлади: бундан

$$n = \frac{l_a}{l_a + l_k} \text{ ва } 1 - n = \frac{l_k}{l_a + l_k} \qquad \text{(III,27)}$$

формулалар келиб чиқади. n ва $1-n$ катталиклар ионларнинг электр ташиш сонлари деб аталади. Ионнинг электр ташиш сони ўша ион электр миқдорининг қанча қисмини ташиб ўтказишини кўрсатувчи каср сонидир. Ионларнинг электр ташиш сонлари электрод яқинида ионлар концентрациясининг ўзгаришини ўлчаш билан аниқланади Ионнинг электр ташиш сони электрод яқинида ион концентрациясининг ўзгаришига тескари пропорционалдир:

$$\frac{n}{1-n} = \frac{\Delta C_k}{\Delta C_a} \qquad \text{(III,28)}$$



12 - расм. Ионларнинг электр ташиш сони аниқланадиган асбоб.

бу ерда: n—анионнинг электр ташиш сони, ΔC_a—анод олдида концентрациянинг камайишини $1-n$ катионнинг электр ташиш сони ва $\Delta C_к$ катод олдида концентрациянинг пасайиши. Ионларнинг электр ташиш сони тажрибада қуйидаги 12-расмда кўрсатилган асбоб ёрдамида аниқланади

Асбобнинг икки чеккасидаги (электродлар туширилган) иккита шиша идиш ўзаро U-симон най орқали бирлаштирилади. Бу асбобдан дастлаб фойдаланган Гитторф эритма концентрациясини (ток ўтишидан аввал ва ток ўтгандан кейин) асбобнинг учала қисмида аниқлаб у учала қисмда коцентрация ҳар хил эканлигини топди. 17-жадвалда баъзи ионларнинг электр ташиш сонлари кўрсатилган. HCl нинг нормал эритмасидан хлор анион электрнинг 0,156 қисмини ташиш жадвалдан кўриниб турибди Техникада ионларнинг бундай ҳаракати ноқулайлик туғдиради Шунинг учун уни йўқотиш чоралари кўрилади.

17-жадвал

Нормал эритмада 180 да баъзи ионларнинг электтр ташиш сонлари

электролитлар	n	1-n
HCL	0,156	0,844
KCL	0,514	0,486
N aCl	0,637	0,363

18-§. Кольрауш қонуни

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги температурага, ионлар концентрациясига, эритувчининг хилига ва ионлар тезлигига боғлиқ. Кольрауш эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини батафсил текшириб, уларнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги ўзгармас температура чексиз суюлтирилган эритмада ўлчанса, ионлар тезлигигагина боғлиқ эканлигини кўрсатди.

Кольрауш таркибида ўхшаш ионлар бўлган электролит эритмаларнинг эквивалент электр ўтказувчанлигини солиштириб кўриб, қуйидаги хулосага келди: *айни ионнинг электр ўтказувчанлиги электролит таркибида шу ион қандай ион билан бирикканлигига боғлиқ эмас, эритма чексиз суюлтирилганда электролитнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги анион ва катион ҳаракатчанлигининг йиғиндисига тенг.* Кольрауш қонуни қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\lambda_\infty = l_a + l_k \qquad \text{(III, 29)}$$

Масалан, KCl эритмасининг 18° да чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлиги 129,8, NaCl ники 108,6, улар орасидаги айирма $129{,}8 - 108{,}62 = 21{,}18$ га тенг. Бу сон калий ва натрий ионларининг ҳаракатчанлиги орасидаги айирмани кўрсатади. Иккинчи мисол: KNO_3 эритмасининг 18° да чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлиги 126,1 га, $NaNO_3$ ники 104,9 га тенг. Булар орасидаги фарқ яна 21,2 га тенг. Ионларнинг ҳаракатчанлиги уларнинг абсолют тезлигига пропорционал:

$$l_a = FU_a;\ l_k = F \cdot U_k \qquad \text{(III, 30)}$$

бу ерда: $F = 96500$ кулон: U_k — катион тезлиги, U_a — анион тезлиги.

Энди Кольрауш қонунини тубандагича ёзиш мумкин:

$$\lambda_\infty = F(U_k + U_a)$$

Агар Кольрауш қонуни ионларнинг электр ташиш сонини кўрсатувчи формула билан бирлаштирилса, ионларнинг ҳаракатчанлигини ҳисоблаш учун қуйидаги формулаларни чиқариш мумкин бўлади.

Маълумки:

$$\lambda_\infty = l_k + l_a;\ n_a = \frac{l_a}{l_a + l_k};\quad n_k = \frac{l_k}{l_a + l_k} \qquad \text{(III, 32)}$$

Булардан:

$$l_a = n_a \cdot \lambda_\infty;\quad l_k = n_k \cdot \lambda_\infty \qquad \text{(III, 33)}$$

формулалар келиб чиқади. Масалан, 18° да чексиз суюлтирилган $AgNO_3$ эритмасининг эквивалент электр ўтказувчанлиги $\lambda_\infty = 115{,}0$; иккинчи томондан, $n_a = 0{,}534$ ва $n_k = 0{,}466$. Бундан

$$l_a = 0{,}534 \cdot 115{,}6 = 61{,}7;\quad l_k = 0{,}466 \cdot 115{,}6 = 53{,}9$$

Қуйидаги 18-жадвалда бир неча ионнинг 18° даги ҳаракатчанлиги кўрсатилган. Водород ва гидроксил ионларининг ҳаракатчанлиги бошқа ионларникига қараганда ортиқлиги жадвалдан кўриниб турибди.

Температура ортиш билан ионларнинг ҳаракатчанлиги ортади. Бунинг натижасида электролит эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги ҳам ортади.

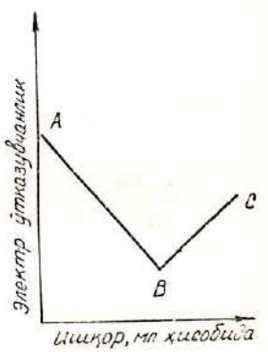
18-жадвал

291°К да ионларнинг ҳаракатчанлиги ($ом^{-1}$ $см^2 \cdot экв^{-1}$)

Катионлар	Ҳаракатчанлик	Анионлар	Ҳаракатчанлик
H^+	315,0	OH^-	174,0
Na^+	42,6	Cl^-	65,3
K^+	63,5	NO_3^-	62,6
Ag^+	52,8	CH^3COO^-	35,0
$\frac{1}{2}Fe^{2+}$	45,0	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	68,7
$\frac{1}{3}Fe^{3+}$	61	MnO_4^-	53,5

19-§. Кондуктометрик титраш

Ишлаб чиқаришда кўпгина хом ашё ва тайёр маҳсулотларни, кислота ва ишқорларни синаб кўришда индикатор иштирокида титрлаш усулларидан фойдаланиб бўлмайди, чунки эритма лойқа бўлгани учун индикатор нотиниқ рангни кўрсатади. Бундай ҳолда эритманинг электр ўтказувчанлиги ўлчанади. H^+ ва OH^- ионлар бошқа ионларга қараганда тез ҳаракат қилади. Шунинг учун кислота ва асос эритмаларининг электр ўтказувчанлиги уларга мос тузларникидан ортиқ бўлади. Демак, эритмаларнинг фақат диссоциация даражаси ва константасини аниқлашдагина эмас, балки, эритмалардаги электролитлар концентрациясини, уларнинг эрувчанлиги ва кислоталарнинг асослигини аниқлашда ҳам фойдаланилади. Титрлаш вақтида нейтралланиш реакцияси содир бўлади ва бу ионлар ўрнига кам ҳаракатланувчи туз ионлари тўпланади.



13- расм. Кондуктометрик титрлаш.

$$\underbrace{H^+ + Cl^-}_{\text{кислота}} + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{\text{асос}} \rightarrow H_2O + \underbrace{Na^+ + Cl^-}_{\text{туз}}$$

Қуйидаги 13-расмда кучли кислотанинг кучли асос билан титрлаш чизиғи келтирилган.

20-§. Электр ўтказувчанликнинг биологик аҳамияти

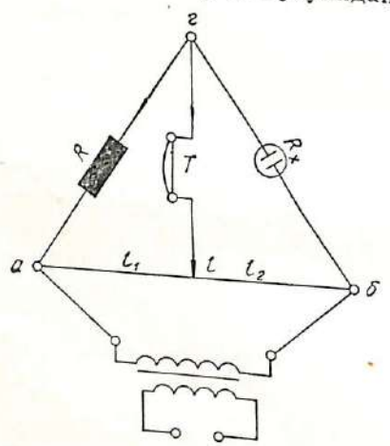
Одам ва ҳайвонлар организми тўқималаридаги электр ўтказувчанлик ҳодисалари катта физиологик аҳамиятга эга. Турли тўқима ва биологик суюқликларнинг электр ўтказувчанлиги турличадир. Орқа мия суюқлиги, лимфа, ўт ва қоннинг электр ўтказувчанлиги юқори бўлиб, мускул, тери ости тўқималари ҳам электр токини яхши ўтказади. Ўпка, юрак, жигар эса электр токини ёмон ўтказади.

Скелет мускулларининг ҳаракатлари, юрак қисқаришлари, марказий нерв системаси ҳужайраларининг қўзғалиши ва торможланиши, импульсларнинг нервлар бўйлаб тарқалиши электр ҳодисалари билан содир бўлади. Натижада электр потенциаллар айирмаси юзага чиқади. Юрак, бош мия ва скелет мускулларининг баъзи касалликларини диагностика қилганда шу токлар махсус асбобларда ўлчаниб ёзиб олинади. Биологик тўқималар ва суюқликларда кўп миқдорда электролитлар бўлиб, улар электр токини яхши ўтказади ва шундан фойдаланиб дориларни ион ҳолида, яъни ионофорез ҳолида тери ва шиллиқ парда устига тегишли электродлар орқали бериш кенг қўлланилмоқда.

21-§. Эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш

Электр ўтказувчанлик қаршиликка тескари қиймат бўлгани учун аввал эритма қаршилиги ўлчанади, сўнгра унинг қийматидан фойдаланиб ўтказувчанлик ҳисоблаб топилади.

Эритма қаршилигини ўлчашда Уитстон кўприги схемасига асосланган Кольрауш усулидан фойдаланилади (14-расм). Қўлланиладиган реохорд узунлиги 1 м бўлган линейка (миллиметрларга бўлинган). Реохордга манганин (85%, Cu, 12% Mn, 3% Ni%) қотишмасидан (ёки константандан) тайёрланган сим тортилган. Симнинг кесма юзи шундай ҳисобда олинадики, унинг қаршилиги 70 омдан катта бўлади. Бу асбоб товуш тўлқинлари берадиган ўзгарувчан ток билан ишлайди. Қаршиликни ўлчашда токнинг оптимал частотаси 800—1000 Гц га тенг бўлиши керак. Ўзгарувчан ток манбаи сифатида лампали товуш генератори ЗГ—10 ёки электромагнит узгичи (прерыватели) бўлган ғал-



14- расм. Эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш учун қўлланиладиган асбоб схемаси.

так ишлатилади. Доимий токни ўзгарувчан токка алмаштиришнинг сабаби шундаки, ўзгарувчан тош ишлатилганда электродлар қутбланмайди. Ноль — инструмент сифатида кичик қаршиликли телефон, ўзгарувчан ток гальванометрлари ва осциллографик индукатор (ИНО — 3М) дан фойдаланиш мумкин. Эритма солинадиган идишлар бир неча хил бўлади. Қутбланиш рўй беришининг олдини олиш учун эритма солинадиган идишдаги электродлар платина билан қопланади. Кирхгоф қонунига биноан, ток *а* нуқтада тармоқланиб *авб* ва *агб* йўналишлар бўйича кетади. Агар *г* ҳамда *в* нуқталардаги потенциаллар бир-бирига тенг бўлса, *г* — *в* йўналишда ток бўлмайди. Бунга эришмоқ учун контакт *в* ҳар томонга суриб турилади. Кирхгоф қонунига биноан *в* — *г* йўналишда ток бўлмаганида қаршиликлар орасида

$$\frac{R_x}{R} = \frac{R_2}{R_1}$$

ёки $\frac{R_x}{R} = \frac{l_2}{l_1}$ боғланиши мавжуд.

бу ерда $l_2 = бв$, $l_1 = ab$ (реохорд қисмлари).

Синалаётган эритманинг қаршилиги R_x қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$R_x = R \cdot \frac{l_2}{l_1}$$

Бу ерда R — қаршилик магазинининг кўрсатиши, l_2 ва l_1 — реохорднинг телефон ноль кўрсатаётган вақтидаги қисмлари.

Идиш константаси. Эритма қаршилиги ушбу $R = \rho \frac{l}{S}$ формулага кўра ҳисобланади. Лекин бу формула билан ҳисоблашда керак бўладиган ўтказгичнинг кесма юзи S ни аниқ топиб формулага қўйиш анча қийин (чунки улар герметик равишда шиша билан қопланган бўлади). Ҳақиқатдан олганда эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги фақат электрод сирти катталиги билан электродлараро масофагагина эмас, балки электродларнинг бир-бирига нисбатан жойланишига ҳам боғлиқ. Шунинг учун эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлиги

$$k = C/R \qquad (III, 35)$$

га тенг бўлади, бу ерда C идиш константаси деб аталади. C ни топиш учун KCl нинг солиштирма электр ўтказувчанлигидан фойдаланилади. KCl эритмасининг қаршилиги икки-уч мартаба ўлчанади ва $C = k \cdot R_{см}^{-1}$ формула асосида C топилади (бу ерда R стандарт KCl эритмасининг қаршилиги).

22-§. Электр ўтказувчанликни ўлчашнинг аҳамияти

1 Электролит эритмалардаги диссоциланиш даражасини аниқлаш. Бунинг учун $\alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty}$

формуладан фойдаланилади (биз буни юқорида кўриб ўтдик).

2. Сувнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш натижасида сувнинг физик-химиявий хоссалари, жумладан электролитик диссоциланиш даражаси, диссоциланиш константаси, ион кўпайтмаси каби катталиклари аниқланди.

3. Техникада сувнинг тозалигини характерлаш учун ҳар доим сувнинг электр ўтказувчанлиги аниқланади. Тоза сувнинг хона температурасидаги солиштирма электр ўтказувчанлиги $5 \cdot 10^{-8}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ га яқин. Сув ҳаводан CO_2 ютганида унинг солиштирма электр ўтказувчанлиги икки марта кўпаяди. Лабораторияларда ишлатиладиган сувнинг (дистиллат ва бидистиллат) солиштирма электр ўтказувчанлиги 10^{-6} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ ни ташкил қилади. Ниҳоятда тоза сув тайёрлаш учун тоза H_2 ва тоза O_2 дан H_2O синтез ёки уч марта ҳайдалган сув орқали ^{60}Co дан чиқадиган γ — нурларни ўтказиш керак бўлади; бунда сувдаги органик моддалар CO_2 га айланади, сўнгра сув орқали инерт газ ўтказиб олий даражада тоза сув тайёрланади. Кольрауш сувни кўп мартаба тозалаш ва платинадан ясалган асбобда ҳайдаш натижасида солиштирма электр ўтказувчанлиги 291 K да $3{,}84 \cdot 10^{-8}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ бўлган тоза сув тайёрлай олган. Бу сувнинг электр ўтказувчанлигига сабаб унинг диссоциланишидир; унда H^+ ва OH^- ионлар ҳосил бўлади:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \text{ ёки } 2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

H_3O^+ — гидроксоний иони.

4. Қийин эрийдиган тузларнинг эрувчанлигини аниқлаш. Кучли электролит MeA нинг тўйинган эритмасида ионлар билан чўкма орасида динамик мувозанат қарор топади. Агар MeA эритмаси диссоциланиб Me^+ ва A^- ионларини ҳосил қилса, тўйинган эритмада уларнинг концентрациялари кўпайтмаси ўзгармас қийматга (ЭК га) тенг бўлади:

$$[Me^+] \cdot [A^-] = ЭК = \text{const} \qquad (t = \text{const бўлганида})$$

ЭК (айни электролитнинг эрувчанлик кўпайтмаси) ўзгармас температурада ўзгармас қиймат. Агар бирор йўл билан *ЭК* маълум бўлса, у ҳолда, айни тузнинг эрувчанлиги *C* ни ҳисоблаб чиқариш қийин эмас, масалан, бинар электролит учун:

$$C = \sqrt{ЭК} = [Me^+] = [A^-]$$

ЭК ни топиш учун электр ўтказувчанликни ўлчашдан фойдаланиш мумкин.

Мисол тариқасида AgCl нинг сувда эрувчанлигини аниқлаш билан танишиб ўтамиз. Бунинг учун аввал ишлатишга мўлжалланган сув-

нинг электр ўтказувчанлигини ўлчаймиз. Фараз қилайлик, сувнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги $K_1 = 1{,}519 \cdot 10^{-6}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ бўлсин. Сўнгра ўша сувда AgCl нинг тўйинган эритмасини тайёрлаймиз ва эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлигини ўлчаймиз: $K_2 = 2{,}759 \cdot 10^{-6}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ бўлсин. Демак, AgCl нинг солиштирма электр ўтказувчанлиги

$$K_2 = K_2 - K_1 = 2{,}759 \cdot 10^{-6} - 1{,}519 \cdot 10^{-6} = 1{,}24 \cdot 10^{-6} ом^{-1} \cdot см^{-1}$$

Тўйинган эритмада AgCl нинг концентрацияси жуда кичик бўлганлиги учун AgCl тўлиқ равишда ионларга диссоциланади, дея оламиз. Сўнгра кумуш ва хлор ионларининг ҳаракатчанлигини справочникдан ёзиб оламиз:

$$l_{Ag^+} = 53{,}8 ом^{-1} \cdot см^2 \cdot экв^{-1}; \; l_{cl^-} = 65{,}2 ом^{-1} \cdot см^2 \cdot экв^{-1}$$

Кольрауш қонунига мувофиқ

$$\lambda_\infty = l_{Ag^+} + l_{cl^-} = 53{,}8 + 65{,}2 = 119 ом^{-1} \cdot см^2 \cdot экв^{-1}$$

Агар $\lambda_\infty = \kappa \cdot V \cdot 1000$ эканлигини назарда тутсак

$$V = \frac{\lambda_\infty}{\kappa \cdot 1000} = \frac{119}{1{,}24 \cdot 10^{-6} \cdot 100} = 0{,}96 \cdot 10^5 л$$

келиб чиқади. Демак, $0{,}96 \cdot 10^5$ л эритмада 1 моль AgCl эриганлиги топилди. Энди 1 литрда қанча $AgCl$ борлигини ҳисоблаймиз. Агар $0{,}96 \cdot 10^5$ л да — 1 моль AgCl бўлса
1 л — x « бўлади

$$x = \frac{1}{0{,}96 \cdot 10^5} = 1{,}04 \cdot 10^{-5} \frac{моль}{л}$$

Демак, AgCl нинг тўйинган эритмадаги концентрацияси (бошқача айтганда унинг эрувчанлиги) $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ га тенг.

AgCl нинг эрувчанлик кўпайтмаси

$$ЭК = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}04 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}04 \cdot 10^{-5} = 1{,}1 \cdot 10^{-10} \frac{моль^2}{л^2}$$ га

5. Электр ўтказувчанлик кондуктометрик титрлашда кенг қўлланилади. Бу ҳақида юқорида айтиб ўтилди.

23-§ Кучсиз электролитлар

Кучсиз электролитлар сувда эритилганида тўлиқ равишда ионларга парчаланмайди. Масалан, сирка кислота кучсиз электролитлар жумласига киради, унинг диссоциланиши қуйидагича содир бўлади:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

Кучсиз электролитларнинг диссоциланиши қайтар тарзда боради. Унга массалар таъсири қонунини қўллаш мумкин.

Бинобарин, CH_3COOH нинг диссоциланиш тезлиги

$$V_1 = K_1[CH_3COOH]$$

ионларнинг қайта бирикиш процессининг тезлиги эса:

$$V_2 = K_2[CH_3COO^-]\ [H^+]$$

билан ифодаланади. Эритмада H^+, CH_3COO^- ионлари билан CH_3COOH молекулалари орасида динамик мувозанат қарор топганида $V_1 = V_2$ бўлади.

Демак,

$$K_1[CH_3COOH] = K_2[CH_3COOH^-]\ [H^+]$$

га эга бўламиз, Агар $[K_1 : K_2]$ ни $\frac{K_1}{K_2}$ билан ишораласак

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[CH_3COO^-]\ [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

келиб чиқади. K — *диссоциланиш константаси* деб аталади. Кучсиз электролитларнинг диссоциланиши температура ортиши билан ортади; бинобарин, K нинг қиймати ҳам температура ортганида каттала-шади.

Кучсиз электролит эритмалари суюлтирилганида ҳам уларнинг дис-социланиши ортади. Бунинг сабаби тескари процесс тезлигининг ка-майиши билан изоҳ қилинади. Дарҳақиқат, агар

$$CH_3COOH \rightarrow H^+ + CH_3COO^-$$

процесснинг тезлиги икки марта камайса, тескари процесс

$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$$

нинг тезлиги тўрт марта камаяди.

Кучсиз электролитлар эритмаларида ассоциланиш ҳодисаси, яъни икки, уч ва ҳоказо заррачаларнинг ўзаро бирикиб йирикроқ заррача-лар ҳосил қилиш ҳодисаси кўп учрайди.

24- §. Оствальднинг суюлтириш қонуни.

Кучсиз электролитлар сувда эриганида маълум даражада ионлар-га парчаланиб, эритмада модданинг ионлари ва ионларга парчалан-май қолган молекулалари орасида мувозанат қарор топади (вақт бир-лиги ичида неча дона молекула парчаланган бўлса, худди ўша вақт ичида ионлардан худди ўшанча дона молекула ҳосил бўлади). Оствальд бу процессга массалар таъсири қонунини қўллаш натижасида «Суюл-тириш қонунини таърифлашга муваффақ бўлади. Бу қонун кучсиз электролитлар эритмалари учун α билан K ва C орасидаги боғланиш-ни кўрсатади. Биз буни сирка кислота эритмаси мисолида кўриб чи-қамиз. Сирка кислотанинг суюлтирилган эритмасида қуйидаги мувo-занат қарор топади:

$$\underset{1-\alpha}{CH_3COOH} \rightleftarrows \underset{\alpha}{H^+} + \underset{\alpha}{CH_3COO^-}; \qquad K = \frac{[H^+]\ [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

эритманинг умумий ҳажми V бўлсин. У ҳолда $[H^+] = \frac{\alpha}{V}$

$[CH_3COO^-] = \frac{\alpha}{V}$; $CH_3COOH = \frac{1-\alpha}{V}$ Агар бу қийматларни дис-социланиш константа ифодасига қўйсак:

$$K = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V};$$

бўлади. $V = \frac{1}{C}$ эканлигини назарда тутсак:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} \text{ ёки } K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C \qquad \text{(III, 36)}$$

келиб чиқади. Бу Оствальднинг суюлтириш қонунидир. α кичик бўл-ганида маҳраждаги α ни ёзмаслик мумкин, унда

$$K = \alpha^2 C \text{ ёки } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{K \cdot V} \qquad \text{(III, 37)}$$

бунда C — кислотанинг умумий концентрацияси. $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$

тенгламанинг иккала томонини C га кўпайтирсак:

$$\alpha \cdot C = C\sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{KC} \text{ бўлади.}$$

αC кўпайтма водород ионлар концентрациясига тенг эканлиги учун $[H]^+ = \sqrt{KC}$ бўлади. Демак, суюлтириш қонунига мувофиқ, куч-сиз электролитларнинг диссоциланиш даражаси эритма концентрация-сининг квадрат илдизига тескари пропорционалдир. Ундан ташқари кислота эритмалари учун $[H^+] = \sqrt{KC}$ (III, 38)

Агар $K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C$ тенгламадаги α нинг ўрнига $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ ни қўйсак диссоциланиш константа, концентрация ва эквивалент электр ўтка-зувчанлик орасида қуйидаги боғланиш борлигини кўрамиз:

$$K = \frac{\lambda_v^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_v)} \cdot C \qquad \text{(III, 39)}$$

Бу тенглама ёрдами билан диссоциланиш константасини электр ўт-казувчанлик асосида бевосита ҳисоблаб топиш мумкин. Кучсиз элек-тролитлар учун K нинг қиймати концентрация ўзгариши билан ўзгар-майди.

25-§. Сувнинг электролитик диссоциланиши

Сув жуда яхши эритиш хусусиятига эга бўлиб, унинг ўзи ҳам электролитик диссоциацияга учрайди: сув — кучсиз электролит, у водород ва гидроксил ионларга ажралади:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Водород ионлари осонгина гидратланиб, гидроксоний ионлари H_3O^+ ни ҳосил қилади.

Кольрауш ниҳоятда тоза сувнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш натижасида (295 К да) сувнинг мувозанат константасини аниқлашга муваффақ бўлди.

$$K = \frac{[H^+ \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \qquad (III, 40)$$

Юқоридаги тенгламани $[H^+] \cdot [OH^-]\, V = K \cdot [H_2]O$ кўринишида ёзамиз. Бу тенгламада сувнинг концентрацияси қийматини сувнинг деб диссоциланиш даражаси жуда кичик бўлгани учун ўзгармас қиймат деб қарасак $[H_2O] = 1000$г/л ёки $1000 : 18 = 55{,}56$моль/л.

$K \cdot [H_2O]$ кўпайтмасини K_w билан белгилаймиз. У ҳолда

$$K[H_2O] = K_w = [H]^+ \cdot [OH^-] \text{ ёки } K = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}56 = 10^{-14} = K_w$$

бўлади. K_w *сувнинг ион кўпайтмаси* деб аталади. K — қайнаш температураси ўзгармас қиймат эканлигини кўрсатади. K_w нинг қиймати температура ўзгариши билан ўзгаради. K_w қийматдан, 22°С да $H+$ ва $OH-$ ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси 10^{-14} га тенглигини кўрамиз.

Бундан $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. Демак, тоза нейтрал сувда $H+$ ионлари концентрацияси $10^{-7}\frac{\text{моль}}{\text{л}}$га OH ионлари концентрацияси ҳам $10^{-7}\ \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ га тенгдир. Кислотали муҳитда $H+$ ионларининг концентрацияси $10^{-7}\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ дан ортиқ. $OH-$ ионларники эса $10^{-7}\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ кам бўлади. Ишқорий муҳитда, аксинча, $OH-$ ионларининг концентрацияси 10^{-7} моль/л дан ортиқ. $[H^+]$ ионлари концентрацияси эса 10^{-7} моль/л дан кам бўлади.

Сувдаги ҳар қандай эритмада ҳам $H+$ ва $OH-$ ионларининг кўпайтмаси 22°С да 10^{-14} га тенг:

$$[H+] \cdot [OH-] = 10^{-14}\frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2} \qquad (III, 40а)$$

Сувнинг диссоциланиши эндотермик процесс бўлгани сабабли температура ошганида унинг ионларга парчаланиши кучаяди, яъни K_w қиймати ортади; масалан, 0°С да $K_w = 0{,}13 \cdot 10^{-14}$; 50°С да $K_w = 5{,}66 \cdot 10^{-14}$; 100°С да $K_w = 74 \cdot 10^{-14}$ га тенг.

26-§ Водород кўрсаткич (pH)

Эритмадаги водород ионлари концентрациясининг ўнлик манфий логарифми водород кўрсаткич ёки pH деб аталади:

$$pH = \lg[H^+] \qquad (III, 41)$$

Демак: $[H^+] = 10^{-7}$ — нейтрал муҳит учун $pH = 7$
$[H^+] > 10^{-7}$ — кислотали муҳит учун $pH < 7$
$[H^+] < 10^{-7}$ — ишқорий муҳит учун $pH > 7$

Кучли кислотали, кучсиз кислотали, нейтрал, кучли ишқорий ва кучсиз ишқорий эритмалар учун қуйидаги pH шкалани кўрсатиб ўтамиз

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Муҳит	Кучли кислотали			Кучсиз кислотали			Нейтрал	Кучсиз асосли			Кучли асосли (ишқорий)			

1-мисол. Эритмада водород ионларининг концентрацияси $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль/л бўлса, pH нечага тенг?

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg[2{,}3 \cdot 10^{-5}] = -[0{,}36 - 5{,}0] = 4{,}64$$

2-мисол. 0,033 молярли H_3PO_4 эритмасида $\alpha = 0{,}27$ бўлса, кислотанинг биринчи босқич билан диссоциланиши учун pH топилсин.

Ечиш. Водород ионларининг концентрациясини топамиз: $C_{H^+} = C_M \cdot n\alpha$; $\alpha = 0{,}27$; $C_M = 0{,}033$; $n = 1$, чунки H_3PO_4 биринчи босқичда диссоцилланганида битта H^+ ион беради,

$$C_{H+} = 0{,}033 \cdot 1 \cdot 0{,}27 = 0{,}00891 = 8{,}91 \cdot 10^{-3}$$

Сўнгра pH ни ҳисоблаб чиқарамиз:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(8{,}91 \cdot 10^{-3}) = 3 - 0{,}95 = 2{,}05$$

3-мисол. Эритма учун $pH = 5{,}6$ бўлса, $[H^+]$ топилсин.

Ечиш. $pH = -\lg[H^+]$ ёки $\lg[H^+] = -pH = -5{,}6$.

Бу соннинг бутун қисмини манфийлигича қолдириб, каср хонасини мусбатга айлантирамиз, бунинг учун бутун сонга — 1 ва каср сонга + 1 қўшамиз:

$$-5{,}6 = -1 - 5 - 0{,}6 + 1 = -6 + 0{,}4$$

Демак, $-5{,}6$ ўрнига $-6 + 0{,}4$ ни олдик.
-6 га 10^{-6} ва 0,4 га 2,5 тўғри келади.

Демак, $[H^+] = 2{,}5 \cdot 10^{-6}\frac{\text{моль}}{\text{л}}$га тенгдир

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{2{,}5 \cdot 10^{-6}} = 0{,}4 \cdot 10^{-8} = 4 \cdot 10^{-9}\text{моль/л}$$

Эритмалардаги водород ионларининг концентрациясини, бинобарин, pH ни тажрибада аниқлаш учун колориметрик ва электрометрик (потенциометрик) усуллар кенг қўлланилади. Колориметрик усул айни эритмага қўшилган индикатор рангини

аниқлашга асосланган. Кўпинча эритманинг pH ини аниқлаш учун махсус индикаторлар шимдириб тайёрланган қоғозлардан фойдаланилади. Ҳозирги кунларда pH ни аниқлаш учун жуда қўлай асбоблар pH-метрлар ишлатилади. Бу асбобларнинг тузилиши электрометрик усулга асосланган.

27-§. Водород ионлари концентрациясининг биологик процесслардаги роли

Водород ионлари концентрациясининг доимийлиги организм ички муҳитининг энг муҳим константаси ҳисобланади. Масалан, одам қонининг pHu 7,36 га тенг. Турли хил биологик катализаторлар — ферментларнинг активлиги ҳам кўпинча тўқималарда содир бўладиган биохимиявий процесслар спецификаси ҳам pH қийматини маълум интервалларида содир бўлади.

Масалан, меъда ширасининг пепсини pH = 1,5—2,0 бўлганда актив, қоннинг каталазаси pH = 7,0 га яқин бўлганида оқсил синтезини катализлайди, кислотали муҳитда эса парчаланади.

19-жадвал

Баъзи ферментларнинг таъсири учун оптимал pH интерваллари

Ферментлар	Оптимал pH
Хамиртуруш сахарозаси	4,5
Карбоксилаза	4,8
Ҳайвон сахарозаси	6,0—8,0
Лактаза	7,0
Ошқозон ширасн (липаза)	4,0—5,0
Уреаза	7,2—8,0
Панкреатик липаза	7,8—8,0
Катепсин	4,5—5,5
Жигар липазаси	7,8—8,8
Қон каталазаси	7,0
Пепсин	1,5—2,5

Ҳайвон организмининг айрим тўқима ва органларининг функционал фаолияти водород ионлари концентрациясига боғлиқ (19- ва 20-жадваллар).

20-жадвал

Ҳайвонлар қонининг pHи

Ҳайвонлар	С	pH
Ҳўкиз (дифибринланган қон)	37	7,36—7,40
От қони	38	7,40—7,60
Чўчқа қони	38	7,85—7,95
Қўй қони	—	7,82
Эчки қони	—	7,65

Қурбақа қонида pH = 7,5 дан 6,5 гача ўзгарганда юрак фаолияти кескин сусайиши мумкин. pH = 6,0 да юрак ишлашдан тўхтайди. Қон pH нинг ўзгариши 7,3 да томирларнинг қисқаришига ва 7,3 дан кичик бўлганда томирларнинг кенгайишига олиб келади. pH нинг ўзгариши кислотали томонда бўлса ичакнинг амалиёти ўзгаради.

Ҳайвон организмида реакция муҳитининг кислотали томонга силжиши ацидоз, ишқорий томонга силжиши эса алколоз дейилади. Қон реакциясида pH нинг ўзгариши умуман ҳаёт фаолиятининг жиддий бузилишига олиб келади. Водород ионлари концентрациясини аниқлаб организмда содир бўладиган физиологик ва патологик процесслар характери тўғрисида хулоса чиқариш мумкин (21- жадвал). Водород ионлари концентрациясининг ўзгариши нерв системасининг ўзгаришига таъсир кўрсатади. Масалан, қонда pH миқдорининг ўзгариши бир литрда (1/10 000 000) моль водород ионлари бўлса, нафас олиш ҳаракатларининг кучайиши 10% ва ундан кўп бўлади.

21-жадвал

Организм суюқликлари ва овқат ҳазм қилиш йўлларининг pHи

Текшириш обьекти	pH
От сўлаги	7,56
Сигир сўлаги	8,10
Чўчқа сўлаги	7,32
Панкреатик шира	8,0
Сигир сути	6,2
Сигир сийдиги (4 — 10 ёшдаги сигир)	8,5—8,7

Тупроқ эритмасидаги водород ионлари концентрацияси ўсимликларнинг ривожланишида муҳим аҳамиятга эга. Шўрланган тупроқда кўпгина ўсимликларнинг ривожланмаслиги қадимдан маълум. Агрономлар тупроқ ҳосилдорлигини ошириш мақсадида оҳаклаш ишларини олиб борадилар. Водород ионлари концентрацияси тупроқдаги актив микроорганизмлар ҳаёт фаолиятига ва тупроқ коллоидларининг физик-химиявий ҳолатига таъсир кўрсатади. Тупроқ эритмаларининг pH и 3,5 дан 8,5 гача бўлади.

Маълум бўлишича, фақат баъзи ўсимликлар юқорида кўрсатилган қийматлардан юқорироқ pH да ривожлана олади, кўпчилиги эса шу интервал шароитларига чидай олмайди. Кислотали тупроқда ўсувчи ўсимликлар учун оптимал pH 4,5 — 5,0 бўлиб pH = 6,0 — 7,0 да улар нобуд бўлади. Ишқорли тупроқда ўсувчи ўсимликлар учун оптимал pH = 7,5 — 8,5 га тенг.

Тупроққа оҳак ёки суперфосфат солинса, унинг кислоталиги камаяди. Тупроқнинг ишқорийлигини камайтириш учун унга гипс ($CaSO_4$), темир (II)- сульфат ($FeSO_4$) қўшилади.

Тупроқдаги микроорганизмларнинг фаолияти pH муҳитига боғлиқ. Масалан, pH = 6,0 — 6,8 да микроблар азотни кучсиз боғлайди. pH = 7,0 да микроорганизмларнинг азотни фиксациялаш кучаяди ва pH = 7,2 да уларнинг энг катта активлиги кузатилади.

Техник биохимия (нон пиширш, пишлоқ пиширш, чарм, чой, тамаки тайёрлаш) да ферментатив процесслариинг тўғри боришни учун реакция муҳитини тўғри яратиш катта аҳамиятга эга.

28-§. Индикаторлар назарияси

Эритманинг муҳитига кўра ўз рангини ўзгартирадиган органик моддалар индикаторлар деб аталади. Масалан, лакмус, фенолфталеин, метилоранж ва нитрофенол энг кўп ишлатиладиган индикаторлардир (индикатор сўзи латинча indico, яъни кўрсатаман сўзидан олинган). Кислотали муҳитда бир хил, ишқорий муҳитда бошқа хил рангга кирадиган индикаторлар (масалан, лакмус ва метилоранж) икки рангли индикаторлар дейилади. Рангини фақат ишқорда ёки фақат кислотада ўзгартирувчи индикаторлар бир рангли индикаторлар дейилади. Масалан, фенолфталеин, нитрамин, тимолфталеин ва бошқалар бир рангли индикаторлардир.

Индикаторлар назариясини дастлаб В. Оствальд таклиф қилган. Бу назарияга мувофиқ индикатор кучсиз асос ёки кучсиз кислота бўлиб, унинг ионлари бир хил рангда, диссоциланмаган молекулалари эса бошқа рангда бўлади. Бир рангли индикаторларнинг ё ионлари ёки молекулалари рангли бўлади.

Индикатор таркибини HJnd ва JndOH формулалари билан ифодалаш мумкин (бу ерда Jnd — мураккаб анион ёки мураккаб катион).

Индикатор таъсирини қўйидагича тушунтириш мумкин. Кучсиз органик кислотадан иборат индикатор эритмасида қуйидагича мувозанат қарор топади: $HJnd \rightleftarrows H^+ + Jnd^-$

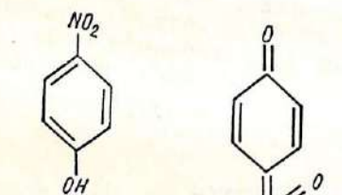
Агар индикатор эритмасига кислота қўшилса, бу мувозанат чапга силжийди; Jnd^- ионлар концентрацияси камайиб, HJnd молекулалар концентрацияси ортади. Бу ҳолда эритма HJnd молекулалар рангига ўтади.

Агар эритмага ишқор қўшилса:

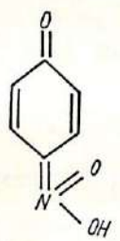
$$HJnd \rightleftarrows H^+ + Jnd^-$$

мувозанат, аксинча, ўнгга силжийди: Jnd^- ионлар концентрацияси ортади, HJnd молекулалар концентрацияси камаяди. Натижада эритма Jnd^- ионлар рангига киради.

Олимлардан Ганч ва бошқалар кўпгина индикаторлар рангининг ўзгариш сабабини электролитик диссоциланиш билан изоҳлаб бўлмаслигини аниқлади. Муҳит реакциясининг ўзгариши билан индикатор молекуласида таутометр қайта группаланиш содир бўлади. Масалан, пара-нитрофенол индикаторларининг нормал формаси рангсиз бўлади, лекин эритмада паранитрофенол сариқ рангли нитрон кислота билан мувозанатда туради:



пара-нитрофен



нитрон кислота

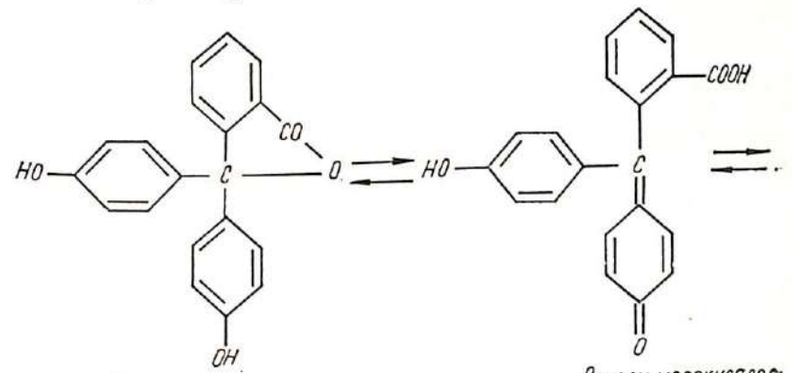
Агар эритмага ишқор қўшилса нитрон кислотанинг натрийли тузи ҳосил бўлади ва сариқ ранг қуюқлашади.

Индикатор молекуласи диссоциланганда ўз тузилишини ҳам ўзгартиради:

$$HJnd \rightleftarrows HJnd_1 \rightleftarrows H^+ + Jnd^-_1$$

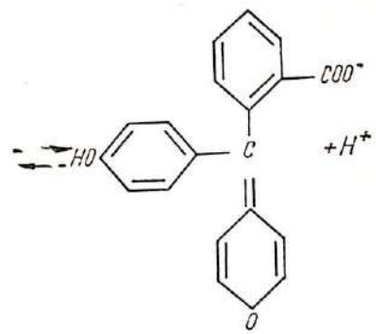
Масалан, фенолфталеин кислота характеридаги индикаторлар жумласига киради. Фенолфталеин эритмада диссоциланиб,

унинг молекуласидаги учта бензол ядронинг бири хиноид группага айланади ва қуйидагича мувозанат қарор топади:



Рангли молекулалар (лактон форма)

Рангли молекулалар (хиноид форма)



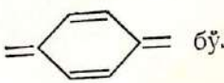
Рангли ионлар (хиноид форма)

Эритмага ишқор, яъни OH^- ионлар қўшилганда мувозанат ўнгга силжийди. Индикатор қизил тусга киради. Кислотали ва нейтрал эритмаларда рангсиз бўлади.

Органик бирикма молекулаларнинг ранги улар таркибида хромофорлар деб аталадиган

$$>C=O;\ -N=O;\ -N=N-$$

каби қўш боғли группалар мавжудлигига боғлиқ.

Таркибида хинон типидаги бензол ҳалқаси  бўладиган мураккаб хромофорлар айниқса катта аҳамиятга эга.

Агар модда молекуласида ауксохромлар деб аталадиган —OH, $—NH_2$ каби типдаги группалар бўлса ранг яна қуюқлашади.

Индикаторларнинг ранги эритмадаги pH га боғлиқ. Эритма маълум pH лар соҳасига эга бўлганда эритмада индикаторнинг иккала формаси ҳам (5%ча) бўлиши мумкин. Индикатор рангининг ўзгариши учун зарур бўлган pH лар соҳаси *индикаторнинг ўзгариш* интервали дейилади.

Кучсиз кислотадан иборат индикатор эритмасида қўйидаги мувозанат қарор топади.

$$HJnd \rightleftarrows H^+ + Jnd^- \text{ бундан } \frac{[H^+]\,[Jnd^-]}{[HJnd]} = const$$

ёки

$$\frac{[Jnd^-]}{[HJnd]} = \frac{const}{[H^+]}$$

(const — индикаторнинг диссоциланиш константаси). Демак, кучсиз кислота тарзидаги индикатор ионлари концентрациясининг индикатор молекулалари концентрациясига нисбати водород ионлари концентрациясига тескари пропорционалдир. Агар ана шундай индикатор эритмасига кислота қўшиб водород концентрацияси оширилса, Jnd^- ионлар концентрацияси камайиб, HJnd молекулаларининг концентрацияси ортади. Бу ҳолда HJnd молекулалар рангини кўрсатади. Ишқор қўшилганида, аксинча, эритма Jnd^- ионлар рангига ўтади. Агар индикатор молекулаларининг 50 процента ионларга ажралган бўлса, $\frac{[Jnd^-]}{[HJnd[} = 1$ бўлади, демак, бундай эритмадаги водород ионларининг концентрацияси индикаторнинг диссоциланиш константасига тенг:

$$[H^+] = const$$

Агар const кичик қийматга эга бўлса, индикатор HJnd рангига эга бўлиши учун керак бўлган водород ионларининг концентрацияси ҳам кичик қийматга эга бўлади.

Индикатор рангининг ўзгариши учун зарур бўлган pH лар соҳаси *индикаторнинг ўзгариш интервали* деб аталади. 22-жадвалда 12 та индикаторнинг ўзгариш интервали, табиати (кислота, асос ёки туз эканлиги) ва ранглари кўрсатилган.

29-§. Буфер эритмалар

Кислота ёки ишқор қўшилганда ҳам, суюлтирилганда ҳам водород ионлари концентрацияси ўзгармайдиган эритмалар буфер эритмалар дейилади. Буфер эритмалар таркиб жиҳатидан икки типга бўлинади: а) кучсиз кислота ва унинг кучли асос билан ҳосил қилган тузи, б) кучсиз асос ва унинг кучли кислота билан ҳосил қилган тузи. Буфер эритмани ташкил қилувчи компонентларнинг кучсизи ҳамма вақт юқори концентрацияда олинган бўлади.

Амалда қуйидаги буфер аралашмалар кўп ишлатилади.

$CH_3COOH + CH_3COONa$ ацетатли буфер

$Na\,H_2PO_4 + Na_2HPO_4$ фосфатли буфер

$NH_4OH + NH_4Cl$ аммиакли буфер

$H_2CO_3 + NaHCO_3$ бикарбонатли буфер

оқсил кислота (PT—COOH) + оқсил тузи (Pt—COONa) оқсилли буфер (Pt—протеин). Ҳар бир буфер системага кислота ёки ишқор қўшилганда водород ионларининг концентрацияси сақланиб қолади. Масалан, ацетатли буфер аралашманинг pH ини нима белгилашини кўриб чиқамиз:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

$$CH_3COONa \rightleftarrows CH_3COO^- + Na^+$$

Схемадан кўриниб турибдики, ацетатли буфер муҳити кучсиз кислотали бўлади (23-жадвал).

22-жадвал

Индикаторларнинг характеристикаси

Индикаторнинг номи	Ўзгариш интервали (pH лар)	Табиати	Кислотали муҳитда ранги	Ишқорий муҳитда ранги
Тропеолин 00	1,3—3,0	асос	қизил	сариқ
Конгорот	3,0—5,2	туз	қизил	кўк
Метилоранж	3,1—4,4	асос	қизил	сариқ
Метилрот	4,2—6,3	асос	қизил	сариқ
Лакмус	5,0—8,0	кислотали	қизил	кўк
Фенолрот	6,8—8,0	кислотали	сариқ	қизил
Фенолфталеин	8,0—10	кислотали	рангсиз	тўқ қизил
Тимолфталеин	9,4—10,6	кислотали	рангсиз	қовоқранг
Паранитрофенол	5 —7,0	кислотали	рангсиз	очсариқ
Нитрамин	11,12,5	кислотали	рангсиз	қоворанг
Индиго-кармин	11,6—14	кислотали	зангори	сариқ
Ализарин-сариқ	10,2—12	кислотали	сариқ	қизил

23-жадвал

Суюлтиришнинг ацетатли буфер эритмадаги баъзи кўрсаткичларга таъсири

Буферянинг кўрсаткичлари	Дастлабки концентрация (0,1 н)	10 марта суюлтирилгандаги концентрация (0,01н)	100 марта суюлтирилгандаги концентрация (0,001)н
H+	$2,36 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Натрий ацетатнинг кузатилган диссоциланиш даражаси	0,79	0,87	1,0
pH	4,63	4,69	4,74

Жадвалдан кўриниб турибдики, буфер эритма кўп мартаба суюлтирилганда ҳам унинг pH қиймати кам ўзгаради.

Ихтиёримизда сирка кислота билан натрий ацетатнинг буфер эритмаси бор, деб фараз қилайлик. Агар бу аралашмага

бошқа кислота ёки ишқор қўшилса, буфер эритмада дастлабки pH кам ўзгаради.

Энди буфер эритмадаги водород ионлари концентрациясини ҳисоблаб чиқамиз. Сирка кислотанинг диссоциация константаси:

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

бундан

$$[H^+] = \frac{K[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

келиб чиқади. Эритмада диссоциланмаган молекулалар кўплигини эътиборга олиб $[CH_3COOH]$ ни кислотанинг умумий концентрациясига тенг деб қабул қиламиз:

$$[CH_3COOH] = C_0$$

$[CH_3COO^-]$ ионларининг концентрациясини тузнинг концентрацияси деб қабул қиламиз, У ҳолда:

$$[H^+] = \frac{K_{(кислота)}}{[туз] \cdot \alpha}$$

(бу ерда α тузнинг диссоциация даражаси): $\alpha = 1$ бўлганида:

$$[H^+] = K \cdot \frac{[кислота]}{[туз]}$$

ёхуд

$$pH = -\lg K + \lg \frac{[туз]}{[кислота]} \qquad (III\ 45)$$

тенглама келиб чиқади.

Энди буфер эритмага кислота қўшамиз. Бунинг учун яна 0,1 н ацетат буфер эритма оламиз. Бундай эритмада pH = 4,63 бўлади. Энди бу эритмага шундай миқдорда HCl қўшамизки, эритмада HCl концентрацияси 0,01 н. бўлсин. Яна pH ни ҳисоблаб чиқарамиз.

Хлорид кислота кучли электролит бўлгани учун эритмада ионларга батамом ажралади:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

Водород ионлар ацетат ионлари билан бирикиб, кислота молекулаларининг концентрациясини оширади:

$$H^+ + CH_3COO^- = CH_3COOH$$

Бунинг натижасида, ацетат кислота концентрацияси 0,11 н. га етади, лекин CH_3COONa нинг концентрацияси 0,09 га тушиб қолади. Бу қийматларни $[H^+] = K \cdot \frac{[кислота]}{[туз]\ \alpha}$ формуласига қўйиб, $[H^+]$ ни топамиз. ($\alpha = 0,79$)

$$[H^+] = 1,80 \cdot 10^{-5}\ \frac{0,11}{0,09 \cdot 0,79} = 2,8 \cdot 10^{-5};\ pH = 4,55$$

Демак, буфер эритмага HCl қўшилганда ҳам водород ионларининг концентрацияси жуда оз ўзгаради. Кўрамизки, кучли кислота (HCl) эквивалент миқдордаги кучсиз кислота (CH_3COOH) билан аралаштирилади. Оствальднинг суюлтириш қонунига мувофиқ концентрациянинг ортиши билан сирка кислотанинг диссоциланиш даражаси пасаяди, натижада буфер эритмадаги H^+ ионларнинг концентрацияси жуда оз кўпаяди.

Буфер эритмага ишқор қўшилганида водород ионларининг концентрацияси (яъни pH) кам ўзгаради. Айни вақтда ишқор буфернинг бошқа компоненти CH_3COOH билан нейтралланиш реакциясига киришади.

$$CH_3COOH + Na^+ + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$$

ёки $CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O$

Натижада қўшилган ишқор реакция муҳитига кам таъсир қиладиган кучли асос тузининг эквивалент миқдори билан алмашинади. Ана шу тузнинг диссоциланишидан ҳосил бўлган CH_3COO^- анионлар сирка кислотанинг диссоциланишига бирмунча сусайтирувчи таъсир кўрсатади. Бу реакция пайтида сирка кислота сарф бўлгани учун H^+ ионларининг анча камайиши кузатилади. Лекин аралашма (pH) нинг кислоталиги деярли ўзгармайди, чунки унинг ўрни запасидаги CH_3COOH ҳисобига тўлиб боради.

Фосфатли буфер ортофосфат кислотанинг бирламчи NaH_2PO_4 ва иккиламчи Na_2HPO_4 тузлари аралашмасидан иборат (NaH_2PO_4 кучсиз кислота ролини бажаради). Бу тузларнинг миқдорий нисбатини ўзгартириб pH и 5,90 дан 7,80 гача бўлган буфер аралашмалар тайёрлаш мумкин. Фосфатли буфер системалар амалда кўп ишлатилади, чунки уларнинг pH қийматлари физиологик жиҳатдан энг муҳим процессларнинг реакция муҳитлари қийматларига тўғри келади.

Фосфатли буфер эритмаларнинг компонентлари кучли электролитлар жумласига киради, бироқ шу билан бирга буфер система олдига қўйиладиган талабга тўлиқ жавоб беради. Фосфатли буфер эритма тайёрлаш учун 1 л сувга 0,2 моль H_3PO_4 ва 0,3 моль NaOH қўшилган бўлса, унинг pH и 7 га яқин бўлади.

Бикарбонатли буфер кам диссоциланадиган кислота H_2CO_3 ($K_1 = 3,3 \cdot 10^{-7}$) ва унинг кучли асос билан ҳосил қилган тўла диссоцияланадиган тузи $NaHCO_3$ дан иборат

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

$$NaHCO_3 \rightleftarrows Na^+ + HCO_3^-$$

Аммонийли буферининг таркиби кучсиз асос NH_4OH ва унинг кучли кислота билан ҳосил қилган тузи NH_4Cl дан иборат; уларнинг биринчиси кучсиз даражада, иккинчиси тўлиқ диссоциланади.

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$$

30-§. Буфер сиғими

Буфер эритмаларнинг водород ионлари концентрациясини бир хилда сақлаб туриш хоссаси қўшилаётган кислота ёки ишқорнинг эквивалентлар билан ифодаланган миқдорига боғлиқ. Эритманинг буфер хоссаси *буфер сиғими* билан характерланади. Буфер сиғими 1 л буфер эритманинг pH қийматини бирга ўзгартириш учун керак бўладиган кучли кислота ёки асоснинг эквивалент миқдори билан ўлчанади:

$$B = \frac{C}{pH_1 - pH_0} \qquad \text{(III, 46)}$$

Бу ерда B — буфер сиғими, C — кучли кислота ёки асоснинг эквивалентлари ҳисобидаги миқдори, pH_0 — кислота ёки асос қўшилгунга қадар бўлган эритманинг водород кўрсаткичи; pH_1 — кислота ёки асос қўшилгандан кейинги водород кўрсаткич.

Буфер сиғими буфер аралашмадаги компонентлар концентрациясига ва бу концентрациялар орасидаги нисбатга боғлиқ.

Тупроқ эритмалари ҳам маълум буфер хоссага эга. Бу буферликни тупроқ эритмасидаги гидрокарбонат ва фосфатлар ҳосил қилади. Тупроққа қўшиладиган баъзи моддалар, масалан, суперфосфат таркибидаги дигидрофосфат $Ca(H_2PO_4)_2$ тупроқ эритмасининг кислоталилигини оширади, аксинча, поташ K_2CO_3 асослигини оширади. Тупроқ pH нинг ўзгаришига ундаги кучсиз кислота (масалан, H_2CO_3), кучли кислота тузлари ва тупроқ коллоидлари тўсқинлик қилади. Тупроқнинг буферлиги ўсимликларнинг ва тупроқ микроорганизмларининг нормал ривожланиши учун катта аҳамиятга эга.

Буфер аралашмалар химия лабораторияларида кўп ишлатилади. Бундай эритмалардан, асосан, турли эритмаларнинг *pH* ини колориметрик усулда аниқлашда фойдаланилади.

31-§. Буфер системаларнинг биологик аҳамияти

Тирик организмларда модда алмашиниши процессида жуда кўп миқдор кислотали маҳсулотлар ҳосил бўлади. Масалан, одам организмида 1 суткада 20 л дан ортиқ 1 н HCl ҳосил бўлади. Лекин шунга қарамасдан организм муҳитининг кислоталиги бир хил даражада сақланиб туради, чунки организмда жуда кучли буфер системалар мавжуд. Инсон организмида бикарбонат, фосфат ва оқсиллик буфер системалар муҳим аҳамиятга эга. Оқсилли буфер протеин ва унинг кучли асослар билан ҳосил қилган тузларидан иборат система бўлиб, уларни

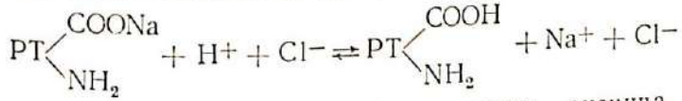
оқсил кислота PT—COOH ва оқсил кислота тузлари PT—COONa дан иборат деб қараш мумкин. Улар эритмада ионларга қуйидагича диссоциланади:

$$PT{-}COOH \rightleftarrows PT{-}COO^- + H^+$$

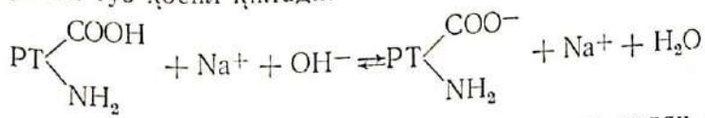
$$PT{-}COONa \rightleftarrows PT{-}COO^- + Na^+$$

(Бу ерда PT — протеин).

Агар водород ионлари концентрацияси ошиб кетса, оқсил тузи кислоталар билан реакцияга киришиб, кучсиз диссоциланадиган оқсил кислота ва нейтрал туз ҳосил қилади:

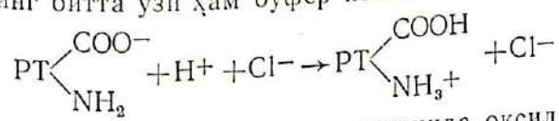


Ишқор концентрацияси ортиб кетганида, аксинча, оқсил кислота ишқор билан реакцияга киришиб, кучсиз асос хоссага эга бўлган туз ҳосил қилади:



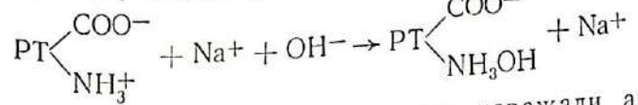
Демак, организмдаги оқсилли буфер система худди химиявий буферлар каби таъсир кўрсатади.

Лекин шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, оқсил таркибида кислотали ва ишқорий группалар мавжудлиги туфайли оқсил молекуласи амфотер хосса намоён қилади. Бинобарин, оқсил молекуласининг битта ўзи ҳам буфер хоссага эга бўла олади:



демак, организмга кучли кислота тушганида оқсил уни кучсиз кислота тузига айлантиради.

Организмда ишқор кўпайганида ҳам оқсил уни тузга (натрий протеинатга) айлантиради:



Организмда оқсилли буфер биринчи даражали аҳамиятга эга, бикарбонат буфер эса иккинчи ўринда туради; у қонда юқори концентрацияда бўлади.

Агар CO_2 ва бикарбонатларнинг миқдори маълум бўлса, қон плазмасидаги pH ни Гендерсон ва Гассельбальх формуласи

$$pH = 6{,}11 - \lg \frac{\text{бикарбонат}}{[CO_2]}$$

асосида ҳисоблаб топиш мумкин. Бу ерда 6,11— карбонат кислотанинг диссоциланиш константасининг тескари ишорали ло-

гарифмаси; $[CO_2]$ — CO_2 нинг ҳажм процент концентрацияси. CO_2 нинг ва бикарбонатларнинг газ анализ методи билан топилган қийматларини Гандерсон ва Гассельбальх формуласига қўйиб қондаги *pH* ни ҳисоблаш мумкин.

Фосфат буферлар сийдик, ошқозон ости бези суюқлиги каби биологик моддалар учун катта аҳамиятга эга. Буфер системаларнинг таъсири организмда содир бўладиган бир қатор механизмлар билан бирга қўшилиб шундай бир натижага олиб келадики, организмдаги барча кислоталар қонга ўтиб, у ерда бикарбонат буфер таъсирига дуч келади, масалан:

$$Na_2HCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2CO_3$$

Ҳосил бўлган карбонат кислота қон билан ўпкага боради, ўпкадан CO_2 ҳавога чиқариб юборилади:

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Шу тариқа организм ортиқча кислотадан ҳоли бўлади, организмда йиғилган туз эса пешоб (сийдик) билан бирга организмдан чиқиб кетади. Организмда бикарбонат камайиб кетиши мумкин эмас, чунки нафас олиш ҳисобига унинг миқдори тўлиб боради.

Шундай қилиб, организмда кислота—ишқор мувозанатининг бир меъёрда сақланиб қолиши оқсилли (оксигемоглобинли), карбонат ва фосфатли буферларга, шунингдек, ўпка, буйрак, тери, жигар ва ичак системаларининг амалиёти самарасида бажарилиб туради.

32-§. Аррениус назариясининг ютуқ ва камчиликлари

Аррениус назарияси электролитлар эритмаларининг Рауль ҳамда Вант-Гофф қонунларидан четга чиқишини, эритмаларда содир бўладиган гидролиз, кислоталик (pH), буферлик хоссалар мавжудлигини, ионлар орасида содир бўладиган химиявий реакцияларнинг боришини, уларнинг яна бошқа химиявий хоссаларини изоҳ қила олади.

Лекин кучли электролитларнинг эритмаларида қарама-қарши зарядли ионлар орасида ўзаро тортишиш кучлари бир хил зарядли ионлар орасида ўзаро итарилиш кучлари таъсир этидини эътиборга олмади. Ваҳоланки, бу кучлар борлиги туфайли мусбат ионни манфий ионлар, манфий ионни мусбат ионлар қуршаб олади. Ионларнинг эритмаларда ана шундай тўпланиши ион атмосфера деб аталади. Айни ион атмосферадаги ҳар қайси ион бошқа бир ион атмосферанинг марказий иони ролини бажаради. Ундан ташқари, эритувчи билан эрувчи модда молекулалари ва ионлари орасида ўзаро таъсир мавжуд., Буни 1891 йилда И. А. Каблуков Д. И. Менделеевнинг гидратлар назариясини электролит эритмаларга қўллаш натижасида исботлади.

Аррениус назариясида эса бу масалалар эътиборга олинмаган. Шу сабабли Аррениус назарияси фақат кучсиз электролитларнинг суюлтирилган эритмалари учун қўлланила олиши аниқланган.

Кучли электролитлар эритмаларига оид назариялар. Агар кучли ишқор эритмасига кучли кислота эритмасидан эквимолекуляр миқдорда қўшилса, нейтралланиш содир бўлади. Бу реакция учун қандай кучли кислота олинишидан қатъи назар ҳар доим бир хил миқдор иссиқлик чиқади:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O + 57{,}32\ кЖ$$

Бу фактни изоҳлаш учун кучли кислота ва кучли асосларнинг молекулалари эритмаларда ионларга батамом диссоциланган бўлади, деган назария яратилди. Шундан кейин электролитларга қуйидагича таъриф берилади: кучли электролитлар ҳатто концентрланган эритмаларда ҳам тўлиқ равишда ионларга диссоциланади.

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш натижасида топилган диссоциация даражалари 30—50% ларга яқин (лекин 100% эмас). Баъзан 110% дан ҳам ошиб кетади: Ундан ташқари турли усуллар билан топилган диссоциланиш даражалари бирбирига мос келмайди. Тажриба натижалари топилган диссоциланиш даражалар эффектив диссоциланиш даражаларнинг 100% дан камлиги кучли электролит эритмасида фақат ионларгина эмас, балки молекулалар ҳам мавжуд бўлади, деган хулоса чиқаришга олиб келади. Лекин рентген нурлари ёрдами билан олиб борилган текширишлар буни тасдиқламади. С. Аррениус барча электролитлар ҳар қандай концентрациядаги эритмаларда ҳам қисман диссоцианган ҳолда бўлади ва улар бир-биридан диссоциланиш даражаси билан фарқ қилади деб ҳисоблаган эди. Кучли электролитларнинг суюлтириш қонунига бўйсунмаслиги аниқлангандан кейин Аррениуснинг электролитик диссоциланиш назариясини қайта кўриб чиқишга тўғри келди.

1923 йилда П. Дебай ва Э. Хюккель кучли электролитлар назариясини яратдилар. Бу назарияга кўра кучли электролит молекулалари бутунлай ионларга ажралган бўлади. Ҳар бир ион маълум миқдордаги қарама-қарши зарядли ионлар билан қуршалган бўлиб, бу ионлар атмосферасидаги ҳар бир ион ҳам, ўз навбатида, бошқа ионлар атмосфераси билан қуршалган бўлади. Эритма суюлтирилганда ионлар ўртасидаги масофа ортиб, уларнинг ўзаро электростатик таъсирланиши камаяди. Суюлтирилган бундай эритмада ҳар бир ион бошқа ионга боғлиқ эмас, у мустақил ҳаракат қилади; концентрланган эритмада эса ионлар батамом мустақил ҳаракатланмайди; шу ионни қуршаб олган ионлар унга қаршилик кўрсатади. Биринчидан, марказий ион ва ионлар атмосфераси қарама-қарши зарядли бўлганлиги учун қарама-қарши томонга ҳаракат қилишга интилади. Бунинг натижасида марказий ион ҳаракати секинлашади. Буни катофоретик қаршилик деб аталади. Иккинчидан, электр майдонидаги ҳаракат натижасида «ион

булут» емирилади. Мусбат ион кейинида қолган манфий ионлар унинг ҳаракатига қаршилик кўрсатиб релаксацион қаршилик эффектини юзага чиқаради. Натижада ионнинг ҳаракатчанлиги, эритманинг электр ўтказувчанлиги ва осмотик босими камаяди. Дебай ва Хюккель фикрига кўра, эритмада ионлар сони ўзгармайди, лекин уларнинг ҳаракат тезлиги ўзгаради. Бу назарияга мувофиқ, ионлар ҳаракат тезлигининг сусайиши асосан ионлар орасидаги тортишув кучларига боғлиқ. Демак, бир хил концентрацияда олинган кучли электролит эритмасида қайси ион валентлиги катта бўлса, у эритмада ионлар орасидаги тортишув ҳам кучлидир. Шунинг учун валентликлари бирбирига тенг бўлган ионлардан иборат кучли электролитларнинг бир хил нормал концентрациясидаги эритмаларида эффектив диссоциланиш даражаси бир хил бўлади, дейиш мумкин. Валентликлари катта ионлардан тузилган электролит эритмасининг эффектив диссоциланиш даражаси камроқ бўлиши керак. Лекин Дебай-Хюккель назарияси эритмаларда мавжуд бўлган сольватация (сувдаги эритмаларда гидратация) ҳодисаларини эътиборга олмади. Эритмаларга оид асосий қонунлар (Рауль қонуни, Вант-Гофф қонуни ва ҳоказо) тенгламаларига мураккаб тузатмалар киритишга тўғри келди. Бу эса тенгламаларни ниҳоятда мураккаблаштириб юборди.

Шундан кейин эритмалар хоссаларини ўрганишда янги босқичга ўтилди. Асосий қонунлар идеал эритмалар учун ўз ўрнида, ўз кучида қолади. Уларнинг хоссаларини характерлашда концентрация, «парциал босим» қийматлари билан ифодаланадиган тенгламалардан фойдаланиладиган бўлди. Лекин кучли электролитлар (умуман барча моддалар) эритмаларни характерлашда «концентрация» ўрнида «активлик», «парциал босим» ўрнида «фугативлик» катталиклари ишлатиладиган бўлди. Фарқи шундаки, «активлик» ва «фугативлик» тажриба асосида топилади. Замонавий тадқиқотларда барча термодинамик тенгламалар худди ўз шаклида қолди, фақат «концентрация» катталиги тажрибадан топиладиган «активлик» катталиги билан алмаштирилди. Шундай қилганда идеал система учун қўлланиладиган термодинамик тенглама реаль системалар учун ҳам ўз кучини сақлаб қолади, чунки «активлик» реаль системаларда мавжуд бўлган барча энергетик таъсирларни эътиборга олади. «Активлик» ва «активлик коэффициенти» тушунчалари Г. Льюис[1] томонидан фанга киритилди. Агар эритманинг моляр концентрациясини (умумий концентрациясини) c билан белгиласак, активлик билан концентрация орасидаги муносабат тубандагича ёзилади:

$$a = f \cdot C$$

бу ерда f — активлик коэффициенти.

[1] Америкалик физик- химик (1875—1946) Гильберт Ньютон Льюис модда тузилиши ва химиявий термодинамика соҳасида кислота-асослар назариясини яратишда катта хизмат кўрсатди. У СССР Фанлар академиясининг фахрий аъзоси эди.

Суюлтирилган эритмаларда ионлар бир-биридан узоқ бўлгани учун бундай эритмаларда активлик коэффициенти бирга яқинлашади, агар эритма чексиз суюлтирилса, ионлар орасидаги тортишув кучи нолга бараварлашади ва актив концентрация умумий концентрацияга тенг бўлиб қолади:

$$a = C;\ f = 1$$

Эритманинг концентрацияси кўпайган сари активлик коэффициенти 1 дан камая бошлайди. Лекин юқори концентрацияда f бирдан ҳам ошиб кетиши мумкин; активлик коэффициентининг 1 дан ошиб кетиши бир қанча омилларга боғлиқ; масалан, эритма концентрацияси ошганда ионларнинг гидратация даражаси ўзгаради.

Паст концентрацияда активлик коэффициенти диссоциация даражасига тахминан баравар бўлади. Шунинг учун активлик коэффициентини диссоциация даражасига ўхшатиш мумкин. Лекин юқори концентрацияда бу ўхшашлик йўқолади.

Суюлтирилган эритмалар устида қилинган тажрибаларнинг кўрсатишича, ионларнинг активлик коэффициенти эритмадаги ионларнинг умумий концентрациясига боғлиқ бўлиб, ион кучи бир хил бўлган эритмалар учун бир хил сон қийматига эга.

Дебай ва Хюккель суюлтирилган эритмалар учун активлик коэффициенти билан ион кучи орасида тубандаги боғланиш борлигини топди:

$$\lg f_{\pm} = -0{,}509\, z_1 \cdot z_2 \sqrt{\mu} \qquad \text{(III, 48)}$$

бу ерда z_1, z_2 — валентликлар, μ — ион кучи, $f_{\pm}$ — электролитнинг ўртача активлик коэффициенти.

Амалда эритмаларнинг активлик коэффициентини аниқлаш учун бир неча усулдан фойдаланилади. Масалан, эритмаларнинг музлаш температураси, буғининг босими ва бошқа хоссаларини ўрганиш орқали активлик коэффициентларини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

33-§. Эритмаларнинг ион кучи

Ионларнинг куч майдони эритманинг турли хоссаларига қанчалик таъсир этишини характерлаш учун эритманинг ион кучи тушунчаси киритилган. Эритманинг ион кучини ҳисоблаш учун ҳар қайси ионнинг концентрациясини унинг валентлиги квадратига кўпайтириб, бу кўпайтмаларнинг йиғиндисини иккига бўлиш керак. Эритманинг ион кучи қуйидагича ҳисобланади:

$$\mu = \frac{c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots}{2} \qquad \text{(III, 49)}$$

бу ерда c_1, c_2 c_3 — ионларнинг концентрациялари z_1, z_2, z_3 ... ионларнинг валентликлари

24-жадвал

Ионларнинг активлик коэффициентлари

Ионларнинг ишоралари	Эритманинг ион кучи							
	0,001 (с)	0,002 (с)	0,005 (с)	0,01 (с)	0,02 (с)	0,05 (с)	0,1 (с)	0,2 (с)
H^+	0,975	0,967	0,950	0,923	0,914	0,880	0,860	0,830
Li^+	0,975	0,965	0,948	0,929	0,907	0,870	0,865	0,900
Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+	0,975	0,964	0,945	0,924	0,898	0,850	0,800	0,750
Cl^-, Br^-, J^-, CN^-, NO_3^-	0,975	0,964	0,945	0,925	0,899	0,850	0,805	0,755
OH^-, F^-, CNS^-, MnO_4^-	0,975	0,864	0,946	0,926	0,900	0,855	0,810	0,760
Na^+	0,975	0,947	0,947	0,928	0,902	0,860	0,820	0,775
SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}	0,903	0,867	0,803	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}	0,903	0,868	0,805	0,742	0,665	0,550	0,455	0,370
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, S^{2-}, Ca^{2+}, Cu^{2+}	0,903	0,868	0,805	0,744	0,670	0,555	0,465	0,380
Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}	0,905	0,870	0,809	0,749	0,675	0,570	0,485	0,405
Mg^{2+}, Be^{2+}	0,906	0,872	0,818	0,755	0,690	0,595	0,520	0,450
PO_4^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$	0,796	0,725	0,612	0,505	0,395	0,395	0,250	0,160
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}	0,802	0,738	0,632	0,540	0,445	0,325	0,245	0,180
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,668	0,570	0,425	0,310	0,200	0,100	0,048	0,021

Масалан:

$$0{,}01\ \text{M KCl}\ \text{учун}\ \mu = \frac{0{,}01 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2}{2} = 0{,}01$$

$$0{,}01\ \text{M MgSO}_4\ \text{учун}\ \mu = \frac{0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}01 \cdot 2^2}{2} = 0{,}04$$

$$0{,}01\ \text{M CaCl}_2\ \text{учун}\ \mu = \frac{0{,}01 \cdot 2^2 + (2 \cdot 0{,}01) \cdot 1^2}{2} = 0{,}03$$

Биз бу ерда моляр концентрациялари бир-бирига тенг бўлган уч хил электролит эритмаларининг ион кучини ҳисоблаб чиқдик. Улар турли қийматларга эга.

Эритмаларнинг ион кучи билан электролитнинг активлик коэффициенти орасида маълум муносабат борлиги тажриба асосида топилган.

Ион кучи асосида ионларнинг активлик коэффициентлари ҳисобланган 24-жадвалдан фойдаланиш электролитларнинг активлигини ҳисоблашни анча енгиллаштиради.

Эритмаларда ион жуфтларнинг ҳосил бўлиши ассоциация ҳодисаларидан биридир. Эритмада ионлар орасида ўзаро тортишиш кучлари таъсиридан ва сольватланиш оқибатида иккита, учта ва ҳоказо ионлардан иборат йирик заррачалар ҳосил бўлиб туради. Зарядлари бир хил бўлган иккита ион ўртасида умумий сольват қобиқ вужудга келиши билан ион жуфтлар ҳосил қилади. Қарама-қарши зарядли икки ион ўзаро бирлашган бўлиши ёки сольват қаватлари билан бир-биридан ажралиб туриши ҳам мумкин. Ионларнинг ассоциланиши уларнинг хоссаларига (заряди катталигига, радиусига, электрон қобиқларининг тузилишига), эритувчининг диэлектрик константасига ва эритувчи молекуласининг электрон-донорлик (яъни электрон бериш) ёки электрон-акцепторлик (яъни электрон қабул қила олишига) қобилиятларига боғлиқ. Диэлектрик константаси кичик эритувчиларда юзта, мингта иондан иборат кластерлар[1] ҳосил бўлиши ҳам мумкин.

III бобга доир масалалар ечиш

I. *Эритмаларнинг музлаш температурасининг пасайиши асосида диссоциланиш даражасини аниқлаш.*

1. Мисол. 125 г сувда 0,85 г $ZnCl_2$ (рух хлорид) эритилган. Эритма —0,23°С да музлаган. Шу эритмада $ZnCl_2$ нинг диссоциланиш даражаси топилсин.

Ечиш. Раульнинг II қонуни асосида $\Delta T_{муз}$ нинг назарий қийматини топамиз

$$T_{муз} = K \cdot \frac{1000 \cdot a}{b \cdot M} = 1{,}86 \cdot \frac{0{,}85 \cdot 1000}{136 \cdot 125} = 0{,}093°$$

[1] Кластерлар — кўп ўзакли комплекс бирикмалар бўлиб, уларнинг молекуляр структурасини бир-бири билан бевосита бириккан металл атомларидан иборат скелетлар ташкил қилади.

(чунки $a = 0{,}85$ г; $b = 125$ г; $M_{ZnCl_2} = 136$; $K = 1{,}86$); демак $\Delta T_{муз}$ нинг назарий қиймати 0,093° га тенг. Унинг тажрибада топилган қиймати $0 - (-0{,}23) = 0{,}23°$; Вант-Гоффнинг изотоник коэффициентини топиш учун $\Delta T_{тажр.}$ ни $\Delta T_{назарий}$ га бўламиз:

$$i = \frac{\Delta T_{тажр.}}{\Delta T_{назарий}} = \frac{0{,}23}{0{,}093} = 2{,}47$$

Энди $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$ тенгламадан фойдаланамиз.

$$ZnCl_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2Cl^-$$ маълумки $n = 3$.

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{2{,}47-1}{3-1} = \frac{1{,}47}{2} = 0{,}735$$ ёки 73,5 %

Эритмаларнинг осмотик босимларини ўлчаш асосида диссоциация даражасини топиш.

2-мисол. LiCl нинг 0,1 н эритмасининг осмотик босими 0,19 М қанд $C_{12}H_{22}O_{11}$ эритмасининг 0°С даги осмотик босимига тенг. LiCl нинг 0,1 н эритмасида литий хлориднинг диссоциланиш даражаси топилсин.

Ечиш. Қандниng моляр массаси 342,3 г/л. Энг аввал 0,19 М қанд эритмасининг осмотик босимини топамиз: $P = \frac{m}{\mu \cdot v} R \cdot T$ ёки

$$P = \frac{m \cdot R \cdot T}{\mu \cdot v} = \frac{342{,}3 \cdot 0{,}19 \cdot 8{,}3144 \cdot 273}{343{,}2 \cdot 10^{-3}} = 4{,}3 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

LiCl нинг моляр массаси 42,39. Назарий осмотик босими

$$P = CRT = \frac{0{,}1 \cdot 42{,}39 \cdot 8{,}3144 \cdot 237}{42{,}39 \cdot 10^{-3}} = 2{,}31 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$i = \frac{P_{тажр}}{P_{назарий}} = \frac{4{,}3 \cdot 10^5}{2{,}31 \cdot 10^5} = 1{,}9$$

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1{,}9-1}{2-1} = 0{,}9$$ ёки 90 %

Кучсиз электролитнинг диссоциланиш даражасини электролитнинг диссоциланиш константаси асосида ҳисоблаб чиқариш.

3-мисол. Водород сульфид H_2S нинг биринчи босқич диссоциланиш константаси $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ га тенг. Унинг 0,1 М эритмадаги диссоциланиш даражаси топилсин:

Ечиш. Кучсиз кислотанинг диссоциланиш константаси билан электролитнинг диссоциланиш константаси ўртасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C$$

Суюлтирилган эритмалар учун.

$$K = \alpha^2 C$$ ёки $\alpha = \sqrt{\frac{k}{c}}$

бинобарин

$$\alpha = \sqrt{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-7}}{0{,}1}} = \sqrt{1{,}1 \cdot 10^{-6}} = 1{,}05 \cdot 10^{-3}$$

Демак $\alpha = 0{,}105\%$ га тенг.

Кучли электролитнинг эритмадаги ион кучини ҳисоблаш.

4-мисол. 1000 г сувда 0,02 моль K_2SO_4 эриган. Шу эритманинг ион кучини ҳисобланг.

Ечиш. $$\mu = \frac{1}{2}(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + \ldots . C_iZ_i^2)$$

K_2SO_4 учун $$\mu = \frac{1}{2}(C_к \cdot Z_к^2 + C_{SO_4} \cdot Z_{SO_4}^{2\,2-})$$

$$\mu = \frac{1}{3}(0{,}02 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0{,}02 \cdot 2^2) = \frac{0{,}04 + 0{,}8}{2} = 0{,}06$$

Демак, K_2SO_4 нинг эритмасида ион кучи 0,06 га тенг.

Буфер эритманинг pH ини топиш.

5-мисол. 0,1 мл 0,1М CH_3COOH ва 90 мл 0,1 М CH_3COONa дан тайёрланган буфер эритманинг водород кўрсаткичи (pH) топилсин.

Сирка кислотанинг 289 K даги диссоциланиш константаси $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ га тенг деб қабул қилинсин.

Ечиш.

$$pH = -\lg K_{HA} + \lg \frac{[туз]}{[кислота]}$$ дан фойдаланамиз.

$$\lg K_{HA} = 4{,}743;\ \lg \frac{[туз]}{[кислота]} = \lg \frac{0{,}009}{0{,}001} = \lg 9{,}0 = 0{,}954$$

демак, $pH = 4{,}743 - 0{,}954 = 5{,}7$

САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Эритма ва эрувчанлик тушунчаларига таъриф беринг.
2. Д. И. Менделеевнинг эритмаларга оид гидратлар назарияси нимадан иборат?
3. Эритма концентрацияси қандай усуллар билан ифодаланади?
4. Қаттиқ жисмларнинг ва газларнинг суюқликларда эриши учун мисоллар келтиринг?
5. Нима учун газларнинг суюқликларда эрувчанлиги температура ортиши билан камаяди?
6. Қандай шарт мавжуд бўлганда Генри қонуни аниқ қўлланила олади?
7. Қандай суюқлик бошқа суюқликда эриганда қандай ҳодисалар рўй беради? Эришдаги критик температура нима?
8. Криогидрат деб нимага айтилади?
9. Суюқликнинг қайнаш температураси билан унинг буғ босими ўртасида қандай боғланиш бор?
10. Суюқлик устидаги босимни пасайтиришнинг қандай аҳамияти бор?
11. Эритмалар қайнаш температурасининг кўтарилиши нималарга боғлиқ?
12. Эритмаларда диффузия билан осмос ўртасидаги айирма нимадан иборат?
13. Изотоник эритмаларга таъриф беринг.
14. Биринчи тур ўтказгичлар билан иккинчи тур ўтказгичлар ўртасида қандай айирма бор?

15. Электролит эритмасининг қаршилигини қандай камайтириш мумкин?
16. Кучсиз электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги билан кучли электролитларнинг электр ўтказувчанлиги ўртасида қандай айирма бор?
17. Нима учун солиштирма электр ўтказувчанлик максимумга эга?

IV БОБ. ХИМИЯВИЙ КИНЕТИКА

1-§. Кириш

Химиявий кинетика — реакцияларнинг тезликлари ҳақидаги таълимот бўлиб, бу бобда реакция тезликлари, реакция тезлигига таъсир этувчи омил ва охирги натижага олиб келувчи оралиқ ҳолатлар, яъни реакцияларнинг механизми ўрганилади. Химиявий реакцияларни текширишда реакциянинг мувозанат қарор топганидаги унуми (яъни айни шароитда дастлабки моддаларнинг охирги маҳсулотларга ўтишининг максимал даражаси) билан реакциянинг тезлиги муҳим аҳамиятга эга. Реакциянинг мувозанат ҳолатидаги унумини ҳисоблашда термодинамика катта ёрдам беради. Лекин процесс қанча вақт давом этиши ҳақида термодинамика ҳеч нарса айта олмайди. Бу масалани химиявий кинетикагина ҳал қилади.

Химиявий процессларни бошқарувчи энг муҳим омиллар (моддаларнинг табиатидан ташқари) тўртта: 1) температура, 2) босим, 3) реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари ва 4) катализаторлар. Бу тўртта омилнинг учтаси (температура, босим ва реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари) реакциянинг кузатиладиган тезлигига ҳам мувозанатга ҳам таъсир этади; тўртинчиси фақат реакция тезлигига таъсир этади.

Химиявий кинетика қонунлари дастлаб эритмаларда борадиган реакцияларни текшириш натижасида топилган қуйидаги икки принципга асосланади: 1) реакциянинг тезлиги киришаётган моддаларнинг концентрациялари кўпайтмасига пропорционал бўлади (массалар таъсири қонуни), 2) кетма-кет борадиган бир неча процесснинг умумий тезлиги шулар ичида энг суст борувчи процесс тезлиги билан ўлчанади.

Химиявий кинетиканинг назарий ва амалий аҳамияти жуда катта; кинетикани текшириш реакцияларнинг қандай йўллар билан боришини (яъни молекулалар, атомлар, ионлар ва радикалларнинг ўзаро таъсир механизмини) ўрганишга ёрдам беради. Шу билан бирга реакцияларнинг йўналишини ва уларнинг тезлигини бошқаришга имкон туғилади.

Реакциялар тезлигини ўрганишда асосий эътибор реакцияларни синфларга ажратишга ва молекуляр-кинетик назарияга асосланиб реакцияларнинг боришини ифодалайдиган тенгламаларни топишга қаратилган. Формал кинетика тараққиёти даврида Н. А. Меншуткин, Я. Вант-Гофф, С. Аррениус ва бошқалар катта иш олиб бордилар. XX асрда реакцияларнинг механизми ва мураккаб реакцияларнинг кинетикаси тўла ўрганиладиган бўлди. Бу даврда олимлардан Н. А. Бах, Н. А. Шилов, Н. Н. Семенов, М. Боденштейн ва бошқаларнинг ишлари алоҳида аҳамиятга эга.

2-§. Реакция тезлиги

Барча реакциялар икки синфга, яъни гомоген ва гетероген реакцияларга бўлинади. Агар реакция биргина фазада (газ муҳитда ёки эритмада) содир бўлса, гомоген реакция дейилади. Агар реакция бир неча фазада борса (масалан, газлар билан қаттиқ жисмлар ёки суюқликлар реакцияга киришса) у гетероген реакция дейилади.

Баъзи реакциялар жуда тез боради. Масалан, электролитлар ўртасида бўладиган реакциялар жуда тез ўтади. Мисол тариқасида $BaSO_4$ чўкмасининг ҳосил бўлиш реакциясини келтирамиз:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = \downarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

Баъзи реакциялар, масалан, ер бағрида борувчи реакциялар миллион йиллар давом этади.

Химиявий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрацияларининг вақт бирлиги ичида ўзгариши билан ўлчанади. Реакция тезлигини топишда реакцияга киришаётган моддаларни ёки реакция маҳсулотларини олишнинг аҳамияти йўқ.

Одатда, қайси модданинг миқдорини ўлчаш қулай бўлса, реакция тезлиги шу модда концентрациясининг ўзгариши билан ўлчанади. Лекин реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари вақт ўтиши билан камаяди, маҳсулотларники эса, аксинча, ортади. Натижада ҳар қайси вақт орасида реакция тезлиги турлича боради. Шунинг учун реакциянинг «ҳақиқий тезлиги» (ёки айни ондаги тезлиги») ва «ўртача тезлиги» деган тушунчалар киритилган. Агар модда концентрациясининг чексиз қисқа вақт dt ичида ўзгарган чексиз кичик миқдори dc бўлса, реакциянинг ҳақиқий тезлиги:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \qquad (IV,1)$$

ҳосила билан ифодаланади. Агар модданинг концентрацияси t_1 дан t_2 га қадар ўтган маълум вақт ичида c_1 дан c_2 қадар ўзгарса реакциянинг ўртача тезлиги:

$$v = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \qquad (IV,2)$$

бўлади.

Реакциянинг тезлиги доимо *мусбат қийматга* эга. Шунга кўра, агар реакциянинг тезлиги дастлабки моддалардан бирининг концентрацияси ўзгариши билан ўлчанса $\frac{dc}{dt}$ олдида минус ишора, реакция

маҳсулотларидан бирининг концентрацияси ўзгариши билан ўлчанганда эса плюс ишори қўйилади.

Нима учун реакция тезлиги турли омилларга боғлиқ бўлади? Маълумки, ҳар қандай реакция амалга ошганида аввал дастлабки моддалардаги эски боғланишлар емирилиб, уларнинг ўрнига янги боғланишлар пайдо бўлади. Бу вақтда моддаларнинг атомларидаги валент электронлар қайта тақсимланади; бунинг учун ўзаро реакцияга киришувчи атом, ион ва молекулалар бир-бирига жуда яқин келиши (улар орасидаги масофа ўзларининг радиуслари катталигида бўлиши) керак. Бинобарин, реакциялар заррачалар орасида тўқнашувлар бўлганидагина амалга оша олади. Демак, реакциянинг тезлиги заррачалар орасида содир бўладиган тўқнашувлар сонига боғлиқ бўлиши керак. Тўқнашувлар сони эса реакцияга киришувчи заррачалар концентрациясига ва температурага боғлиқ. Бинобарин, реакция тезлиги ҳам температурага, концентрацияга (газлар орасидаги реакцияларда босимга) боғлиқ бўлади.

Мисол: $N_2(г) + 3H_2(г) \rightarrow 2NH_3(г)$ реакциянинг тезлиги бу реакциядаги учала моддадан қайси бирининг концентрацияси ўзгариши билан ифодаланади?

Ечиш: а) азот камайиши билан ўлчанса $v_1 = \frac{dc_{N2}}{dt}$

б) водород камайишига қараб аниқланганда $v_2 = -\frac{dc_{H2}}{dt}$

в) аммиак миқдори билан: $v_3 = +\frac{dc_{NH_3}}{dt}$ бўлади. Бу уч усулда топилган тезликлар ўзаро қуйидагича муносабатда туради:

$$-\frac{dc_{N2}}{dt} = -3\frac{dc_{H2}}{dt} = +2\frac{do_{NH3}}{dt}$$

аммик миқдорини аниқлаш қулай бўлганлиги учун бу мисолда топилган $v_3 = +\frac{dc_{NH3}}{dt}$ реакция тезлиги учун қабул қилинади.

Илова. Аслида фақат актив (яъни ортиқча энергияга эга бўлган) заррачалар ўзаро тўқнашгандагина реакция содир бўлади.

Реакция тезлигини турли йўллар билан аниқлаш мумкин. Масалан, маълум вақт ўтгандан кейин реакция бораётган аралашмадан намуна олиб, у анализ қилинади; агар реакцияда газ ажралиб чиқса, унинг ҳажми ёки миқдори ўлчанади ёки концентрацияга боғлиқ бўлган бирор бошқа хоссаси ўлчанади. Бундай хоссалар жумласига эритманинг ранги, электр ўтказувчанлиги, иссиқлик ўтказувчанлиги, ёруғлик нурини синдириш коэффициенти ва бошқа хоссалари киради.

Реакция тезлигини аниқлаш учун одатда динамик ва статик усуллар қўлланилади. Динамик усулда дастлабки моддалардан тайёрланган аралашма реакция содир бўлиши учун етарли температурага эга бўлган реакцион зонаси киритилади. Моддалар

бу шароитда ўзаро реакцияга киришади. Маълум вақт ўтганган кейин аралашманинг реакцион зонадан мумкин қадар тез чиқиб кетиши ва реакция амалда тўхтаб қоладиган совуқ зонаси зарур; аралашма совуқ зонасида «тобланади». Аралашма реакцион зонага киришидан аввал ва зонадан чиққандан кейин анализ қилиниб, реакция тезлиги ҳисобланади.

Статик усулда реакция содир бўлаётган идишдан вақт-вақти билан намуна олиб турилади ва бу «намунадан» қайси бири қулай бўлишига қараб, реагентлар (дастлабки моддалар) миқдори ёки маҳсулотлар миқдори аниқланади. Бунинг учун титрлаш усулидан фойдаланилади. Баъзан, бу мақсад учун моддалар физик хоссаларининг ўзгаришидан, масалан, реакция маҳсулоти рангли бўлса, рангининг ўзгаришидан фойдаланилади. Баъзан электр ўтказувчанлик, ёруғликни ютиш ва бошқа физик хоссаларнинг ўзгаришидан фойдаланиш мумкин.

Масалан, қанднинг инверсия реакциясини, яъни унинг глюкоза ва фруктозага айланиш реакциясини ўрганиш учун қутбланган нур қутбланиш текислигининг чап ва ўнгга бурилишидан фойдаланилган эди, чунки реакция маҳсулотларидан бири — глюкоза нурнинг қутбланиш текислигини ўнгга, фруктоза эса чапга буради.

3-§. Реакция тезлигига концентрациянинг таъсири

Химиявий реакциянинг тезлиги билан реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари орасидаги боғланиш массалар таъсири қонуни билан ифодаланади.

1865 йилда Н. Н. Бекетов ўзининг асарларида, шунингдек, 1867 йилда Гульдберг ҳамда Вааге эфирларнинг гидролизи ҳақида Бертло томонидан олинган натижалардан фойдаланиб, массалар таъсири қонунини таърифладилар. Бу қонунга мувофиқ, химиявий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари кўпайтмасига пропорционалдир.

$aA + bB = nC + gD$ реакциянинг тезлиги қуйидаги кинетик тенглама билан ифодаланади:

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b \qquad (IV.4)$$

бу ерда (A) — A модданинг, (B) — B модданинг концентрациялари, a ва b — стехиометрик коэффициентлар, k — пропорционаллик коэффициенти бўлиб, *тезлик константаси* деб аталади. Агар реакцияга киришувчи ҳар қайси модда концентрацияси бирга тенг бўлса, $v = k$ га тенг, яъни *к нинг қиймати реакцияга киришувчи барча моддалардан ҳар бирининг концентрацияси бирга тенг бўлган шароитдаги тезликка тенг.* Шунинг учун ҳам K *солиштирма тезлик* деб аталади.

Реакциянинг тезлик константаси K реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациясига (ёки парциал босимига) боғлиқ эмас.

4-§. Химиявий реакцияларнинг кинетик классификацияси

Химиявий реакциялар кинетик жиҳатдан молекулярлиги ва тартибига кўра классификацияланади. Реакциянинг молекулярлиги бир вақтда ҳақиқатан тўқнашиб, химиявий реакцияга киришган молекулалар сони билан белгиланади (фанга реакциянинг молекулярлиги тушунчасини Я. Вант-Гофф киритган).

Реакциялар бу жиҳатдан бир молекуляр (мономолекуляр), икки молекуляр (бимолекуляр), уч молекуляр (тримолекуляр) ва шу каби синфларга бўлинади. Учдан ортиқ молекуланинг бир вақтда реакцияга киришиш эҳтимолдан узоқ бўлгани учун тажрибада уч молекулярдан ортиқ молекуляр реакциялар учрамайди. Уч молекуляр реакциялар ҳам ниҳоятда кам учрайди. Одатда кўпчилик реакциялар бимолекуляр бўлади.

Бир молекуляр (мономолекуляр) реакциялар

$$A \rightarrow B + C + \ldots$$

схема билан ифодаланиши мумкин. Бундай реакциялар қаторига парчаланиш ва молекула ичида қайта группаланиш реакциялари киради. Масалан, газ муҳитида борадиган реакция:

$$J_2 \rightarrow 2J$$

мономолекуляр реакцияга мисол бўла олади. Агар дастлабки модданинг концентрацияси C бўлса, мономолекуляр реакциянинг тезлиги массалар таъсири қонунига кўра:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc \qquad (IV,5)$$

бўлади, бу ерда k — реакциянинг тезлик константаси ва у секунд$^{-1}$ ёки минут$^{-1}$, умуман, вақтнинг тескари ўлчами билан ифодаланади.

Бимолекуляр реакциялар деб бир тур модданинг бир молекуласи бир вақтнинг ўзида иккинчи тур модданинг бир молекуласи билан тўқнашуви ёки бир тур модданинг икки молекуласи тўқнашиши натижасида содир бўладиган реакцияларга айтилади. Бимолекуляр реакциянинг схемаси:

$$A + B \rightarrow C + D — \ldots \text{ ёки } A + A \rightarrow B + C — \ldots$$

шаклида ёзилади.

Водород йодиднинг ажралиши:

$$2HJ \rightarrow H_2 + J_2$$

ёки этерификация реакцияси:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

бимолекуляр реакция учун мисол бўла олади.

Агар дастлабки моддаларнинг концентрацияларини C_1 ва C_2 билан белгиласак, оддий бимолекуляр реакцияларнинг тезлиги:

$$v = \frac{dc}{dt} = kc_1 \cdot c_2 \qquad (IV,6)$$

бўлади. Агар $c_1 = c_2$ бўлса, $v = k \cdot c^2$.

Бимолекуляр реакцияларда k нинг ўлчами $l^2_{m^{-1}} t^{-1}$ бўлиб, одатда $\frac{л}{моль \cdot сек}$ билан ифодаланади. Бу ерда l — узунлик, t — вақт, m — модда миқдори.

Тримолекуляр реакциялар бир вақтда бир модданинг уч молекуласи тўқнашиши натижасида содир бўлади. Бу реакцияларнинг схемаси:

$$A + B + C \rightarrow D + E + F + \ldots \text{ ёки } 3A \rightarrow B + C + D + \ldots$$

шаклида ёзилади. Оддий тримолекуляр реакциянинг тезлик ифодаси:

$$v = \frac{dc}{dt} = kc_1c_2c_3 \qquad (IV, 7)$$

Бу ерда c_1, c_2, c_3 — дастлабки моддаларнинг концентрацияси.

Тримолекуляр реакциянинг тезлик константаси k нинг ўлчами $l^6 m^{-2} t^{-1}$ бўлиб, $\frac{V^2}{моль^2 \cdot сек}$ билан ифодаланади. Азот (II)- оксиднинг водород билан қайтарилиши:

$$2NO + H_2 = N_2O + H_2O$$

тримолекуляр реакцияга мисол бўла олади.

Кўпинча фақат реакция тенгламасига қараб реакциянинг қайси синфга кириши ҳақида тўғри хулоса чиқариб бўлмайди. Масалан;

$$2J^- + H_2O_2 + 2H^+ = J_2 + 2H_2O \qquad (а)$$

реакцияни йиғинди тенгламага кўра беш молекуляр реакция деб ўйлаш мумкин.

Лекин тажриба кўрсатишича бу реакциянинг оралиқ босқичларидан бирида:

$$J^- + H_2O_2 \rightarrow JO^- + H_2O \qquad (б)$$

тенгламага мувофиқ гипойодид кислотанинг аниони JO^- ҳосил бўлади.

Ҳосил бўлган JO^- ионлари H^+ ионлари билан бирикади:

$$JO^- + H^+ \rightleftarrows HJO \qquad (в)$$

ва ниҳоят, HJO кучли оксидловчи бўлгани сабабли J^- ни оксидлайди. $HJO + J^- + H^+ \rightleftarrows J_2 + H_2O$ *(г)*

Агар *(б)*, *(в)* ва *(г)* тенгламаларнинг ҳамма ҳадларини бир-бирига қўшсак, йиғинди тенглама *(а)* келиб чиқади.

Ўз-ўзидан кўриниб турибдики, шунга ўхшаш мураккаб реакциянинг тезлиги унинг энг суст борадиган оралиқ босқичдаги тезлигига боғлиқ. Юқоридаги мисолда энг суст борадиган босқич реакция *(б)* дир; бу реакция бимолекуляр бўлганлиги учун бутун процессинг тезлиги концентрациянинг квадратига пропорционал бўлиши керак; тажриба ҳам бунинг тўғрилигини тасдиқлайди.

5-§. Реакцияларнинг тартиби

Реакция тезлигининг концентрация билан қандай боғланганлигига қараб биз барча реакцияларни маълум тартибдаги реакциялар деб бир неча синфга ажратамиз. *Реакциялар тезлиги концентрациянинг қай даражага чиқарилганига боғлиқ бўлса реакция тартиби ўша даражани кўрсатган сонга тенг бўлади.*

Реакциянинг тартиби эмпирик равишда топилади:

$$aA + bB \rightarrow pC + qD$$

Реакциянинг кинетик тенгламаси: $v_1 = k[A]^a \cdot [B]^b$. Бу реакциянинг тартиби концентрацияларнинг даража кўрсаткичлари йиғиндиси $a + b = n$ дир.

Агар реагентлар стехиометрик нисбатда олинган бўлса, реакция тезлиги билан концентрация орасидаги муносабат умумий тарзда қуйидагича ёзилади:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc^n \qquad \text{(IV.8)}$$

бу тенгламадаги n — реакциянинг тартиби, k — реакциянинг тезлик константаси, c — реакция учун олинган моддаларнинг концентрацияси. Агар $n = 1$ бўлса, реакция биринчи тартибли, $n = 2$ бўлганида эса иккинчи тартибли ва ҳоказо.

Фақат биргина модданинг парчаланиш процессидан иборат реакциялар биринчи тартибли реакциялардир. Бундай реакцияни умумий тарзда қуйидагича ёзиш мумкин:

$$A \rightarrow B + C$$

Реакциянинг тезлиги A модда концентрациясининг биринчи даражага кўтарилганига боғлиқ, вақт ўтиши билан A модданинг концентрацияси камаяди, демак, реакция тезлиги ҳам камаяди, чунки реакция тезлиги A модданинг айни вақт ичидаги концентрациясига боғлиқдир. Биринчи тартибли реакциянинг тезлик ифодаси қуйидагича ёзилади:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc$$

Иккинчи тартибли реакциянинг тезлик ифодаси икки моддасининг концентрациялари кўпайтмаси ёки бир модда концентрацияси квадратига пропорционалдир:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_2 c_1 c_2 \quad \text{ёки} \quad v = -\frac{dc}{dt} = k_2 c^2$$

Иккинчи тартибли реакция схемаси:

$$A + B \rightarrow C + D + \ldots \quad \text{ёки} \quad A + A \rightarrow B + C + \ldots$$

Учинчи тартибли реакциянинг тезлик ифодасида учала модда концентрацияларининг кўпайтмаси ёки бир модда концентрациясининг учинчи даражаси бўлади:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_3 c_1 c_2 c_3 \quad \text{ёки} \quad v = -\frac{dc}{dt} = k_3 c^3$$

Учинчи тартибли реакциянинг схемаси:

$$A + B + C \rightarrow D + E + F \quad \text{ёки} \quad 3A \rightarrow B + C + D$$

Бу реакциялар группасига нолинчи тартибли реакциялар ҳам киради. Реакциянинг тезлиги реакция давомида ўзгармаса, бундай реакция нолинчи тартибли бўлади. Нолинча тартибли реакцияларга адсорбциянинг модда концентрациясига боғлиқ бўлмаган соҳаси мисол бўла олади.

Мисол. Сувда кам эрийдиган эфир гидролизланганда ва эфир ортиқча миқдорда олинганда реакция вақтида сарфланаётган эфирнинг миқдори эфир қатламидан узлуксиз тўлдириб турилади ва реакциянинг тезлиги ҳам ўзгармас бўлади. Бу реакция нолинчи тартибли бўлади.

Юқорида айтилганлардан мономолекуляр реакциялар биринчи тартибли реакциялар, бимолекуляр реакциялар эса иккинчи тартибли реакциялар, тримолекуляр реакциялар учинчи тартибли реакцияларга киради, деган хулоса чиқариш мумкин. Лекин фақат типик ҳолларда реакциянинг тартиби унинг молекулярлигига мос келади. Кўпгина ҳолларда бу икки тушунча бир-биридан фарқ қилади. Реакциянинг тартиби ва унинг молекулярлиги деган тушунчалар қуйидаги икки ҳолда бошқа-бошқа маънони беради:

1. Агар реакция босқичлар билан борадиган бўлса, бир неча босқичда борадиган реакция тезлиги энг суст борадиган босқич тезлигига боғлиқ бўлади, чунки бошқа босқичлар тез борса ҳам суст борувчи босқич бутун процессни кечиктириб туради. Агар ана шундай суст борувчи босқич, масалан, бимолекуляр реакция бўлса, у ҳолда, барча процесснинг тезлиги иккинчи тартибли реакция қонунига итоат этади. Бундай ҳолларда энг суст борувчи босқичнинг молекулярлиги умумий процесснинг қайси тартибли реакция эканлигини аниқлаб беради.

2. Реакцияда иштирок этадиган моддаларнинг концентрациялари орасида катта фарқ бўлса, реакциянинг тартиби унинг молекулярлигидан фарқ қилади. Масалан, этилацетатнинг суюлтирилган эритмада гидролизга учраши туфайли совунланиш реакцияси:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$$

бимолекуляр реакциялардир. Лекин бу реакцияда сув кўп бўлганидан унинг концентрацияси ниҳоятда оз ўзгаради, реакция тезлиги эфир концентрациясининг ўзгаришигагина боғлиқ. Шунинг учун бу реакция мономолекуляр реакциянинг кинетик тенгламасига биноан боради, бинобарин, у биринчи тартибли реакциядир.

Демак, *реакциянинг тартиби эмпирик равишда топиладиган тушунча бўлиб, реакциянинг молекулярлиги назарий тушун-*

чадир. Бу тушунча айни реакцияни юзага чиқаришда ҳақиқатдан нечта заррача ўзаро тўқнашганини кўрсатади. Реакция тартиби тажриба асосида аниқланади, бунинг учун ўзгармас температура шароитида вақт ўтиши билан дастлабки модда-лар (ёки маҳсулотлар) концентрациясининг ўзгариши текшириб борилади.

Фақат тўғри йўналишда борадиган (яъни мувозанат ҳолатидан анча йироқ шароитда кетаётган) реакцияларни кўриб чиқамиз.

Нолинча тартибдаги реакциялар. Агар реакциянинг тезлиги дастлабки моддалар (ёки маҳсулотлар) концентрацияси ўзгарганида ўзгармай қолса (концентрацияга боғлиқ бўлмаса), бундай реакция — *нолинчи тартибдаги* реакция деб аталади.

$$v = -\frac{dc}{dt} = \text{const} = k \qquad \text{(IV. 9)}$$

Тенглама интегралланса

$$C_t = -kt = C_0 \text{ келиб чиқади} \qquad \text{(IV, 9}^a\text{)}$$

бу ерда C_0 — дастлабки $(t = 0)$ вақтдаги концентрация. C_t — вақт t бўлганидаги концентрация.

Бинобарин, нолинчи тартиб реакцияларда вақт ўтиши билан дастлабки модданинг концентрацияси вақтга пропорционал равишда камайиб боради.

Биринчи тартибдаги реакциялар. Биринчи тартибдаги реакциянинг тезлиги реакцияга киришаётган моддалар концентрациясининг биринчи даражасига пропорционал бўлади.

Фараз қилайлик, реакция бошланишида v ҳажмда a моль модда бор эди; t вақт ўтгандан кейин унинг x моли реакцияга киради; $a - x$ моли эса ортиб қолади. Реакция учун олинган модданинг концентрацияси дастлаб $C_0 = \frac{a}{v}$ эди, t секунддан кейин $C_t = \frac{a-x}{v}$ бўлади. Реакция тезлиги концентрациянинг вақт бирлиги ичида ўзгариши билан ўлчанганлиги учун

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc \qquad \text{(IV.10)}$$

тенгламани ёза оламиз: бу ерда k_1 — реакциянинг тезлик константаси, яъни реакциянинг $c = 1$ бўлгандаги тезлиги. Агар $\frac{a-x}{v}$ ни t бўйича дифференциалласак,

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{1}{v}\frac{dx}{dt} \qquad \text{(IV, 11)}$$

келиб чиқади. Энди $-\frac{dc}{dt} = kc$ ёки $\frac{1}{v}\frac{dx}{dt} = k\frac{a-x}{v}$ бўлади, қисқартирилгандан кейин қуйидагича тенгламага

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \qquad \text{(IV, 12)}$$

эга бўламиз.

Биринчи тартибли реакция тезлигининг идиш ҳажмига боғлиқ эмаслиги юқоридаги тенгламадан кўриниб турибди. Энди

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \text{ ёки } \frac{dx}{a-x} = k_1 dt$$

тенгламани интеграллаймиз:

$$\int \frac{dx}{a-x} = \int k_0 dt \text{ ёки } -\ln(a-x) = k_1 \ln t + \text{const}$$

Интеграллаш константаси (const) ни топиш учун $t = 0$ бўлганда $x = 0$ эканлигини эътиборга оламиз. Агар тенгламага $x = 0$ ва $t = 0$ қийматларни қўйсак, $\text{const} = -\ln a$ эканлигини кўрамиз. Демак, $-\ln(a-x) = k_1 t - \ln a$ бўлади.

Энди бу тенгламадан биринчи тартибли реакция константаси k_1 ни топамиз:

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} \text{ ёки } a - x = a \cdot e^{-k_1 t} \qquad \text{(IV, 13)}$$

Натурал логарифм ўрнига ўнлик логарифм олсак,

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \cdot \lg\frac{a}{a-x} \qquad \text{(IV, 13}^a\text{)}$$

ифода келиб чиқади.

Бу формуладан кўрамизки, биринчи тартибли реакциянинг тезлик константасини ҳисоблаш учун тажрибада a ва $a - x$ маълум вақт оралиғида ўлчаб борилади. Агар реакциянинг тезлик константаси маълум бўлса, массалар таъсири қонуни асосида берилган концентрациялар учун реакция тезлигини ҳисоблаб чиқариш қийин эмас. Шу сабабдан, химиявий кинетикада ҳамма вақт реакциянинг тезлик константаси аниқланади. Юқори температурада оддий эфирларнинг ажралиши ва радиоактив моддаларнинг емирилиши биринчи тартибли реакцияга мисол бўла олади.

Радиоактивлик биринчи тартибли реакциялар жумласига киради, шунинг учун унга ҳам ярим емирилиш даври хос. Олинган модданинг ярми емирилиши учун кетган вақт ярим емирилиш даври деб аталади, ва одатда T билан ишораланади:

$$k_1 = \frac{2{,}303}{t}\lg\frac{a}{a-x}$$

формуладаги t ўрнига T ни, x ўрнига $\frac{a}{2}$ ни қўйсак, ярим емирилиш даври билан k_1 ўртасидаги боғланиш келиб чиқади:

$$k_1 = \frac{2{,}303}{T}\lg\frac{a}{a-\frac{a}{2}} = \frac{2{,}303}{T}\lg 2$$

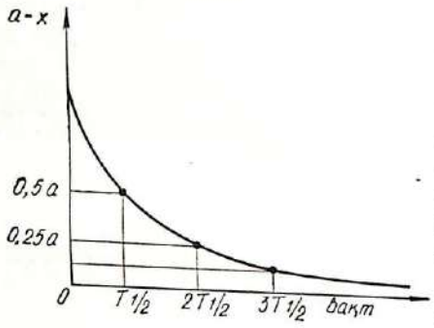
ёки

$$T = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0{,}693}{k_1} \qquad \text{(IV, 14)}$$

Демак, биринчи тартибли реакцияларда ярим емирилиш даври реакция учун олинган модданинг қанча эканлигига боғлиқ бўлмай, фақат реакциянинг тезлик константасига боғлиқдир.

Қамиш шакарининг глюкоза ва фруктоза ҳосил бўладиган инверсия реакцияси биринчи тартибли реакциялар жумласига киради:

$$\underset{\text{қамиш шакари}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$



15- расм. Биринчи тартибдаги реакцияда дастлабки модда концентрациясининг вақт ўтган сари камайиш диаграммаси.

Бу реакциянинг тезлиги фақат қамиш шакари концентрациясига боғлиқ бўлиб, биринчи тартибли реакция қонунига бўйсунади. Бунинг сабаби шундаки, бу реакция эритмада, яъни сув кўп бўлган шароитда боради. Реакцияга киришган сувнинг миқдори эритмадаги сувнинг миқдорига нисбатан жуда кичик; шунинг учун сувнинг концентрацияси реакция давомида ўзгармай қолади. Агар биринчи тартибли реакция учун абсциссалар ўқига вақтни ва ординаталар ўқига дастлабки модда концентрациясининг камайиши $(a-x)$ ни қўйиб график тузилса 15- расмда тасвирланган экспоненциал диаграмма ҳосил бўлади.

Иккинчи тартибдаги реакциялар. Иккинчи тартибдаги реакцияларда тезлик икки модда концентрациясига пропорционал бўлади:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_2 c_1 \cdot c_2 \qquad \text{(IV, 15)}$$

Агар дастлабки модданинг концентрациялари бир-бирига тенг бўлса $(a = b = a)$ ва t вақт ўтганида концентрация камайиши $(a-x)$ га тенг деб олинса:

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2 \qquad \text{(IV, 15}^a\text{)}$$

ёки $\frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 dt$ ҳолида ёзиб 0 дан t га қадар интегралласак:

$\frac{1}{a-x} = k_2 t + \text{const}$ бўлади; $t = 0$ бўлганида $x = 0$ га тенглигидан $\text{const} = \frac{1}{a}$ келиб чиқади.

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \text{ ёки } \frac{x}{a(a-x)} = k_2 t \qquad \text{(IV, 16)}$$

Тенглама (IV, 16) иккала дастлабки модданинг концентрацияси бир-бирига тенг бўлган ҳолда иккинчи тартибли реакция учун концентрация билан вақт орасидаги боғланишни кўрсатади.

Агар реакция учун олинган моддаларнинг концентрациялари бир-бирига тенг бўлмай, бири a, иккинчиси b бўлса, у ҳолда тенглама (IV, 15) қуйидаги шаклни олади:

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)(b-x) \qquad \text{(IV. 17)}$$

Бу тенглама интегралланганида $k_2 t$ учун қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$\frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t \qquad \text{(IV,18)}$$

тенглама (IV,18) иккала дастлабки модданинг концентрациялари бир-бирига тенг бўлмаган ҳолда иккинчи тартибдаги реакция учун концентрациялар билан вақт орасидаги боғланишни кўрсатади. Шундай қилиб, иккита (IV, 16 ва 18) тенглама келиб чиқади.

Иккинчи тартибли реакциялар жумласига масалан, $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ реакцияси, мураккаб эфирларнинг ишқорлар таъсирида «совунланиш» реакциялари:

$$NaOH + CH_3COOC_2H_5 \rightarrow C_2H_5OH + CH_3COONa$$

киради.

Иккинчи тартибли реакцияларнинг ярим емирилиш даврини ҳисоблаш учун

$$T = \frac{1}{k \cdot a} \qquad \text{(IV,19)}$$

формула чиқарилган.

Демак, иккинчи тартибли реакцияларнинг ярим емирилиш даври дастлабки концентрацияга тескари пропорционалдир.

6-§. Оддий ва мураккаб реакциялар

Агар реакция ўзининг стехиометрик тенгламасига мувофиқ биргина босқичда борса, бундай реакция *оддий реакция* деб аталади. Бинобарин оддий реакциянинг кинетик тенгламаси фақат битта тезлик константаси билан характерланади.

Кўпгина химиявий реакциялар анча мураккаб тарзда боради, чунки кўпинча бир вақтнинг ўзида бир неча хил оддий реакциялар ёнма-ён, кетма-кет, туташ ва қайтар равишда боради. Мураккаб реакцияларнинг кинетик таълимоти мураккаб реакцияни ташкил қилган ҳар қайси оддий реакция бир вақтнинг ўзида мустақил боради, деган фаразга асосланган. Уларнинг ҳар қайсиси массалар таъсири қонунига бўйсунади.

Параллел реакцияларда дастлабки моддалар икки ёки бир неча йўналишда ўзаро таъсир этиб, айни вақтда $A \begin{matrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{matrix}$ схемага мувофиқ, бир неча маҳсулот ҳосил бўлади. Калий хлоратнинг қиздирилганда парчаланиши параллел реакциялар учун мисол бўла олади:

$$6\ KClO_3 \begin{matrix} \nearrow 2KCl + 3O_2 \\ \searrow 3KClO_4 + KCl \end{matrix}$$

ёки

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$
$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$$

Баъзи радиоактив элементлар ҳам параллел равишда икки йўналишда парчаланади. Параллел реакциялар кўпинча органик химия соҳасида учрайди. Масалан, фенолни нитрат кислота билан нитролашда нитрогруппа орто ёки мета, ёхуд пара ҳолатни эгаллаши мумкин:

$$C_6H_5OH + HNO_3 \begin{matrix} \rightarrow o\text{-нитрофенол} \\ \rightarrow м\text{-нитрофенол} \\ \rightarrow n\text{-нитрофенол} \end{matrix}$$

Мураккаб реакциялардаги оддий реакциялар параллел равишда борадиган бўлса, бу мураккаб реакциянинг умумий тезлиги оддий реакциялар тезликларининг алгебраик йиғиндисига тенг бўлади.

Агар бирор реакциянинг айни шароитда икки ёки уч йўналишда бориши учун термодинамик жиҳатдан имконият бўлса, бу процесслардан қайси бирининг тезлиги ортиқроқ бўлса ўша процесс афзал туради ва ўша процесс маҳсулотининг нисбий миқдори ортиқ бўлади.

Агар параллел равишда борадиган реакциялардан бирининг тезлиги катта бўлса, у реакция асосий реакция деб, қолганлари эса ёнаки реакциялар деб аталади. Амалда, тезлигидан қатъи назар, бизга керакли маҳсулот ҳосил қиладиган реакция асосий реакция ҳисобланади.

Параллел реакциялар шароитини (температура, эрувчи ва катализаторларни) ўзгартириш йўли билан процессни керакли йўналишга ўзгартириш мумкин.

Кетма-кет борадиган (консектив) реакциялар бир неча кетма-кет босқичда борадиган реакциялардир. Бундай реакцияларда оралиқ моддалар ҳосил бўлади.

Агар процесснинг айрим босқичларини A, B ва C билан, A босқичнинг B босқичга ўтишидаги тезлик константасини K_1 билан, B босқичнинг C босқичга ўтишидаги тезлик константасини K_2 билан ифодаласак, кетма-кет реакцияларнинг схемаси:

$$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$$

шаклида ёзилади.

Кетма-кет реакцияларда умумий процесснинг тезлиги энг секин борувчи босқич тезлиги билан ўлчанади. Кетма-кет реакциялар жуда кўп учрайди. Масалан, диэтилоксалатнинг ишқорлар билан совунланиш реакцияси кетма-кет реакцияларга киради. Бу реакция икки кетма-кет босқичда боради:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COO-C_2H_5 \end{matrix} + NaOH \rightarrow \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + C_2H_5OH$$

$$\begin{matrix} COO-C_2H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + C_2H_5OH$$

Туташ (ёки индукцияланган) реакциялар деб бир муҳитда борадиган ва бир-бирига таъсир кўрсатадиган икки реакцияга айтилади. Булардан бири фақат иккинчиси билан биргаликда бора олади. Масалан, водород пероксид темир (II)-сульфатни оксидлай олади, лекин ёлғиз водород йодидни оксидламайди, аммо $FeSO_4$ оксидланаётган идишда HI ҳам оксидланади. Кислород Na_2SO_3 ни оксидлайди, лекин $NaHAsO_3$ ни оксидламайди, аммо Na_2SO_3 ва $NaHAsO_3$ аралашмаси кислород таъсиридан тез оксидланади. Индиго эритмасининг ёлғиз ўзи кислород таъсиридан оксидланмайди; лекин бу эритмага бензальдегид қўшилса, бензальдегид оксидланиб бензой кислотага айланади ва шу билан бир вақтда индиго ҳам оксидланиб, изатинга ўтади, натижада эритма рангсизланади.

Туташ реакциялар умумий тарзда қуйидаги схема билан кўрсатилади:

$$A + B \rightarrow M \quad (I)$$
$$A + C \rightarrow N \quad (II)$$

Бу реакцияларнинг биринчиси ёлғиз ўзи бора олмайди, фақат II реакция билан бирга боради, яъни I реакция II реакция таъсиридан индукцияланади. II реакциядаги C модда I реакциянинг *индуктори* деб аталади; иккала реакция учун умумий бўлган A модда актор, I реакциядаги B модда *акцептор* номи билан юритилади. Туташ реакцияларнинг бориш сабаби шундаки, бу реакциялар бораётган вақтда иккала реакцияга ҳам таъсир этадиган оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлади. Туташ реакциялар кинетикасини 1905 йилда Н. А. Шилов мукаммал ўрганган ва бу ҳодиса «химиявий индукция» деб аталади. Туташ реакциялар жуда кўп учрайди.

Қайтар реакциялар икки қарама-қарши йўналишда борадиган реакциялардир. Қайтар реакциянинг тезлиги тўғри ва тескари йўналишда бораётган реакцияларнинг тезликлари орасидаги айирмага тенг. Қайтар тарзда борадиган:

$$aA + bB \rightarrow nC + pD$$

реакциянинг тезлиги:

$$v = k_1 [A]^a \cdot [B]^b - k_2 [C]^n \cdot [D]^p$$

бўлади, бу ерда k_1 ва k_2 тўғри ва тескари реакциянинг тезлик константалари, $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ эса — A, B, C ва D моддаларнинг концентрациялари. Бу бобда мувозанат ҳолатидан жуда узоқ шароитда борадиган реакцияларни қараб чиқдик, шунинг учун тескари процесснинг тезлигини эътиборга олмадик ва реакция тезлигини:

$$v = k [A]^a [B]^b$$

кўринишида ифодаладик. Аслида, айниқса мувозанат ҳолатига яқин шароитда тескари процесс тезлигини ҳам эътиборга олиш керак.

Қайтар реакцияда вақт ўтиши билан A ва B ҳам сарфлана боради: C ва D йиғила бошлайди. Шунга кўра, массалар таъсири қонунига мувофиқ, тўғри реакциянинг тезлиги камайиб, тескари реакциянинг тезлиги ортиб боради. Бу иккала тезлик тенглашганида мувозанат қарор топади. У вақтда:

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^n \cdot [D]^p$$

ёки

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^n \cdot [D]^q}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

бўлади; бу ерда $[A]$, $[B]$, $[C]$ ва $[D]$ — A, B, C ҳамда D моддаларнинг мувозанат қарор топганидан кейинги концентрациялари. Бу тенгламанинг ўнг томони айни реакциянинг мувозанат константаси K дир. Бинобарин:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \qquad \text{(IV,20)}$$

яъни мувозанат константаси тўғри ва тескари реакцияларнинг тезлик константалари орасидаги нисбатга тенг.

7-§. Занжир реакциялар

Валентликлари тўйинмаган актив заррачалар (эркин атом, радикал ва ғалаёнланган молекулалар) иштирокида кетма-кет босқичлар билан борадиган реакциялар занжир реакциялар дейилади.

Ёниш, портлаш ва жуда кўп фотохимиявий реакциялар занжир реакциялар жумласидандир. Бу реакцияларнинг тезлик тенгламалари оддий реакцияларникига қараганда анча мураккаб бўлади.

Занжир реакцияларнинг мавжудлигини биринчи марта 1905 йилда Н. А. Шилов, сўнгра 1913 йилда Боденштейн HCl нинг ёруғлик таъсирида ҳосил бўлиш реакцияси мисолида кўрсатдилар. 1923 йилда Христиансен ва Крамерслар занжир реакциялар ҳақидаги тасаввурни оддий иссиқлик реакциялар ҳақидаги

тасаввур билан алмаштиришга уринib кўрдилар. Занжир реакцияларнинг умумий назарияси XX асрнинг 30-йилларида акад. Н. Н. Семенов томонидан яратилди. Уларнинг механизми Н. Н. Семенов ва С. Н. Хиншельвуд томонидан муфассал текширилди. Занжир реакциялар тезлиги идиш диаметрига, реакцион аралашмада бошқа моддаларнинг бор-йўқлигига боғлиқ. Занжир реакциялар, баъзан тез бошланмай, бир оз вақт ўтгач бошланади.

Н. Н. Семеновнинг занжир реакциялар назариясига кўра занжир реакция бошланиши учун биринчи шарт актив марказларнинг ҳосил бўлишидир. Актив марказлар вазифасини валентликлари тўйинмаган атом ва радикаллар бажаради*. Актив марказнинг (атом ёки радикалларнинг) ҳосил бўлиши занжирнинг вужудга келиш реакцияси деб юритилади. Актив марказлар занжирнинг узилиш, занжирнинг тармоқланиш ва занжирнинг давом этиш реакцияларига кириша олади.

Ҳар қандай занжир реакцияни уч қисмдан иборат деб қараш мумкин: 1) занжирнинг ҳосил бўлиши ёки «бошлама реакция», 2) реакциялар занжири (занжирнинг давом этиши ва тармоқланиши) ва з) занжирнинг узилиши.

Н. Н. Семенов назарияси бир қанча тажрибалар билан узил-кесил исботланди.

Мисол тариқасида водород ва хлордан водород хлорид ҳосил бўлишини кўриб чиқиш мумкин. Бу реакция қуйидаги схема бўйича беради:

бошлама реакция: $Cl_2 \xrightarrow{\text{энергия}} 2Cl$

реакциялар занжири:
$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$
$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$
$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$

ва ҳоказо.

Демак, дастлаб хлор молекулалари нур ютиб (ёки бошқа энергия ютиб), актив атомларга ажралади. Ҳосил бўлган актив атомлар водород молекулалари билан реакцияга киришиб, водород хлорид молекулаларини ва актив водород атомларини ҳосил қилади. Реакциялар занжирини ташкил этувчи ҳар қайси реакцияни «занжирнинг бўғини», яъни звеноси деб қараш мумкин. Улар ҳар бирида биттадан актив заррача реакцияга киришиб, унинг ўрнига битта бошқа актив заррача ва бир молекула HCl ҳосил бўлади. Бу ерда битта актив заррача ҳосил бўлаётгани учун тармоқланмаган занжир реакция вужудга келади. Агар «бўғин» реакцияда бир актив заррача йўқолиб, унинг ўрнига иккита, учта ва ҳоказо актив заррача ҳосил бўлса, бу ҳолда тармоқланган занжирга эга бўламиз.

Занжир реакциянинг муҳим хусусиятларидан бири занжир узунлигидир. Занжир реакцияда бир актив марказ вужудга келтирган

* Эркин атомлар химиявий жиҳатдан актив бўлади деган хулоса XIX асрнинг ўрталарида кўпгина экспериментал текширишлар натижасида тасдиқланган.

оддий реакцияларнинг (звеноларнинг) сони занжирнинг узунлиги дейилади. Актив заррачалар бир-бири билан бирикканида ($H + Cl \rightarrow HCl$; $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$; $H + H \rightarrow H_2$) реакциялар занжири узилиши мумкин. Актив заррачалар деворга урилганида ҳам занжир узила олади. Лекин занжирлар бениҳоя тармоқланганида ва иссиқлик реакцион муҳитдан четланишга улгура олмаган ҳолларда портлаш рўй беради.

Портлаш ниҳоятда тез борадиган экзотермик реакциядир. Тармоқланган занжир реакциялар вужудга келганида портлаш рўй беради.

8-§. Тармоқланган занжир реакциялар

Водороднинг оксидланиш тенгламаси

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

фақат реакциянинг бошланиш ва тугашинигина кўрсатади, лекин реакциянинг механизми (яъни унинг қандай босқичлар билан бориши) ҳақида маълумот бермайди. Айни мисолда занжир реакция H_2 ва O_2 ларнинг валентлик жиҳатидан тўйинган молекулалари орасидаги ўзаро таъсирдан бошланади, буни амалга ошириш учун системани қиздириш ёки электр разряд таъсир эттириш ёҳуд калта тўлқинли нур ёғдириш каби воситалар керак бўлади. Бундай нур ёғдирилганида актив эркин, OH° радикаллар ҳосил бўлади:

$$H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$$

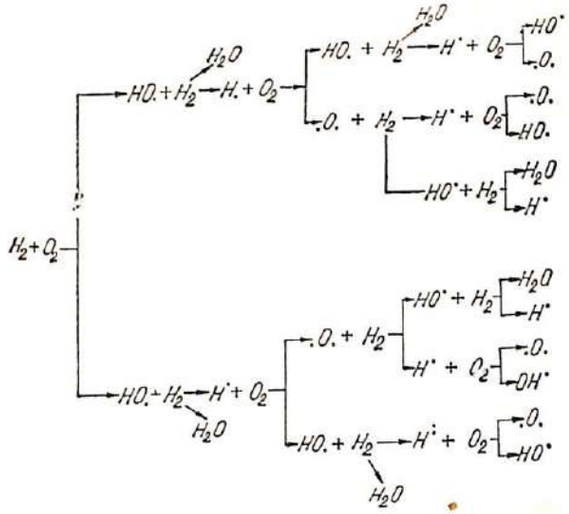
улар водород молекулаларига таъсир этиб, актив водород атомларини ҳосил қилади:

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$$

эркин водород атомлари кислород молекулаларига таъсир этиб кислороднинг эркин икки валентли атомларини ҳосил қилади:

$$H + O_2 \rightarrow H_2O + O$$

Демак, дастлабки иккита OH радикалнинг биттасидан битта O радикали ҳосил бўлади; иккинчисининг ўзи активлигича қолди; бинобарин, бир бўғиндан иккита бўғин (OH ва O радикаллар) бунёдга келади. Тармоқланишни қуйидаги схема шаклида тасаввур қилиш мумкин (16-расм). Ҳосил бўлган радикаллар занжир реакцияни давом эттиради. Актив марказлар сони ниҳоятда ортиб кетади. Реакция яхши характерини касб этиб, портлаш содир бўлади. Актив заррачаларнинг идиш деворига урилиши ва актив заррачаларнинг ўзаро тўқнашиши натижасида занжир узилиши мумкин; юқори босим шароитида бу ҳодиса тез юз беради. Идиш деворида борадиган реакциялар портлашга қарши реакциялардир. Портлашга қаршилик кўрсатиш мақсадида реакцион муҳитга тетраэтил қўрғошин киритилади. Бу модда реакцион муҳит ичида идиш девори ролини ўтайдиган майда қўрғошин чанглари ҳосил қилади, қўр-



16- расм. Тармоқланган занжир реакция схемаси (қалдироқ газнинг портлаши мисолида).

ғошин заррачалари сиртида актив радикаллар адсорбланиши туфайли портлашни юзага чиқарадиган занжирлар узилади. Ана шунинг учун ҳам бензин ва ҳаво аралашмаси ўт олиб кетмаслиги мақсадида бензинга тетраэтил қўрғошин ёки темир карбонил қўшилади.

Фақат портлаш реакциялари эмас, балки бошқа реакциялар (углеводородларнинг оксидланиши, полимерланиш реакциялари, биологик процесслар, атом ядроларининг парчаланиши) ҳам занжир реакциялар механизмига эга.

9-§. Реакция тезлигига температуранинг таъсири

Тажриба кўрсатишича, температура ортиши билан реакция тезлиги ортади. Реакциянинг тезлиги $v = kc_1c_2$ бўлса, температура ортганида k катталашади; бинобарин, k (яъни реакциянинг тезлик константаси) ўзгаради.

Вант-Гофф тажриба асосида тубандаги қоидани топди; гомоген реакциянинг тезлиги температура 10° га кўтарилганда 2—4 марта ортади. Масалан, 0° да реакциянинг тезлик константаси 1 га тенг бўлса, 10° да 2 га тенг бўлади; 20° да 4 га, 30° да 8 га, 40° да 16 га, 50° да 32 га, 60° да 64 га, 70° да 128 га, 80° да 256 га, 90° да 512 га, 100° да эса 1024 га тенг бўлади. Демак, реакция тезлиги геометрик прогрессия тарзида ортиб боради.

Реакциянинг $t+10$ даги тезлик константасининг t даги константасига нисбати реакция тезлигининг температура коэффициенти деб аталади ва γ билан ишораланади:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{kt} \qquad \text{(IV,21)}$$

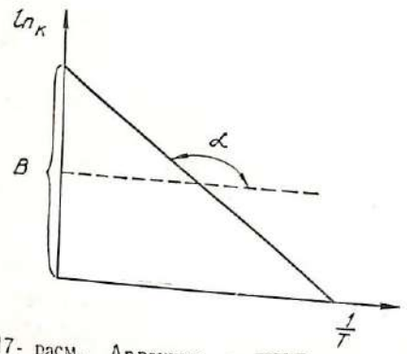
Вант-Гофф қоидасига биноан, гомоген реакциялар тезликларининг температура коэффициенти 2—4 га баравардир.

Кўп реакцияларнинг температура коэффициентлари бир-биридан кам фарқ қилади, баъзан катта фарқ қилиши ҳам мумкин. Масалан, метилацетат гидролизининг температура коэффициенти $\gamma = 1{,}82$; лекин қамиш шакарининг HCl иштирокида инверсияланиш реакциясининг температура коэффициенти $\gamma = 4{,}13$ дир. Реакцияларнинг температура коэффициентлари энзиматик процессларда баъзан 7,14 га етади.

Аррениус 1889 йилда тезлик константаси билан температура ўртасидаги боғланишни қуйидагича эмпирик формула орқали ифодалади:

$$\ln k = B - \frac{A}{T} \qquad \text{(IV,22)}$$

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, реакция тезлиги константасининг логарифми абсолют температуранинг тескари қиймати $\left(\frac{1}{T}\right)$ га боғлиқ ; агар абсциссалар ўқига $\frac{1}{T}$ ни, ординаталар ўқига $\ln k$ ни қўйиб, диаграмма чизсак, албатта тўғри чизиқдан иборат графикка эга бўламиз (17- расм). Бундай график асосида B ва A ни топиш мумкин. Графикнинг тўғри чизиғи ордината ўқини қаердан кесиб ўтса, ўша узунлик B га тенг бўлади. Иккинчи коэффициент $A = \operatorname{tg}\alpha$. Тенглама (IV,22) даги A константа химиявий процесснинг активланиш энергияси E эканлигини айтиб ўтамиз. (E нинг маъноси қуйида келтирилади.)



17- расм. Аррениус тенгламасидаги коэффициентларни тажрибада аниқлаш графиги

Агар $B = \ln k_0$ деб фараз қилсак, Аррениус тенгламаси қуйидаги шаклни олади.

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad k = k_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}} \text{ ёки } \ln k = \ln k_0 = -\frac{E}{R \cdot T} \qquad \text{(IV,22a)}$$

Бу тенгламада k — реакциянинг одатдаги шароитдаги тезлик константаси, k_0 — барча тўқнашувлар реакцияни вужудга келтирадиган шароитдаги реакциянинг тезлик константаси. Тенглама (IV,22) тенглама (IV,22а) билан таққосланса, Аррениус тенгламасидаги $A = \frac{E}{R}$ бўлиб, у реакциянинг активланиш энергиясини характерлайди.

$B = \ln \kappa_0$ ҳажм бирлигида 1 секундда содир бўлган тўқнашувлар сонининг натурал логарифми.

Агар реакциянинг тезлик константаси қийматлари T_1 ва T_2 температураларда топилган бўлса, бу қийматлардан фойдаланиб, реакциянинг активланиш энергиясини ҳисоблаб чиқариш мумкин, чунки

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{19{,}149}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad \text{(IV,23)}$$

тенглама ёрдами билан κ_{T_1} ва κ_{T_2} дан E топилгач, k нинг ҳар қандай температурадаги қийматини ҳисоблаш мумкин. Бу масала, одатда график усулда ҳал қилинади. Бунинг учун абсциссалар ўқига $\frac{1}{T}$, ординаталар ўқига эса $\lg k$ қўйилади. Ҳосил бўлган диаграмма тўғри чизиқ билан ифодаланади, бу чизиқ оғиш бурчагининг тангенси $\frac{E}{19{,}149}$ га тенг.

Тенглама (IV,23) дан фойдаланиб, реакциянинг T_1 ва T_2 даги тезлик константалари k_1 ва k_2 маълум бўлса, реакция учун активланиш энергиясини ҳисоблаб чиқариш мумкин:

$$E = \frac{\lg \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \cdot 19{,}149 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

Мисол. Бир реакциянинг 273 K даги тезлик константаси $4{,}04 \cdot 10^{-5}$ га тенг. Бу $7{,}72 \cdot 10^{-5}$ га, 280 K даги тезлик константаси реакциянинг активланиш энергияси топилсин.

Ечиш. Юқоридаги формуладан фойдаланамиз.

$$K_1 = 4{,}04 \cdot 10^{-5}\, C^{-1}, \qquad K_2 = 7{,}72 \cdot 10^{-5}\, C^{-1}$$

$$T_1 = 273\ K \qquad T_2 = 280\ K$$

$$E = \frac{\lg \frac{7{,}72 \cdot 10^{-5}}{4{,}04 \cdot 10^{-5}} \cdot 19{,}149 \cdot 273 \cdot 280}{280 - 273} = \frac{1{,}91 \cdot 19{,}149 \cdot 280}{7} =$$

$$= 58{,}75 \frac{\text{кЖ}}{\text{моль}}.$$

10-§. Актив тўқнашишлар назарияси

Молекулалар орасида бўладиган ҳар қайси тўқнашиш натижасида химиявий реакция вужудга келавермайди. Тўқнашишларнинг фақат жуда кам қисми, яъни актив тўнашувлар-гина реакцияни вужудга келтиради.

Молекуляр-кинетик назарияга мувофиқ, молекулалар орасида бўладиган тўқнашишлар сони абсолют температуранинг квадрат илдизига тўғри пропорционал бўлиб, температура 10° кўтарилганда реакция тезлиги тахминан 2% ортиши керак эди. Аммо реакция тезлиги температура кўтарилиши билан жу-

да тез ортади, масалан, температура 10° кўтарилганида реакция тезлиги 100—200% ортади.

Учинчидан, баъзи моддалар одатдаги температурада узоқ вақт аралаш ҳолда бўлса ҳам улар орасида химиявий реакция содир бўлмайди. Лекин аралашма қиздирилганда реакция анча тез боради. Бунда турли реакцияларнинг тезлиги турлича бўлади. Масалан, сувнинг водород ва кислороддан ҳосил бўлиш реакцияси $2H_2+O_2=2H_2O$ қиздирилганда тез борадиган реакцияга мисол бўла олади. Лекин NO_2 нинг NO ва O_2 дан ҳосил бўлиш реакцияси $2NO+O_2=2NO_2$ аксинча, паст температурада тез боради. Ваҳоланки, бу икки реакция кўринишидан бир-бирига жуда ўхшайди. Реакцияда молекулалар орасида бўладиган тўқнашишлар сони бир-бирига яқин бўлишига қарамай уларнинг тезлиги турлича.

Агар молекулалар орасида бўладиган ҳар қайси тўқнашиш натижасида химиявий реакция вужудга келса эди, барча реакциялар яшин тезлигида содир бўлиши керак эди.

Буларнинг ҳаммасини активланиш назарияси тушунтириб беради. Бу назарияга биноан ҳамма молекулалар орасида бўладиган тўнашишлар натижасида химиявий реакция вужудга келавермайди, реакция ортиқча энергияга эга бўлган актив молекулалар орасидаги тўқнашувлар натижасидагина вужудга келади. Бу назарияни Д. В. Алексеев, Аррениус ва бошқа олимлар ривожлантирдилар.

Активланиш назариясига мувофиқ актив молекулалар орасида бўладиган тўқнашувларгина химиявий реакцияни вужудга келтиради. Активмас молекулаларнинг энергияси жуда кам бўлгани учун улар реакцияга кириша олмайди.

Молекулалар химиявий реакцияга кириши учун улар тўқнашиш ёки бошқа бирор таъсир натижасида ортиқча энергияга эга бўлиши лозим. Актив молекулалар сони жуда кам бўлади. Шунинг учун активмас молекулалар сонини барча молекулалар сонига беравар деб олса бўлади.

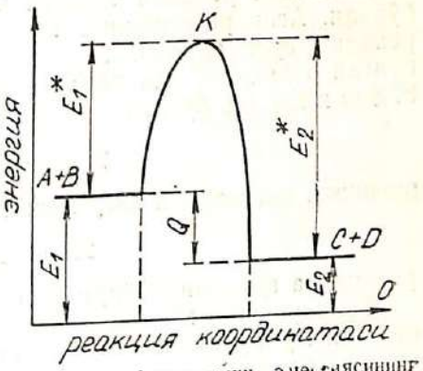
Айни реакция амалга ошиши учун зарур бўлган энг кичик қўшимча энергия миқдори реакциянинг активланиш энергияси дейилади. Активланиш энергияси 1 моль модда учун ҳисобланади. Химиявий реакциянинг тезлиги актив ва активмас молекулалар орасидаги нисбатга боғлиқ. Бу нисбат Максвелл-Больцман қонунига биноан қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(IV,24)}$$

бу ерда N_1—актив молекулалар сони, N_0—барча молекулалар сони, E—активация энергияси, T—абсолют температура, R — газ константаси.

Активланиш энергияси температура ортиши билан ўзгармайди (эритмаларда бўладиган реакцияларда фақат эритувчи ўзгарганда ўзга-

ради). 25- жадвалда баъзи реакцияларнинг активланиш энергиялари келтирилган. 18- расмда активланиш энергияси график тарзда кўрсатилган. Бунда E_1 — системанинг реакциядан аввалги энергия запаси, E_2—реакциядан кейинги энергия запаси, E_1^*—тўғри реакциянинг активация энергияси, E_2^* — тескари реакциянинг активация энергияси, $Q = E_1 - E_2$ — реакциянинг иссиқлик эффекти; K — активланиш энергияси ёки энергетик ғов. Система E_1 дан E_2 га тўғридан-тўғри ўта олмайди; бунинг учун у аввал ўзининг энергия запасини K га қадар етказиши, яъни энергетик ғовни босиб ўтиши лозим, бунинг учун система иссиқлик, ёруғлик ва энергиянинг бошқа турларини қабул қилиб актив ҳолатга ўтиши керак; чунки фақат актив заррачаларгина ғовдан ўта олади.



18- расм. Активланиш энергиясининг схематик тасвири

25- жадвал

Баъзи реакцияларнинг активланиш энергиялари

Реакция	кал/моль ҳисобида	кЖ/моль ҳисобида
$2HI \rightarrow H_2+I_2$	44400	185,77
$H_2+I_2 \rightarrow 2HI$	40000	167,36
$2N_2O \rightarrow 2N_2+O_2$	58500	244,76
$2NO_2 \rightarrow 2NO+O_2$	32000	133,89
$2Cl_2O \rightarrow 2Cl_2+O_2$	21000	87,86
$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$	26000	108,78
$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2 \rightarrow NH_3$	8000	33,47

(IV,24) формуладаги $e^{-E/RT}$ ифода Максвеллнинг тақсимланиш функцияси деб аталади. Бу функция турли реакциялар учун турлича бўлиб жуда кичик қиймат. Масалан, 500°K да водород билан йоднинг бирикиш реакцияси учун ($E = 40000$ кал) бу функция қуйидаги қийматга эга:

$$e^{-\frac{E}{RT}} = 2{,}2182^{-\frac{40000}{1{,}987 \cdot 500}} = 2 \cdot 10^{-18}$$

Максвелл функциясининг қиймати кичик бўлганлиги учун актив молекулаларнинг нисбий сони ҳам кичик.

Химиявий реакция тезлиги активланиш энергиясига боғлиқ бўлади. Агар реакциянинг активланиш энергияси катта бўлса, реакция суст боради. Аксинча, активланиш энергияси кичик бўлган реакцялар тез боради. Масалан, активланиш энергияси 87,860 кЖ/моль бўлган

$$2Cl_2O \rightarrow 2Cl + O_2$$

реакцияси активланиш энергияси 185,77 кЖ/моль бўлган қуйидаги

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

реакцияга қараганда бирмунча тез боради.

Температура кўтарилиши билан Максвелл функцияси тез ортади. Бу функциянинг ортиши молекулалар кинетик энергиясининг ортишидан тез бўлади. Масалан, температура 500° K дан 600° K гача кўтарилганда молекулаларнинг кинетик энергияси атиги 1,2 марта ортади:

$$\frac{3/2\ RT_2}{3/2\ RT_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{600}{500} = 1{,}2$$

Лекин, $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ реакцияда моддалар 500°К дан 600°К гача қиздирилганда актив молекулаларнинг нисбий сони қарийб 1000 марта ортади:

$$500°К\text{ да } N_1 = N_0\, e^{-\frac{E}{R\cdot T}} = N_0\, e^{-40}$$

$$600°К\text{ да } N_1' = N_0\, e^{-33}$$

$$N_1' : N_1 = e^7 = (2{,}7182)^7 = 1000$$

Активланиш назариясидан реакциянинг тезлик константаси учун қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$K = K_{макс} \cdot e^{-E/T}$$

актив тўқнашувлар сони учун эса:

$$Z = Z_0\, e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (IV,25)$$

бўлади; бу ерда $K_{макс.}$ — молекулалар орасида бўладиган ҳамма тўқнашишлар реакцияни вужудга келтирувчи шароитдаги тезлик константаси, Z_0—барча тўқнашувлар сони, Z— актив тўқнашувлар сони.

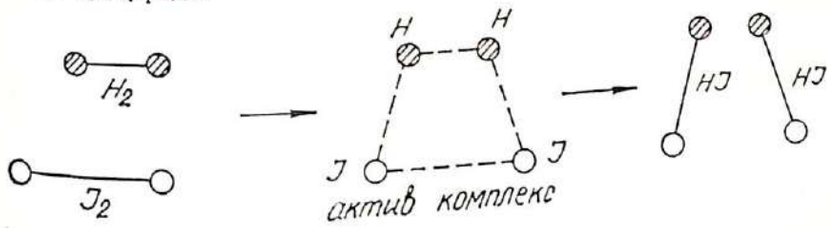
Кўпинча бу тенгламаларга стерик фактор деб аталадиган махсус коэффициент ҳам киритилади.

Активланиш назарияси асосида: 1) реакция тезлигининг молекулалар тўқнашиш сонига тўғри келмаслиги, 2) реакция тезлигининг температура коэффициенти жуда катталиги ва 3) катализаторларнинг реакция тезлигига таъсири сабабларини изоҳлаб бериши мумкин.

11-§. Актив комплекс назарияси

Актив комплекс (ёки ўтар ҳолат) назариясига мувофиқ дастлабки моддалар актив комплекс орқали реакция маҳсулотларига ўта олади.

Масалан, H_2 ва I_2 ўзаро тўқнашганида актив комплекс $H_2 \ldots I_2$ бунёдга келади. Актив комплексда H—H ва I—I масофалар узлуксиз равишда катталаша боради, лекин H—I масофа узлуксиз равишда қисқаради.



19- расм. Актив комплекс схемаси

Бунинг натижасида H—H ва I—I типидаги боғланишлар узилади, H—I типидаги боғланишлар эса ҳосил бўлади (19- расм).

$$H_2 + I_2 \rightarrow HI + HI$$

Бу реакция актив комплекс орқали амалга ошганлиги сабабли процесснинг активланиш энергияси 167,4 кЖ га тенг бўлади; ваҳоланки, дастлабки моддаларнинг атомларга батамом парчаланиш энергияси 680,5 кЖ га тенг (яъни H_2 нинг ва I_2 нинг атомларга парчаланиш энергиялари йиғиндиси 436 кЖ + 154,5 кЖ). Демак, реакциянинг активланиш энергияси дастлабки моддаларни атомларга батамом парчаланиши учун сарф бўлган энергиядан деярлик тўрт марта кам. Бинобарин, дастлабки моддалар актив комплекс орқали реакция маҳсулотларига ўтганида система энергетик жиҳатдан кўпроқ манфаат кўради. Шунинг учун ҳам кўпчилик реакцияларнинг механизми (яъни қандай босқичлар билан реакция содир бўлиши) актив комплекс назарияси асосида изоҳ қилина олади. 1953 йилда Эйринг ва у билан бир вақтда Поляни таклиф қилган бу назария реакциянинг активланиш энергиясини аниқ таърифлаб берди. Реакциянинг активланиш энергияси дастлабки моддаларни актив комплекс ҳолатига ўтказиш учун зарур бўлган энергия миқдоридир. Агар активланиш ҳодисасига термодинамик муносабатларни қўлласак реакциянинг тезлик константаси учун назарий тенглама чиқаришга муваффақ бўлинган.

12- §. Биологик процессларга температуранинг таъсири

Биологик объектларнинг яшаш температураси 173 K (— 100°С) билан 373 K (+ 100°С) интервалида бўлиши аниқланган. Уларнинг актив ҳаёт кечириш чегараси 274 K (+ 1°С) билан 318 K (+45°С.

интервалини (44 даражани) ташкил қилади. Фақат баъзи жониворларгина бундан паст температураларда ҳаёт кечира олади. Масалан, треска номли балиқ денгиз сувида 273 K дан паст температурада ҳам яшай олади.

Температура 373 K га яқинлашганида барча жониворлар ҳалок бўлади. Лекин меъёрида берилган иссиқлик ҳаётий процессларни тезлаштиради, биоорганизмларнинг кўпайишига ёрдам беради. Температура маълум чегарадан ошиб кетса, организм қаттиқ шикаст кўради.

Умуман организмга температура уч босқичда таъсир қилади: 1) минимал температуралар интервали, 2) оптимал температуралар нуқтаси ва 3) максимал температуралар интервали мавжуд. Минимал чегарадан максимал нуқтага қадар организмнинг фаолияти температура ортиши билан Вант-Гофф қоидасига мувофиқ равишда ўзгаради. Ундан юқорида организм ҳалок бўлади. Кўпгина биоорганизмлар танасининг ҳарорати 308 K билан 313 K (яъни 35°—40°С) чегарасида бўлади. Температура 313° K дан ортиқ кўтарилганида организмларнинг ҳалок бўлишига сабаб оқсил протоплазмасининг емирилиши бўлиб, бу процесслар давомида ва охирида заҳарли моддалар пайдо бўлишидир. Ундан ташқари температура кўтарилганида организмдаги ферментларнинг активлиги йўқолади.

13-§. Гетероген реакциялар кинетикаси

Агар реакцияда қатнашаётган моддалар бошқа-бошқа фазаларга мансуб бўлса, бундай реакциялар гетероген реакциялар деб юритилади.

Газ муҳитида борадиган баъзи реакциялар ҳам аслида, гетероген реакциялар қаторига киради. Эритмада борадиган баъзи реакциялар ҳам гетероген реакциялар қаторига киради. Гетероген системалардаги химиявий реакциялар асосан фазалар чегарасидаги сиртларда боради.

Фазалар чегарасидаги сиртда борадиган гетероген реакцияларнинг кинетикаси уч босқичдан иборат:

1) дастлабки моддаларнинг реакцион зонага келиши (бу босқич диффузия туфайли амалга ошади);

2) химиявий реакция содир бўладиган босқич;

3) реакция маҳсулотларининг реакцион зонадан четланиши (бу босқич ҳам диффузия туфайли амалга ошади).

Температура ва моддалар концентрацияларини шундай идора қилиш керакки, реакциянинг тезлиги моддаларнинг чегара сиртига келиш ва сиртдан қайтиш тезлигидан ортиқ бўлсин. Бундай шароит реакциянинг диффузион соҳаси дейилади; бу ҳолда диффузия секин содир бўлганлиги сабабли реакциянинг тезлиги v диффузия тезлиги билан ўлчанади. Агар моддаларнинг чегара сиртга келиши ва ундан қайтиши тез содир бўлса-ю, реакциянинг ўзи суст борса, бундай шароит гетероген процесснинг кинетик соҳаси деб аталади, чунки умумий процесс-

нинг тезлиги диффузия тезлиги билан эмас, реакция тезлиги билан ўлчанади.

Гетероген реакцияда реакция маҳсулотларининг концентрацияси ортиши билан улар диффузияланиши туфайли реакция зонасидан чиқиб ҳам туради, шунинг учун бундай реакцияларда стационар ҳолат вужудга келиши мумкин. Бунда модданинг диффузияланиш оқими модданинг ташқи муҳитдаги ва реакция зонасидаги концентрацияларининг айирмасига пропорционал бўлади:

$$D = \beta\ (C_o - C_x) \qquad \text{(VI,26)}$$

бунда β — масса узатиш коэффициенти, C_o — бошланғич модданинг ташқи муҳитдаги ва C_x — реакция зонасидаги концентрациялари.

β нинг қиймати диффузия коэффициентининг диффузияланиш қатламн қалинлигига нисбати билан ўлчанади.

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

$$v = k\,C_x$$

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

$$KC_x = \beta\ (C_0 - C_x) \qquad \text{(IV,27)}$$

Бунда C_x ни аниқлаб, уни реакция тезлиги тенгламасига қўйсак:

$$v = \frac{k\beta}{k+\beta} C_0 \text{ бўлади.} \qquad \text{(IV,28)}$$

β — диффузион қаршилик, k—реакциянинг химиявий қаршилиги. Умумий қаршилик химиявий ва диффузион қаршиликлар йиғиндисига тенг.

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

14-§. Эриш тезлиги

Кўпинча моддаларнинг эриш тезлиги эрийдиган модданинг диффузия тезлиги билан белгиланади. Моддаларнинг эриш процессига температура, аралаштириш, модданинг майдайириклиги ҳам таъсир этади. Эриётган модда тўйинган эритма қавати билан ўралган бўлади.

Модданинг маълум бир пайтда эриш тезлиги диффузия коэффициентига, эрийдиган модда ва эритма ўртасидаги чегара сиртига ва ҳажм бирлигида яна эриши мумкин бўлган модда миқдорига тўғри пропорционал:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D \cdot S\,(C_1 - C)}{V\,\sigma} \qquad \text{(IV,29)}$$

бу ерда D—диффузия коэффициенти, S — чегара сирти, C — эритма концентрацияси, C_1 — тўйинган эритма концентрацияси, V — эритманинг ҳажми; σ—эрийдиган моддани ўраб олган тўйинган эритма қаватининг қалинлиги.

Агар эриш вақтида V, S ва σ катталиклар ўзгармас деб қабул қилинса, эриш тезлиги:

$$\frac{dC}{dt} = K\,(C_1 - C) \qquad \text{(IV,30)}$$

формула билан ифодаланади; бу ерда $K = \frac{D \cdot S}{V \cdot \sigma}$. Демак, бу шароитда эриш процессини мономолекуляр реакция деб қараш мумкин. Модда эриган сари унинг эриш тезлиги камая боради.

САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Химиявий кинетиканинг вазифаси нимадан иборат?
2. Химиявий реакциянинг тезлиги қандай ўлчанади? Аммиак синтези мисолида тушунтириб беринг.
3. Айни ондаги тезлик (ёки ҳақиқий тезлик) билан ўртача тезлик орасида қандай фарқ бор?
4. Реакция тезлиги қандай омилларга боғлиқ?
5. Реакциянинг механизми деганда нима тушунилади?
6. Реакцияларнинг кинетик классификацияси нимадан иборат?
7. Реакцияларнинг тартиби нима ва у қандай аниқланади?
8. Нолинчи, биринчи ва иккинчи тартибдаги реакцияларни тушунтириб беринг.
9. Иккинчи тартибдаги реакциянинг тезлик константаси учун иккита ифода мавжуд, уларни кўрсатинг ва тушунтириб беринг, қандай келиб чиқанлигини ҳам кўрсатинг.
10. Биринчи ва иккинчи тартибдаги реакциялар учун ярим емирилиш даври T қандай формулалар билан ҳисоблаб топилади?
11. Оддий ва мураккаб реакцияларга таъриф беринг.
12. Асосий, ёнаки, кетма-кет борадиган, туташ, қайтар реакциялар тушунчаларини изоҳланг.
13. Занжир реакциялар нимадан иборат?
14. Занжир реакцияларнинг турлари, тармоқланган занжир, тармоқланмаган занжир тушунчаларига изоҳ беринг.
15. Реакция тезлигига температура қандай таъсир кўрсатади?
16. Аррениус тенгламаси нимадан иборат?

17. Активланиш энергияси қандай аниқланади?
18. Актив тўқнашувлар назариясининг таърифи нимадан иборат?
19. Реакциянинг энергетик ғови нимадан иборат? Графигини чизиб беринг.
20. Активланиш энергиясига таъриф беринг.
21. Актив комплекс назарияси нимадан иборат?
22. Биологик процессларга температура қандай таъсир кўрсатади?
23. Гетероген реакциялар кинетикаси нимадан иборат? Реакциянинг диффузион ва кинетик соҳалари ҳақида тушунча беринг.
24. Эриш тезлиги нимадан иборат?
25. Реакциянинг молекулярлиги билан унинг тартиби орасида қандай фарқ бор?

V БОБ. КАТАЛИЗ

1-§. Кириш

Катализаторлар таъсирида тезлиги ўзгарадиган реакциялар *каталитик реакциялар* дейилади.

Катализатор реакцион системага қўшилганида реакциянинг тезлигини ўзгартиради, кўпинча тезлаштиради. Катализаторлар оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлишида иштирок этиб, ўзи эса реакция натижасида химиявий жиҳатдан ўзгармай қолади (яъни маҳсулот таркибига кирмайди).

Катализ ҳодисасини биринчи марта 1806 йилда Клемен ва Дезорм камера усулида сульфат кислота ишлаб чиқаришда азот оксидлари SO_2 нинг оксидланишини тезлатганлиги аниқ бўлди. Россия академиги К. С. Кирхгоф 1811 йилда кузатган крахмалнинг гидролизланиш реакциясининг оз миқдордаги суюлтирилган сульфат кислота иштирокида боришини ўрганиб, бу реакция типик каталитик реакция эканлигини аниқлаган. Катализ терминни фанга 1837 йилда Берцелиус томонидан киритилган.

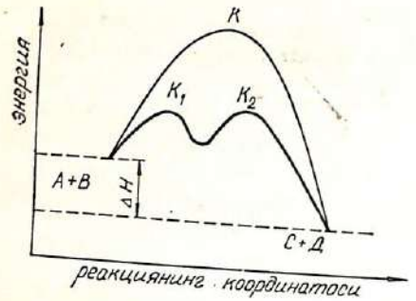
Кейинчалик, катализ ҳодисасини ўрганиш давомида Н. И. Кобозев, Д. И. Менделеев, Н. Д. Зелинский, А. Е. Фаворский, А. А. Баландин, С. В. Лебедев, С. З. Рогинский, Н. Н. Семенов томонидан катализ назариялари яратилган.

Умуман, катализ ҳодисаси кўпгина химиявий процессларда муҳим ўрин тутади. Ҳайвон ва ўсимлик организмларидаги биологик процесслар органик катализаторлар — ферментлар ёрдамида амалга ошади. Реакцияга киришаётган системага катализатор қўшилганда химиявий процесс тезлашса мусбат катализ, реакция секинлашса манфий катализ дейилади. Агар химиявий процессда ҳосил бўлган катализатор реакцияни тезлаштирса, бундай реакция автокаталитик реакция дейилади.

Каталитик реакциялар гомоген, микрогетероген ва гетероген бўлиши мумкин.

Гомоген катализда реакцияга киришаётган моддалар ва катализатор (газ ёки суюқ) бир жинсли системани ҳосил қилиб, реакция бир фазада амалга ошади.

Реагентлар ва катализатор ион ёки молекула ҳолатида бўлади, яъни улар бир хил фазани ташкил қилади. Катализатор газ бўлса,



20- расм. Активланиш ғовининг (энергиясининг) катализатор иштирокида пасайиш схемаси.

реагентлар ҳам газ, катализатор эритмада бўлса, реагентлар ҳам эритмада бўлади. Ҳар қандай мусбат катализатор реакциянинг активланиш энергиясини 2—3 марта камайтиради. Натижада, реакцияни амалга ошириш учун зарур бўлган энергия қиймати камаяди. Катализ ҳодисасига оид муҳим термодинамик тасаввурларнинг бири шундан иборатки катализатор айни реакциянинг мувозанат ҳолатига таъсир кўрсатмайди. Бинобарин, катализатор тўғри ва тескари процессларнинг тезликларини баб-баравар ўзгартиради. шу билан у мувозанат ҳолатининг тезроқ қарор топишига ёрдам беради, катализга оид термодинамик тасаввурларнинг яна бири шундаки, катализатор реакциянинг активланиш энтропиясини камайтиради. Бунинг натижасида реакция минимал активланиш энергия билан боради, кўпинча реакциянинг энергетик ғови иккита кичик ғовга айланиб, реакция тезлиги кўп марта ортиб кетади (20- расм).

Гомоген катализга қуйидаги реакцияларни мисол келтириш мумкин: $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ (катализатор сув буғи).

Озоннинг парчаланиш реакцияси:

$$2O_3 \rightleftarrows 3O_2$$

Бу реакциянинг бориши ва миқдори N_2O_5 ва Cl_2 каби газ катализаторлар иштирокида тезлашади.

Эритмаларда катализаторларсиз жуда ҳам секин борувчи реакция сахарозанинг гидролизланиши сульфат кислота иштирокида тез тугайди:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

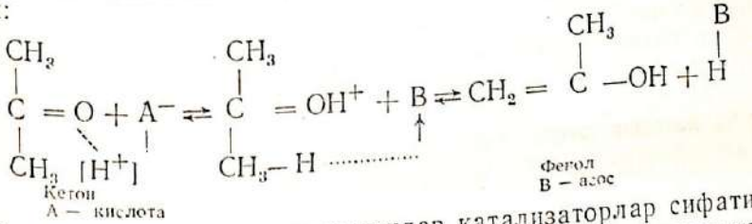
Катализатор таъсирлашувчи моддалар билан оралиқ маҳсулотлар ҳосил қилади. Шу оралиқ маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши туфайли реакциянинг тезлиги ортади. Масалан, сирка альдегиднинг катализатор йод буғлари иштирокида углерод (II)-оксид ва метанга парчаланиши икки босқичда боради:

1. $CH_3C\begin{matrix}\overset{\overset{O}{\parallel}}{}\\ H\end{matrix} + J_2 = CH_3J + HJ + CO$

2. $CH_3J + HJ = CH_4 + J_2$

Биринчи босқичда йод сирка альдегид билан ўзаро таъсир этиб, CH_3I ва HI каби оралиқ бирикмаларни ва CO ни ҳосил қилади. CH_3I ва HI иккинчи босқичда парчаланади ва сирка альдегиднинг охирги парчаланиш маҳсулотларидан бири CH_4 ҳосил бўлади. Гомоген катализда, оралиқ бирикмаларнинг ҳосил

бўлиши билан бир қаторда ўзаро ион-диполь таъсирлашишнинг ёки водород боғлар ҳосил қилишга сабаб бўлган ионлар ва молекулаларнинг жуда қисқа вақт бириккиши муҳим роль ўйнайди. Бундай ўзаро таъсирлашишларда реагент молекулаларида қутбланиш юз беради, шу туфайли моддаларнинг реакцияга киришиш қобилияти ўзгаради. Масалан, ҳозирги замон нуқтаи назаридан протон ажратиб чиқариш қобилиятига эга модда кислота, протон бириктирадиган модда асос ҳисобланади. Кислота-асос катализда кислота протонини субстрат (яъни реакцияга киришиб ўзгарувчи модда) молекуласига беради. Субстратда ўтишлар содир бўлади, кейин молекуланинг бошқа қисмидан протон ажралади ва асосга бирикади. Масалан, кетонларнинг енолланиш реакцияси қуйидаги механизмда боради:



Гомоген катализда металл ионлар катализаторлар сифатида иштирок этиши мумкин. Масалан, оксидланиш-қайтарилиш процессларида металл ионн занжирли реакциянинг бошида радикаллар ҳосил бўлишини юзага келтириб, реакцияни тезлаштиради.

2-§. Микрогетероген катализ

Бу ҳолда ҳам катализатор билан субстрат (яъни реакцияда иштирок этувчи моддалар) бир фазада бўлади, лекин катализатор микрогетерогенлик намоён қилади; у айрим фаза шаклида ажралиб чиқмайдиган коллоид заррачалар ўлчамига эга бўлади. Микрогетероген катализаторлар жумласига металларнинг коллоид эритмаларидан иборат катализаторлар ва ферментлар, яъни биокатализаторлар киради. Масалан, водород пероксиднинг паст температураларда оксидланишида, тўйинмаган органик моддаларнинг оксидланиш ва гидрогенланиш процессларида платина ва палладийнинг коллоид эритмалари катализаторлик ролини бажаради.

Ферментатив катализнинг модели сифатида комплекс бирикмалар иштирокида содир бўладиган каталитик ҳодисаларни кўрсатиш мумкин. 1963 йилда италян олими Натта ва немис олими Циглер этиленни паст босимда комплекс моддаларнинг катализаторлигида полимерланишини эътироф қилганликлари учун Нобель мукофотига сазовор бўлдилар. Улар титан ва алюминийнинг комплекс бирикмалари $(C_2H_5)_2TiCl_2$, $(C_2H_5)_2AlCl$ ни катализатор сифатида ишлатдилар. Натижада, полиэтилен ҳосил қилишда жуда катта иқтисодий самара юз берди. Орга-

ник моддаларнинг паст температурада гидрогенланиш процессларини амалга оширишда кобальт ва радийнинг комплекс бирикмаларидан катализатор сифатида фойдаланилмоқда. Палладий ва миснинг комплекс бирикмалари этиленнинг ацетальдегидга қадар оксидланишида катализаторлик ролини бажармоқда. Силикагель ва алюминий оксид каби каталитик ёювчиларга комплекс бирикмалар шимдириб тайёрланган катализаторлар ҳам саноат миқёсида катта аҳамият касб этмоқда.

3-§. Гетероген катализ

Икки фазанинг чегарасида катализатор юзасида амалга ошади. Реакцияга кираётган моддалар билан катализатор ўртасида чегара сирт бўлади. Масалан, суюқликдаги қаттиқ модда, газдаги суюқ модда ва ҳоказо. Гетероген катализга қуйидаги реакциялар мисол бўла олади:

I. H_2 ва O_2 дан сувнинг ҳосил бўлиш реакцияси секин боради, лекин платина катализатори иштирокида реакция бир онда ўтади:

$$2H_2O + O_2 = 2H_2O$$

2. Углерод (II)-оксид ва сувнинг ўзаро таъсир реакцияси темир оксиди катализаторлигида тез боради:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Гетероген катализ механизми гомоген катализга нисбатан мураккаб бўлади, чунки катализатор мустақил фаза ҳосил қилади. Кўпинча катализатор қаттиқ модда, субстрат эса суюқ ёки газ бўлади.

Гетероген катализда катализаторлар сифатида турли моддалар, кўпинча VIII группа металлари — Pt, Ni, Co, Fe, Pd, Rh (ва бошқалар), Cu, Ag хизмат қилиши мумкин; металл оксидларидан NiO, FeO, Al_2O_3, Cr_2O_3 ҳамда $AlCl_3$, $HgSO_4$ ва бошқа моддалар катализаторлик вазифасини бажаради.

Гетероген каталитик реакциялар тўғридан-тўғри катализатор юзасида ўтгани учун, табиийки, юза сатҳнинг ҳамма хоссалари, яъни унинг катта-кичиклиги, юза қаватининг химиявий таркиби, тузилиши ва бошқа хоссалари катализаторнинг активлигига таъсир этади. Каталитик процесслардан саноатда кенг фойдаланилади. Катализаторларнинг органик бирикмалар ишлаб чиқаришда қўлланилаши хилма-хилдир.

Катализаторлар реакцияларга танлаб таъсир этади. Катализатор самарали таъсир этиши учун унда реагентга нисбатан химиявий ўхшашлик бўлиши керак. Бу хусусият ферментларда яққол намоён бўлади. Ҳар бир фермент, маълум субстратга ёки унинг чекланган миқдорига ёки модда молекуласидаги химиявий боғнинг типига қараб таъсир этади, масалан, сахароза ферменти сахарозадаги глюкоза билан фруктоза ўртасидаги глюкозид боғни узади.

4-§. Каталитик реакцияларга таъсир кўрсатадиган омиллар

Температуранинг таъсири. Температуранинг кўтарилиши каталитик процессларнинг тезлигини оширади. Ҳар бир катализатор хоссасига кўра маълум бир температурада ўзи катализлайдиган реакцияга нисбатан максимал активлик кўрсатади. Оптимал ишлаш шароитларини ўзгартирадиган температуранинг кўтарилиши ёки пасайиши катализатор активлигини сусайтиради.

Босимнинг таъсири. Баъзи каталитик реакцияларнинг тезлиги босим ўзгариши билан ўтадиган процессларда анчагина ўзгаради. Кўпгина каталитик реакциялар нормал босим шароитларида умуман ўтмайди. Босим ортиши билан реакцияга киришаётган молекулаларнинг тўқнашувлари сони ошиб, тезлиги ортадиган химиявий процесслар ҳам маълум.

Эритувчи табиатининг таъсири. Эритмаларда борадиган каталитик процессларнинг тезлиги эритувчининг табиатига қараб кескин ўзгаради.

Масалан, эритувчининг қутбли молекулалари реакцияга киришаётган молекулаларнинг бирмунча активлашган формага ўтиш тезлигини оширади.

Активаторлар ва ингибиторлар таъсири. Катализаторлар активлигини сусайтирадиган моддалар *ингибиторлар,* катализаторлар активлигини кучайтирувчи моддалар эса *активаторлар* дейилади. Активаторлик ролини асосан, металл оксидлар, баъзи тузлар ва айрим элементлар ўйнайди.

5-§. Катализ назариялари

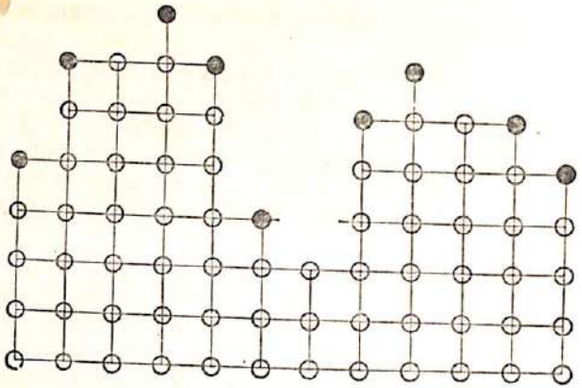
Катализ механизмини тушунтирувчи кўпдан-кўп назариялар мавжуд. 1) оралиқ бирикмалар ҳосил бўлиш назарияси; 2) адсорбцион назария; 3) электрон назария;

Оралиқ бирикмалар назарияси. Катализатор реакцияда иштирок этаётган реагентлар билан беқарор оралиқ бирикма ҳосил қилишда актив қатнашади. Бундай бирикмалар ҳосил бўлиши туфайли химиявий процесснинг активланиш энергияси пасаяди.

Катализатор K иштирокида содир бўладиган умумий процесс $A + B \rightarrow AB$ ни қуйидагича тасаввур қилиш мумкин: аввал $A + K \rightarrow AK$ реакция бориб, сўнгра $AK + B \rightarrow AB + K$ реакция амалга ошади.

Демак, катализатор иштирокида беқарор бирикма AK ҳосил бўлади. Гомоген каталитик процесснинг тезлиги оралиқ бирикманинг ҳосил бўлиш ва парчаланиш тезликларига боғлиқ бўлади (21-расм).

Катализ ҳақида адсорбцион назария. Катализнинг адсорбцион назариясига мувофиқ, дастлабки моддаларнинг молекулалари катализатор сиртида адсорбланиши туфайли химиявий



21- расм. Катализаторнинг актив марказлари. Катализатор юзасининг ён томонидан кўриниши (Тейлор фикрига мувофиқ).

процесс тезлашади, чунки адсорбент сиртида дастлабки моддалар концентрацияси ошиб, уларнинг эффектив тўқнашиш имконияти кўпаяди. Ундан ташқари адсорбланган молекулаларнинг деформацияланиши натижасида уларнинг реакцияга мойиллиги ортади.

Ҳозирги вақтда адсорбцион назарияда катализатор сирти ҳам бир хил бўлмай нотекис бўлишига эътибор берилмоқда. Ҳар қандай қаттиқ сирт бир хил даражада текис бўлмаслиги аниқланган, масалан, яхши силлиқланган ялтироқ мис ёки кумуш сиртида ҳам 10^{-6}—10^{7} см дўнг жойлар ва қирралар бўлади.

Қаттиқ катализатор сирти текис бўлмагани учун эркин юза энергияси ҳам тенг тақсимланмайди, масалан, мис купороси кристалли водород сульфиднинг спиртдаги эритмасига туширилганда аввало кристалл бурчаклари ва қирраларининг мис сульфид ҳосил бўлиши ҳисобига қорайиши кузатилади. Бу ҳодиса катализатордаги барча сиртлар актив бўлмай, балки унда актив марказ ёки актив чўққилар деб аталувчи айрим қисмлар борлигини кўрсатади. Бу марказларга дастлабки моддалар молекулаларининг адсорбланиши электростатик майдоннинг бир хил бўлмаслигидан келиб чиқади. Катализатор сиртининг ён томонини Тейлор тавсия этган схемадан кўриш мумкин.

Расмдан кўриниб турибдики, қаттиқ модда сиртидан узоқда жойлашган атомлар мувозанатлашган бўлиб, катализатор сиртининг нотекис жойидаги чўққиларга жойлашган атомлардан фарқланади, булар мувозанат (эркин куч майдонида) ҳолатда бўлмайди. Актив марказлар катализатор сиртининг турли қисмларига жойлашади, айни вақтда оптимал масофага жойлашган актив марказ энг кўп адсорблаш қобилиятига эга бўлади. Активлиги камроқ бўлган бошқа қисмларда адсорбция кичикроқ тезлик билан боради.

Катализнинг электрон назарияси. Электрон назарияга мувофиқ реакцияга киришаётган модда билан катализаторнинг ўзаро таъсири характерига қараб барча каталитик реакциялар оксидланиш-қайтарилиш ва кислота-асос реакциялар типларига бўлинади. Биринчи тип реакцияларда электронлар катализаторларга ўтади. Шунинг учун барча оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида металлар катализатор вазифасини ўтайди. Кислота-асос реакцияларда катализ процесси протонлар иштирокида боради. Бунда катализатор ролини турли оксидлар, кучли кислота ёки асослар бажаради.

Ферментатив катализ. Ўсимлик ва ҳайвонлар организмида кўп процесслар содир бўлиб туради ва улар жуда катта тезлик билан боради, бу эса организм тўқималарида кучли катализаторлар борлигидан дарак беради. Бундай катализаторлар ферментлар (энзимлар) дейилади. Ферментлар оқсилларнинг бир тури бўлиб, тирик организмнинг барча ҳужайра ва тўқималари таркибида бўлади. Улар тирик организмнинг ҳаёт фаолияти учун энг зарур бўлган процесс, яъни модда алмашинувини амалга оширишда иштирок этади. Бундай ўзгаришлар жумласига оқсиллар, ёғлар ва углеводларнинг ҳазм бўлиш процесслари, организм ҳужайраларига сўриладиган озиқ моддалардан фойдаланиш, ҳаёт фаолиятининг барча кўринишлари учун керакли химиявий энергиянинг ажралиши, тўқималарда кислороднинг сингиши ва бошқа бир қатор процессларни киритиш мумкин. Ферментлар моддаларни парчалабгина қолмай, организмдаги жуда кўп бирикмаларнинг синтез қилинишида ҳам иштирок этади. Ферментлар иштирокида борадиган процесслар микрогетероген катализлар жумласига киради. Ферментлар сохта коллоид (псевдоколлоид) эритмалар ҳосил қилади, бу эритмалар заррачаларининг ўлчамига кўра коллоид эритмалар жумласига киради. Псевдоколлоид эритмалар бошқа бир қанча хоссалари билан чин эритмаларга ҳам ўхшайди.

Ферментларни ўрганиш соҳасида ватанимиз олимларидан А. Я. Данилевский, А. Н. Лебедев, А. Н. Бах, А. И. Опарин, В. А. Энгельгард, И. Березин ва уларнинг шогирдлари, профессор Б. О. Тошмухамедов, профессор М. М. Раҳимов ва бошқа олимлар муваффақият билан иш олиб бормоқдалар. Ҳозирги вақтда бир неча минг фермент мавжудлиги аниқланган бўлиб, улар оддий ва мураккаб ферментларга бўлинади. Оддий ферментлар оқсил табиатли бирикмалар, мураккаб ферментлар оқсилдан ва оқсилмас компонентлар, турли витаминлар, нуклеотидлар, геминлар, металл атомлари ва бошқалардан тузилган. Мураккаб ферментларнинг оқсилсимон компонентлари простетик группа ёки коферментлар дейилади.

Ферментларнинг таъсири бир қанча омилларга боғлиқ; температурага, водород ионларининг концентрациясига, ёт (бегона) химиявий моддаларга ва ҳоказо.

САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Катализаторлар реакциянинг боришига қандай таъсир кўрсатади?
2. Кислота ва асослар катализатор бўла оладими (мисоллар келтиринг).
3. Нима учун катализатор ишлатилганда унум ошмайди?
4. Гомоген, микрогетероген ва гетероген катализ нима?
5. Автокатализ учун мисоллар келтиринг.
6. Катализаторнинг актив марказлари нимадан иборат?
7. Катализ назариялари ҳақида нималар биласиз?
8. Каталитик заҳар, промотор ва каталитик ёювчилар нимадан иборат?
9. Катализда комплекс бирикмалар ишлатилиши учун мисоллар келтиринг.
10. Ферментатив катализ нима?

VI БОБ. ФОТОХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАР

1-§. Кириш

Ёруғлик таъсирида вужудга келадиган реакциялар фотохимиявий реакциялар дейилади. Типик фотохимиявий реакцияларга фотосинтез, фотолиз, фотохимиявий полимеризация, фотохимиявий изомеризация, фотохимиявий оксидланиш-қайтарилиш реакциялари, расм олишда бўладиган ва бошқа реакциялар киради. Булардан энг муҳими фотосинтез реакциясидир. Чунки қуёш нури таъсирида ўсимликда фотосинтез натижасида турли органик бирикмалар — углеводлар (крахмал, сахароза, фруктоза, глюкоза, клетчатка) ҳосил бўлади.

Фотохимиявий реакциялар газ, суюқлик ва қаттиқ ҳолатдаги системаларда содир бўлади. Фотохимиянинг асосий қонунларидан бирини литвалик химик Ф. Х. Гротус 1817 йилда кашф этган. Бу қонунга кўра жисмдан ўтган ва жисм сиртидан қайтган нурлар ҳеч қандай химиявий реакцияни юзага чиқармайди, фақат модда томонидан ютилган нургина химиявий ўзгаришга сабаб бўлади. Жисмнинг рангини оқ нургача тўлдирадиган қўшимча нур жисмга таъсир қилишини Гротус аниқлаган. Масалан, жисм яшил рангли бўлса, унга қизил рангли нур таъсир этади ва бу икки нур бирлашиб оқ нур ҳосил қилади.

Немис физиги Планк назариясига мувофиқ, ёруғлик яхлит нарса эмас, балки фотонлар ёки ёруғлик квантларидан иборат бўлиб, квант энергияси $\varepsilon = h \cdot \nu$ тенглама бўйича ҳисобланади (бу ерда $h = 6{,}623 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек).

Фотохимиявий процесс вақтида ёруғлик ютилиб, молекуланинг ички энергияси ортади. Нурнинг ютилиши туфайли юзага келадиган фотохимиявий реакциялар бирламчи реакция ҳисобланади ва натижада модда қўзғалган ҳолатга ўтади. Модда зарралари ўзаро реакцияга киришганда иккиламчи фотохимиявий процесс содир бўлади. Фотохимиявий реакцияларга аммиакнинг H_2 ва N_2 га парчаланиши, H_2 ва Cl_2 нинг бирикиши, баъзи органик моддаларнинг полимерланиши, ўсимликлардаги фотосинтез процесси ва бошқа бир қатор процесслар мисол бўлиши мумкин. Реакцияга киришувчи моддалар томонидан ютилмайдиган нурлар таъсирида ҳам фотохимиявий реакциялар боради. Бунда реакцияга киришувчи моддаларга *сенсибилизаторлар* — бегона моддалар аралашган бўлади. Сенсибилизаторлар аралашмага тушаётган ёруғликни ютиб, унинг энергиясини реакцияга киришувчи моддаларга беради. Масалан, хлорилл заррачалари ўсимликлар баргларидаги фотохимиявий реакцияларда сенсибилизаторлик ролини ўтайди.

Фотохимиявий эквивалентлик қонуни. Ёруғликнинг неча кванти ютилса, ўшанча дона молекула ёки атомда бирламчи фотохимиявий ўзгариш содир бўлади.

Бу қонун 1908 йилда А. Эйнштейн томонидан таърифланган.

Агар ютилган квантлар сонини Q билан, бирламчи фотохимиявий ўзгаришга учраган молекулалар сонини N_1 билан белгиласак, фотохимиявий реакциянинг квант унуми қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$\varphi = \frac{N_1}{Q}$$

φ — бирламчи фотохимиявий реакциянинг *квант унуми* деб юритилади. Идеал ҳол учун $\varphi = 1$ га тенг. Бу қонун фақат бирламчи процесс учун тўғри келади. Иккиламчи процесслар туфайли квант унуми бу қонун кўрсатадиган қийматдан ортиқ ёки кам бўлиши мумкин. Лекин кўпинча бирдан ортиқ бўлади. Реакция квант унумининг 1 дан кам бўлишини қуйидагича тушунтириш мумкин: активланган молекулалар ўзларининг активлик ҳолатини ниҳоятда қисқа муддат ($10^{-6} — 10^{-7}$ секунд) сақлаб туради; агар актив молекула ана шундай қисқа вақт ичида реакцияга кириша олмай қолса, у ўзининг активлигини йўқотиб ноактив бўлиб қолади. Квант унумининг 1 дан ортиқ бўлиши шу билан тушунтирилади-ки, ёруғлик нури таъсиридан юзага чиққан актив марказлар бошқа молекулаларни ҳам активлаб кўпинча узлуксиз (занжир) процессни ҳосил қилади.

Масалан, водород ва хлордан иборат аралашма ёритилганида реакциянинг квант унуми $10^4 — 10^6$ га етади. Яна шуни айтиб ўтиш керакки, баъзи фотохимиявий реакциялар охирига қадар боради, баъзилари эса мувозанат ҳолатига келади.

3-§. Ёруғликнинг ютилиш қонунлари

Агар бир хил тўлқин узунликка эга бўлган (монохроматик) ёруғлик оқими бирор модданинг бир жинсли қаватига тушса, ёруғликнинг бир қисми жисмдан қайтади, бир қисми жисмга ютилади ва қолган қисми жисмдан ўтиб кетади. Жисмга тушган ёруғликнинг дастлабки интенсивлиги (яъни бир секундда бир $см^2$ кесма юзадан ўтадиган ёруғлик энергияси) J_0 жисмдан қайтган интенсивлик J_r, моддага ютилган интенсивлик J_a ва моддадан чиқиб кетган ёруғлик-

нинг интенсивлиги J_t бўлсин. Энергиянинг сақланиш қонунига мувофиқ:

$$J_o = J_r + J_a + J_t$$

Лекин J_a ва J_t га нисбатан J_r қийматини «йўқ» деб ҳисоблаш мумкин. У ҳолда

$$J_o = J_a + J_t$$

га эга бўламиз.

Ёруғлик эритмалардан ўтганида эриган рангли моддаларнинг молекула ва ионлари ёруғликни ютади, лекин рангсиз эритувчилар (сув, спирт, бензол ва бошқалар) ютмайди.

Ёруғликнинг ютилиши ҳақида иккита қонун бор.

Д. Ламберт қонунига мувофиқ, *бир жинсли қаватдан ўтган ёруғлик нури интенсивлигининг камайиши даражаси ёруғликни ютаётган модда табиатига боғлиқ ва ўша қаватнинг қалинлиги* h га пропорционалдир:

$$D = \lg \frac{J_o}{J_t} = \alpha \cdot h$$

бу ерда $\lg \frac{J_o}{J_t} = \alpha \cdot h$ — эритманинг оптик зичлиги ёки эритманинг оптик ютиши ёки экстинкцияси номи билан юритилади; у кўпинча D ҳарфи билан ишораланади; α — экстинкция коэффициенти деб аталади.

А. Беер қонунига мувофиқ, ёруғлик эритмадан ўтганида экстинкция коэффициенти эриган модданинг концентрациясига пропорционал: $\alpha = \varepsilon \cdot C$; бу ерда ε пропорционаллик коэффициенти, C эритманинг концентрацияси. Бу иккала қонунни умумлаштириб Ламберт-Беер қонунини қуйидагича таърифлаш мумкин: эритманинг оптик зичлиги ёруғликни ютадиган модда концентрацияси билан эритма қавати қалинлиги кўпайтмасига пропорционалдир:

$$D = \lg \frac{J_o}{J_t} = \varepsilon \cdot h \cdot C$$

Тенгламадаги пропорционаллик коэффициенти ε ёруғликни ютаётган модда табиатига ва ёруғликнинг тўлқин узунлигига боғлиқ константа бўлиб, у модданинг моляр экстинкция коэффициенти номи билан юритилади.

Ламберт-Беер қонуни колориметриянинг асосида ётади; бундан фойдаланиб, колориметрияда концентрацияси номаълум эритмани маълум концентрацияли эритма билан ранг жиҳатдан солиштириб кўриш орқали номаълум концентрация аниқланади. Агар иккала эритманинг экстинкция коэффициентлари бир-бирига тенг бўлса, бир хил рангга эга бўлган иккита эритма қавати учун $C_1 \cdot h_1 = C_2 \cdot h_2$ бўлади, бу ерда C_1 — биринчи эригма концентрацияси, h_1 — биринчи эритма қаватининг қалинлиги; C_2 — иккинчи эритма концентрацияси, h_2 — иккинчи эритма қаватининг қалинлиги.

Агар ёруғликни ютган молекулалар ўртасида ўзаро таъсир рўй бериб, бу таъсир концентрация ортиши билан ўзгарадиган бўлса (масалан, стабил радикаллар ҳосил бўлса), у ҳолда Ламберт-Беер қонунидан четга чиқишлар кузатилади.

4-§. Фотосинтез

Углероднинг ўсимликлар томонидан ассимиляция қилиниш процесси фотосинтез — фотохимиявий процесслар жумласига киради. Фотосинтез қуёш энергияси ҳисобига содир бўлади. Ўсимликнинг яшил қисмида қуёш энергияси химиявий энергияга айланади. К. А. Тимирязев (1877 йилда) ўзининг машҳур тадқиқотлари ёрдамида фотосинтез қуёш энергияси ва хлорофиллнинг ролини аниқлади. У қуёш спектридаги нурлардан ўсимлик қизил ва зангори нурни ютишини ва бу нурлар билан ёритилган ўсимликда фотосинтез яхши боришини тажрибада исботлади.

Табиатда маълум бўлган фотохимиявий процесслардан энг муҳими фотосинтездир. Фотосинтез туфайли ўсимликлар ўзида органик моддаларни тўплайди, бу органик моддалар одам ва ҳайвонлар томонидан истеъмол қилинади.

Бутун ер шаридаги ўсимликлар ҳар йили 120 миллиард тонна органик модда тўплайди. Бунинг 10 миллиардини инсоният (2,5 миллиард гектар ерга экин экиб) ишлаб чиқаради. К. А. Тимирязев биринчи марта фотосинтез процесси энергиясининг сақланиш ва айланиш қонунига бўйсунишини аниқлади. Тимирязев яна хлорофиллнинг сенсибилизаторлик ролини ҳам кўрсатиб берди. Фотосинтез жуда мураккаб процесс. Яшил ранг юзасида қуёш энергияси таъсирида бир қанча фотохимиявий процесслар амалга ошади, натижада сув ва CO_2, минерал тузлардан крахмал, клетчатка, оқсиллар, ёғлар ва органик моддалар ҳосил бўлади. Фотосинтез кўп босқич билан борадиган мураккаб ҳодиса бўлиб, бунда ферментлар ҳам иштирок этади.

Фотосинтез процессининг бир қисми ёруғлик нури таъсирида, иккинчи қисми эса қоронғуликда боради. Ёруғлик таъсирида хлорофилл заррачалари ёруғлик квантини ютиб, қўзғалган ҳолатга ўтади, сув молекуласини $H^{\cdot}$ ва OH' радикалларига парчалайди:

$$X + h\nu = X^*$$

$$X^* + H_2O = X + H + OH$$

X — хлорофилл молекуласи, X^* — хлорофиллнинг актив ҳолати. Хлорофилл молекуласи Н атомини бириктириб, қайтарилади, $OH^{\cdot}$ радикаллари жуфтлашиб, водород пероксид H_2O_2 ҳосил қилади, H_2O_2 эса ўз навбатида сув билан кислородга парчаланади

$$X + H = XH$$

$$2OH^{\cdot} = 2H_2O_2$$

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

Кейинги процесслар қоронғида боради. Хлорофилл молекуласи мувофиқ ферментлар таъсирида водородни CO_2 молекуласига бериб, углеводлар ҳосил қилади:

$$4H + CO_2 = CH_2O + H_2O$$

ва ниҳоят фотосинтез маҳсулоти — гексоза $C_6H_{12}O_6$ ҳосил бўлади.

Умуман, ўсимликлардаги фотосинтез ҳодисаси планетамиз ҳаётида муҳим аҳамиятга эга. Углерод (IV)-оксиднинг ассимиляция реакциясини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$12CO_2 + 11H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 + 5645кЖ$$

Бу реакция жуда кўп босқичлар билан амалга ошади. Унинг натижасида кислород ва крахмал ҳосил бўлади.

Гексоза ҳосил бўлиши реакцияси

$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \qquad \Delta G = 2861{,}9\ кЖ/моль$$

Агар фотосинтез реакция тенгламасини умумий тарзда ёзсак, у қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} (CH_2O) + O_2 \qquad \Delta G = 477{,}0\ кЖ/моль$$

САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Ёруғлик ютилиши (ёки абсорбцияси) нима?
2. Фотохимиявий реакция деб қандай реакцияларга айтилади?
3. Модданинг ёруғликни ютиш қобилияти билан экстинция ўртасида қандай боғланиш бор?
4. Экстинция коэффициентининг ўлчамини қайд этинг.
5. Фотохимиявий реакцияларни катализ деб қараш мумкинми?
6. Фотохимиявий эквивалент деб нимага айтилади? Фотохимиявий эквивалентлик қонуни қандай таърифланади?
7. Қандай ҳолда фотохимиявий реакциянинг квант унуми 1 дан кичик бўлади?
8. Сенсибилизатор нима?
9. Молекуляр водород тўлқин узунлиги 2537 Å бўлган ёруғлик билан ёритилганида атомларга парчаланмайди, ваҳоланки бу нурнинг энергияси водород молекулаларининг парчаланиш энергиясидан ортиқ. Агар молекуляр водородга озроқ симоб буғлари аралаштирилса тезда парчаланиш содир бўлади. Бу ҳодисани қандай тушунтириш мумкин?
10. Фотосинтезнинг йиғинди реакция тенгламаларини ёзинг.

VII БОБ. ХИМИЯВИЙ МУВОЗАНАТ

1-§. Кириш

Маълумки, қайтар реакциялар охиригача бормасдан, бирор мувозанат ҳолатига ўтади. Реакция борадиган муҳитнинг бир жинсли ёки кўп жинсли бўлишига кўра мувозанатлар гомоген ёки гетероген мувозанатлар деб аталади. Биз гомоген (бир жинсли) муҳитда борадиган қайтар реакцияни (яъни реакция

маҳсулотларидан яна дастлабки моддалар ҳосил бўладиган реакцияни) этил спирт ва сирка кислотадан мураккаб эфир ҳосил бўлиш реакцияси мисолида кўриб чиқамиз:

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Агар этил спирт билан сирка кислота эквимолекуляр миқдорларда аралаштирилса, улар ўзаро реакцияга киришиб, мураккаб эфир ва сув ҳосил қилади; олинган моддаларнинг $^2/_3$ қисми реакцияга киришади, $^1/_3$ қисми реакцияга киришмай қолади. Бу реакция этерификация реакцияси дейилади. Аксинча, мураккаб эфир билан эквимолекуляр миқдорда сув аралаштирилса, улар ўзаро реакцияга киришиб этил спирт ва сирка кислота ҳосил қилади, олинган миқдорларнинг $^1/_3$ қисми реакцияга киришади. Реакция ўнгдан чапга томон боради. Бу реакция совунланиш реакцияси дейилади. Бу ҳолда процесслар қарама-қарши икки томонга боради, шу сабабли бу реакция қайтар реакциядир. Унгга ва чапга борувчи бу икки реакция тезликлари бараварлашганида химиявий мувозанат қарор топади. Агар кислотадан бир хил миқдорда олиб спирт миқдорини доимо ошириб борилса, химиявий мувозанат силжий бошлайди. Бу реакцияни текшириб, шундай натижага келиш мумкинки, кислотадан 1 г/моль, спиртдан эса 50 моль олиб ҳамма кислотани мураккаб эфирга айлантириш мумкин бўлади. Демак, химиявий реакциянинг бориши учун моддаларнинг концентрацияси катта аҳамиятга эга.

2-§. Массалар таъсири қонуни

Химиявий реакцияларнинг боришига оид асосий қонун — массалар таъсири қонуни қуйидагича таърифланади: реакция тезлиги реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияларини кўпайтмасига пропорционалдир. Бу қонунни 1865 йилда Н. Н. Бекетов кашф этган ва 1867 йилда Гульдберг ҳамда Вааге таърифлаган. Этерификация реакциясида дастлабки пайтда мураккаб эфир жуда тез ҳосил бўлади, чунки бошланғич пайтда спирт ва кислотанинг миқдори кўп эди, аммо бу вақтда тескари реакциянинг тезлиги нолга яқин бўлади, чунки ҳали эфир ва сув ҳосил бўлгунча йўқ. Этерификация реакцияси бориши билан эфир ва сувнинг миқдори ортган сари тескари реакциянинг тезлиги ҳам ортади. Спирт билан кислотанинг миқдори камайган сари этерификация реакциясининг тезлиги ҳам камая боради. Ниҳоят, шундай бир вақт келадики, иккала реакциянинг тезлиги бир-бирига тенг бўлиб қолади. Шу пайтдан бошлаб, тўртта компонентга эга бўлган реакцион аралашманинг таркиби ўзгармай қолади. Бунда система химиявий мувозанат ҳолатига эришади.

Демак, химиявий мувозанатда ҳаракат тўхтайди, чунки бу ҳолат бир-бирига қарама-қарши бораётган икки процесс тезликларининг тенглашиш ҳолатидир. Шунинг учун бу мувo-

ванат динамик, бошқача айтганда, ҳаракатчан мувозанат дейилади.

Қайтар реакцияларни умумий ҳолда:

$$aA + bB \rightleftarrows mC + nD \qquad \text{(VII, 1)}$$

ҳолида ёзиш мумкин.

Массалар таъсири қонунига биноан, тўғри (чапдан ўнгга бораётган) реакциянинг тезлиги A ҳамда B моддаларнинг концентрациялари кўпайтмасига пропорционалдир:

$$V_1 = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b \qquad \text{(VII, 2)}$$

бу ерда k — реакциянинг тезлик константаси, C_A ва C_B — A ҳамда B моддаларнинг моляр концентрацияси. Тескари реакция учун ҳам шунга ўхшаш ифода оламиз:

$$V_2 = k_2 \cdot C_c^m \cdot C_D^n \qquad \text{(VII, 2a)}$$

Химиявий мувозанат вақтида $V_1 = V_2$ ёки $k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_2 C_c^m \cdot C_D^n$ бўлиши керак. Бундан

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_c^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

келиб чиқади. Маълум бир температурада k_1 ва k_2 ўзгармас катталиклар бўлгани учун уларнинг нисбати ҳам ўзгармасдир:

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c$$

ёки

$$K_c = \frac{C_c^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \qquad \text{(VII, 3)}$$

бу ерда K_c — мувозанат константаси, у ҳар қайси реакция учун маълум қийматга эга бўлиб, температура ўзгариши билан ўзгаради, лекин аралашмадаги моддаларнинг концентрациялари ўзгариши ва катализатор бор-йўқлиги билан ўзгармайди.

Юқорида айтилган қайтар реакциялар қаторига кўпгина реакциялар киради. Масалан, йоднинг ажралиши; HJ нинг ажралиши ва унинг $H_2 + J_2$ дан ҳосил бўлиши; HCl нинг ажаралиши; NO_2 нинг ажралиши; водород хлориднинг оксидланиши ($2HCl + O \rightleftarrows H_2O + 2Cl$) ва ҳоказо.

Бу реакциялар гомоген системалар учун мисол бўла олади, чунки бу ҳолда моддалар ё фақат газсимон ҳолатда ёки фақат эритмада бўлади.

Биз бу ерда химиявий мувозанат учун бир неча мисол келтирамиз.

1-мисол. A модда ва B модда эритмасидан 5 *л* дан олиб аралаштирилади. Биринчи эритманинг концентрацияси 2 моль/л, иккинчи эритманики 3 моль/л эди. Ҳосил бўлган аралашмадаги A ва B моддаларнинг концентрациялари топилсин.

Ечиш. Биринчи эритмадан 5 л, иккинчи эритмадан 5 л аралаштирилганда 10 л аралашма ҳосил бўлади. Бу аралашмада A моддадан 10 моль бор; шунинг учун A нинг аралашмадаги концентрацияси 1 моль/л га тенг. Аралашмада B моддадан 15 моль бор, шунинг учун B нинг концентрацияси 1,5 моль/л дир.

2-мисол. Маълум миқдор водород билан маълум миқдор йод буғи қиздирилди:

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$$

реакция натижасида HJ ҳосил бўлди. Мувозанат вақтида $[HJ] = 1{,}8$моль/л, $[H_2] = 0{,}5$моль/л. $[J_2] = 0{,}1$ моль/л бўлса, водород билан йод буғининг реакция учун олинган дастлабки концентрациялари топилсин.

Ечиш. $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$ тенгламага мувофиқ 2 моль HJ олиш учун 1 моль водород ва 1 моль йод керак. Демак, 1,8 моль HJ олиш учун 0,9моль водород ва 0,9 моль йод зарур. Шу сабабдан водороднинг дастлабки концентрацияси $0{,}9 + 0{,}5 = 1{,}4$ моль/л; йод буғининг дастлабки концентрацияси эса $0{,}9 + 0{,}1 = 1$моль/л бўлади.

3-мисол. Берк идишда NO_2 қиздирилганда маълум температурада $2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$ мувозанат қарор топади. Агар бу вақтда $[NO_2] = 0{,}06$ моль/л; $[NO] = 0{,}24$ моль/л; $[O_2] = 0{,}12$ моль/л бўлса, NO_2 нинг дастлабки концентрацияси ва реакциянинг мувозанат константаси қандай бўлади?

Ечиш.

а) $2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$

тенгламадан фойдаланиб, мувозанат константаси K ни топамиз:

$$K = \frac{[NO]^2 \cdot [O_2]}{[NO_2]^2} = \frac{0{,}24^2 \cdot 0{,}12}{0{,}06^2} = 1{,}92$$

б) $2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$ тенгламадан кўриниб турибдики, 2 моль NO_2 ажралганда 2 моль NO ҳосил бўлади. Шунинг учун NO_2 нинг дастлабки концентрацияси $0{,}24 + 0{,}6 = 0{,}3$ моль/л дир.

4-мисол. Водород билан карбонат ангидрид берк идишда қиздирилганда қуйидаги мувозанат қарор топади:

$$H_2 + CO_2 \rightleftarrows H_2O + CO$$

850° да бу мувозанат константаси 1 га тенг. Агар 850° да 1моль CO_2 га 5 моль водород қўшилса, CO_2 нинг неча проценти CO га айланади?

Ечиш.

$$H_2 + CO_2 \rightleftarrows H_2O + CO$$

мувозанат константаси K қуйидагича ифодаланади:

$$K = \frac{[H_2O] \cdot [CO]}{[H_2] \cdot [CO_2]}$$

Фараз қилайлик, 850° да CO_2 билан H_2 реакцияга киришиб, x моль CO ва x моль H_2O ҳосил қилсин. У ҳолда, реакцияга киришмай қолган CO_2 нинг миқдори $1 - x$, реакцияга киришмай қолган

водород миқдори эса $5 - x$ бўлади. 850° да $K = 1$ бўлгани учун қуйидаги тенгламани ёзамиз.

$$\frac{x^2}{(1-x)\ (5-x)} = 1$$

Бу тенгламани ечиб, $x = 0{,}833$, яъни 83,3% эканлигини топамиз. Демак, айни шароитда CO_2 нинг 83,3 проценти CO га айланади.

5-мисол. Водород ва азотдан аммиак ҳосил бўлиш реакциясининг мувозанат ҳолатини кўриб чиқамиз:

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

Бу реакциянинг мувозанат константасини 573,2 К да ва 300 атм босимда топиш керак бўлсин.

Ана шу шароитда реакция учун 1 моль азот ва 3 моль водород олинган бўлсин. Мувозанат қарор топганида ҳажм бирлигида 0,3 моль азот, 0,9 моль водород ва 1,4 моль аммиак борлиги маълум бўлса, реакциянинг мувозанат константаси ва унинг унуми аниқлансин.

Ечиш. Реакция тенгламаси асосида K учун ифода ёзамиз:

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3\ [N_2]}$$

Мувозанат вақтида $[NH_3] = 1{,}4\ \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; $[N_2] = 0{,}3\ \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; $H_2 = 0{,}9\ \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Бу қийматларни мувозанат константа ифодасига қўямиз.

$$K = \frac{1{,}4 \cdot 1{,}4}{(0{,}9)^3 \cdot 0{,}3} = \frac{1{,}92}{0{,}21} = 9.$$

Энди реакциянинг унуми топилади: агар реакция охирига қадар борганида эди 1 моль азот ва 3 моль водороддан 2 моль аммиак ҳосил бўлар эди. Мисолимизда 1,4 моль NH_3 ҳосил бўлди. Демак, реакциянинг унуми $\frac{1{,}4}{2} \cdot 100\% = 70\%$ га тенг.

3-§. Химиявий мувозанат белгилари

Химиявий мувозанат ҳолатининг қуйидаги уч белгиси бор:

1. Агар система маълум бир шароитда химиявий мувозанат ҳолатида бўлса системанинг таркиби вақт ўтиши билан ўзгармайди.

2. Агар химиявий мувозанатда турган система ташқи таъсир орқали мувозанат ҳолатидан чиқарилса, ташқи таъсир йўқотилганда система яна мувозанат ҳолатига қайтади.

3. Қайтар реакция маҳсулотларини ўзаро реакцияга киритиш ёки реакция учун олинган моддаларни бир-бирига таъсир эттириш йўли билан (яъни қарама-қарши икки томондан) химиявий мувозанат ҳолатига эришиш мумкин.

Термодинамика нуқтаи назаридан қараганда химиявий мувозанатнинг асосий мезони термодинамик функцияларнинг процесс хилига қараб ўзгармай қолиши билан характерланади. Қуйидаги 26-жадвалда турли процессларнинг мувозанат ҳолатига ўтиш ва ўз-ўзича бориш шартлари келтирилган.

26-жадвал

Процессларнинг ўз-ўзича бориш ва мувозанат ҳолатига келиш шартлари

Процессининг тури	Термодинамик функция	Ўз-ўзича бориш шарти	Мувозанат ҳолатига келиш шарти
Адиабатик-изохор процесс	И (ички энергия)	$\Delta И < 0$, яъни ички энергия камайса ўз-ўзича боради.	$\Delta И = 0$, яъни ички энергия минимумга эришади (ўзгармайди)
Адиабатик-изобар процесс	Н (Энтальпия)	$\Delta H < 0$, яъни энтальпия камаяди	$\Delta H = 0$, яъни энтальпия минимумга интилади (ўзгармайди)
Изотермик-изохор процесс	F (Гельмгольцнинг эркин энергияси)	$\Delta F < 0$, яъни Гельмгольцнинг эркин энергияси камаяди	$\Delta F = 0$, яъни Гельмгольцнинг эркин энергияси минимумга интилади (мувозанат вақтида ўзгармай қолади)
Изотермик-изобар процесс	G (Гиббснинг эркин энергияси)	$\Delta G < 0$, яъни эркин энергия камаяди	$\Delta G = 0$, яъни Гиббснинг эркин энергияси минимумга интилади (мувозанат вақтида ўзгармай қолади)

4-§. Мувозанат константасининг парциал босимлар билан ифодаланиши

Маълумки, ўзгармас температурада модданинг парциал босими унинг концентрациясига пропорционалдир; шунинг учун газсимон муҳитда реакцияларда концентрация ўрнига парциал босимлардан фойдаланиш қулай.

Масалан, газсимон муҳитда:

$$nA + mB \rightleftarrows pC + qD$$

мувозанати берилган бўлсин; бу ҳолатда массалар таъсири қонуни тубандагича ёзилади:

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

Бу ерда K_p — парциал босимлар билан ифодаланган мувозанат константаси.

K_c ва K_p орасидаги муносабатни топиш учун Менделеев-Клапейрон тенгламаси $pV = nRT$ дан фойдаланамиз; бундан $P = \frac{n}{V} R \cdot T$ бу ерда концентрация бўлгани учун $P = CT$ га тенг. Масалан, A нинг парциал босими $P_A = C_A R \cdot T$ дир; ҳар қайси модда учун шу тариқа парциал босимларни ёзиб, K_p учун тубандаги формулани ҳосил қиламиз:

$$K_p = \frac{P_C^D \cdot P_D^q}{P_A^n \cdot P_B^m} = \frac{C_c^p (RT) \cdot C_D^q (R \cdot T)}{C_A^n (R \cdot T)^{\,n} \cdot C_B^m (R \cdot T)^{\,m}} = \frac{C_c^p \cdot C_D^q}{C_A^n \cdot C_B^m} (R \cdot T) — (n + m) + p + q$$

ёки $\frac{C_c^p \cdot C_D^q}{C_A^n \cdot C_B^m}$ ни K_c орқали ёзсак:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \qquad \text{(VII, 3а)}$$

формуласи чиқади; бу ерда

$$\Delta n = — (n + m) + (p + q)$$

Агар реакция натижасида ҳажм ўзгармаса, яъни $\Delta n = 0$ бўлса, $K_c = K_p$ га тенг. Бундай ҳолда босим ўзгариши билан мувозанат ҳолати ўзгармайди.

5-§. Ле-Шателье принципи

Агар бизнинг ихтиёримизда

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

тенгламаси билан ифодаланадиган қайтар реакция бўлса, ҳар қандай қайтар реакция учун массалар таъсири қонуни маълум бир температурада ўзига хос мувозанат константаси билан характерланади:

$$K = \frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]}$$

бу тенгламада $[A]$, $[B]$, $[C]$ ва $[D]$ — A, B, C ва D моддаларнинг мувозанат концентрациялари.

Қайтар реакциянинг мувозанат константасини ҳисоблаб топиш учун химиявий мувозанатда иштирок этадиган моддаларнинг мувозанат ҳолатидаги концентрацияларини билиш керак.

Қайтар реакцияларнинг мувозанат константаси маълум бир температурада ўзгармас катталик бўлиб, реакцияда иштирок этган моддаларнинг концентрацияси ўзгариши билан ўзгармайди. Лекин мувозанатда иштирок этган моддаларнинг концентрацияси ўзгармас катталик эмас; агар мувозанатдаги системанинг бирор таркибий концентрацияси ўзгарса шунга кўра, бошқаларнинг концентрациялари ҳам ўзгара олади, аммо мувозанат константаси ўзгармай қолиши лозим. Бунга асосланиб, қайтар реакцияни исталган томонга йўналтириш мумкин.

Масалан:

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

тенгламаси билан ифодаланадиган мувозанат системасига ташқаридан қўшимча миқдор аммиак киритилса, системада аммиакнинг концентрацияси унинг мувозанат концентрациясидан ортади; бунинг натижасида

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = K$$

ифоданинг суръати ошиб кетиши лозим. Лекин K миқдори айни температурада ўзгармай қолиши керак. Бунинг учун $\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$ ифоданинг маҳражи ҳам ортиши керак, иккинчи сўз билан айтганда N_2 ва H_2 моддаларининг концентрациялари ҳам кўпаяди. Демак, мувозанат аммиакнинг ажралиши, яъни $2NH_3 \rightarrow 3H_2 + N_2$ процесси томонига силжийди. Бу силжиш янги мувозанат ҳолат қарор топгунича давом этади. Агар, аксинча ихтиёримиздаги:

$$N + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

мувозанат системада аммиакнинг миқдори бирор йўл билан камайтирилса, у вақтда системада аммиакнинг концентрацияси унинг мувозанат концентрациясидан камайиб кетади; $\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = K$ ифодасининг суръати камаяди. Мувозанат константаси ўзгармай қолиши учун бу ифоданинг маҳражи ҳам камайиши керак, иккинчи сўз билан айтганда, химиявий мувозанат аммиак ҳосил бўлиш томонига яъни $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ процесси томонига силжийди.

Биз химиявий мувозанат ҳолатига фақат концентрациянинг таъсирининигина кўриб чиқдик. Лекин химиявий мувозанатга концентрациядан ташқари, босим, температура ҳам таъсир этади. Бу ҳодиса сифат жиҳатидан 1884 йилда таърифланган умумий қоидага — Ле-Шателье принципига бўйсунади. Ле-Шателье приципи қуйидагича таърифланади:

Химиявий мувозанат ҳолатида турган системага ташқаридан таъсир этилиб, унинг бирор шароити ўзгартирилса, системада ўша ташқи таъсирни камайтиришга интиладиган процесс кучаяди.

Химиявий мувозанатга концентрация, температура ва босим таъсирини Ле-Шателье принципи асосида кўриб чиқамиз.

1. Химиявий мувозанатга концентрация ўзгаришининг таъсири. Химиявий мувозанатда турган системага ташқаридан бирор таъсир кўрсатилса, система ўша таъсирини камайтиришга интилади. Химиявий мувозанат ҳолатида турган системадаги моддалардан бирининг концентрацияси оширилса, реакция кучайиб, натижада концентрацияси оширилган модда сарф бўлади. Масалан:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

тенгламаси билан ифодаланадиган мувозанат система берилган бўл-

са, бу системага қўшимча CO берсак, система CO нинг концентрациясини камайтиришга интилади, яъни химиявий мувозанат

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$$

реакцияси томонига силжийди. Аксинча, агар CO_2 нинг миқдори камайтирилса система уни кўпайтиришга интилади, яъни химиявий мувозанат

$$CO + H_2O \leftarrow CO_2 + H_2$$

реакцияси томонига силжийди.

Юқорида $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ система кўриб чиқилганда мувозанат константасининг ўзгармаслиги асосида ҳам худди шу хулосага келинган эди.

2. *Температуранинг таъсири.* Химиявий мувозанатда турган системанинг температураси оширилганда химиявий мувозанат температура пасаядиган, яъни иссиқлик ютилиши билан борадиган реакция томонига силжийди. Аксинча, температуранинг пасайтирилиши химиявий мувозанатни иссиқлик ажралиб чиқадиган реакция томонига силжитади.

Демак, температуранинг кўтарилиши эндотермик реакциянинг боришига, температуранинг пасайиши эса экзотермик реакциянинг боришига ёрдам беради.

Мисол учун қуйидаги мувозанат системани келтирамиз:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + 192{,}5\ кЖ$$

Бунда SO_3 нинг ҳосил бўлиши экзотермик реакция бўлганлиги учун Ле-Шателье принципига мувофиқ, температура оширилганда SO_3 ажралади, яъни мувозанат $2SO_3 \leftarrow 2SO_2 + O_2$ реакцияси томон силжийди; аксинча, температура пасайтирилганда, SO_2 билан O_2 бирикиб SO_3 ни ҳосил қилади, яъни мувозанат $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ реакцияси томон силжийди.

3. *Химиявий мувозанатга босимнинг таъсири.* Фақат газсимон моддалар иштирок этадиган мувозанат системалардагина химиявий мувозанат босим ўзгариши билан ўзгаради. Ле-Шателье принципига мувофиқ, агар мувозанат ҳолатида турган системанинг босими оширилса, химиявий мувозанат босимни пасайтирадиган реакция томонига силжийди; аксинча, босим пасайтирилса, мувозанат босимни оширувчи реакция томонига сурилади. Лекин шуни ҳам эсда тутиш керакки, ўзгармас температурада ва реакция олиб борилаётган берк идишда босим ўзгариши учун молекулаларнинг умумий сони химиявий реакция натижасида ўзгариши лозим.

Мисол тариқасида NO ва O_2 дан NO_2 нинг ҳосил бўлиш реакциясини олайлик. Маълумки, юқори температурада бу ҳол учун қуйидаги мувозанат қарор топади:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

Икки молекула NO нинг бир молекула O_2 билан бирикиб икки молекула NO_2 ҳосил қилиши тенгламадан кўриниб турибди; бунинг

натижасида молекулаларнинг умумий сони 33,33 % камаяди; демак, босим ҳам 33,33 % пасаяди. Лекин NO_2 ажралганда молекулаларнинг умумий сони ортгани учун босим ҳам ортади.

Агар маълум температурада NO, NO_2 ва O_2 дан иборат мувозанат системанинг босими оширилса химиявий мувозанат босим пасаядиган реакция томонига, яъни $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ процесси томонига силжийди. Аксинча, агар босим пасайтирилса химиявий мувозанат босим ортадиган реакция томонига, яъни $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ процесси томонига силжийди; бундан қуйидаги хулоса келиб чиқади:

Босим оширилганда химиявий мувозанат газнинг оз сондаги молекулалари ҳосил бўладиган реакция томонига, босим пасайтирилганда эса кўп сондаги молекулалар ҳосил бўладиган реакция томонига силжийди.

6-§. Водород йодид мувозанати

Энди HI нинг H_2 ва I_2 га ажралиш ва улардан ҳосил бўлиш реакциясини кўриб чиқамиз:

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

Бу мувозанатни ўрганиш учун бир неча шиша шарга соф HI, H_2 ҳамда I_2 нинг аралашмаси солиниб, термостатда қайнаб турган суюқлик буғи устида мувозанат ҳосил бўлгунча сақланган. Аралашма солинган идиш олтингугурт буғига тутилганда ($t = 448°C$) бир неча соатдан кейин мувозанат қарор топади; бу мувозанат дифениламин буғида ($t = 302°C$) 2 — 3 ҳафтага чўзилади.

Мувозанат қарор топгандан кейин система совутилади, шиша шарлар синдирилади ва H_2, I_2 ҳамда HI ларнинг миқдори аниқланиб, K ҳисоблаб топилади. Агар H_2 нинг концентрациясини $[H_2]$ билан, I_2 никини $[I_2]$ ва HI никини (HI) билан белгиласак,

$$K_c = \frac{[H_2]\cdot[I^2]}{[HI]^2}$$

келиб чиқади.

Идишдаги H_2, I_2 ва HI миқдорлари топилиб, улар асосида ҳисобланган K_c миқдори анча катта концентрация оралигида бир-бирига яқин қийматларга эга эканлиги ва шунинг учун ўзгармас ўртача қиймат олиш мумкинлиги маълум бўлди. Бу мувозанатда $\Delta n = 0$ бўлгани учун K_c ва K_p бир-бирига тенг.

Энди, K_p билан диссоциация даражаси α орасидаги муносабатни топамиз. Агар HI нинг H_2 ва I_2 га ажралган қисмини α билан белгиласак, унинг ажралмаган қисми $1-\alpha$ бўлади; 1 моль HI ажралганда реакция натижасида $\frac{\alpha}{2}$ моль H_2 ва $\frac{\alpha}{2}$ моль I_2 ҳосил бўлади.

Шунга кўра H_2. I_2 ва HI нинг парциал босимлари учун:

$$P_{H_2} = \frac{\alpha}{2}P \quad P_{I_2} = \frac{\alpha}{2}P \quad P_{HI} = (1-\alpha)P$$

ифодаларини ҳосил қиламиз: бу ерда P — газларнинг умумий босими. Бу қийматларни K_p формуласига қўйсак:

$$K_p = \frac{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}{P^2_{HI}} = \frac{\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\alpha}{2} P^2}{(1-\alpha)^2 P^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} \qquad \text{(VII, 4)}$$

ҳосил бўлади.

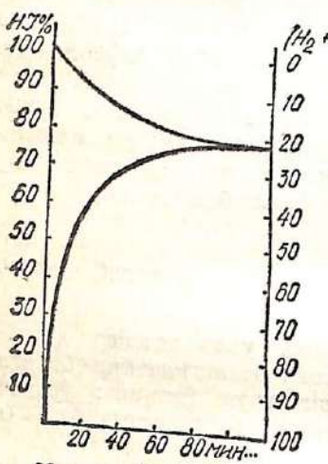
Бундан кўриниб турибдики, K_p қиймати босимнинг ўзгариши билан ўзгармайди; диссоциация даражаси ҳам босим ўзгариши билан ўзгармайди.

Бу ҳол Ле-Шателье принципи нуқтаи назардан ҳам жуда тўғри.

Мисол. HI нинг ажралиши учун K нинг қийматини ҳисоблаб чиқайлик. 448°C да $2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$ мувозанатида 80 % HI ва 20 % ($H_2 + I_2$) бўлади. Демак ҳар 100 молекуланинг 80 таси HI дан, 10 таси H_2 дан ва 10 таси I_2 дан иборат, демак:

$$K_p = \frac{0{,}1^2}{0{,}8^2} = \frac{1}{64}$$

Демак HI нинг ажаралиш ва унинг водород ҳамда йоддан ҳосил бўлиш реакцияси бир йўналишда ва бир хил шароитда борса ажралиш реакцияси бирикиш реакциясига қараганда 64 марта секин борар эди (22- расм).



22- расм. $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$ мувозанати диаграммаси.

7-§. Гетероген системалар учун массалар таъсири қонунининг татбиқи

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

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

Мисол учун берк идишда юқори температурада оҳактошнинг парчаланиш реакциясини кўрамиз:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2 \qquad \text{(VII, 5)}$$

Бу системада $CaCO_3$ ва CaO қаттиқ ҳолатда, CO_2 газ ҳолатида бўлади. Газ фазасида оз миқдорда $CaCO_3$ ва CaO бўлади деб қаралса, реакциянинг мувозанат константасини қуйидагича ёзиш мумкин

$$K_p = \frac{P_{CaO} \cdot P_{CO_2}}{P_{CaCO_3}} \qquad \text{(VII, 6)}$$

бу ерда P_{CaCO_3}, P_{CaO}, P_{CO_2} — $CaCO_3$, CaO ва CO_2 ларнинг буғ босимлари.

Айни температурада $CaCO_3$ ва CaO ларнинг буғ босими ўзгармас бўлгани учун уларнинг нисбати ҳам ўзгармас қийматга эга:

$$\frac{P_{CaO}}{P_{CaCO_3}} = K^1 \qquad \text{(VII, 7)}$$

Бу қиймат (VII.5) га қўйилса:

$$K_p = K^1 P_{CO_2}$$

олинади. Бунда:

$$P_{CO_2} = \frac{K_p}{K^1} = \text{const} \qquad \text{(VII,8)}$$

(VII, 8) тенгламадан кўриш мумкинки, айни температурада CO_2нинг босими ўзгармас қийматга тенг бўлади. Бу босим $CaCO_3$ нинг диссоциланиш босими дейилади. Бу босим системадаги $CaCO_3$ ва CaO ларнинг концентрациясига боғлиқ бўлмай, фақат температурага боғлиқ.

Тажриба кўрсатадики (VII, 5) тенгламада диссоциланиш босими 880°C да 760 мм симоб устунига тенг бўлади. Паст температураларда бу босим жуда кичик, масалан, 500°C да 0,11 мм симоб устунини ташкил қилади. Демак, $CaCO_3$ 880°C дан бошлаб тез парчалана бошлайди.

8-§. N_2O_4 нинг парчаланиши

Азот қўш оксид — N_2O_4 икки молекула NO_2 га ажралади:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

N_2O_4 рангсиз, NO_2 қўнғир тусли бўлгани учун температурани ошириш ва пасайтириш билан химиявий мувозанатнинг силжишини бу мисолда яққол кўриш мумкин. Агар бу аралашмадан иккита колбага солиб бир колбани музга, иккинчисини қайноқ сувга туширсак, музлаган аралашманинг ранги оч, қайноқ сувдаги аралашманинг ранги эса тўқ қўнғир бўлади.

Бу мувозанат учун:

$$K_p = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$$

Агар α диссоциация даражаси бўлса, қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} P\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad \text{(VII, 9)}$$

чунки

$$\underset{1-\alpha}{N_2O_4} \rightleftarrows \underset{2\alpha}{2NO_2}$$

дан заррачаларнинг умумий сони $1-\alpha+2\alpha=1+\alpha$ бўлади. N_2O_4нинг парциал босими $P_{N_2O_4}=\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P$. NO_2нинг парциал босими $P_{NO_2}=\frac{2\alpha}{1+\alpha}P$, бу ерда P умумий босим.

9-§. Реакциянинг изотерма тенгламаси

Термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ ҳар қандай процесс, шу жумладан, химиявий реакция ҳам системанинг эркин энергияси камаядиган йўналишдагина ўз-ўзича содир бўлиши мумкин. Ўз-ўзича борадиган процессларда системанинг эркин энергияси камаяди:

$$\Delta F < 0$$

Эркин энергиянинг камайиши ҳисобига система иш бажаради. Бажарилган ишнинг миқдори система қайтар процессда бўлган тақдирда максимал қийматга эга бўлади. Шунинг учун химиявий реакцияда бажарилган максимал ишнинг ишорасига қараб реакциянинг ўз-ўзича бориш ёки бормаслиги ҳақида фикр юритиш мумкин.

Ўзгармас ҳажм ва ўзгармас температурада содир бўладиган процесслар учун (яъни изохорик ва изотермик процесслар учун) эркин энергиянинг камайиши максимал ишга тенг:

$$-\Delta F = A_v$$

Бу ерда ΔF—системада эркин энергиянинг камайиши, A_v—изохорик изотермик процессларда реакциянинг максимал иши.

Агар қайтар реакция натижасида система химиявий мувозанат ҳолатига келса унинг эркин энергияси минимал қийматга эга бўлади ва система иш бажармайди.

$$A_v = 0$$

Агар система мувозанат ҳолатида бўлмаса, эркин энергияни камайтиришга қаратилган процесслар содир бўлади. Система аста-секин бирор мувозанат ҳолатига ўтади. Мувозанат ҳолатида турли моддаларнинг концентрациялари орасидаги муносабат мувозанат константасининг катталигига боғлиқ бўлади.

Демак, реакциянинг максимал иши билан мувозанат константаси орасида маълум боғланиш бўлиши керак.

Агар қайтар реакция:

$$nA+mB \rightleftarrows PC+qD$$

тенглама билан ифодаланса, бу реакциянинг максимал иши (A_v) билан мувозанат константаси (K_c) орасида қуйидагича боғланиш бўлиши назарий аниқланган:

$$-\Delta F = A_v = R\cdot T\left(\ln K_c - \ln \frac{C_C^P \cdot C_D^q}{C_A^n \cdot C_B^m}\right) \qquad \text{(VII,10)}$$

бу ерда: C_C, C_D, C_A, C_B — процессда иштирок этган C, D, A ва B моддаларнинг дастлабки концентрациялари.

Бу тенглама ўзгармас ҳажм ва ўзгармас температурада реакциянинг максимал иши билан мувозанат константаси ва реакция учун олинган моддаларнинг дастлабки концентрациялари орасидаги боғланишни кўрсатади ва у реакциянинг изотерма тенгламаси номи билан юритилади.

Агар реакция ўзгармас босимда ва ўзгармас температурада содир бўлса (яъни изобарик-изотермик процесс бўлса) унинг изотерма тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$-\Delta G = A_p = R\cdot T\left(\ln K_p - \ln \frac{P_C^P \cdot P_D^2}{P_A^n \cdot P_B^m}\right) \qquad \text{(VII,11)}$$

бу ерда: A_p — изобарик-изотермик процесснинг максимал иши; P_C, P_D, P_A ва P_B — процессда иштирок этган C, D, A ва B моддаларнинг дастлабки парциал босимлари.

Реакция учун олинган моддалардан ҳар бирининг дастлабки концентрацияси (ёки парциал босими) 1 га тенг бўлганда реакциянинг изотерма тенгламасидаги иккинчи ҳаднолга тенг бўлади. Бу ҳолда қуйидаги тенгламалар ҳосил бўлади:

$$A_v = R\cdot T \ln K_c \text{ ва } A_p = R\cdot T \ln K_p \qquad \text{(VII,12)}$$

ёки

$$-\Delta F^\circ = 2{,}303\ RT \ln K_c \text{ ва } -\Delta G^\circ = 2{,}303\ RT \ln K_p \qquad \text{(VII,12}^a\text{)}$$

Бу формулаларга асосланиб, айни температурада реакциянинг максимал ишини мувозанат константаси катталигидан ҳисоблаб топиш мумкин. Максимал ишнинг ишорасига кўра реакция айни шароитда қайси томонга боришини олдиндан айтиш мумкин. Агар $A_v>0$ бўлса, реакция чапдан ўнгга, яъни тўғри йўналишда боради. Агар $A_v<0$ бўлса, реакция тескари йўналишда боради, $A_v=0$ бўлса, система химиявий мувозанат ҳолатида бўлади.

$A_p=\Delta G$ бўлганлиги учун бу муносабатларни қуйидагича ёзиш мумкин: $\Delta G=0$ бўлса система мувозанат ҳолатига келади; $\Delta G^\circ<0$ бўлса реакция тўғри йўналишда боради; $\Delta G^\circ>0$ бўлса реакция тескари йўналишда боради.

Демак, реакция вақтида система эркин энергияси ўзгаришининг ишорасига ва қийматига қараб, айни системада химиявий реакциянинг бориш ва бормаслиги ҳақида фикр юритиш мумкин.

10-§. Реакциянинг изохора ва изобара тенгламалари

Температура ошганда химиявий процесс қайси томонга боришини Ле-Шателье принципи асосида аниқ айтиш мумкин. Температура ортганда процесс иссиқлик ютиладиган реакция томон боради. Масалан, $N_2+3H_2 \rightleftarrows 2NH_3+92{,}2$ кЖ, мувозанат температура ортганда NH_3 ажралиб чиқиш томонига ўзгаради.

Температура ўзгариши билан мувозанат константаси ҳам ўзгаради, чунки химиявий мувозанатдаги икки қарама-қарши реакциянинг тезлик константалари k_1 ва k_2 температура ўзгарганда бир хилда ўзгармайди $\left(K=\frac{k_1}{k_2}\right)$. Масалан, мувозанат ҳолатидаги $H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$ система 283° дан 508° гача қиздирилганда, HI нинг H_2 ва I_2 га ажралиш тезлиги тахминан 112000 марта ортади, лекин шу шароитда H_2 ва I_2 дан HI нинг ҳосил бўлиш тезлиги фақат 21000 марта ортади. Шунинг учун температура ўзгариши билан системанинг мувозанат константаси ўзгаради.

Химиявий мувозанатга температуранинг таъсирига доир миқдорий нисбатни аниқлаш мақсадида, аввало Гиббс-Гельмгольц тенгламасини (термодинамик тенглама) чиқарамиз.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни билан танишилганда қайтар процесс билан ишлайдиган иссиқлик машинасининг фойдали иши, иссиқлик ва температуралар орасида қуйидагича боғланиш борлиги кўриб ўтилган эди.

$$\frac{A}{Q}=\frac{T_1-T_2}{T_1} \qquad \text{(VII,13)}$$

Қайтар изотермик процессда максимал иш система эркин энергиясининг камайишига тенглиги эътиборга олинса, юқоридаги тенглама қуйидагича ёзилади:

$$-\frac{\Delta F}{Q}=\frac{\Delta T}{T}$$

Температура чексиз оз ўзгарганда:

$$-\frac{d(\Delta F)}{Q}=\frac{dT}{T} \text{ ёки } Q=-T\frac{d(\Delta F)}{d\cdot T} \text{ ҳосил бўлади.}$$

Агар бу тенгламага $Q=\Delta u+A$ формуладан Q нинг қиймати қўйилса, $A=\Delta u-\Delta F$ бўлгани учун қуйидаги муҳим муносабат (Гиббс-Гельмгольц тенгламаси) келиб чиқади.

$$\Delta F=\Delta u+T\frac{d(\Delta F)}{dT} \text{ ёки } \Delta u+A_u=T\frac{dA}{dT} \qquad \text{(VII,14)}$$

$$\Delta G=\Delta H+T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p \text{ ёки } \Delta H+A_p=T\frac{dA_p}{dT}$$

Температура ўзгариши билан мувозанат константасининг ҳам ўзгаришида қандай боғланиш борлигини аниқлаш учун Гиббс-Гельмгольц тенгламаси билан реакциянинг изотерма тенгламасидан фойдаланилади:

$$\Delta F=\Delta u+T\left(\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right)_v \text{ (Гиббс-Гельмгольц тенгламаси)}$$

$$\Delta F=-R\cdot T\ln K_c \text{ (реакциянинг изотерма тенгламаси)}$$

Агар ΔF ни T бўйича дифференциалласак:

$$d(\Delta F)=-R\ln K_c\,dT-RTd\ln K_c \qquad \text{(VII,15)}$$

келиб чиқади, бу қиймат Гиббс-Гельмгольц тенгламасига қўйилса:

$$\Delta u-\Delta F=T\frac{R\ln K_c d\,T+R\cdot T\cdot d\cdot\ln K_c}{dT}$$

ёки

$$\Delta u-\Delta F=R\cdot T\ln K_c+RT^2\frac{d\ln K_c}{dT} \qquad \text{(VII,16)}$$

ҳосил бўлади, бундан $\Delta F=-RT\ln K_c$ айириб ташланса,

$$\frac{d\ln K_c}{dT}=\frac{\Delta u}{RT^2} \qquad \text{(VII,17)}$$

ифода келиб чиқади.

Δu нинг камайиши реакциянинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик эффектига тенг, яъни

$$Q_V=-\Delta u$$

эканлиги эътиборга олинса:

$$\frac{d\ln K_c}{dT}=-\frac{Q_V}{R\cdot T^2}$$

формула ҳосил бўлади.

Бу ифода реакциянинг *изохора тенгламаси* дейилади. У реакциянинг иссиқлик эффекти ва мувозанат константасининг температурага боғлиқлигини ифодалайди.

Агар химиявий реакция ўзгармас босимда олиб борилса:

$$\frac{d\ln K_p}{d\,T}=\frac{Q_p}{R\cdot T^2} \text{ ёки } \frac{d\ln K_p}{dT}=\frac{\Delta H}{R\cdot T^2} \qquad \text{(VII,18)}$$

ифода келиб чиқади; бу ерда Q_p — реакциянинг ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти ($\Delta H=-Q_p$), бу тенглама реакциянинг *изобара тенгламаси* деб аталади. Бундан фойдаланиб, реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаб топиш мумкин. Бу ҳолда Гиббс-Гельмгольц тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\Delta G = \Delta H + T \cdot \frac{d(\Delta G)}{d \cdot T} \qquad (VII,14^a)$$

Реакциянинг изохора ва изобара тенгламалари химиявий мувозанатга температуранинг таъсирини миқдорий жиҳатдан тасвирлайди. Агар реакция иссиқлик чиқариш билан борса, яъни $Q > 0$ бўлса, бундай реакция учун $\frac{d \ln K_p}{d \cdot T} < 0$ ва, демак $\frac{d K_p}{d \cdot T} < 0$;

иккинчи сўз билан айтганда, *экзотермик реакцияларда мувозанат константаси температура ортиши билан камаяди.* Иссиқлик ютилиши билан борадиган, яъни *эндотермик реакцияларда мувозанат константаси температура ошган сари ортади,* бошқача айтганда, химиявий мувозанат ҳолатидаги система қиздирилса мувозанат эндотермик процесс томонга силжийди. Демак, реакциянинг изобара тенгламасини анализ қилиш натижасида Ле-Шателье принципи асосида топилган хулосага келинади.

Реакциянинг иссиқлик эффекти маълум бўлса, изохора ва изобара тенгламалари мувозанат константасининг температура ўзгариши билан ўзгаришини ҳисоблаб чиқариш мумкин, агар мувозанат константасининг ўзгариши маълум бўлса, химиявий реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаб топиш мумкин. Бундай ҳисоблашларни бажариш учун изобара ёки изохора тенгламаларини интеграллаш керак. Агар у тенгламаларни температуранинг катта ўзгаришларига татбиқ этмоқчи бўлсак, интеграллашда иссиқлик эффектининг температура ўзгариши билан ўзгаришини ҳам назарда тутишга тўғри келади. Лекин температура кам ўзгарганда реакция иссиқлик эффектининг температура ўзгариши билан ўзгаришини эътиборга олмаса ҳам бўлади. У вақтда изохора ва изобара тенгламалари интегралгандан кейин қуйидаги шаклда ёзилади:

$$\ln K_c = \frac{+Q_V}{R \cdot T} + C_1 \text{ ва } \ln K_p = \frac{+Q_p}{R \cdot T} + C_2 \qquad (VII,19)$$

бу ерда: C_1 ва C_2 — интегралаш константалари. Температура T_1 дан T_2 га ўзгарганда мувозанат константаси K_1 дан K_2 га ўзгарса, юқоридаги тенгламалар ўзгармас босимда қуйидаги шаклда ёзилади:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q_p}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \text{ ёки } \ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Q — реакциянинг иссиқлик эффекти (0 ёки). Агар $\ln x = 2{,}303 \lg x$ ва $R = \left(8{,}314 \frac{Ж}{К \cdot моль}\right)$ эканлигини назарда тутсак:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{19{,}14} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

формула келиб чиқади.

Бу формулалар K_1 ва K_2 маълум бўлганда ΔH ни, ΔH ва K_1 маълум бўлганда эса K_2 ни ҳисоблаб топишга имкон беради. Натижада биз бир неча тенгламаларга эга бўламиз:

1) Реакциянинг мувозанат константаси K билан Гиббс энергияси орасида

$$\Delta G^\circ T = -2{,}303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K$$

$T = 298\ K\ (25^\circ C)$ учун $\Delta G_{298} = -5{,}69 \lg K_{298}$

2) $\lg \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_{298}}{19{,}14}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

Бу тенгламадан фойдаланиб, T_1 даги мувозанат константа маълум бўлса, T_2 даги мувозанат константани топиш мумкин.

11-§. Клаузиус — Клапейрон тенгламаси

Бир компонентли системада фазалар бир-бирига айланиши мумкин. Масалан, сув буғланади, муз суюқланади ва ҳоказо. Фазаларнинг бир-бирига бу каби айланишида температура ва босим орасидаги боғланиш Клаузиус — Клапейрон тенгламаси билан ифодаланади:

$$L = T \cdot \frac{dP}{dT}(V_2 - V_1) \qquad (VII,21)$$

бу ерда L — бир фазанинг иккинчи фазага айланиш иссиқлиги; V_2 — юқорироқ температурада барқарор бўлган фазанинг ҳажми; V_1 — пастроқ температурада барқарор бўлган фазанинг ҳажми; T — икки фазанинг мувозанат температураси.

Агар V_2, V_1 ва L маълум бўлса, температура ўзгариши билан босим қайси томонга ўзгаришини билиш мумкин.

Масалан, сув буғга айланганда Клаузиус—Клапейрон тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_2 - V_1)}{L} \qquad (VII,21а)$$

бу ерда L — сувнинг бугга айланиш иссиқлиги, T — сувнинг бугга айланиш температураси, V_2 — буғнинг ҳажми, V_1 — сувнинг ҳажми. Агар $\frac{dT}{dP} > 0$ бўлса, босим ортиши билан модданинг қайнаш температураси ҳам ортади; агар $\frac{dT}{dP} < 0$ бўлса, босим ортиши билан моддаларнинг фаза ўзгариш температураси пасаяди. Клаузиус — Клапейрон тенгламасидан фойдаланишда суюқликнинг ҳажми буғнинг ҳажмига қараганда ғоят кичик эканлигини назарда тутсак, юқоридаги тенглама қуйидаги шаклни олади:

$$L = T \frac{dP}{dT} \cdot V_2 \qquad (VII,21б)$$

Критик температурадан узоқ температурадаги буғ учун $PV_2 = RT$ формулани татбиқ этиб, ундан V_2 ни топамиз: $V_2 = \frac{RT}{P}$. Энди Клаузиус — Клапейрон тенгламаси қуйидагича ёзилади.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{LP}{R \cdot T^2}$$

лекин $\frac{dP}{P} = d \ln P$ бўлгани учун $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{L}{R \cdot T^2}$ га тенг. Бу тенглама T ўзгариши билан L ўзгармайди деб фараз қилиб интегралланган дан кейин:

$$\ln P = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \qquad \text{(VII,22)}$$

формула ҳосил бўлади. Натурал логарифмдан ўнлик логорифмга ўтилса.

$$\lg P = -\frac{L}{2{,}303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + C \qquad \text{(VII,22a)}$$

келиб чиқади.

Бу тенгламани чиқаришда буғ идеал газ қонунларига бўйсунади деб фараз қилинган, аслида буғ бу қонунларга тўла бўйсунмайди. Шунинг учун ҳам Клаузиус — Клапейрон тенгламаси тақрибийдир.

Мисол. Қандай босимда сув 197° да қайнайди. Маълумки, 100° да ва 1 атм босимда 1 г сувни буғга айлантириш учун 2,26 кЖ иссиқлик керак бўлади.

Ечиш. Клаузиус — Клайперон тенгламасини ёзиб:

$$d \ln P = -\frac{L}{P} \cdot \frac{dT}{R \cdot T}$$

P_1 ва P_2 гача ва T_1 дан T_2 гача интегралланади. Натижада:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{L}{2{,}303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

келиб чиқади: бу ерда $L = 2{,}26 \cdot 18$ кЖ/г. $P_1 = 1$ атм, $R = 8{,}314$ Ж (к/моль), $T_1 = 373°C$, $T_2 = 470{,}2°$. P ни топиш керак.

$$\lg \frac{P_2}{1} = \frac{2{,}26 \cdot 18 \cdot 1000}{2{,}303 \cdot 8{,}314} \cdot \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{470{,}2} \right)$$

дан P_2 топилади; $P_2 = 20$ атм бўлиб чиқади. Демак, 20 атм босимда сув 197°C да қайнайди.

VII БОБГА ДОИР САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Химиявий мувозанат нима?

Этерификация ва совунланиш реакциялари мисолида мувозанатлар ҳолатини тушунтириб беринг.

2. Химиявий мувозанат қарор топганини қандай билиш мумкин?

3. Массалар таъсири қонунининг таърифини айтиб беринг. Қайтар реакциялар учун бир неча мисол келтиринг.

4. Химиявий мувозанат қандай белгилар билан характерланади?

5. Турли процессларнинг ўз-ўзича бориши ва мувозанат ҳолатига келиши қандай шартларга риоя қилади? Бунда термодинамик функциялар қандай ўзгаради?

6. K_c ва K_p орасида қандай боғланиш бор? Қандай реакцияларда K_p дан фойдаланилади?

7. Нима сабабдан гетероген системалар учун мувозанат константа ифодасини ёзишда конденсатланган (қаттиқ ва суюқ) моддаларнинг концентрациясидан фойдаланилмайди?

8. Гиббс- Гельмгольц тенгламаси нимадан иборат?

9. Вант- Гоффнинг $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ тенгламасидан фойдаланиб, химия тарихида С. Аррениус ўзининг $K = K_0 l^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$ тенгламасига келган. Бунда Аррениус қандай мулоҳаза юритган? Сиз бу ҳақда нималар дея оласиз?

10. Ле-Шателье принципи нимадан иборат?

11. $PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5$ реакцияси учун K_p нинг қиймати топилсин; маълумки, 0°C да мувозанат қарор топганида PCl_3 нинг парциал босими 0,2 атм, Cl_2 нинг парциал босими 0,1 атм, PCl_5 нинг парциал босими эса 1,2 атм. Мувозанат константа айни мисолда қандай бирликлар билан ифодаланади (Жавоби: 60 атм$^{-1}$).

12. $COCl_2$ (газ) $\rightleftarrows$ CO (газ) + Cl_2 (газ) дан иборат мувозанат берилган. Мувозанат қарор топганидан кейин $C_{COCl_2} = 10 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $C_{CO} = 2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ ва $C_{Cl_2} = 4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ бўлган мувозанат константаси топилсин (Жавоб: 0,8).

VIII БОБ. ЭЛЕКТР ХИМИЯ. ЭЛЕКТР ЮРИТУВЧИ КУЧЛАР

1-§. Кириш

Электр химия физик химиянинг бир бўлими бўлиб, химиявий энергиянинг электр энергияга ва аксинча, электр энергиянинг химиявий энергияга айланишини ўрганади. Одам ва ҳайвонлар организмида содир бўладиган электр химиявий ҳодисалар жуда қизиқарли. Скелет мускулларининг ҳаракатлари, юрак қисқариши, марказий нерв системаси ҳужайраларининг қўзғалиши, импульсларнинг нерв толалари бўйлаб тарқалиши организмдаги электр ҳодисаларига мисол бўла олади. Электр химияда электр энергиянинг электр химиявий ёки гальваник элементлар деб аталувчи асбобларда ҳосил бўлиши ва электролиз ҳодисалари кенг ўрганилади. Гальваник элементларнинг ишлаши электрод потенциалларнинг ҳосил бўлишига боғлиқ бўлгани учун биз аввал ана шу масалани кўриб чиқамиз.

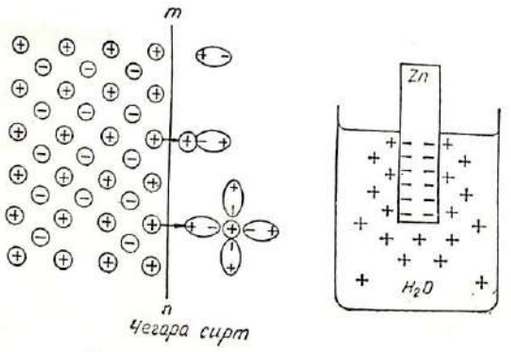
2-§. Электрод потенциаллар

Сувга туширилган металл юзасида электр қават — потенциаллар айирмаси вужудга келишини тадқиқотчилар XVIII асрдаёқ пайқаганлар.

Металл сувга ботирилганда сувнинг қутбли молекулалари таъсирида металл ионлари кристаллик панжарадан ажралиб чиқишга интилади ва сувга ўта бошлайди. Чунки катионлар гидратланишга ҳаракат қилади. Унинг тенгламаси қуйидагича:

$$Me \rightleftarrows Me^{n+} + ne \qquad \text{(VIiI,1)}$$

Катионларнинг эритмага ўтиши натижасида металл ўзида қолган электронлар ҳисобига маълум манфий зарядга эга бўлади, бунга яқин масофада турган сув қавати эса металл катионлари ҳисобига мусбат зарядланади. Металл билан сув чегарасида *қўш электр қават* ҳосил бўлади (23-расм). Металл сиртида пайдо бўлган потенциал металл ионларининг сувга ўтиш процессига тўсқинлик қилади. Агар шу металл ўзининг бирор тузи эритмасига туширилса металл ионларининг эритмага ўтишга эритмада бўлган шу металл ионлари қаршилик кўрсатади. Бу қаршиликнинг намоён бўлиш сабаби шундаки, эритмадаги металл ионлари металлнинг кристаллик панжараси таркибига киришга интилади. Бу қаршилик кучи эритмадаги ионлар концентрациясига тўғри пропорционал бўлади.



23- расм. Қўш электр қават.

Металл ва унинг тузи эритмасидан иборат системада металл манфий зарядланади, агар катионларнинг металлга ўтиш процесси устунлик қилса, металл мусбат зарядли бўлади.

Иккала ҳолда ҳам металл сирти билан суюқликнинг ёндошган қаватида потенциаллар айирмаси ҳосил бўлади. Бу потенциаллар айирмаси ионларнинг металлдан эритмага ёки аксинча, эритмадан металлга ўтишини чегаралаб қўяди. Ҳар бир металл ва унинг маълум концентрациядаги тузи эритмаси маълум потенциал қийматга эга.

Электрод потенциаллар қиймати E ни Нернст тенгламаси ёрдамида ҳисоблаш мумкин:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a \qquad \text{(VIII,2)}$$

бунда E°—стандарт электрод потенциал, R — газ доимийлиги, n — металл ионларининг валентлиги, F — Фарадей сони (96500 кулон).

$\ln a$—эритмадаги металл ионлари активлигининг натурал логарифмаси.

Агар активлик ўрнига эритма концентрацияси C қўйилса, Нернст тенгламаси қуйидаги кўринишни олади:

$$E = E^\circ + \frac{2{,}303\ R \cdot T \lg C}{nF} \qquad \text{(VIII,2a)}$$

Агар $C = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ бўлса (VIII,2a) тенгламанинг ўнг томонидаги иккинчи ҳад нолга тенг бўлади; у ҳолда $E = E^\circ$ бўлиб, Нернст тенгламаси 20°С учун қуйидагича ёзилади:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}058}{n} \lg C \qquad \text{(VIII,3)}$$

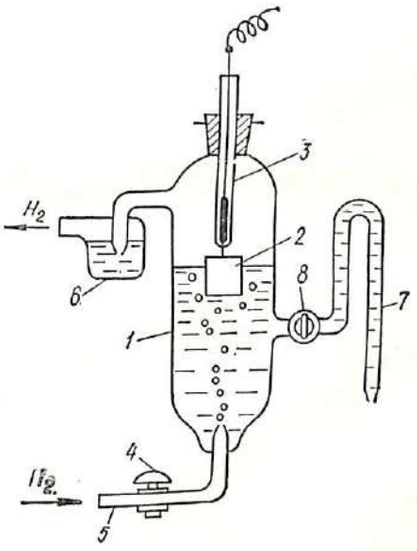
Ҳозирча электрод потенциалларнинг абсолют қийматини ўлчаш мумкин бўлмаганидан уларнинг қийматларини бирор бошқа электрод потенциали билан солиштириб топилади. Шу мақсадда халқаро миқёсда водород электрод потенциали «ноль» деб эталон сифатида қабул қилинган. Водород электрод тайёрлашда платинанинг газ ҳолатидаги водородни ютиш қобилиятидан фойдаланилади. Бунда водородни ўзига ютган платина пластинка (ёки платина сим) худди «водород таёқча» бўлиб қолади, бу электрод таркибида водород ионлари бўлган эритмага туширилганда қуйидаги мувозанат процесс боради:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e$$

Водород электрод схемаси 24-расмда келтирилган.

Расмдан кўриниб турибдики, таркибида водород ионлари бўлган эритмага платина пластинка тушириб, эритма орқали водород гази юборилади. Водород жуда тоза бўлиши керак. Яхшиси ишқор эритмаси солинган сувни электролиз қилиш орқали водород олиб, уни яхшилаб тозалаб, платина пластинкага юборин лозим. Водород электрод; $2H^+(H_2/Pt)$ кўринишида ишораланади.

$\frac{1}{2} H_2 \rightleftarrows H^+ + e$ процессга Нернст тенгламасини татбиқ этиб, водород электрод потенциалининг нфодаси 20°С да қуйидагича ёзилади.

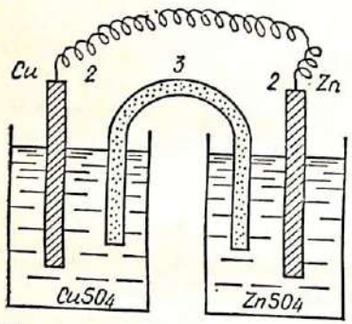


24- расм. Водород электрод.

$$E = E^\circ + \frac{0{,}058}{1} \lg[H^+] \qquad (VIII, 3a)$$

Бу ерда E° — водород ионлари концентрацияси 1 $\frac{моль}{л}$ бўлган эритмага бир атмосфера босимдаги водород юборилганда ҳосил бўладиган потенциал, (H^+) — водород ионлари концентрицияси.

Сандарт водород электрод потенциали $E^\circ = 0$ эталон сифатида қабул қилинган. Барча бошқа электрод потенциаллар қиймати стандарт водород электрод потенциалига нисбатан ўлчанади. Стандарт водород элетрод потенциали эса юқорида айтиб ўтилганидек, шартли равишда нолга тенг деб қабул қилинган.



25- расм. Якоби элементи схемаси:

1 — гальванометр, 2 — мусбат электрод (катод), 2 — манфий электрод (анод), 3 — калий хлориднинг елимли эритмаси тўлдирилган сифон.

Химиявий реакция натижасида электр энергияси ҳосил қилувчи мослама гальваник элемент деб аталади. Гальваник элемент ҳосил қилиш учун бир-бирига тегиб турган икки электролит эритмасига 2 хил металл туширилиб, улар ташқи занжирга уланади. Масалан, Якоби элементи мис сульфат эритмасига туширилган мис пластинка ва рух сульфат эритмасига туширилган рух пластинкадан иборат бўлиб иккала эритма бир-бири билан сифон орқали бирлаштирилган (25-расм). Гальваник элемент қайтар ҳолатда ишлаганида ҳосил бўладиган потенциалларнинг максимал айирмаси ўша элементнинг электр юритувчи кучи (ЭЮК) дейилади.

Якоби элементи қайтар гальваник элемент учун мисол бўла олади.

Эритмалар бир-бири билан KCl нинг елимли эритмаси тўлдирилган сифон орқали туташтирилади ёки икки эритма орасига яримўтказгич парда қўйилади. Олинган Zn ва Cu электродларининг стандарт потенциаллари:

$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76B; \quad E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34B$$

бунда рух пластинка эриб рух ионлари эритмага ўтади, мис ионлари эса мис пластинкада ажралиб чиқади:

$$Zn^\circ \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$
$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^\circ$$

Агар Cu ва Zn электродлари сим орқали ўзаро уланса, ортиқча электронлар Zn электроддан (аноддан) Cu электродга (катодга) ўтади ва ташқи занжирда ток пайдо бўлади.

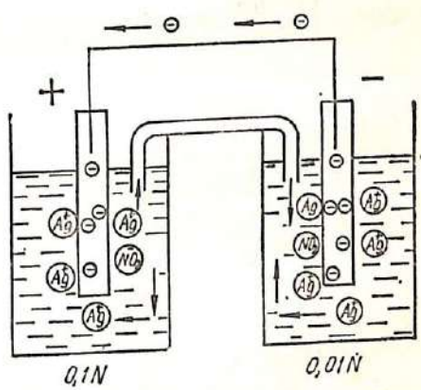
Рухдан мис пластинкага ўтадиган электронлар мис сульфат эритмасидаги Cu^{2+} ионларини нейтраллаб, электрнейтрал мис атомларига айлантиради. Эркин қолган SO_4^{2-} ионлари ярим ўтказгич парда орқали ўтиб, рух ионлари билан бирикиб $ZnSO_4$ ҳосил қилади. Гальваник элемент рух пластинка бутунлай эриб кетгунча ишлайверади.

Диффузион потенциални назарга олмай ҳисобланган ЭЮК нинг қийматини $E = E_1 - E_2$ орқали ҳисоблаш мумкин, бунда E — гальваник элементнинг — ЭЮК, $E_1 - E_2$ мусбат электрод потенциал, E_2 — манфий электрод потенциал. Демак, гальваник элементнинг ЭЮК қиймати унинг электрод потенциаллари айирмасига тенг. 27-жадвалда кўпгина металларнинг 25°C даги стандарт электрод потенциаллари келтирилган.

3- §. Концентрацион элементлар

Бундай гальваник элементларда электродлар бир хил металлдан ва бир тузнинг турли концентрациядаги икки эритмасидан иборат бўлади (26- расм).

Элементнинг ўнг томонидаги электроди юқори концентрацияли туз эритмасига туширилгани учун каттароқ қийматга эга бўлади. Демак, электронлар оқими ташқи занжир туташтирилганидан чапдан ўнгга қараб йўналади, натижада ўнг томондаги электродда кумуш ажралади, чап томондаги электродда эса кумуш астасекин эрий бошлайди. Айни вақтда элементнинг ўнг қисмида NO_3^- анионлари, чап қисмида Ag^+ катионлари тўплана бошлайди. Улар KCl ли сифон орқали қарама-қарши томонга диффузияланади; бунда NO_3^- ионлари тезроқ ҳаракат қилади.



26- расм. Концентрацион гальваник элемент схемаси.

Концентрацион элементда энергия манбаи элементнинг икки томонидаги туз концентрацияларининг тенглашиши билан ўлчанади. Концентрацион элементнинг ЭЮК 20°C да қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$E = \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{C_1}{C_2} \qquad (VIII, 4)$$

бунда T — абсолют температура.

n — ион валентлиги.

C_1 ва C_2 — эритмалардаги кумуш ионининг концентрациялари.

27-жадвал

Металларнинг 25°С даги стандарт электрод потенциаллари

Электрод	Электроддаги реакция	Стандарт потенциал қиймати, В ҳисобида
Li^+/Li	$Li + e \rightleftarrows Li$	−3,02
K^+/K	$K^+ + e \rightleftarrows K$	−2,92
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightleftarrows Ba$	−2,90
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftarrows Ca$	−2,87
Na^+/Na	$Na^+ + e \rightleftarrows Na$	−2,71
Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2e \rightleftarrows Ti$	−1,75
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftarrows Al$	−1,67
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftarrows Mn$	−1,05
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$	−0,76
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftarrows Cr$	−0,71
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe$	−0,44
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftarrows Cd$	−0,40
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftarrows Co$	−0,28
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftarrows Ni$	−0,25
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn$	−0,14
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftarrows pb$	−0,13
$2H^+/H_2$, Pt	$H^+ + e \rightleftarrows \frac{1}{2} H_2$	−0,00
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu$	+0,34
OH^-/O_2, Pt	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e \rightleftarrows 2OH^-$	+0,40
$Hg_2^{2+}/2Hg$	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftarrows 2Hg$	+0,789
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag$	+0,799
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} 2e \rightleftarrows Pt$	+1,20
Au^+/Au	$Au^+ + e \rightleftarrows Au$	1,70
F^-/F_2, Pt	$F_2 + 2e \rightleftarrows 2F^-$	2,87

3-§. Диффузион ва суюқликлараро потенциаллар

Турли концентрациядаги эритмалар бир-бирига туташтирилганда эриган модда кичик концентрацияли эритма томонига диффузияланади. Турли элетролитлар ионларнинг диффузияланиш тезлиги турлича бўлса, тезроқ ҳаракат қиладиган ионлар секин ҳаракатланувчи ионлардан олдинда бўлиб қолади. Турлича зарядланган ионларнинг гўё икки оқими ҳосил бўлади. Натижада кичик концентрацияли эритма «тез юрувчи»

ионлар зарядининг белгиси билан ифодаланадиган потенциалга, бир қадар юқори концентрацияли эритмада эса секин ҳаракатланувчи ионлар зарядига эга бўлган потенциал вужудга келади, бу потенциал ионларнинг ҳаракат тезлигини ўрта ҳолга келтиради. Гальваник элементларда эритмаларнинг туташиш чегарасида ҳам диффузион потенциаллар пайдо бўлиши мумкин. Диффузион потенциал ҳақидаги назария М. Планк (кейинчалик Гендерсон) томонидан ривожлантирилди. Уларнинг тадқиқотлари асосида диффузион потенциални ҳисоблаш учун қуйидаги тенглама таклиф қилинди:

$$E_д = \frac{2{,}303\ RT}{F} \frac{u - v}{u - v} \lg \frac{C_1}{C_2} \qquad \text{(VIII, 5)}$$

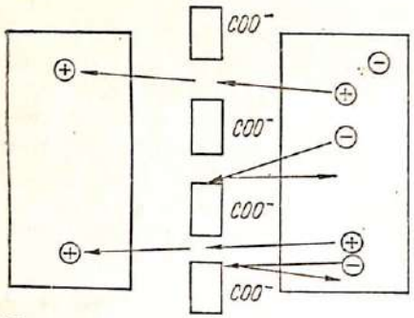
Бу ерда u ҳам v — катион ва аниониинг ҳаракатчанлиги, C_1 — «қуюқ» эритма концентрацияси, C_2 — «суюқ» эритма концентрацияси, агар бу эритмалар юқори концентрацияда олинган бўлса (VIII,5) формулада $\lg \frac{C_1}{C_2}$ ни $\lg \frac{a_1}{a_2}$ билан алмаштириш керак, бунда a_1 — «қуюқ» эритма активлиги, a_2 — «суюқ» эритма активлиги, $E_д$ — диффузион потенциал қиймати.

Элементнинг электр эритувчи кучини ўлчашда диффузион потенциал пайдо бўлиши билан боғлиқ ҳолатни камайтириш учун электродлар KCl билан тўйинтирилган агар-агар (елимли) кўприк орқали туташтирилади. Калий ва хлор ионларининг ҳаракатчанлиги деярли бир хил қийматга эга, шунинг учун улар қўлланилганида турлича зарядланган ионларнинг ҳаракат тезликлари бараварлашади. Натижада диффузион потенциалнинг гальваник элементнинг электр эритувчи кучига зарарли таъсири камаяди.

Биологик объектларда ҳам диффузион потенциаллар пайдо бўлади; ҳужайраларнинг қавати зарарланганда уларнинг танлаб ўтказувчанлиги бузилади ва электролитлар ҳужайрага (ёки ундан ташқарига) концентрацияларнинг фарқига қараб диффузиялана бошлайди. Айни вақтда зарарланиш потенциали, яъни диффузион потенциал юзага чиқади. Унинг қиймати 30—40 мВ га етиши мумкин. Диффузия процесси тугаши билан потенциал нолгача пасаяди. Одатда зарарланган тўқима зарарланмаганга нисбатан манфий зарядланади.

4-§. Мембрана потенциали

Турли концентрациядаги электролитлар фақат маълум зарядли ионларгина ўта оладиган мембрана (ярим ўтказгичлар) билан ажратилганда мембрана потенциали ҳосил бўлади. Мембрана фақат катион ёки анионларни ўтказиб, қарамақарши зарядли ионларни ўтказмайди. 27-расмда фақат катионларни ўтказадиган мембрана схемаси берилган. Мембрана сиртидаги манфий зарядли карбоксил группалар мусбат зарядли ионларни ўзига тортади ва бу ионларни мембрана орқали ўтказади, анионларга эса қаршилик кўрсатади, уларни



27- расм. Манфий зарядланган мембранада мембрана потенциалининг ҳосил бўлиши (манфий зарядланган ионлар тез ҳаракат қилганида).

ўтказмайди, натижада мембрана потенциали ҳосил бўлади. Фақат анионларни ўтказадиган мембраналар ҳам мавжуд. Мембрана потенциалининг пайдо бўлиши мембрананинг химиявий структураси ва тузилишигагина эмас, балки ионлар катта-кичиклигининг мембрана ғовакларига тўғри келмаслигига ҳам боғлиқ бўлади. Мембрана потенциаллари анча барқарор бўлиб, бир неча ойгача сақланиш хоссасига эга.

Ўсимлик ва ҳайвон организми тўқималарида ҳатто биргина ҳужайра ичида ҳам мембрана потенциали ҳосил бўла олади. Булар организмда турли биопотенциаллар ва биотокларни ҳосил қилади.

5- §. Гальваник элементнинг электр юритувчи кучи ва реакциянинг мувозанат константаси

Гальваник элементда содир бўладиган химиявий реакциянинг изотермик тенгламасидан фойдаланиб, э.ю.к. билан электролитлар концентрациялари (аниқроқ айтганда активликлари) орасидаги боғланишни топиш мумкин.

Агар гальваник элементда

$$nA + mB \rightleftarrows pC + qD$$

реакция содир бўлса, системада эркин энергиянинг ўзгариши қуйидаги изотермик тенглама билан ифодаланади:

$$-\triangle F = RT \ln K_c - RT \ln \frac{C_c^q \cdot C_Д^p}{C_A^n \cdot C_B^m} \qquad \text{(VIII, 6)}$$

Бу тенгламадаги $\triangle F$ ўрнига nFE ни қўйсак, E учун қуйидаги тенгламани оламиз:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_c - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_c^Д \cdot C_Д^p}{C_A^n \cdot C_B^m}$$

Агар $\frac{RT}{nF} \ln K_c$ ни $E°$ билан белгиласак:

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_c^p \cdot C_Д^q}{C_A^u \cdot C_Б^m} \qquad \text{(VIII, 7)}$$

келиб чиқади. Бу тенглама электр химия масалаларини ҳал қилишда ниҳоятда катта аҳамиятга эга; чунончи у мувозанат константасини аниқлашга имкон беради. Агар $\frac{C_c^p \cdot C_Д^q}{C_A^n \cdot C_B^m} = 1$ бўлса, $E = E°$ га тенг. $E°$ — гальваник элементнинг стандарт (ёки нормал) электр юритувчи кучи номи билан юритилади. $E°$ нинг қиймати реакциянинг мувозанат шароитига мувофиқ келади:

$$E° = \frac{RT}{nF} \ln K_c \qquad \text{(VIII, 7a)}$$

Мисол. Қалай ва қўрғошин электродидан тузилган:

$$Sn\,|\,Sn^{2+}\,||\,Pb^{2+}\,|\,Pb$$

гальваник элементнинг стандарт электр юритувчи кучи 25°С да 0,014 вольтга тенг.

$$Pb^{2+} + Sn \rightleftarrows Sn^{2} + Pb$$

реакциянинг мувозанат константаси топилсин.

Ечиш

$$E° = \frac{RT}{nF} \ln K_c$$

тенгламадан фойдаланамиз:

$$0{,}014 = \frac{8{,}316 \cdot 298 \cdot 2{,}303}{2 \cdot 96500} \lg K_c = 0.026 \lg K_c \text{ ёки } \lg K_c = 0{,}5378;$$

бундан

$$K_c = 3{,}45$$

6-§. Электродларнинг турлари

Электродлар бир неча турда бўлади: а) биринчи тур электродлар, б) иккинчи тур электродлар. Улар қуйидаги шаклларда мавжуд. Газ электродлар, амальгамали электродлар, оксидланиш-қайтарилиш электродлари, шиша электродлар ва ҳоказо. **Биринчи тур электродлар** жумласига айрим металлнинг тузи эритмасига ботирилган ўша металл ёки металлмас электродлар киради. Уларда потенциал ҳосил қилувчи ион сифатида катион ёки анионлар бўлиши мумкин. Улар жумласига потенциаллари металл ионлар ва металлмас ионлар концентрацияларига боғлиқ бўлган электродлар киради. Металл ионли электродларни катионларга нисбатан қайтар электродлар дейилади. ПОИ-катионлар, яъни бу ерда потенциал ҳосил қилувчи ионлар — катионлардир. Металлмас ионли электродлар эса анионларга нисбатан қайтар электродлардир (уларни ПОИ-анионлар дейилади).

Иккинчи тур электродларда металл сиртини унинг ёмон эрийдиган бирикмаси (масалан, хлориди) қуршаб олади ва албатта, у жойда бир номли аниони бўлган яхши эрувчи электролит эритмаси ҳам мавжуд бўлиши керак. Масалан, металл сифатида симоб, ёмон эрув-

чан бирикма сифатида каломель (Hg_2Cl_2) ва яхши эрувчан электролит сифатида KCl бўлиши мумкин. Мисол:

а) $KCl \cdot aq$ /AgCl/ Ag ёки Cl^-, aq/AgCl/ Ag
б) $KCl \cdot aq$ /Hg_2Cl_2/ Hg ёки Cl^-, aq/Hg_2Cl_2/ Hg

Масалан, биринчи тур электрод Cu^{2+}/Cu да $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ реакция кетади; унинг электрод потенциали

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0{,}059}{2} \lg [Cu^{2+}]$$

«а» схемада электродда содир бўладиган реакция тенгламаси қуйидагидан иборат;

$$AgCl + e \rightleftarrows Ag + Cl^-$$

Бунда анионлар потенциал ҳосил қилишда иштирок этмайди. Электрод потенциал катталиги фақат катионлар концентрациясига боғлиқ бўлади;

$$E_{Ag^+/Ag} = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0{,}059 \lg [Ag^+]$$

Бу электрод катионга нисбатан ҳам, анионга нисбатан ҳам қайтар электрод ҳисобланади, чунки AgCl ёмон эрувчан модда бўлганлиги учун унинг тўйинган эритмасида эрувчанлик кўпайтмаси (ЭК) доимий қийматга эга. ($ЭК = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = const$) «б» схемада кўрсатилган электроддаги потенциални белгиловчи реакция тенгламаси:

$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$$

Бу схемада қўлланиладиган KCl нинг концентрацияси 0,1н, 1н ва тўйинган эритма ҳолида бўлиши мумкин. Каломель электроднинг потенциали фақат Cl^-ионлар концентрациясига боғлиқ.

Газ электродларда электрод реакция газлар иштирокида содир бўлади. Газ электрод учун водород электрод мисол бўла олади, хлор электрод ҳам газ электроддир. Уни тайёрлаш учун платина электродни хлор ионлари эритмасига ботириб, суюқликка доимо хлор гази юбориб турилади. Электрод процесси:

$$2Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2e$$

дан иборат. Бу электроднинг 25°C даги стандарт потенциали 1,395 В.

Кислород электродда платина электродни электролит эритмага ботириб суюқлик орқали кислород ўтказиб турилади. Электрод процесси: $2H_2O + O_2 + 4e \rightleftarrows 4OH^-$дан иборат. Кислород электроднинг 25°C даги стандарт потенциали 1,23 В. Кислород электрод анионларга нисбатан қайтар электроддир. Унинг pH = 14 даги потенциали 0,401 В.

Ҳар қандай газ электрод (масалан, водород электрод, кислород электрод) ўша газнинг эритмадаги иони ва газнинг ўзи билан контактда бўлган металл ўтказгичдан иборат. Металл ўтказгич электронларни системага келтириш ва системадан

кетказиш вазифасини бажариши системада бораётган реакцияда катализаторлик вазифасини бажариб, мувозанатнинг қарор топишини тезлаштириши ва эритмага ўз ионларини бермаслиги керак. Мана шу учта талабга фақат платина ва платина группа металлари жавоб бера олади. Шунинг учун ҳам амалиётда газ электродлар яратиш учун платинадан фойдаланилади.

Кумуш-кумуш хлорид электрод — сирти кумуш хлорид AgCl билан қопланган ва Cl^- ионлари бўлган эритмага ботирилган кумуш электроддир. Унинг электрод процесси:

$$Ag + Cl^- \rightleftarrows AgCl + e$$

дан иборат.

Унинг стандарт потенциали 25°C да 0,22 В га тенг.

Амальгамали электродлар. Бу электродларда электрод материали сифатида бирор металлнинг симобдаги қотишмаси олинади ва у шу металл тузи эритмасига ботирилади. Мисол тариқасида кадмий амальгамасининг кадмий тузи эритмасига туширилган электродини кўрсатиш мумкин. Унинг потенциали кадмийнинг амальгамадаги ва эритмадаги концентрацияларига боғлиқ бўлади.

Амальгамали электродлар полярографияда ва гальваник элементларда кенг қўлланилади.

Оксидланиш-қайтарилиш электродлари тайёрлаш учун бирор элементнинг оксидланган ва қайтарилган ионлари бўлган эритмага платина электрод туширилади. Электрод реакцияларда H^+, OH^- ионлар ва сув иштирок этади. Масалан, Fe^{3+} ва Fe^{2+} ионлари бўлган эритмага платина туширилади. Платина электродда потенциалнинг пайдо бўлишига сабаб шуки, $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$ тенгламага мувофиқ Fe^{3+} ва Fe^{2+} дан иборат системага электронлар бериш билан мувозанатни ўнгга, электронлар олиш билан чапга силжитиш мумкин. Агар платина сиртида Fe^{3+} ионлар мўл бўлса, темир ўзига электронлар олиб Fe^{2+} га қадар қайтарилади. Электрод бу электронларни йўқотгани учун мусбат зарядланади. Аксинча, агар Fe^{2+} ионлар мўл бўлса, электрод манфий зарядланади. Ҳосил бўлган потенциал қиймати $E = E_0 \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{(Fe^{3+})}{(Fe^{2+})}$ тенглама билан ифодаланади.

Шиша электрод — бош қисми юмалоқ ёки текис шаклга эга бўлган 0,01—0,001 мм қалинликдаги махсус нав шиша пайча; уни ўзгармас pH ли электролит эритмаси (масалан, 0,1 н HCl ёки буфер эритма) билан тўлатиб эритмага металл сим туширилади. Сўнгра шиша электрод синаладиган (pH номаълум) эритмага ботирилади. Шиша парданинг (мембрананинг) ички ва ташқи сиртларида ион алмашиниш процесслари содир бўлиши натижасида мембран потенциал юзага чиқади. Синаладиган эритмага ҳам металл сим туширилган бўлади (кўпинча ички ва ташқи эритмалар учун кумуш-кумуш хлорид электроддан фойдаланилади). Мембран потенциал қиймати ички ва ташқи эритмалардаги водород ионлар концентрациясига (ак-

тивлигига) боғлиқ. Ички электроднинг потенциал қиймати маълум бўлиши керак. Шиша электроднинг электр-химиявий схемаси:

Ташқи эритма pH_x	Шиша мембрана	Ички эритма 0,1н HCl эритмаси	Ички электрод AgCl, Ag

Шиша электродда потенциалнинг ҳосил бўлиш сабаби мембрана билан эритма орасида: $H^+_{эритма} + Na^+_{шиша} \rightleftarrows H^+_{шиша} + Na^+_{эритма}$ тенглама билан ифодаланадиган мембран процессининг мавжудлигидир. Шиша мембрананинг ион алмаштириш қобилияти шишанинг химиявий таркибига боғлиқ. Ички эритмада pH = const бўлгани учун шиша электроднинг потенциали фақат ташқи эритмадаги pH_x га боғлиқ. $T = 298K$ учун шиша электрод потенциали қуйидаги формула асосида топилади:

$$E = E^\circ_{шиша} - 0{,}059pH_x$$

Шиша электродлар назариясини Б. П. Никольский яратган. Шиша элетродлар турли (айниқса, оксидловчи ва ифлос) эритмаларнинг pH ларини ўлчашда кенг қўлланилади. Ундан pH = 0 дан pH = 12 гача бўлган чегарада фойдаланиш мумкин.

7-§. Солиштириш учун ишлатиладиган электродлар

Металлнинг нормал электрод потенциалини ўлчаш учун металл ўзининг бирор тузининг 1 моль/л концентрацияли эритмасига туширилади ва потенциали маълум бўлган иккинчи электрод билан бирлаштирилиб, гальваник элемент тузилади ва шу гальваник элементнинг ЭЮК ўлчанади. Кейин $E = E_1 - E_2$ формуладан фойдаланиб, E_2 топилади. Бу ерда E — гальваник элементнинг ЭЮК, E_1 — потенциали маълум электрод, E_2 — изланган нормал потенциал. Металларнинг нормал потенциали нисбийдир, уларнинг абсолют қийматини ўлчаб бўлмайди. Нормал потенциалларни ўлчашда нормал водород электроднинг потенциали шартли равишда нолга тенг деб олинади.

Водород электроднинг камчилиги юборилаётган водород босимини ҳамма вақт 1 атм да ушлаш ва тезлигини бир хилда сақлашнинг жуда қийинлигидир. H_2 да ҳеч қандай аралашмалар, айниқса, H_2S ва H_3As бўлмаслиги керак.

Шунга кўра амалда бирмунча қулай каломель электрод ишлатилади.

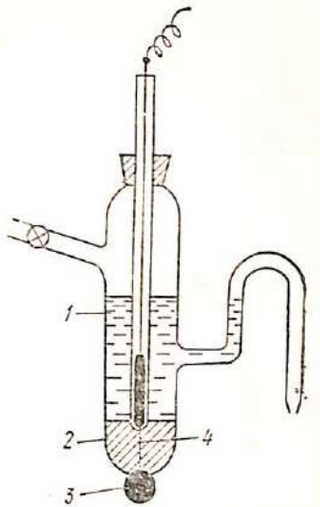
Каломель электрод. Бундай электрод тайёрлаш учун идиш тагига тозаланган симоб солиниб, устидан каломель пастаси (Hg_2Cl_2 — каломель + озроқ Hg + озроқ KCl эритмасидан иборат аралашма) қуйилади. Симоб каломелнинг $HgCl_2$ гача оксидланишига йўл қўймайди, шунинг учун пастага симоб қўшилади. Симобга Pt электрод туширилиб, у мис сим ёрдамида клеммага уланади. Бу электродда потенциал металлик Hg билан симобнинг катиони бўлган эритма

чегара Hg/Hg^+ юзада ҳосил бўлади. Каломель электроднинг схемаси: $Hg(Hg_2Cl_2)$ KClaq дан иборат. Каломель ўзининг эритмасида Hg^+ ва Cl^- ионларига диссоциланади:

$$Hg_2Cl_2 \rightleftarrows 2Hg^+ + 2Cl^-$$

Каломелнинг Cl^- иони билан бир хил Cl^- ионлари бўлган KCl таъсирида каломелнинг диссоциланиши камаяди. Шундай қилиб, KCl нинг айни концентрациясида ҳамда айни температурада Hg^+ ионларининг концентрацияси ўзгармас бўлади ва бунинг натижасида каломель электроднинг потенциали ўзгармасдан қолади. Каломель электроднинг потенциали:

$$E_к = E^0_к - 0{,}0577\ lgC_{Cl^-}$$



28- расм. Каломель электрод схемаси:

1 — KCl эритмаси, *2* — каломель пастаси *3*, — симоб, *4* — платина

бунда $E^0_к$ — каломель электроднинг нормал потенциали, яъни, $C_{Cl^-} = 1\frac{моль}{л}$ бўлган эритмадаги потенциал, KCl нинг тўйинган эритмасида 18°C учун $E_к = 0{,}2503$ В, 1 н KCl учун $E_к = 0{,}2864$ В, 0,1 н KCl учун $E_к = 0{,}3380$ В.

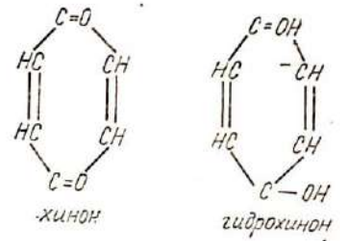
Каломель электрод ёрдамида тажриба йўли билан ҳар қандай электроднинг потенциалини аниқлаш мумкин. Каломель электрод ишлаганида қуйидаги реакция амалга ошади: $2Hg + 2Cl^- \rightleftarrows Hg_2Cl_2 + 2\bar{e}$

8-§. Индикатор электродлар

Эритмадаги ҳар хил ионларнинг концентрацияси электрометрик (потенциометрик) усулда гальваник элемент ёрдамида аниқланади. Бунинг учун гальваник элемент тузилади; гальваник элементнинг электродларидан бирининг потенциали аниқ маълум бўлиб (бу электрод эталон электрод ҳисобланади), иккинчисининг — индикатор электроднинг потенциали эритмада аниқланадиган ионларнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Эталон электрод сифатида каломель, хлор-кумуш электродлар, индикатор электрод сифатида хингидрон ва шиша электродлар ишлатилади.

Хингидрон электрод. Бу электрод потенциали эритмадаги H^+ ионларининг концентрациясига боғлиқ. Хингидрон электрод бирмунча оддий бўлиб, оксидланиш-қайтарилиш электродларидандир.

Хингидрон сувда кам эрийдиган модда — хинон $C_6H_4O_2$ билан гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ бирикмасидир:



хинон гидрохинон

Сувда: $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH) \rightleftarrows C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$ реакция боради. Гидрохинон кучсиз кислота бўлгани учун қисман диссоциланади:

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+$$

Эритмада ҳосил бўлган $C_6H_4O_2^{2-}$ — иони оксидланиб, хинонга айланади:

$$C_6H_4O_2^{2} \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2e$$

Хинон 2 та электрон бириктириб олиб, яъни қайтарилиб, $C_6H_4O_2^{2-}$ — ионга айланади:

$$C_6H_4O_2 + 2e \rightleftarrows C_6H_4O_2^{2-}$$

Эритмадаги H^+ ионлари $C_6H_4O_2^{2-}$ ионлари билан бирикиб, гидрохинон молекуласини ҳосил қилади:

$$C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2$$

Барча реакцияларни умумлаштириб ёзамиз:

$$C_6H_4O_2 + 2e \rightleftarrows C_6H_4O_2^{2-}$$
$$C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2$$
$$C_6H_4O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2$$

Реакцияда ҳосил бўладиган электронлар Pt га ўтади. Шунинг учун Pt билан эритма ўртасида потенциаллар айирмаси ҳосил бўлади. Бу потенциал H^+ ионлар концентрациясига боғлиқ:

$$E_{хг} = E^0_{хг} + \frac{2{,}3 \cdot RT}{nF} \lg C_{H^+} \qquad \text{(VIII, 8)}$$

бу ерда $E^0_{хг}$ — хингидрон электроднинг стандарт потенциали, 18° да $E^\circ_{хг} = 0{,}7044$ *В*.

У вақтда:

$$E_{хг} = 0{,}7044 + 0{,}0577 \lg C_{H^+} \qquad \text{(VIII, 9)}$$

га эга бўламиз,

Шундай қилиб, хингидрон электроднинг потенциали айни температурада эритмадаги H^+ ионлари концентрациясига боғлиқ.

Шиша электрод. Ҳозирги вақтда бундай электрод кўп ишлатилади. У pH ни 1 — 12 орасида ўлчаш имконини беради. У махсус шишадан тайёрланган шарик бўлиб, 0,1 н HCl билан тўлдирилади ва шарча ичида қўшимча солиштириш учун электрод, масалан, каломель ёки хлор- кумуш электрод туширилган бўлади (29- расм).

Шиша ва эритма ўртасида потенциаллар фарқи ҳосил бўлади. Шиша таркибига кирувчи Na^+ ионлари эритмадаги H^+ ионлари билан алмашинади:

$$\underset{\text{шиша}}{Na^+} + \underset{\text{эритма}}{H^+} \rightleftarrows \underset{\text{шиша}}{H^+} + \underset{\text{эритма}}{Na^+}$$

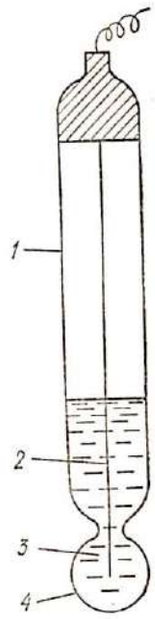
Маълум вақтдан сўнг шиша юзасидаги H^+ ионлари билан эритмадаги H^+ ионлари ўртасида мувозанат рўй беради. Потенциал фарқи шишадаги ва эритмадаги H^+ ионларининг активликлари нисбатига боғлиқ.

Кислотали, нейтрал ва кучсиз асосли эритмалар учун шиша электрод потенциали:

$$E_{ш} = E^\circ_{ш} + 0{,}058 \lg C_{H^+}$$

Ишқорий эритма учун

$$E_{ш} = E^\circ_{ш} + 0{,}0577 \lg C_{H^+}$$



29- расм. Шиша электрод:

1 — корпус, *2* — хлор-кумуш электрод, *3* — 0,1н HCl, *4* — шиша мембрана

Бу занжирнинг схемаси;

$$\underset{\varepsilon_1}{Hg/Hg_2Cl_2}, KCl(pH_1 \text{ ли}) \underset{\varepsilon_3\ \text{эритма}}{\text{шиша}} (pH_2 \text{ ли})KCl, \underset{\varepsilon_2}{Hg_2Cl_2/Hg}$$
эритма

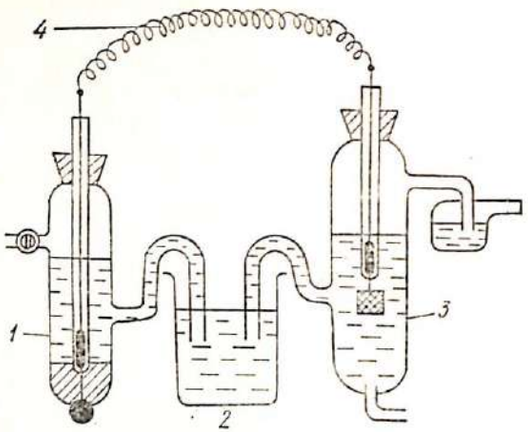
9-§. pH ни электрометрик (потенциометрик) усулда аниқлаш

pH ни электрометрик усулда аниқлаш учун бир электроднинг потенциали эритмада H^+ ионларининг концентрациясига боғлиқ бўлган гальваник занжир тузилади. Бундай электрод сифатида водород, хингидрон, сурьма ва шиша электродлар қўлланилади.

Каломель электрод билан водород электродлардан тузилган занжир. Бу занжирда каломель электрод потенциали аниқ маълум бўлган электрод сифатида олинади. Водород электрод силум бўлган электрод сифатида олинади. Водород электрод синаладиган эритмага туширилган ва ўлчаниши керак бўлган электроддир. Бу занжирнинг схемаси (30-расм).

Бу занжирнинг ЭЮК:

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_H$$



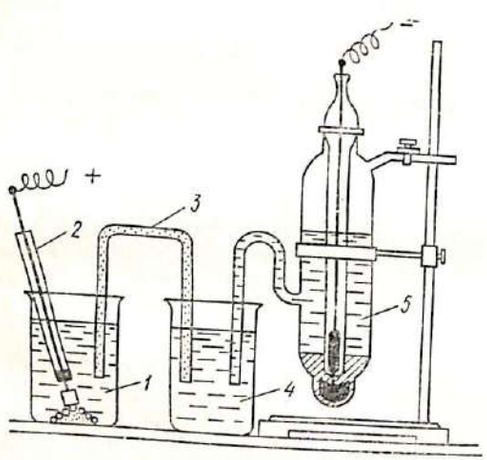
30- расм. Каломель электрод ҳамда водород электродлардан тузилган занжир.

1 — каломель электрод, *2* — KCl ли туз кўприги, *3* — водород электрод, *4* — ключ.

бунда, ε_K — каломель электрод потенциали: ε_H — синаладиган эритмага туширилган H_2 электрод потенциали.

$\varepsilon_H = 0{,}0587\ \lg C_{H^+}$ бўлганидан каломель- водород занжирининг ЭЮК

$$E = E_K - 0{,}0587\ \lg C_H \text{ ёки } -\lg C_{H^+} = \frac{E - E_K}{0{,}0587}$$



31- расм. Хингидрон - каломель электродлардан тузилган занжир:

1 — синаладиган модда эритмаси солинган стакан, *2* — хингидрон электрод, *3* — KCl тўлдирилган сифон, *4* — KCl нинг тўйинган эритмаси солинган идиш, *5* — каломель электродлар.

Бундан:

$$\text{pH} = \frac{E - E_K}{0{,}0587} \text{ ёки } \text{pH} = \frac{E - 0{,}2503}{0{,}0587}$$

бу ерда 0,2503 — каломель электроднинг 18° даги потенциали.

Хингидрон- каломель электродлардан тузилган занжир. Бундай занжирни тузиш учун синаладиган эритмага оз миқдорда хингидрон қўшиб аралаштирилади ва унга платина электрод туширилади. Сўнгра бу эритма KCl ли туз кўприги орқали каломель электрод билан бирлаштирилади. Бу занжирнинг схемаси (31- расм).

$$(+)/Pt/H_2/\text{ХГ},H^+/KCl/KCl,Hg_2Cl_2/Hg(-)$$
$$E_K$$

ва унинг ЭЮК:

$$E = \varepsilon_{XГ} - \varepsilon_K$$

$\varepsilon_{XГ}$ хингидрон электроднинг электрод потенциали:

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{хг}} - 0{,}0587\ \lg C_{\text{н}}$$

Бинобарин

$$E = \varepsilon^{\circ}_{\text{хг}} + 0{,}0587\ \lg C_{\text{н}}^{+} - \varepsilon_{\text{к}}$$

ёки

$$-\lg C_{\text{н}^+} = \frac{\varepsilon^{\circ}_{\text{хг}} - \varepsilon_{\text{к}} - E}{0{,}0587} \text{ ёки } \text{pH} = \frac{\varepsilon^{\circ}_{\text{хг}} - \varepsilon_{\text{к}} - E}{0{,}0587} \quad \text{(VIII, 10)}$$

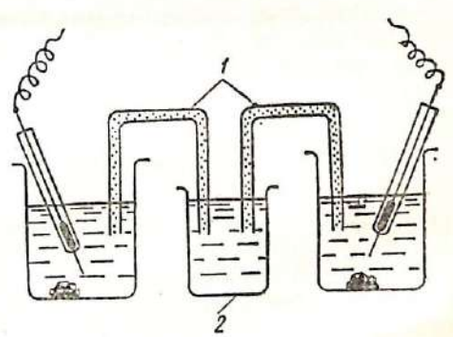
тенгламадаги $\varepsilon^{\circ}_{\text{хг}}$, $\varepsilon_{\text{к}}$ ларнинг қийматларини қўйсак:

$$\text{pH} = \frac{0{,}7044 - 0{,}2503 - E}{0{,}0587}$$

ёки

$$\text{pH} = \frac{0{,}4541 - E}{0{,}058} \quad \text{(VIII, 11)}$$

Икки хингидрон электродлардан тузилган занжир. Бунинг учун бир стаканга pH и маълум эритма солинади. Одатда бундай эритма сифатида 0,1 н HCl дан бир ҳажм ва 0,1 н KCl дан 9 ҳажмдан олиб тайёрланган буфер аралашма ишлатилади. Бу аралашманинг pH = 2,04 (Вейбель эритмаси). Бошқа стаканга pH и аниқланиши керак бўлган эритма солинади. Иккала стаканга хингидрон солиниб, электродлар туширилади. Стаканлар



32- расм. Икки хингидрон электродлардан тузилган занжир:

1 — KCl тўлдирилган сифонлар, *2* — KCl ли идиш.

KCl ли сифон билан туташтирилади. Бу занжирнинг схемаси (32-расм).

$$+ /Pt/ H_2 | ХГ, H^+_{станд.} \; |C_1| \; |KCl| \; H^+ \; | C_x |, \; хГ \; |H_2| Pt| - E_{хг}$$

Унинг ЭЮК

$$E = E_{хг\ (станд)} - E_{хг} \qquad (VIII, 12)$$

Бу (VIII, 12) тенгламага хингидрон электрод потенциалларининг қиймати қўйилса:

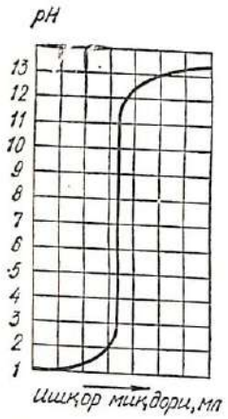
$$E = E^\circ_{хг} + 0{,}0587 \lg C_{н^+_{станд.}} - E^\circ_{хг} - 0{,}0587 \lg C_н$$

ёки

$$pH = \frac{E}{0{,}0587} + pH_{станд.} \qquad (pH_{станд.} = 2{,}04\ В)$$

$$pH = \frac{E}{0{,}0587} + 2{,}04 \qquad (VIII, 13)$$

10-§. Потенциометрик титрлаш



33- расм. Хлорид кислотани ўювчи натрий билан потенциометрик титрлаш диаграммаси.

Бу усул ҳам кондуктометрик титрлаш каби индикторлардан фойдаланиш мумкин бўлмаганда оддий титрланиш ўрнини босувчи аниқ усуллардан биридир. Потенциометрик титрлаш нейтралланиш нуқтасида потенциалнинг кескин ўзгаришига асосланган. Гальваник занжирнинг электр юритувчи кучини ўлчаш асосида титрлашнинг эквивалент нуқтасини аниқлаш *потенциометрик титрлаш* дейилади.

Бунинг учун водород электрод синалаётган эритмага туширилади. Эритма каломель электрод билан сифон орқали туташтирилади ёки титрланадиган эритмага водород электрод туширилади. Сўнгра титрлаб, занжирнинг ЭЮК ўлчаб борилади. Озгина реактив қўшилганда занжирнинг ЭЮК тез ўзгариб кетса, реактив қўшиш тўхтатилади. Эквивалент нуқтани топиш учун титрлаш диаграммаси чизилади (33- расм).

11-§. Оксидланиш-қайтарилиш (ред-окс) потенциаллари

Электродларда содир бўладиган ҳар қандай реакция албатта, оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари жумласига киради. Агар электроддаги реакцияда металл ва газлар бевосита иштирок этса, бундай электродлар оксидланиш-қайтарилиш электродлар қаторига киритилмайди. Ред-окс электрод деганда ўз таркибида оксидловчи ва қайтарувчи моддалари бўлган идишга туширилган металл таёқча (ёки пластинка) тушунилади. Газ электрод сифатида ишлатиладиган металл

олдига қандай талаблар қўйилган бўлса, бу ерда ҳам ўша талабларнинг ўзи қўйилади. Ред-окс электродга $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$ дан иборат системани мисол келтириш мумкин (бу ерда металл вазифасини Pt пластинка бажаради). Ред-окс электродни умумий тарзда

$$Ox + ne \rightleftarrows Red \qquad ёки \qquad Pt\ (Ox,\ Red)$$

кўринишида ифодалаш мумкин (бу ерда Ox — модданинг оксидланган формаси, Red — унинг қайтарилган формасидир).

Ред-окс системага туширилган индифферент (масалан, платина) электрод потенциали айни системанинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали дейилади.

Ред-окс электрод потенциалини ҳисоблашда Нернст тенгламаси (Петерс томонидан таклиф қилинган) дан фойдаланилади:

$$E_{ред-окс} = E^\circ_{ред-окс} + \frac{2{,}303\,RT}{nF} \lg \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \qquad (VIII, 14)$$

a_{ox} — оксидланган модда активлиги (ёки концентрацияси), a_{Red} — қайтарилган модда активлиги, $E^\circ_{ред-окс}$ — стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциали (яъни $a_{ox} = a_{ред-1}$ моль/л бўлган шарт билан олинган стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциали).

Агар оксидланиш-қайтарилиш процессида H^+ ва OH^- ионлар иштирок этса, Нернст-Петерс тенгламаси бирмунча мураккаб тус олади, чунки ред-окс потенциалининг қиймати эритмадаги pH қийматига боғлиқ бўлади. Масалан

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

система учун Нернст-Петерс тенгламаси қуйидаги шаклда ёзилади:

$$E_{ред-окс} = E^0_{ред-окс} + \frac{2{,}303RT}{5 \cdot F} \lg \frac{{}^aMnO_4^- \cdot {}^aH^{8+}}{{}^aMn^{2+}} \qquad (VIII, 14а)$$

Бу тенгламага сувнинг активлиги ёзилмаган, чунки эритмалардаги оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида сувнинг концентрацияси жуда кам ўзгаради, шунинг учун уни $E^\circ_{ред-окс}$ қийматига киритиш мумкин. Бу системанинг ред-окс потенциали 298 K учун қуйидаги тусни олади:

$$E = E^\circ_{ред-окс} + 0{,}012 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - 0{,}096\ pH \qquad (VIII,15)$$

Демак, ред-окс системанинг потенциали асосан оксидловчи ва қайтарувчи моддалар концентрациясига ва айниқса эритмадаги pH га боғлиқ. 28-жадвалда баъзи ред-окс системаларнинг 298 К даги стандарт ред-окс электрод потенциаллари қийматлари келтирилган.

Системанинг ред-окс потенциали қанча катта бўлса, моддани нг оксидланган формаси шунча кучли оксидловчи хоссага эга бўлади. Ред-окс потенциаллар жуда катта илмий ва амалий

аҳамиятга эга. Чунончи, биринчидан, ред-окс потенциаллар қийматларидан фойдаланиб, оксидланиш-қайтарилиш реакцияси қайси йўналишда боришини олдиндан айта оламиз, чунки оксидланиш-қайтарилиш реакция асосида тузилган гальваник элементнинг электр юритиш кучи билан реакциянинг изобар потенциали орасида қуйидаги боғланишлар мавжуд:

$$E = -\frac{\Delta G^\circ}{nF};\ E = E_{\text{окс}} - E_{\text{ред}}$$

Демак, реакциянинг йўналиши окс-ред потенциаллар орасидаги айирмага боғлиқ.

Масалан, $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$ реакциясини олайлик. Бу реакцияда иккита оксидланиш-қайтарилиш жуфтлар MnO_4^-/Mn^{2+} ва Fe^{3+}/Fe^{2+} иштирок этади. Булардан биринчиси—оксидловчи, иккинчиси — қайтарувчи вазифасини бажаради. Бу жуфтларнинг стандарт оксидланиш потенциаллари қуйидаги қийматларга эга:

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51\ B;\ E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77B$$

Агар оксидловчи жуфтнинг стандарт электрод потенциалидан қайтарувчи жуфтнинг стандарт электрод потенциали айириб ташланганда ҳосил бўладиган айирма мусбат қийматга эга бўлса, берилган оксидланиш-қайтарилиш реакцияси чапдан ўнгга томон (яъни тўғри йўналишда) кетади, чунки:

$$E = 1{,}51 - 0{,}77 = +0{,}74\ B \text{ дир.}$$

Агар Е манфий қийматга эга бўлса, реакция тескари йўналишда боради.

Иккинчидан, оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг мувозанат константасини ҳисоблашда ҳам окс-ред потенциаллар қийматидан фойдаланиш мумкин:

$$K = \frac{(E_1^0 - E_2^0)\cdot n}{0{,}058}$$

Бу ерда E_1^0 — оксидловчи жуфтнинг стандарт окс-ред потенциали, E_2^0 — қайтарувчи жуфтнинг стандарт окс-ред потенциали. n — қайтарувчидан оксидловчига ўтган электронларнинг умумий сони.

Системанинг окс-ред потенциалини ҳисоблашга доир мисол келтирамиз.

Масалан, $SO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e$ дан иборат системанинг стандарт окс-ред потенциали $E^0 = 0{,}20\ B$.

Эритмада $0{,}05\ \frac{\text{моль}}{\text{л}}\ SO_3^{2-}$, $0{,}001\ \frac{\text{моль}}{\text{л}}\ SO_4^{2-}$ ва $3\ \frac{\text{моль}}{\text{л}}\ H^+$ ионлари бўлса, бу системанинг ред-окс потенциали E топилсин.

28-жадвал

Баъзи ред-окс системаларнинг 298 К даги стандарт окс-ред потенциаллари

Электрод	Электрод процесс	E^0 ред-окс, В
$Pt/Cr^{3+}, Cr^{2+}$	$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	−0,41
$Pt/Ti^{3+}\ Ti^{2+}$	$Ti^{3+} + e \rightleftarrows Ti^{2+}$	−0,37
$Pt/Sn^{4+}, Sn^{2+}$	$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$	+0,15
$Pt/Cu^{2+}, Cu^{+}$	$Cu^{2+} + e \rightleftarrows Cu^{+}$	+0,17
$Pt/HNO_3, H^+, NH_4^+$	$HNO_3 + 2H^+ + 8e \rightleftarrows NH_4^+ + 2H_2O$	+0,92
$Pt/Hg^{2+}, Hg_2^{2+}$	$2Hg^+ + 2e \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	+0,92
$Pt/HNO_3, HNO_2$	$HNO_3 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$	+0,93
$Pt/Cr_2O_7^{2-}, H^+, Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
$Pt/MnO_4^-, Mn^{2+}$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$Pt/PbO_2, PbSO_4$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O$	+1,68
$Pt/Co^{3+}, Co^{2+}$	$Co^{3+} + e \rightleftarrows Co^{2+}$	1,82
$Pt/S_2O_8^{2-}, SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftarrows 2SO_4^{2-}$	+2,01
$Pt/Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-} + 1e \rightleftarrows Fe(CN)_6^{4-}$	+0,40
$Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	+0,77

Ечиш. Нернст формуласи асосида E учун ифода ёзамиз:

$$E = E^0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{C_{\text{окс}}\cdot[H^+]^2}{C_{\text{ред}}}$$

Бу ерда E^0—стандарт ред-окс потенциали, n — оксидланиш-қайтарилиш реакциясида иштирок этган электронлар сони. $C_{\text{окс}}$ — оксидланган форма концентрацияси, $C_{\text{ред}}$ — қайтарилган форма концентрацияси, $[H^+]$ — водород ионлар концентрацияси.

Масалада берилган қийматлардан фойдаланиб, E ни ҳисоблаймиз:

$$E = 0{,}20 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{C_{\text{окс}}\cdot[H^+]^2}{C_{\text{ред}}} = 0{,}20 + \frac{0{,}058}{2}\cdot \lg \frac{10^{-3}\cdot 3^2}{5\cdot 10^{-2}} =$$
$$= 0{,}20 - 0{,}029\cdot 0{,}7447 = 0{,}18\ \text{В}$$

Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг мувозанат константасини ҳисоблашга доир мисол ишлаймиз.

Мисол.

$$10\ Br^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightleftarrows 5\,Br_2 + 2\,Mn^{2+} + 8H_2O$$

реакциясининг стандарт шароитдаги мувозанат константаси топилсин. Маълумки

$$E^0_{Br_2/2Br^-} = 1{,}06\ В;\ E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51\ В.$$

Ечиш. Масалани ечиш учун

$$\lg K = \frac{(E_1 - E_2)\cdot n}{0{,}058}$$

тенгламадан фойдаланамиз. Бу ерда $n = 10$

Оксидланиш-қайтарилиш процессининг иккита ярим реакцияларини ёзиб, уларни бир-бирига қўшамиз:

$$\begin{array}{l|c|c|l} 2Br^- - 2e \rightarrow Br_2 & 2 & & 5 \\ & & 10 & \\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & 5 & & 2 \end{array}$$

$$10Br^- - 10e + 2MnO_4^- + 16H^+ + 10e \rightarrow 5Br_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Демак $n = 10$

Бинобарин:

$$\lg K = \frac{(1{,}51 - 1{,}06)\ 10}{0{,}058} = 75,\ K = 2{,}6\cdot 10^{75}$$

КОНТРОЛ САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Электр химия нималарни ўрганади?
2. Электрод потенциал қандай келиб чиқади ва бунинг асосида қай процесс ётади?
3. Қўш электр қават нима?
4. Нернст тенгламасининг том маъноси нимадан иборат?
5. Стандарт электрод потенциал нима?
6. Водород электрод, кислород электрод, хлор электродлар қандай тузилган? Газ электродда қўлланиладиган металл пластинка қандай талабларга жавоб бериши керак?
7. Гальваник элемент деганда нимани тушунасиз?
8. Металларнинг стандарт электрод потенциаллари қандай аниқланади? Бекетовнинг металларнинг бир-бирини сиқиб чиқариш қатори нимадан иборат? Нима учун у металларнинг кучланишлари қатори деб аталади?
9. Диффузион ва суюқликлараро потенциаллар ҳақида нималар биласиз?
10. Мембран потенциал нима?
11. Гальваник элементнинг электр юритувчи кучи ва реакциянинг мувозанат константаси орасида қандай боғланиш бор?
12. Электродларнинг қандай турларини биласиз?
13. Каломель электрод нима?
14. Хингидрон, шиша электродлар нима?
15. Потенциометрик титрлаш нимага асосланган ва қаерда ишлатилади?
16. Оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари қандай топилади? Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланган гальваник элементларни тавсифлаб беринг.
17. Нернст-Петерс тенгламасини таҳлил қилинг.
18. $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

ярим реакция учун Нернст-Петерс тенгламасини ёзиб беринг.
19. Стандарт окс-ред потенциал деганда нимани тушунасиз?
20. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг йўналишини қандай аниқлаш мумкин?
21. Гальваник элементнинг электр юритувчи кучи қандай ҳисобланади?
22. Гальваник элементнинг электр юритувчи кучи билан реакциянинг изопотенциали орасида қандай боғланиш мавжуд?

23. Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг мувозанат константасини гальваник элементдан фойдаланиб ҳисоблаб топиш мумкинми?
24. $I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$ нинг стандарт ред-окс электрод потенциали $= +0{,}54$ В га тенг.

$$SeO_4^{2-} + 4H^+ - 2e \rightarrow H_2SeO_3 + H_2O$$

нинг стандарт ред-окс потенциали 1,15 В га тенг. Нима учун H_2SeO_3 ва HI аралашмасидан иборат эритма тайёрлаш мумкин эмас?

25. $Cu^{2+} + Fe \rightleftarrows Cu + Fe^{2+}$ реакциянинг мувозанат константасини ҳисоблаб чиқаринг.
26. $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows \cdots + \cdots + \cdots$ реакциянинг мувозанат константасини ҳисобланг.
27. $SnCl_4 + 2TiCl_2 \rightleftarrows SnCl_2 + 2TiCl_4$

$SnCl_4 + 2Cr\,Cl_2 \rightleftarrows Sn\,Cl_2 + 2Cr\,Cl_3$

реакциялар асосида гальваник элементлар тузинг ва уларнинг стандарт шароитдаги электр юритувчи кучларини топинг, реакцияларнинг мувозанат константаларини ҳисоблаб чиқаринг.

IX БОБ. КОЛЛОИД ХИМИЯ

1-§. Кириш. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАР

Коллоид эритмалар деб заррачаларининг ўлчами 1 нм дан 100 нм гача бўлган микрогетероген дисперс системаларга айтилади (нм — нанометр: 1 нм $= 10^{-9}$ м). Улар дисперс фаза билан дисперс муҳит ўртасида чегара сиртлар бўлиши билангина эмас, балки барқарор эмаслиги билан характерланади[1].

Коллоид химия мустақил фан сифатида XIX асрнинг иккинчи ярмида шаклланди. У биринчи марта рус олими И. Г. Боршчов ва инглиз олими Т. Грэм ишларида ўз аксини топди. Бироқ XVI асрда олтиннинг коллоид эритмалари маълум бўлиб, у касалларни даволашда қўлланилар эди.

Улуғ рус олими М. В. Ломоносов 1751 йили биринчи бўлиб моддаларнинг кристалланиши ва ивиш процесси бир-биридан фарқ қилишини кўрсатди. У ўз асарларида қаттиқ моддаларнинг сувдаги ва шиша модда ичида коллоид эритмаларнинг ҳосил бўлишини ва хусусиятларини баён этди. 1808 йилда Берцелиус олтингугурт, силикат кислоталарининг коллоид эритмалари хоссаларини кузатди. 1844 йилда Ф. Сельми берлин лазури ва казеиннинг коллоид эритмаларини ўрганди. Рус олимларидан Т. Е. Ловиц 1789 йилда активлантирилган кўмирнинг баъзи моддаларни ютиш хусусиятини аниқлади.

1869 йилда И. Г. Боршчов коллоид эритмалардаги заррачаларнинг кристалл тузилишга эга эканлигини аниқлади. Бу изланишлар коллоид химиянинг ҳар томонлама ривожланишига йўл очиб берди.

1861 йилдан бошлаб инглиз химиги Т. Грэм Сельмини қизиқ-

[1] 1 нм $= 10^{-9}$ м, 1 нм $= 10^{-7}$ см ёки 10 Å·1 мкм (1 микрон) 10^{-6} м, 1 ммкм (1 миллимикрон) $= 10^{-9}$ м $= 1$ нм.

тирган (қон, крахмал ва бошқ.) эритмаларнинг хоссаларини ўрганиб, уларнинг ёмон диффузияланишини, ундаги моддалар кристалланмасдан аморф чўкмага тушишини аниқлади ва бундай эритмаларга у биринчи бўлиб коллоидлар деб ном берди. Коллоид сўзи грекча «колла»— елим ва «айдос»— симон сўзларидан келиб чиққан, (яъни елимсимон демакдир). Т. Грэмни коллоид химия соҳасида қилган ишларини ҳисобга олиб, уни шу фанга биринчи йўл очган олим деб аташади.

Рус олими П. В. Веймарн қатор кристаллоид моддалардан коллоид ҳолатда 200 тадан ортиқ модда тайёрлаб ҳар қандай модда ҳам коллоид ҳолатда бўла олишини исботлади. Ош тузининг сувдаги эритмаси — чин эритма, бензолдаги эритмаси эса коллоид эритмадир. Энди коллоид моддалар эмас, балки моддаларни коллоид ҳолатда бўлиши кераклиги аниқланди. Бундан коллоид ҳолат материянинг ўзига хос алоҳида ҳолати деган хулоса келиб чиқади.

XIX асрнинг бошларида Броун ҳаракатининг кашф этилиши коллоид химиянинг ривожланишида муҳим аҳамиятга эга бўлди. Коллоид химиянинг ривожланишида рус олимларининг хиссаси катта. И. С. Громека (1878) коллоид химиядаги капиллярлик ҳодисаси ҳақида таълимот яратди. В. Н. Шведов (1889) коллоид системаларнинг геологик механик хоссаларини ўрганди. А. Б. Сабанеев (1889—1898) оқсилларнинг молекуляр массасини аниқлади. Б. А. Шишковский (1909), кейинчалик П. А. Ребиндер, А. А. Титов, А. Н. Шиловлар адсорбция бўйича изланишлар олиб бордилар.

Улуғ Октябрь социалистик революциясидан кейин бир қанча илмий текшириш институтлари ва олий ўқув юртларида коллоид химия кафедралари очилди. Коллоид химиянинг ривожланишига совет олимлари катта ҳисса қўшдилар. Н. П. Песков, В. А. Каргин, П. А. Ребиндер, Б. Е. Дерягин, И. И. Жуков, Думанский, Воюцкий, Догадкин, Роговин, Овчаренка, Аҳмедов ва бошқа олимлар коллоид системаларнинг хоссаларини ўрганиб, бу фаннинг ривожланишига катта ҳисса қўшдилар.

Ҳозирги вақтда коллоид химия мустақил фан сифатида ўрганилади. У ўзининг илмий текшириш методларига, олдига қўйган вазифаларига ва қўлланиш соҳаларига эга. Коллоид химия — сирт ҳодиса, дисперс система ва уларнинг физикавий ва химиявий ҳамда механик хоссалари ҳақидаги фандир. Коллоид химиянинг вазифаси юқори дисперсликка эга бўлган гетероген системаларни, бу системалардаги сирт ҳодисаларни ва юқори молекуляр системаларни ўрганишдан иборат. Шунга кўра коллоид химияга қуйидаги уч масала қўйилади:

1) сиртда содир бўладиган ҳодисаларни ва сирт қаватларни ўрганиш; 2) дисперс системаларнинг сирт фазага боғлиқ хоссаларини ўрганиш ва 3) дисперс системаларнинг мавжудлик шароитларини ўрганиш. Коллоид химия медицинада ва қишлоқ хўжалигида, халқ хўжалигининг бошқа соҳалари ривожланишида катта аҳамиятга эга бўлмоқда.

2-§. Дисперс системалар

Бир (ёки бир неча) модда майдаланган ҳолатда иккинчи модданинг ҳажми бўйлаб тақсимланиши натижасида ҳосил бўлган иккита (ёки бир неча) моддадан иборат система *дисперс система* дейилади. Бу системаларда майдаланган модда *дисперс фаза* деб, ёппа муҳитни ташкил этувчи модда эса *дисперс муҳит* деб аталади. Масалан, лойқаланган сувда майда лой заррачалари дисперс фаза ва сув дисперс муҳитдан иборат. Дисперс системалар дисперс фаза заррачаларининг ўлчамига қараб бир неча группага бўлинади. Дағал дисперс системаларда дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 100 нм дан катта бўлади. Суспензия ва эмульсиялар дағал дисперс системаларга мисол бўла олади. Суюқ дисперс муҳитда қаттиқ модда тарқалиши натижасида ҳосил бўлган дағал дисперс системалар *суспензиялар* дейилади. Масалан, сувга аралаштирилган крахмал, гил ва ҳоказо. Кўпинча дисперс система дисперс муҳитнинг агрегат ҳолатига эга бўлади.

Ўзаро аралашмайдиган икки суюқликнинг бири томчилар ҳолида иккинчисида дисперсланган бўлса, бундай система *эмульсия* деб аталади. Масалан, сутдаги ёғ томчилари ва ҳоказо. Газ суюқ моддада тарқалиши натижасида ҳосил бўлган кўпиклар ҳам дағал дисперс системалардир.

Коллоид системаларда коллоид заррачаларнинг ўлчами 1 нм дан 100 нм гача бўлади. Бу заррачалар ҳайвон ва ўсимлик мембраналари тешикларидан ўтмайди. Молекуляр-дисперс системаларда заррачаларнинг ўлчами 1 нм дан ошмайди. Бундай системалар жумласига глюкоза, қанд ва бошқа моддаларнинг сувдаги эритмалари мисол бўла олади. Ион — дисперс системаларга турли электролитлар, масалан, тузлар, асослар, кислоталарнинг эритмалари мисол бўла олади, улардаги ионларнинг ўлчами жуда кичик: 0,1 нм га яқин бўлади. Бу системалар гомоген бўлганлиги учун максимал барқарорликка эга.

Заррачаларининг ўлчами ўзгарган сари дисперс системаларнинг кинетик, оптик ва бошқа хоссалари ҳам ўзгаради. Бундан коллоид системалар ўз хоссалари жиҳатидан дағал системалар билан молекуляр-дисперс системалар орасига жойлашади. Дисперс системалар (шу жумладан коллоид системалар) табиатда кенг тарқалган. Қон, плазма, лимфа, умуртқа ва миянинг суюқлиги ва ҳайвон организмидаги бошқа суюқликлар коллоид системалардан иборат, уларда гликоген, оқсил ва ҳоказолар коллоид ҳолатда бўлади. Коллоид моддалар жуда кўп миқдор сувни боғлаши, хилма-хил моддалар билан бирикиши мумкин.

Коллоидлар озиқ-овқат, пластмасса, сунъий тола, лак-бўёқ ишлаб чиқаришда муҳим роль ўйнайди. Қимматбаҳо рудаларни майдалаш, улардан «бегона» жинсларни флотация усули билан ажратишда муҳим аҳамиятга эга. Дисперс системалар кўпинча дисперс фаза ва дисперс муҳитнинг дисперслик дара-

жасига, агрегат ҳолатига кўра классификацияланади. Дисперслик даражасига кўра *улар дағал дисперс, коллоид дисперс* ва *молекуляр дисперс* системаларга бўлинади. Агрегат ҳолатига кўра барча дисперс системалар дисперс муҳитнинг агрегат ҳолатига қараб суюқ, қаттиқ ва газсимон системаларга бўлинади.

Дисперс фаза ва дисперс муҳит уч ҳолатда — газсимон, суюқ ва қаттиқ ҳолатда бўла олади. Юқори молекуляр дисперс фаза билан суюқ дисперс муҳитдан ташкил топган коллоид, айниқса, катта аҳамиятга эга. Ҳар қандай коллоид эритмалар *золь* деб аталади (лотинча solutus «эриган» демакдир). Дисперс муҳит — эритувчи, яъни сув, спирт, бензол бўлишига қараб, гидрозоль, алькозоль, бензозоль каби номлар ишлатилади. Коллоид эритма суюқ ҳолатдан қаттиқ ҳолатга ўтганида ивиб *ивиққа* айланади, бу вақтда *гель* ҳосил бўлади. Уларни аташда дисперс муҳитнинг агрегат ҳолати ва номидан фойдаланилади. Масалан, сувдаги системалар *гидрогель*, спиртдаги системалар *алкогель*, бензолалдегидлар *бензогель* деб аталади.

Коллоид эритмалардаги дисперс фазанинг дисперс муҳитга бўлган муносабатига кўра золлар иккига ажралади. Баъзи золлар заррачалари эритувчи молекулалари билан ўзаро кучсиз таъсирланиб, ўз атрофида эритувчи молекулаларидан иборат юпқа парда ҳосил қилади. Бу коллоидлар *лиофоб коллоидлар* дейилади (грекча «фобос»— ёқтирмаслик демакдир); дисперс муҳит сув бўлса, *гидрофоб* системалар дейилади; масалан, гидроксид ёки кумуш хлорид, олтин ва бошқа металлар золлари гидрофоб системалардир. Дисперс модда билан эритувчи ўртасида ўхшашлик бўлган системаларда заррачалар эритувчи молекулаларидан иборат қалин парда билан қопланади. Бу коллоидлар *лиофиль коллоидлар* дейилади (грекча «филос»— ёқтирмоқ демакдир). Дисперс муҳити сув бўлса *гидрофиль* системалар дейилади, масалан, оқсил, крахмал, агар-агар, ўрик елими ва бошқалар буига мисол бўла олади.

29-жадвалда дисперс системаларни фаза ва муҳитларнинг агрегат ҳолати асосида синфларга бўлиниши кўрсатилган.

29-жадвал

Дисперс муҳит	Дисперс фаза	Система
Газ	Суюқлик	Туман, булут
Газ	Қаттиқ жисм	Тутун, чанг, космик чанг
Суюқлик	Газ	Кўпик
Суюқлик	Суюқлик	Эмульсиялар (сут, сариёғ)
Суюқлик	Қаттиқ жисм	Суспензиялар, коллоидлар
Қаттиқ жисм	Газ	Қаттиқ кўпик, пемза, нон
Қаттиқ жисм	Суюқлик	Лой, тупроқ,
Қаттиқ жисм	Қаттиқ жисм	Ёқут, зангори тош гузи, қотишмалар

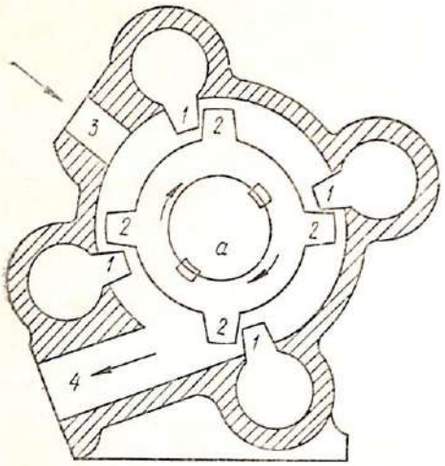
тилган. Кўпчилик олимлар коллоид системаларни қуйидаги уч синфга бўладилар: 1) ҳақиқий коллоидлар; 2) дағал дисперс системалар, коллоид дисперс системалар; 3) юқори молекуляр моддалар ва уларнинг эритмалари.

3-§. Коллоид эритмаларнинг олиниш усуллари

Коллоид эритмаларни молекуляр, ион дисперс системалардан ва дағал-дисперс системалардан олиш мумкин. Молекуляр ва ион-дисперс системалардан коллоид системаларни олишда молекула ва ионларни коллоид заррачаларга қадар бириктириш (йириклашиш) процессларини яратиш зарур. Дағал-дисперс системалардан коллоид эритмалар олиш учун заррачаларни коллоид ҳолатга қадар майдалаш процессини амалга ошириш керак. Коллоид системалар ҳосил қилиш учун дисперс фаза заррачаларининг ўлчамлари 1 нм дан 100 нм гача бўлиши керак. Заррачаларининг ўлчами ана шундай бўлган суюқ коллоид система ҳосил қилишнинг биринчи шарти — дисперс фаза моддаси шу дисперс муҳитда мумкин қадар кам эрувчан бўлиши лозим; иккинчи шарти — системада дисперс фаза ва дисперс муҳитдан ташқари яна учинчи модда бўлиши керак; бу модда коллоид заррачалар сиртига ютилиб, дисперс фаза билан дисперс муҳит заррачалари ўртасида мустаҳкам боғланишини вужудга келтиради. Коллоид эритмаларни барқарор қиладиган моддалар — стабилизаторлар дейилади. Шунинг учун коллоид эритмаларни олиш методлари 2 та катта группага: *конденсация* ва *диспергация* методларига бўлинади. Диспергация методларига: 1) механик майдалаш, 2) электр ёрдами билан «чанглатиш», 3) ультратовуш таъсирида майдалаш усуллари киради.

Механик майдалаш усуллари. Моддаларни майдалаш учун лабораторияларда ва ишлаб чиқариш корхоналарида дисперслаш керак бўлган материалларни уриб ва эзиб майдалаш принципида ишлайдиган машиналар қўлланилади. Бундай машиналарни шарли ёки коллоид тегирмонлар дейилади. Шарли тегирмон ковак цилиндр бўлиб, унинг ичига пўлат ёки бошқа пишиқ материалдан тайёрланган шарлар солинади. Цилиндрга модда солинади, бу модда цилиндр тез айланиши натижасида шарларга ишқаланиб майдаланади.

Коллоид тегирмонда моддаларни майдалашда бирмунча юқори дисперсликка эришилади. Бу тегирмон герметик зич ёпилган цилиндрдан иборат, унинг ички сатҳида дўнгликлар (*а*) бор. Цилиндр ичида эксцентрик жойлашган минутига 20 000 марта айланадиган вал бор (34-расм). Бу валга бир неча қатор парраклар жойлашган. Суюқликни стабилизатор билан аралаштириб тешикдан тегирмонга туширилади; модда бўлакчалари, вал тез айланиши натижасида дўнгларга ва парракларга катта куч билан урилиб, майдаланади. Бундай тегирмонлар ёрдамида майда дисперс фармацевтик препаратлар, какао ва бошқа маҳсулотлар олинади.



34- расм. Коллоид тегирмон схемаси

Ультратовуш ёрдамида чанглатиш усули. Моддаларни дисперслаш учун ультратовуш усулидан кенг фойдаланилади. Ультратовуш усулида олтингугурт, графит, крахмал, желатина за каучук каби моддаларни дисперслаш мумкин.

Пептизация усули. Пептизация модданинг пептизаторлар, яъни дисперс воситалар таъсирида гелдан золга ўтиш процессидир. Асосан металларнинг гидроксидлари, масалан, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ нинг янги ҳосил бўлган ғовак чўкмалари яхши пептизацияланади.

Эритмадаги заррачаларнинг йириклашувига сабаб бўладиган коагулловчи ионларнинг йўқолиши ёки қўш электр қаватнинг ҳосил бўлишини ва коллоид заррачаларда сольват парда ҳосил бўлишини таъминлайдиган пептизаторларнинг адсорбцияланиши оқибатида пептизация юз бериши мумкин. Масалан, $Fe(OH)_3$ золини олишда озгина ивитилган $FeCl_3$ эритмаси пептизаторлик вазифасини бажаради. Темир ионлари коллоид заррачалар сиртига ютилиб, уларга бир хил мусбат заряд беради. Натижада бир хил зарядли мусбат ионлар бир-биридан итарилиб тезда гидрозолга айланади.

Конденсацион усуллар. Бу усуллар билан коллоид эритмаларни олишда оксидланиш, қайтарилиш, алмашиниш, гидролиз ва бошқа химиявий реакциялардан фойдаланилади. Ундан ташқари физикавий конденсация усуллари ҳам қўлланилади.

Оксидланиш реакциясидан фойдаланиб коллоид эритма ҳосил қилиш усули. Бу усул билан оксидланиш реакцияси натижасида коллоид эритмалар олиш мумкин, масалан: $2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$, бунда нейтрал олтингугурт атомлари ўзўзича конденсатланиб, олтингугуртнинг коллоид заррачаларини ҳосил қилади.

Қайтарилиш реакциясига асосланган усул. Бу усулда ионлар атомларга айланади ва улар конденсатланиб коллоид зарралар ҳосил қилади. Қайтарувчи сифатида водород, формалин, водород пероксид ва бошқа моддалардан фойдаланилади, масалан:

$$Ag_2O + H_2 = 2Ag + H_2O$$

$$2HAuCl_4 + 3H_2O_2 = 2Au + 8HCl + 3O_2$$

Бунда кумуш ва олтин ионлари қайтарилиб, конденсатланади ҳамда кумуш ва олтиннинг коллоид эритмалари ҳосил бўлади.

Алмашиниш реакциясига асосланган усул. Бундай реакция натижасида қийин эрийдиган янги модда ҳосил бўлиб, у тегишли қулай шароитларда юқори дисперс ҳолатни сақлаб қоладиган кам эрувчан модда ҳосил бўлишига асосланган; мисол тариқасида мишьяк сульфиднинг коллоид ҳолида олиниш реакциясини келтириш мумкин.

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S = 2As_2S_3 + 6H_2O$$

Гидролиз усули. Гидролиз реакцияси натижасида кам эрийдиган моддалар ҳосил бўлса золларни туз эритмаларидан ҳосил қилишда ушбу реакциялардан фойдаланилади. Масалан, темир (III)-хлориднинг гидролизида темир гидрозоли қуйидаги тенгламаларга мувофиқ ҳосил бўлади:

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl$$
$$Fe(OH)_3 + HCl \rightarrow FeOCl + 2H_2O$$

Темирнинг хлорли оксиди қисман ионларга диссоциаланади:

$$FeOCl \rightleftharpoons FeO^+ + Cl^-$$

Бу ионлар темир гидроксид $Fe(OH)_3$ заррачалари атрофида ионлар қавати ҳосил қилиб, коллоид системани барқарор қилиб туради.

Эритувчини алмаштириш усули. Бу усул эриган моддани эритмадан эритувчини алмаштириш орқали кам эрувчан ва юқори дисперсликка эга бўлган фаза ҳолида ажратишга асосланган. Агар канифолнинг спиртдаги молекуляр (чин) эритмасига оз-оздан сув қўшиб борилса, канифолнинг сувдаги коллоид эритмаси ҳосил бўлади. Бу ҳолда коллоид эритма ҳосил бўлишининг сабаби шундаки, спирт билан сув бир-бирида яхши эрийди, лекин канифоль сувда кам эрийди, натижада канифолнинг юқори дисперсликка эга бўлган коллоид эритмаси ҳосил бўлади. Шу усулда олтингугурт, фосфор ва бошқа моддаларнинг спиртдаги эритмаларига сув қўшиб бориб, уларнинг сувдаги коллоид эритмалари ҳосил қилинади.

Металларни электр ёрдамида чанглатиш усули. Бу усулни 1898 йилда Бредиг таклиф қилган. Коллоид эритмаси олиниши керак бўлган металлдан ясалган иккита сим дисперс муҳитга туширилиб, улардан бири электр манбанинг мусбат қутбига, иккинчиси манфий қутбига уланади. Симлар бир-бирига тегизилиб, электр ёйи ҳосил қилинади, сўнгра улар бир-биридан бир оз узоқлаштирилади. Бу вақтда металл эритувчи ичида буғланиб «чанглана» бошлайди, унинг буғлари конденсатланиб коллоид заррачаларга айланади. Барқарор золь ҳосил бўлиш учун эритмага озгина ишқор қўшиш мумкин. Бу усул кейинчалик Сведберг томонидан бир мунча такомиллаштирилди. У ультра юқори частотали токлардан

фойдаланиб, турли металларнинг золларини олишга муваффақ бўлди.

Гидролиз усули билан, кўпинча, металл гидроксидларининг коллоид эритмалари олинади. Бунинг учун металл тузларини гидролизлаб, кам эрийдиган гидроксидлар ҳосил қилинади. Масалан, қайнаб турган сувга $FeCl_3$ эритмаси қуйилса, $Fe(OH)_3$ нинг гидрозоли ҳосил бўлади:

$$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$$

Сўнгра

$$Fe(OH)_3 + HCl = FeOCl + 2H_2O$$

Бу реакциялар натижасида ҳосил бўлган FeOCl (темир оксо-хлорид) қисман ионларга парчаланади: $FeOCl \rightleftarrows FeO^+ + Cl^-$. Бу ионлар $Fe(OH)_3$ заррачалари атрофида ионлар қавати ҳосил қилиб, коллоид системани барқарор қилади.

Сувда кам эрийдиган силикат, вольфрамат ва бошқа кислоталарнинг золлари ҳам шу усулда олинади. Шундай қилиб, химиявий конденсация усулларининг асоси шундаки, химиявий реакция натижасида қийин эрийдиган маҳсулот ҳосил бўлса, у маълум шароит яратилганида коллоид ҳолатга ўтиши мумкин. Бунда реакция учун олинадиган дастлабки моддаларни суюлтирилган эритмалар ҳолида ишлатиш керак, чунки бу шароитда ҳосил бўладиган кристалл заррачаларнинг ўсиш тезлиги кагта бўлмайди, натижада заррачаларнинг ўлчами 1—100 нм бўлган система ҳосил бўлади. Шу сабабли системанинг седиментацион барқарорлиги таъминланади, яъни дисперс фаза заррачалари чўкмайди. Дастлабки реагентлардан бирини юқори концентрацияда ишлатиш ҳам мумкин, чунки бу шароитда ҳосил бўлган маҳсулотнинг кристаллари сиртида қўш электр қаватлар ҳосил бўлиб, улар системанинг агрегатив барқарорлигини таъминлайди, натижада заррачалар йириклашиб кетмайди. Системага стабилизатор қўшилганида эса ҳар иккала *(агрегатив ва седиментацион)* барқарорлик таъминланади.

Қололид химия юқори молекуляр бирикмаларнинг физикхимиясини ҳам ўрганади. Маълумки, юқори молекуляр бирикмалар асосан икки группага бўлинади: чизиқсимон полимерлар ва тармоқланган занжирли (ёки уч ўлчамли) полимерлар.

Чизиқсимон полимерларнинг молекулалари ўзаро ковалент боғлар билан бириккан оддийроқ заррачалардан тузилган узун-узун занжирлардир. Агар ана шундай занжирлар бир-бири билан ҳар хил боғлар орқали бирикса *тикилган полимерлар* ҳосил бўлади. Молекулаларнинг ўзаро шундай бирикиши натижасида уч ўлчамли полимерлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Чизиқсимон полимерлар эритувчиларда осонроқ эрийди ва кўпроқ эластикликка эга бўлади.

Полимер моддаларни турли эритувчиларда эритиш орқали уларнинг эритмалари ҳосил қилинади. Юқори молекуляр моддаларда молекулалар ўртасидаги боғлар анча мустаҳкам бўлганлиги сабабли молекулалараро занжирлар уларнинг эритмаларида ҳам сақланиб қолади.

4-§. Коллоид эритмаларни тозалаш усуллари

Коллоид эритмалар олингандан сўнг улар таркибидаги ортиқча электролитлар миқдори йўқотилади. Коллоид эритмаларни ортиқча электролитлардан тозалашда «диализ», «электродиализ», «ультрафильтрлаш» каби усуллардан фойдаланилади.

Диализ. Диализ процесси диализаторларда ўтказилади. Коллоид эритмаларни ёт молекула ва ионлардан ярим ўтказгич парда ёрдамида тозалаш *диализ* дейилади. Коллоид эритмаларни тозалаш учун улар коллодий ёки целлофандан тайёрланган сунъий мембрана халтачасига солинади ва сувли идишга ботирилади. Диффузияланиш туфайли коллоид эритмалардаги барча ёт молекула ва ионлар парда орқали сувга ўтиб, коллоид эритма тозаланади.

Ультрафильтрлаш. Ультрафильтрлаш коллоид эритмаларни тозалашда қўлланиладиган муҳим усуллардан бири бўлиб, дисперс фазани дисперс муҳитдан ажратишдан иборат. Бунинг учун золлар коллоид заррачаларни ёки макромолекулаларни ўтказмайдиган мембраналар орқали босим таъсирида фильтрланади. Ультрафильтрацияда дисперс фаза фильтрда қолади. Бу усул ёрдамида турли ўлчамлардаги ғовакларга эга бўлган ярим ўтказгич мембраналардан фильтрлашда фойдаланиб, турли ўлчамлардаги коллоид заррачаларни бир-биридан ажратиш мумкин.

Электродиализ. Ўзгармас электр токи ёрдамида тезлаштирилган диализ процесси элетродиализ дейилади. Электродиализ учун ишлатиладиган асбоб иккита мембрана (*м*) билан уч камерага ажратилган идишдан иборат. Ўрта қисми (*А*) га тозаланадиган коллоид эритма, электродлар ўрнатилган ташқи *В* ва B_1 қисмларига эса эритувчи — сув қуйилади. Ток ўтказилганда тегишли электродлар томон катион ва анионлар маълум бир йўналишда ҳаракатланади ва коллоид эритма электролитлардан тозаланади.

Тозаланган золь идишнинг икки мембранаси ўртасидаги қисмида қолади. Электродиализ органик коллоидларни тозаланида айниқса кенг қўлланилади. Саноатда электродиализдан желатина, елим ва ҳоказоларни тозалашда кенг фойдаланилади.

Ниҳоят шуни ҳам айтиб ўтамизки, коллоид эритмалар, хусусан тозаланган ва стабилизатор қўшилган лиофоб коллоид эритмалар термодинамик жиҳатдан беқарор бўлишига қарамасдан жуда узоқ вақт мавжуд бўла олади. Масалан, 1857 йилда М. Фарадей тайёрлаган қизил тусли олтин золи шу кунларга қадар сақланиб келмоқда. Бундай золь тайёрлаш учун

Фарадей олтин тузининг сувдаги эритмасидан олтинни оқ фосфор билан қайтариш реакциясидан фойдаланган. Шунга асосланиб коллоид системалар метастабил мувозанат ҳолатида жуда узоқ вақт мавжуд бўла олади, деган хулосага келиш мумкин.

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

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

5-§. Коллоид химиянинг аҳамияти

Тупроқни ўрганиш ва деҳқончилик ишида коллоидлар катта роль ўйнайди. Академик Гедройц таълимотига кўра, тупроқнинг физик-химиявий хоссалари билан унинг ҳосилдорлиги орасида жуда яқин боғланиш мавжуд. ЎзССР Фанлар академиясининг аъзоси академик К. С. Аҳмедов томонидан таклиф қилинган К-4 препаратлар ҳам тупроқнинг коллоид-химиявий хоссаларини яхшилашда катта аҳамиятга эга.

Коллоид системалар саноатда ҳам кўп учрайди. Цемент, чинни ва бўёқларнинг сифати уларнинг дисперслик даражасига, дисперс фазанинг сув билан ўзаро таъсирланишига ва бошқа коллоид химиявий омилларга боғлиқ. Чарм, қоғоз, газлама, сунъий ипак, озиқ-овқат ва бошқа саноат тармоқларида кенг қўлланиладиган сунъий ва табиий юқори молекуляр моддалар ҳосил қилиш коллоид химия қонунларига асосланади.

САВОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1. Коллоид системалар нима?
2. Коллоид химиянинг мазмуни, мақсади ва аҳамияти нималардан иборат? Коллоид системаларга мисоллар келтиринг.
3. Дисперс системалар қандай принциплар асосида синфларга бўлинади? Юқори дисперс системани қандай тушуниш керак?
4. Золь, дисперс фаза, дисперс муҳит, лиофиллик, лиофоблик тушунчаларига таъриф беринг.
5. 2% ли $FeCl_3$ эритмаси ва дистилланган сув берилган бўлса, қандай қилиб коллоид эритма тайёрлайсиз?
6. Фарадей 1857 йилда олтин тузларини оқ фосфор билан қайтариб, олтин золини олишга муваффақ бўлган. Фарадей бажарган тажрибада содир бўлган реакция тенгламаларини ёзинг.
7. $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ тузидан 0,2 г олиб, 100 мл сувда эритилган. Ҳосил қилинган эритманинг 100 мл ига 1% ли $CuSO_4$ эритмасидан томчилаб қўшиб, жигар ранг золь ҳосил қилинган. Реакция тенгламасини ёзинг.

X БОБ. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР-КИНЕТИК ВА ОПТИК ХОССАЛАРИ

1-§. Кириш

Молекуляр-кинетик назария модда заррачаларининг ўз-ўзича ҳаракат қилиш қонунларини текширади. Бундай ҳаракатлар ҳақиқий эритмаларда ҳам катта аҳамиятга эга. Эритмаларнинг баъзи хоссалари эриган модда табиати қандай бўлишидан қатъий назар, эритманинг ҳажм (ёки масса) бирлигидаги заррачалар (молекула ва ионлар) миқдорига боғлиқ. Бу хоссалар эритмаларнинг коллигатив хоссалари дейилади. Коллоид системаларни текшириш натижасида уларда ҳам коллигатив хоссалар мавжуд эканлиги исботланди. Уларда, ҳатто, коллоид заррачаларнинг тартибсиз ҳаракатини бевосита кузатиш мумкин эканлиги ҳам аниқланди.

Дисперс системаларнинг оптик хоссаларини ўрганиш натижасида коллоидларнинг тузилиши, коллоид заррачаларнинг ўлчами, уларнинг шакли ва коллоид эритма концентрациясига оид масалалар ёритилган. Айниқса коллоидларнинг оптик хоссалари билан уларнинг молекуляр-кинетик хоссаларини биргалакда текшириш ажойиб самараларга олиб келди.

2-§. Коллоид системаларнинг молекуляр кинетик хоссалари

Барча дисперс системалар учун молекуляр-кинетик назарияни қўллаш мумкин. Кинетик назарияга кўра, газлар ва эриган моддалар молекулалари тўхтовсиз ҳаракатда бўлиб, кинетик энергияга эга; идиш девори билан тўқнашганда бу энергияни бериб, газларда газ босими ва эритмаларда осмотик босим ҳосил бўлади. Коллоид эритмаларда ҳам диффузия ва осмос ҳодисалари кузатилади. Диффузия, Броун ҳаракати, осмос ва седиментация ҳодисалари коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик хоссалари жумласига киради.

3-§. Седиментация

Оғирлик кучи таъсирида эритмадаги коллоид заррачаларнинг чўкиш процесси седиментация дейилади. Газсимон ёки суюқ муҳитда муаллақ ҳолатда бўладиган моддаларнинг заррачалари икки қарама-қарши йўналган кучлар таъсирига учрайди. Оғирлик кучлари заррачаларни пастки қаватларда тўплашга интилади, лекин диффузия кучлари коллоид эритмаларнинг дисперс фазасини катта концентрацияли жойлардан кичик концентрацияли жойларга ўтказишга ҳаракат қилади. Дисперс системанинг заррачаларини эритманинг баландлиги бўйича ўлчамларига кўра тақсимлаш қобилияти седиментацион барқарорлик (турғунлик) дейилади. Юқори дисперс систе-

малар катта седиментацион турғунликка эга бўлади, дағал дисперс системалар седиментация (кинетик) жиҳатдан турғун эмас, чунки коллоид заррачаларда амалда иссиқлик ҳаракати ниҳоятда заиф бўлади. Коллоид системаларнинг чўкиши жуда секин боради.

Заррачаларнинг чўкиш тезлигини аниқлаш седиментацион анализ дейилади. Седиментацион анализнинг 2 хил методи бор:

1. Заррачаларнинг чўкиш тезлигини аниқлаш;
2. Седиментацион мувозанатни аниқлаш.

Заррачаларнинг седиментацион тезлиги қуйидаги тенглама билан ҳисобланади:

$$u = \frac{\frac{2}{9} r^2 (d_1 - d_2) g}{\eta}$$

бу ерда u — чўкиш тезлиги, r — заррачалар радиуси, d_1 — дисперс модда зичлиги, d_2 — эритувчи зичлиги, η — қовушоқлик, g — оғирлик кучининг тезланиши.

4-§. Коллоид эритмаларнинг осмотик босими

Коллоид эритмаларда ҳам осмотик босим мавжуд. Заррачалар ўлчами катта, концентрацияси кичик бўлгани учун уларнинг осмотик босими жуда кичик бўлади. Масалан, 1% ли олтин золи эритмасининг осмотик босими 0,00045 атм. Коллоид эритмаларнинг осмотик босими: 1) эритманинг дисперслик даражасига; 2) температурага; 3) вақтга боғлиқ.

Юқори молекуляр моддалар: оқсиллар, каучук, полисахаридлар эритмалари 10—12% ли концентрацияда ўлчаш мумкин бўлган осмотик босимга эга. Коллоид эритмаларда осмотик босим эриган моддаларнинг концентрациясига пропорционал бўлади. Электролитлар коллоид эритмаларнинг осмотик босимини ўзгартириши мумкин. Нейтрал тузлар коллоид эритмаларнинг осмотик босимини кескин пасайтиради.

Осмотик босимни ҳисоблаш учун коллоид химияда қуйидаги формуладан фойдаланилади:

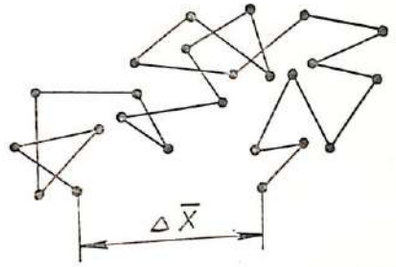
$$PV = \frac{\nu}{N} RT \text{ ёки } P = \frac{\nu}{V} \cdot \frac{RT}{N} \qquad (X, 2)$$

бу ерда $\frac{\nu}{V}$ — коллоид заррачалар концентрацияси. P — осмотик босим, N — авогадро сони

5-§. Броун ҳаракати

1827 йилда инглиз олими Роберт Броун биринчи бўлиб сув томчисида муаллақ ҳолатда бўлган ўсимлик гули чангини микроскоп остида кузатар экан, чанг заррачаларининг узлуксиз ва бетартиб

ҳаракат қилаётганини пайқади (35-расм). Қаҳрабо, кўмир ва бошқа моддаларнинг майда заррачалари учун ҳам тасдиқланган бу ҳаракат Броун ҳаракати номини олди. Броун ҳаракати моддаларнинг табиатига боғлиқ бўлмай, температурага, дисперс муҳитнинг қовушоқлиги ва заррачаларнинг ўлчамига боғлиқ бўлади.



35- расм. Броун ҳаракатининг схемаси

Заррачанинг ўлчами 1—3 мкм бўлганда Броун ҳаракати кучли бўлиб, заррачанинг диаметри 5 мкм дан ошганда Броун ҳаракати тўхтайди. Броун ҳаракати заррачанинг ўлчамига, муҳитнинг қовушоқлигига, температурага, диффузия коэффициентига боғлиқ бўлади. 1906 йили Эйнштейн газ қонунларига асосланиб, Броун ҳаракатидаги силжиш қийматининг ўртача квадратини қуйидаги формула билан аниқлади:

$$\Delta x^2 = \frac{R \cdot T \cdot \Delta t}{3N\pi\eta r}$$

бу ерда R — универсал газ константаси
T — абсолют температура
Δt — вақт
N — авогадро сони
η — суюқликнинг қовушоқлиги
r — заррача радиуси
Δx^2 — силжиш қийматининг ўртача квадрати

6-§. Доннаннинг мембрана мувозанати

Ҳақиқий эритмаларнинг осмотик босимини ўлчашда деворлари ярим ўтказгич пардадан иборат бўлган идишга эритма солиниб, бу идиш тоза эритувчига туширилади.

Ярим ўтказгич деворининг (парданинг) бир томонида эритма, иккинчи томонида тоза эритувчи (сув) бўлади. Лекин коллоид эритманинг бир томонида коллоид эритма ва иккинчи томонида бир ёки бир неча электролит эритмаси бўлади. Электролит мембрананинг ҳар иккала томонига тарқала олади. Шунинг учун коллоид эритманинг эмас, балки электролитнинг икки томонга қандай тақсимланишига ҳам боғлиқ. Агар электролит иккала томонга бирдек тақсимланса, коллоид эритманинг осмотик босими фақат коллоид заррачалар концентрациясига боғлиқ бўлади, бу ҳолда электролит борлигини назарга олмаслик мумкин.

Доннаннинг фикрича электролит мембрананинг иккала томонига бир хилда тарқалмайди; бир томонда кўп, иккинчи томонда кам бўлиши мумкин.

Фараз қилайлик, коллоид эритма мембрананинг бир томонига жойлашган бўлсин, мембрана ўзидан коллоид эритмани ўтказмаслик хусусиятига эга, лекин электролитни бемалол ўтказаверади. Масалани соддалаштириш мақсадида коллоид эритмани коллоид электролит RM эритмаси деб қарайлик, бу электролит коллоид-анионга ва металл катионига диссоциацияланадиган бўлсин:

$$RM \rightleftarrows R^- + M^+$$

Мембрананинг иккинчи томонига ҳақиқий электролит, масалан MCl эритмаси солайлик. Процесс бошланишидан аввал системанинг таркибини қуйидагича деб тасаввур қилиш мумкин:

I		II	
R^-	M^+	M^+	Cl^-
C_1	C_1	C_2	C_2

бу ерда $C_1 - R^1$—ионларнинг дастлабки концентрацияси, $C_2 - Cl^-$ ионларининг дастлабки концентрацияси.

M^+ ва Cl^- ионлари мембрананинг I томонидан II томонига ва II томонидан I томонига ўта бошлайди, лекин R^- анион ҳар доим I томонда қолаверади. M^+ ва Cl^- ионларининг ҳаракати бориб-бориб мувозанат ҳолатига келади. Бунда мембрананинг у томонидан бу томонига, бу томонидан у томонига ўтадиган ионлар сони вақт бирлигида бир-бирига тенг бўлади. Иккинчи томондан биринчи томонга ўтган M^+ ва Cl^- ионлар миқдорини x деб олайлик, у вақтда мувозанат ҳолатдаги система қуйидагича тасвирланади:

I			II	
R^-	M^+	Cl^-	M^+	Cl^-
C_1	$C_1 + x$	x	$C_2 - x$	$C_2 - x$

Бу каби мувозанат учун

$$x(C_1 + x) = (C_2 - x)^2$$

ифодани ёзиш мумкинлиги аниқланди ва қуйидаги хулосаларга келинди: I) электролит MCl мембрананинг иккала томонига бир хилда тарқалмайди; 2) коллоид эритма жойлашган томонда электролит концентрацияси камроқ бўлади.

Юқоридаги тенгламадан x топилса, қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} \text{ ёки } \frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2} \qquad (X, 5)$$

бу ерда $\frac{x}{C_2}$ электролитнинг қанча қисми иккинчи томондан биринчи томонга ўтганлигини кўрсатади.

Агар электролит концентрацияси C_2 коллоид эритма концентрацияси C_1 га қараганда кичик бўлса, яъни $C_2 < C_1$ бўлса, у ҳолда

$\frac{C_2}{C_1 + 2C_2}$ нисбати нолга яқин бўлганидан, электролит II томондан I томонга ўтмайди. Агар $C_2 > C_1$ бўлса, яъни коллоид эритма концентрациясига қараганда электролит концентрацияси ортиқ бўлса, $\frac{C_2}{C_1 + 2C_2}$ нисбати $\frac{1}{2}$ га яқин бўлади. У ҳолда электролит ҳар иккала томонга баравар тарқалади.

7-§. Коллоидларнинг оптик хоссалари

Ёруғликнинг коллоид эритмаларда тарқалиши, коллоид эритмаларнинг ранги, ёруғликнинг коллоидларга ютилиши, қутбланган ёруғлик текислигининг бурилиш (айланиши) ҳамда ультрамикроскопик, электронмикроскопик ва рентгенографик хоссалар коллоидларнинг оптик хоссаларидир.

Коллоид эритмаларнинг ранги. Ёруғлик нури қисмларининг танланиб ютилиш ҳодисаси билан дифракция ҳодисасининг бир-га қўшилиши натижасида коллоид эритмада бирор ранг ҳосил бўлади. Коллоид эритмалар (айниқса, металл золлари) оқ ранг-га, спектрнинг барча тусларига, ниҳоят тим қора тусга эга бўлиши мумкин. Золларнинг ўтаётган ёруғликдаги ранги дисперслик даражасига, заррачаларнинг химиявий табиати ва шаклига боғлиқ ҳолда ўзгаради. Айни модда золлари қандай усул билан тайёрланганига қараб бошқа-бошқа рангларга эга бўлиши мумкин (бу ҳодиса полихромия деб аталади), чунки бунда золнинг дисперслик даражаси катта аҳамиятга эга.

30-жадвал

Кумуш золининг дисперслик даражасига кўра ранги

Заррачанинг ўлчами, нм ҳисобида	Золнинг ранги
79	Тўқ сариқ
90	қизил
110	кўк бинафша
160	кўк

Масалан, дисперслик даражаси юқори бўлган олтин золларининг ранги кўпинча қизил ва тўқ сариқ бўлади; дисперслик даражаси паст бўлган олтин золлари бинафша ва кўк туслидир. Дисперслик даражаси ортиши билан золнинг ранги айни коллоид эритмани ҳосил қилган дисперс фаза моддасининг буғ ҳолатидаги рангига яқинлашади. 30-жадвалда кумуш золларининг дисперслик даражаси ва ранги кўрсатилган. As_2S_3 золи — сариқ, Sb_2S_3 золи — қовоқ ранг, $Fe(OH)_3$ золи жигар ранг тусларга эга.

Металл золларининг ўтаётган ёруғликдаги ранги ютилган нурнинг тўлқин узунлигига ҳам боғлиқ. Масалан, олтиннинг юқори дисперс золи орқали ёруғлик нури ўтганда золь тўлқин узунликлари 550,0—510,0 нм бўлган яшил нурларнигина ютади. Шунинг учун золь қизил тусга кириб туради, чунки физикадан маълумки, яшил ранг учун қўшимча ранг қизил рангдир. Олтиннинг дисперслик даражаси паст бўлган золлари орқали ёруғлик нури ўтганда золь тўлқин узунлиги 585—575 нм бўлган сариқ нурларни ютади, сариқ

ранг учун қўшимча ранг кўк ранг бўлганлигидан бу золь кўк рангдир. Агар олтин золининг дисперслик даражаси ниҳоятда юқори бўлса, у тўлқин узунликлари 480—450 нм бўлган кўк нурни ютади. Шу сабабли бундай золь сариқ тусда бўлади.

Коллоид эритмаларда ёруғликнинг ёйилиши. Агар жисмга тушаётган ёруғликнинг тўлқин узунлиги жисм заррачаларининг ўлчамларига қараганда анча кичик бўлса, ёруғлик геометрик оптика қонунларига мувофиқ жисмдан қайтади. Лекин жисм заррачаларининг ўлчамлари тушаётган ёруғликнинг тўлқин узунлигидан анча кичик (масалан, унинг 0,1 қисми қадар) бўлса, у ҳолда содир бўладиган оптик ҳодисалар ичида ёруғликнинг ёйилиши асосий ўрин тутади. Шунинг учун коллоид дисперс ва дағал дисперс системалар ёруғлик нури ёритилганида дисперс фаза заррачалари тушаётган ёруғлик нурларини ёйиб юборади.

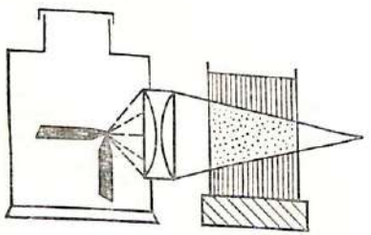
Дисперс системадан интенсив ёруғлик ўтказиб, системага ёруғлик нури йўналишига нисбатан бирор бурчак билан қараганимизда система ичида ёруғ конусни кўрамиз. Бу ҳодисани аввал Фарадей, сўнгра Тиндаль текширган. Шунинг учун бу ҳодиса Тиндель-Фарадей эффекти деб аталади.

Тиндель-Фарадей эффектини кўриш учун тўрт қиррали шиша идишга (кюветага) дисперс система солинади-да, қора парда олдига қўйилиб, проекцион фонарь билан ёритилади (36-расм).

Бу тажрибада ёруғ конус ҳосил бўлади, бунинг сабаби шундаки, коллоид заррачаларга тушган нурни заррачалар ёйиб юборади, натижада ҳар қайси заррача худди ёруғлик берувчи нуқтадек бўлиб кўринади. Майда заррачаларнинг ёруғликни ёйиш ҳодисаси опалесценция дейилади. Чин эритмаларда, тоза суюқликлар аралашмасида ёруғлик ниҳоятда кам ёйилади ва Тиндель-Фарадей эффекти юз бермайди. Баъзан ташқи кўринишига қараб коллоид эритмани чин эритмадан ажратиб бўлмайди. Бундай ҳолларда системанинг коллоид ёки чин эритма эканлигини аниқлашда Тиндаль-Фарадей эффектидан фойдаланилади.

Тиндаль-Фарадей эффектининг интенсивлиги золнинг дисперслик даражаси ортиши билан кучаяди. Дисперслик маълум даражага борганда максимумга етиб, сўнгра пасаяди.

Дағал дисперс системаларда муҳит билан заррача чегарасида ёруғликнинг тартибсиз қайтиши ва бетартиб сочилиши натижасида ёруғликнинг ёйилиш ҳодисаси кузатилади. Дағал дисперс системаларда тўлқин узунликлари турлича бўлган нурлар бир хилда тарқалади. Агар системага оқ нур тушса, системадан тарқалган нур ҳам оқ бўлади.



36- расм. Тиндаль-Фарадей эффекти.

Лекин коллоид эритма заррачаларининг ўлчамлари ёруғликнинг тўлқин узунлигидан кичик бўлгани учун дифракция ҳодисаси, яъни ёруғлик заррачани ўраб ўтиб, ўз йўналишини ўзгартириш ҳодисаси вужудга келади.

Коллоид заррачалардан нурнинг ёйилиш ҳодисаси ўша нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқ. Рэлей[1] қонунига мувофиқ коллоид система орқали ёруғлик ўтганида дифракция туфайли ёйилган ёруғликнинг интенсивлиги коллоид заррачаларнинг сонига, заррача ҳажмининг квадратига тўғри пропорционал, тушаётган нур тўлқин узунлигининг тўртинчи даражасига тескари пропорционалдир:

$$J = K \cdot J_0 \cdot \frac{\nu \cdot V}{\lambda^4} \left(\frac{n_2^1 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \qquad (X, 6)$$

бу формулада J_0 — ёруғлик нурининг интенсивлиги, J — коллоид заррачадан ёйилаётган нурнинг интенсивлиги, ν — системанинг ҳажм бирлигидаги заррачалар сони, V — ҳар қайси заррачанинг ҳажми, n_1 — коллоид заррачани ҳосил қилган модданинг ёруғликни синдириш коэффициенти, n_2 — дисперс муҳитни ҳосил қилган модданинг ёруғликни синдириш коэффициенти, K — пропорционаллик коэффициенти, $K = 24\pi^3$. Бу ҳолда Релей тенгламаси қуйидаги тусни олади:

$$J = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^1} \right) \frac{C \cdot V}{d} \cdot J_0 \qquad (X, 6а)$$

Бу тенгламадаги n_1 нинг қийматигина модданинг химиявий табиатига боғлиқ. d — дисперс фазанинг солиштирма оғирлиги. Агар дисперс фаза моддасининг ёруғликни синдириш коэффициенти дисперс муҳитнинг ёруғликни синдириш коэффициентига тенг бўлса, бундай системада Тиндаль-Фарадей эффекти кўринмайди. Икки фаза моддаларининг ёруғликни синдириш коэффициентлари ўртасидаги фарқ қанча катта бўлса, Тиндаль-Фарадей эффекти шунча равшан кўринади.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, Рэлей формуласини заррачаларнинг ўлчамлари 40—70 нм дан катта бўлмаган системалар учунгина қўллаш мумкин. Бошқача айтганда, бу формула фақат коллоид эритмалар учун тўғри бўлиб, уни дағал дисперс системаларга татбиқ этиб бўлмайди. Тўлқин узунликлари кичик бўлган бинафша ва зангори нурлар коллоид системаларда яхши ёйилади, лекин узунлиги катта бўлган қизил нур яхши ёйилмайди. Шунинг учун коллоид эритма орқали оқ нур ўтганида ҳосил бўладиган Тиндаль-Фарадей конуси ҳаворанг тусда бўлади.

Рангдор коллоид эритмаларда (ён томонидан нур берганда) кузатиладиган опалесценция ҳодисаси дихроизм деб аталади. Масалан, зангори тусли олтин золига ён томонидан ёруғлик берилса, золь сариқ-қизил рангли бўлиб кўринади.

[1] Джон Уильям Рэлей (1842—1919) — инглиз физиги.

Тиндаль-Фарадей эффекти золнинг концентрацияси ҳақида фикр юритишга имкон беради. Рэлей формуласидан фойдаланиб, тажрибада V ни (бинобарин заррача радиуси r ни) аниқлаш мумкин. Бунинг учун аввал J ни топиш керак. Бу ҳодиса асосида коллоид эритмалар концентрациясини аниқлаш учун фойдаланиладиган асбоб нефелометр дейилади. Ультрамикроскопнинг тузилиши ҳам Тиндаль-Фарадей эффектига асосланган.

Нефелометр. Нефелометрнинг ишлаши синаладиган золда ёйилган ёруғлик интенсивлигини стандарт золда ёйилган ёруғлик интенсивлиги билан солиштириб кўришга асосланган. Нефелометр ёрдами билан коллоид заррачаларнинг концентрацияси ва ўртача диаметрлари аниқланади.

Рэлей формуласига кирган барча константалар ўрнига K_1 ни қўйиб қуйидаги формулани оламиз:

$$J = K_1 \cdot C \cdot V \cdot J_0 \qquad (X, 7)$$

Бунда

$$K_1 = \frac{24\pi^3}{\lambda^4 \cdot d}\left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2}\right)$$

Нефелометр бир хилдаги иккита цилиндрик шиша идишдан иборат, уларнинг бири стандарт золь, иккинчиси синаладиган золь билан тўлдирилади. Иккала идиш ён томондан ёруғлик манбаи билан ёритилади. Бу вақтда иккала идишда ҳам Тиндаль-фарадей эффекти вужудга келади. Золлардан ёйилган нур асбобнинг тепа қисмидаги доира шаклидаги окулярга тушади. Синаладиган золнинг концентрацияси стандарт золь концентрациясига тенг бўлмаса, иккала золдан ёйилган ёруғликнинг интенсивлиги турлича; окулярда кўринадиган иккита ярим доиранинг бири ёруғроқ ва иккинчиси қоронғироқ бўлади. Цилиндрик шиша идишлардан бирини юқорига кўтариш ёки пастга тушириш орқали идишлардаги золларнинг ёритиладиган баландликларини ўзгартириб, окулярдаги иккала ярим доирани бир хил тусга келтириш мумкин. Иккала ярим доира бир хил ёритилганда золларнинг ёритилаётган қисмлари баландликлари золларнинг концентрацияларига тескари пролорционал бўлади: $\frac{h_1}{h_2} = \frac{c_2}{c_1}$.

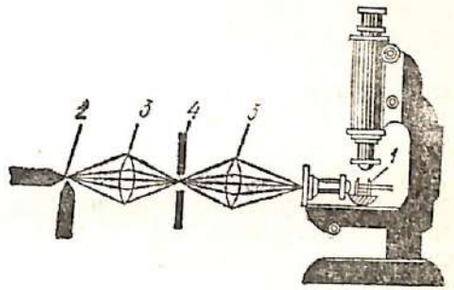
Агар стандарт золнинг концентрацияси c_1 маълум бўлса, синаладиган эритма концентрацияси c_2 ҳисоблаб топилади. (h_1 — стандарт золнинг ёритилаётган қисми баландлиги).

Агар нефелометр ёрдамида синаладиган золдаги коллоид заррачаларнинг ўлчамини аниқлаш зарур бўлса, биринчи навбатда, стандарт эритманинг концентрацияси синаладиган эритма концентрациясига тенг қилиб олинади; сўнгра окулярдаги иккала ярим доира бирдек ёритилгунча золларнинг ёритилаётган қисми баландликлари ўзгартириб борилади, иккала ярим доира бирдек ёритилганидан кейин синаладиган золдаги коллоид заррачанинг ҳажми қуйидаги нисбатда топилади:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{h_2}{h_1} \qquad V_2 = \frac{V_1 h_1}{h_2} \qquad (x, 8)$$

бу ерда V_1 — стандарт золдагик коллоид заррача ҳажми.

Ультрамикроскоп. Коллоид эритма заррачаларининг ўлчами 100 нм дан кичик бўлганлиги сабабли оддий микроскопда кўриб бўлмайди. Австралиялик физик Зигмонди 1903 йилда Тиндаль-Фарадей эффектидан фойдаланиб ультрамикроскоп ясади. Оддий микроскоп билан ультрамикроскоп орасидаги фарқ шундаки, оддий микроскопда жисм ўтаётган ёруғликда кўрилади, ультрамикроскопда эса жисм ён томонидан ёритилади, демак унда коллоид заррачалар томонидан ёйилган ёруғликни кўрамиз (37-расм).



37- расм. Ультрамикроскоп схемаси

Ультрамикроскопда манбадан тушаётган нур билан кўринадиган нур бир-бирига перпендикуляр бўлади. Манбадан чиққан нур микроскопга тушмайди, шунинг учун биз бу микроскопда қоронғуликни кўрамиз. Агар манбадан чиққан нур коллоид заррачага тушса, коллоид шу нурни ёяди, унинг ўзи ёруғлик манбаи бўлиб хизмат қилади, шу сабабли микроскопдан қараганимизда қоронғи фонда ёруғликни кўрамиз. Ультрамикроскоп ёрдамида маълум ҳажмдаги заррачаларнинг сони ҳисоблаб топилади, лекин заррачанинг шакл ва ўлчамларини бевосита аниқлаб бўлмайди. Ультрамикроскопиядан олинган натижалар асосида коллоид заррачаларнинг ўлчамини тахминан (ўртача радиусини) ҳисоблаб топиш мумкин.

Бунинг учун қуйидагича иш юритилади: ультрамикроскоп кюветасига жуда суюлтирилган золь солиб, микроскопда кўрилган ёруғ нуқталар (яъни заррачалар) саналади. Санашни бир хил вақт оралиғида кўп марта такрорлаб, ўртачаси олинади, чунки эритманинг маълум ҳажмидагина заррачалар сони Броун ҳаракати туфайли ўзгариб туради. Масалан, эритманинг концентрацияси c ва микроскопда кўринган ёруғ нуқталарнинг ўртача сони n бўлсин. Агар таркибида n дона заррача бўлган золнинг ҳажми V бўлса, бир заррачанинг ўртача оғирлиги $c \cdot V/n$ бўлади, биз уни P билан белгилайлик; $P = CV/n$; иккинчи томондан, заррача оғирлиги заррача ҳажмини заррача зичлигига кўпайтирилганига тенг. Агар коллоид заррачаларни бирдек ўлчамдаги шарлар деб фараз қилсак, заррача оғирлиги $P = 4/3(\pi r^3 d)$ бўлади (бу ерда d — заррача моддасининг зичлиги). Демак, $4/3\pi r^3 d = cV/n$ бўлади, бундан заррачанинг радиусини ҳисоблай оламиз:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3c \cdot V}{4\pi n d}}$$

Баъзан ультрамикроскопик кузатишлар заррачанинг шакли ҳақида тасаввур ҳосил қилишга имкон беради. Масалан, коллоид заррачалар асимметрик шаклга (чунончи таёқча шаклига) эга бўлса, ультрамикроскопда кўринадиган ёруғ нуқталарнинг равшанлиги ўзгариб туради. Коллоид заррачалар шаклини электрон микроскоп ёрдами билангина аниқ кўриш мумкин.

Электрон микроскоп 1934 йилда кашф этилди. Электрон микроскопнинг яратилишини Де-Бройль тенгламасининг қўлланилиш самараси деб қараш мумкин. Агар $\lambda = \frac{h}{m \cdot V}$ тенгламадаги $V = \sqrt{\frac{2 \cdot V \cdot e}{m}}$ деб олсак, $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$ келиб чиқади. Демак, электроннинг ҳаракат тўлқин узунлиги берилган электр кучланишга тескари пропорционалдир. V бир неча минг (ҳатто миллион) вольт бўлиши мумкин. Натижада жуда кичик тўлқин узунлигига эга бўлган электронлар оқими ҳосил бўлади. Электрон микроскопда ёруғлик нури ўрнида электронлар оқимидан фойдаланилади, чунки уларни электромагнит ёрдамида бошқариш қулай. Бу микроскопда катоддан чиққан электронлар оқими электромагнит ғалтакнинг магнит майдонига келади. Бу майдон электронларни йиғиб, текшириладиган жисмга юборади. Электронлар жисмнинг зич қисмларидан кам, зич бўлмаган қисмларидан эса кўп ўтиб, иккинчи ва учинчи магнит майдонларига боради; натижада флуоресцент экранда ёки фотопластинкада жисмнинг катталашган тасвири ҳосил бўлади. Электрон микроскоп жисмни 100000 ва ундан ҳам катта қилиб кўрсатади. Бу асбобдан фойдаланиб, коллоид заррачаларни ва ҳатто полимер молекулаларни, металл ҳамда қотишмаларнинг сирт тузилишини, вирус ва микробларни куллас, 0,5-1 нм катталикдаги заррачаларни кўриш мумкин. Коллоид заррачаларнинг ички структураси ва унинг турли процесслар вақтида ўзгариши рентгенография ва электронография методлари ёрдамида аниқланади.

Рентгенография ва электронография. Коллоид системаларни текширишда бу методларнинг бири рентген нурларининг, иккинчиси эса электронлар оқимининг қўлланилишига асосланган. Рентгенография методидан фойдаланиб, коллоид заррачаларнинг ички тузилиши ҳақида маълумот олиш мумкин. Коллоид заррача ўлчамлари ниҳоятда кичик бўлганлиги учун коллоид системаларнинг рентгенография ёрдамида олинган Лауэ диаграммалари у қадар аниқ чиқмайди; кўпинча бу ҳада Дебай-Шеррер диаграммаларини ҳосил қилиш билан чегараланилади. Дебай-Шеррер диаграммаларини текшириш йўли билан хилма-хил коллоидларнинг кўпчилиги кристалл тузилишга эга эканлигини аниқлаш мумкин бўлди. Айниқса оғир металларнинг золлари ва уларнинг бирикмаларидан ҳосил бўлган золларни текшириш самарали натижалар берди. Бунинг

сабаби шундаки, рентген нурлари оғир металл атомларига тушганида нур ниҳоятда кучли ёйилади, бу ҳодисага дисперс муҳит у қадар ҳалал бермайди. Рентгенография методи юқори молекуляр моддаларни (айниқса табиий ва синтетик полимерларни) ва бўкиш ҳодисасини текширишда катта аҳамият касб этади. Хусусан пенициллин, витамин B_{12}, гемоглобин каби мураккаб моддаларнинг тузилиши фақат рентген-структур анализи методи асосида аниқланади. Рентгенография методларини такомилаштириш йўли билан оқсил молекулаларининг ўлчамлари ва уларнинг гидратланиши ҳақида қимматли маълумотлар қўлга киритилган.

Коллоид системаларнинг дисперс фаза сиртини текширишда электронография методларидан фойдаланилади. Электронография методлари ёрдамида сирт қатламда ётувчи атомлараро масофаларни бевосита аниқлай оламиз, бу метод билан айниқса адсорбцион қаватларни пухта ўрганиш мумкин.

САВОЛ ВА МАШҚЛАР

1. Коллоид системалар қандай йўллар билан олинади?
2. Коллоидлар электролитлардан қандай тозаланади?
3. Золларда ёруғликнинг ёйилиш (опалесценция) ҳодисасини қандай тасаввур қилиш керак?
4. Броун ҳаракати нима ва у қандай табиатга эга?
5. Броун ҳаракатида заррачанинг ўртача квадратик силжиши нималарга боғлиқ?
6. Золларнинг осмотик босими билан заррача ўлчами орасида қандай боғланиш бор?
7. Коллоидларнинг оптик хоссаларини тасвирлаб беринг.
8. Коллоидларнинг ранги нималарга боғлиқ?
9. Тиндаль-Фарадей эффекти нима?
10. Рэлей формуласини талқин қилинг.
11. Нефелометр, ультрамикроскоп ва электрон микроскоп ҳақида батафсил сўзлаб беринг.
12. Коллоид системаларни текширишда рентгенография ва электронография усулларининг моҳиятини айтиб беринг.
13. Электрон микроскопнинг яратилиши электроннинг қандай хоссаларига асосланган?

XI БОБ. СИРТ ҲОДИСАЛАР

1-§. Дисперс даража ва солиштирма сирт

Коллоид системаларнинг барча ҳодисаларини гетегрогенлик ва дисперсликка боғлиқ функциялар ёки бу икки асосий белгининг оқибатлари деб қараш мумкин. Дисперс системаларнинг гетероген ёки кўп фазали белгиси коллоид химияда фазалараро сиртлар, сирт қаватлар мавжудлигини таъминловчи белги сифатида намоён бўлади. Шунга кўра, коллоид химияда фазалараро сиртларда содир бўладиган процессларни ўрганиш энг муҳим вазифа деб қаралади.

Коллоид системалардаги дисперс заррачалар сферик, цилиндрик, кўпинча номунтазам шаклларда бўлади. Дисперс заррачани, оддий

қилиб айтганда, барча ёқлари a узунлигига (дисперс заррача ўлчамларига) тенг мунтазам параллелепипед деб тасвирлаш мумкин. Дисперс системанинг дисперслик даражаси (D) деганда дисперс заррачанинг ўлчами — a га тескари қиймат $D = 1/a$ ни тушунамиз. Бу ўринда кўпинча яна учинчи термин — солиштирма сирт $S_{сол}$ тушунчаси ҳам ишлатилиб келинади. У қуйидагича таърифланади: фазалараро сирт катталиги S нинг айни фаза ҳажми v га нисбати шу фазанинг солиштирма сирти деб аталади:

$$S_{сол} = \frac{S}{v} \qquad (XI,1)$$

Бу уч характеристика (a, $1/a$, $S_{сол}$) ўзаро чамбарчас боғланган; агар a, 1 кичрайса a ва $S_{сол}$ катталашади. Дисперслик даражасининг катталашиши системада сирт ҳодисалар ролининг аҳамиятини оширади. Шундай қилиб, коллоид системаларнинг миқдор белгиси *дисперслик даражаси* бўлиб, унинг сифат белгиси *гетерогенликдир*. Бу иккала белги сирт ҳодисалар билан чамбарчас боғлиқ. Гетерогенликнинг, бинобарин, фазалараро сиртнинг мавжудлиги сирт таранглиқдан хабар беради. Сирт таранглик айни системанинг гетерогенлик даражасини характерлайди: бир-бирига тегиб турган икки фаза гетерогенлик жиҳатдан ўзаро қанча кўп фарқ қилса, фазалараро сирт таранглик шунча катта қийматга эга бўлади. Фазалараро сирт катталигининг сирт таранглик коэффициентига кўпайтмаси айни сиртнинг эркин энергияси қийматини кўрсатади:

$$A = \sigma \cdot S \qquad (XI,\ 2)$$

бу ерда σ — сиртни 1 см² катталаштириш учун сарфланадиган иш бўлиб, у сирт таранглик коэффициенти деб аталади.

Сирт ҳодисаларини ўрганиш сирт қават таркиби, унинг хоссалари, тузилиши, сиртда таъсир этувчи кучлар, сирт энергияси, сиртда модданинг йиғилиши (адсорбция), ҳўлланиш, флотация, капилляр босим, сиртларда химиявий потенциал ва буғ босимининг ўзгариши, фазалар қоидасининг дисперс системалар учун қўлланилиши каби темаларни ўз ичига олади.

Сирт ҳодисаларини синфларга бўлишда сирт қаватга эътибор берилади. Ўзаро бир-бирига тегиб турган фазалар орасидаги чегара сирт қаватлар моддаларнинг агрегат ҳолатига қараб қуйидаги синфларга бўлинади:

1. Газ — суюқлик; 2. Газ — қаттиқ жисм; 3. Суюқлик — суюқлик; 4. Суюқлик — қаттиқ жисм; 5. Қаттиқ жисм — қаттиқ жисм.

Икки фаза орасида барқарор чегара сирт мавжудлигининг асосий шарти эркин сирт энергиянинг мусбат ишорали бўлишидир. Агар бу энергиянинг қиймати манфий ишорали (ёки ноль) бўлса, чегара сирт мавжуд бўлмайди, бунда тасодифий флуктуациялар туфайли бир фаза иккинчи фазага тарқалиб кетади.

Суюқлик молекулалари доимо ҳаракатда бўлгани учун унда буғ босими пайдо бўлади, сиртида буғланиш, конденсатланиш ҳодисалари тўхтовсиз содир бўлиб туради; бинобарин суюқлик сирти доимо янгиланиб боради.

Молекулалараро кучлар туфайли суюқлик маълум қалинликдаги сирт ҳосил қилади. Сирт қаватнинг қалинлиги бир неча молекула диаметрлари катталигига тенг. Суюқлик молекулалари доимо ҳаракатда бўлганлиги учун суюқлик сиртидаги барча нуқталар бирдек потенциал энергияга эга (яъни бу ерда эквипотенциаллик намоён бўлади).

Қаттиқ жисм сирти дастлаб қандай шаклда бўлса, узоқ вақт ўша шаклда қолади. Унинг заррачалари фақат у қадар сезиларли бўлмаган тебранма ҳаракат қилгани сабабли қаттиқ жисм сирти ғадир-будур бўлади. Қаттиқ жисм сирти эквипотенциаллик хосса намоён қила олмайди. Бинобарин, қаттиқ ва суюқ фазалар орасидаги сиртнинг шакли асосан қаттиқ жисм шаклига боғлиқ. Суюқлик — суюқлик (иккита суюқлик) орасидаги сирт қават икки қисмдан иборат: унинг бир қисми биринчи суюқликда, иккинчиси эса иккинчи суюқликда бўлади.

Мисол. Ҳажми 1 см³ бўлган кубнинг умумий ва солиштирма сиртлари топилсин. Агар унинг ҳар қайси томони 10 га бўлинса, умумий ва солиштирма сиртлари қанчага тенг бўлади?

Ечиш. Ҳажми 1 см³ бўлган кубнинг ҳар қайси сирти 1 см² дан, жами 6 см² га тенг. Бинобарин:

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

Бу сон 10 бўлакка бўлинса унинг ҳажми ўзгармайди, лекин унинг сирти 60 см² бўлиб қолади. Кубикчалар сони 1000 га етади. Ҳосил бўлган кубикчаларни яна 10 га (бир неча марта 10 га) бўлсак, 31-жадвалда келтирилган рақамлар келиб чиқади.

31-жадвал

1 см³ жисм майдаланганда умумий ва солиштирма сиртнинг ортиши

Кубнинг қирраси, см	Кублар сони (доналар)	Умумий сирт, см²	Солиштирма сирт, $см^{-1}$
1	1	6	6
10^{-1}	10^3	$6 \cdot 10$	60
10^{-2}	10^6	$6 \cdot 10^2$	600
10^{-3}	10^9	$6 \cdot 10^3$	6000
10^{-4}	10^{12}	$6 \cdot 10^4$	60000
10^{-7}	10^{21}	$6 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^7$ (6000 м²) $см^2$

2-§. Суюқликнинг сирт таранглиги ва тўлиқ сирт энергия

Суюқликнинг ички қисмидаги молекулани бошқа молекулалар ҳамма томондан бир хилда тортиб туради; бу ҳолда барча кучлар бир-бирини мувозанатлайди. Лекин суюқлик сиртида турган молекулани суюқлик ичидаги қўшни молекулалар кучлироқ тортади, газ фазадаги молекулалар ўша молекулани жу-

да кичик куч билан тортади. Шу сабабли суюқлик сиртидаги молекулалар мумкин қадар суюқлик ичига киришга интилади. Бошқача айтганда, суюқлик ўз сиртини мумкин қадар камайтиришга интилади. Демак, суюқлик сиртини катталаштириш учун иш сарф қилиш керак. Аксинча, суюқлик сирти камайганида энергия ажралиб чиқади. Демак, суюқлик сирт қавати маълум энергия запасига эга. Бу энергия суюқликнинг сирт энергияси дейилади.

Суюқлик сиртини 1 см² катталаштириш учун сарф қилиш зарур бўлган энергия миқдори шу суюқликнинг сирт таранглик коэффициенти ёки тўғридан тўғри сирт таранглиги дейилади. Сирт таранглиқнинг ўлчами сирт бирлигига тўғри келадиган энергия миқдори билан ифодаланади: СГС системасида эрг/см² билан; СИ системада Жоуль/м² билан (ёки эрг-дина/см бўлганлиги учун сирт таранглик дина/см ёки ньютон/м билан) ифодаланади. 1 Жоуль/м² = 1000 эрг/см²; 1 ньютон/м = 1000 $\frac{\text{дина}}{\text{см}}$ эканлигини ҳам назарда тутиш керак.

Сирт тарангликнинг келиб чиқиш сабаби суюқлик молекулалари орасидаги боғланишдир. Айни модда молекулалари орасида боғланиш қанча кучли бўлса, уларнинг сирт таранглиги ҳам шунча катта қийматга эга. Бундан қуйидагича хулоса келиб чиқади: қутбли суюқликларнинг суюқлик — газ чегарадаги сирт таранглиги қутбсиз суюқликларнинг сирт таранглигидан катта бўлади. 32-жадвалда баъзи моддаларнинг сирт тарангликлари келтирилган.

Баъзи моддаларнинг ҳаво билан чегарасидаги сирт таранглиги, эрг ҳисобида см² *32-жадвал*

Модда	t°C	δ	Модда	t°C	δ
Гелий	—270	0,22	Чумоли кислота	25	36,8
Азот	—193	8,27			
Аммиак	10	24,25	Ош тузи (NaCl)	803	113,8
Гексан	25	17,1	Анилин	25	43,2
Углерод (IV)-хлорид	25	25,02	Сув	25	71,95
Бензол	25	28,2	Симоб	25	473,5
Углерод (IV)-сульфид	25	31,5	Қўрғошин	350	442,0
Этил спирт	25	22,1	Олтин	100	1207,6
			Платина	2000	1819,0

Жадвалдан кўринадики, суюқликлар ичида симоб энг катта сирт тарангликка эга, ундан кейин сув ва органик моддалар туради, сиқилган газлар эса энг кичик сирт таранглик кўрсатади.

Суюқликларда сирт тарангликнинг температура коэффициенти $\left(\frac{d\delta}{dT}\right)$ критик температурага қадар деярли ўзгармас қийматга эга.

Критик температурага етганда суюқ ва газ фазалар орасидаги фарқ йўқолиб, сирт таранглик нолга тенг бўлиб қолади. Суюқлик—суюқлик системада ҳам критик эриш температурада (яъни иккала суюқлик бир-бирида чексиз эрувчан бўлиб қолган температурада) сирт таранглик нолга тенг бўлади. Д. И. Менделеев 1860 йилда ҳаво билан чегараланган суюқликлар сирт таранглигининг температура ўзгариши билан ўзгаришига асосланиб, суюқликларда критик температура мавжудлигини олдиндан айтди; Эндрюс эса уни 1869 йилда тажрибада исботлади.

Сирт таранглик температура ўзгариши билан (критик температурадан анча паст температуралар интервалида):

$$\delta_t = \delta_o - at \qquad \text{(XI,2)}$$

тенгламага мувофиқ тўғри чизиқ бўйлаб камая боради.

Термодинамика қонунларини сирт ҳодисалар учун қўллаб, янги сиртнинг ҳосил бўлиши термодинамик жиҳатдан ўз-ўзича содир бўладиган процесс эканлиги аниқ бўлди.

Сирт таранглик суюқликнинг қутбланишини ҳам характерлайди. Бу ерда қутбланиш деганда молекулалар куч майдони интенсивлигини тушуниш керак. Лекин суюқликларнинг қутбланишини характерловчи катталиклар (диполь момент μ, қутбланувчанлик α, муҳитнинг диэлектрик константаси ε билан δ) орасида оддий ифода кўринишидаги боғланиш мавжуд эмас.

3-§. Ўзаро тўйинган суюқлик сиртлари орасидаги сирт таранглик. Г. Н. Антонов қоидаси

Г. Н. Антонов 1907 йилда бир-бирида маълум даражада эрийдиган суюқликлар орасидаги сирт тарангликларни ўлчаш билан қуйидаги тақрибий қоидани топди; ўзаро тўйинган икки суюқлик фазалараро сирт таранглик айни суюқликнинг ҳаво билан чегараланган ҳолатдаги сирт тарангликлари айирмасига тенг, уни қуйидаги формула билан ифодалаш мумкин:

$$\delta_{c_1-c_2} \approx \delta_{c_1-e_2} - \delta_{c_2-e} \qquad \text{(XI,3)}$$

бу ерда $\delta_{c_1-c_2}$ — фазалараро сирт таранглик, δ_{c_1-e} — биринчи тоза суюқлик билан ҳаво чегарасидаги сирт таранглик, δ_{c_2-e} — иккинчи тоза суюқлик билан ҳаво чегарасидаги сирт таранглик. $\delta_{c_1-c_2}$ ларни аниқлаш учун δ_{c_1-e} ва δ_{c_2-e} ларни аниқлашда қўлланилган методлардан, яъни суюқликнинг капилляр найда кўтарилиш, томчиларни санаш — сталагмометр, ва П. А. Ребиндер усулидан фойдаланиш мумкин.

Икки суюқликнинг қутблилик даражалари орасидаги айирма камайган сари уларнинг бир-бирида эрувчанлиги ортади ва $\delta_{c_1-c_2}$ билан δ_{c_1-e} орасидаги айирма камая боради. Ўзаро чексиз эрийдиган суюқликлар учун бу айирма нолга интилади.

33-жадвал

Баъзи кристалл моддаларнинг сирт таранглиги

Модда	Температура, t°C	δ эрг/см²
CaF_2	30	2500
$SrSO_4$	30	1400
$BaSO_4$	25	1250
PbF_2	25	900
Ag_2CrO_4	26	575
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	30	270
PbJ_2	30	130

зи кристалларнинг И. И. Жуков келтирилган.

4-§. Қаттиқ жисмларнинг сирт таранглиги

Қаттиқ жисмларнинг сирт таранглиги фақат бевосита усуллар билан аниқлана олади. Қаттиқ жисмда молекулалараро тортиши кучлари суюқликдаги молекулалараро тортишиш кучларидан анча ортиқ бўлгани учун қаттиқ жисмларнинг сирт таранглиги каттароқ қийматлар билан характерланади. 33- жадвалда баъ топган сирт таранглик қийматлари

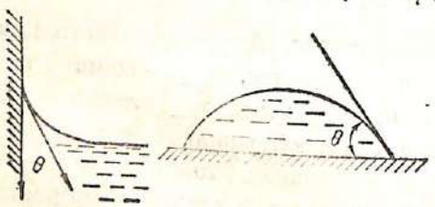
5-§. Қаттиқ жисм сиртининг суюқлик билан ҳўлланиши

Суюқлик ва қаттиқ жисм чегарасида бўладиган ҳодисаларни, жумладан қаттиқ жисм сиртининг суюқлик билан ҳўлланишини текширишда икки кучни — суюқлик молекулаларининг ўзаро ва суюқлик молекулалари билан қаттиқ жисм молекулалари орасидаги тортишиш кучларни ҳисобга олиш керак бўлади.

1. Агар суюқлик молекулаларининг ўзаро тортишиш кучи суюқлик молекулалари билан қаттиқ жисм молекулалари орасидаги тортишиш кучидан кам бўлса, суюқлик қаттиқ жисмни ҳўллайди (39-расм).

Суюқлик сиртига ўтказилган уринма билан қаттиқ жисм сиртига ўтказилган уринма орасидаги бурчак *чет бурчак* (ёки *ҳўлланиш бурчаги*) деб аталади ва Θ (тета) ҳарфи билан ифодаланади. Агар Θ нинг қиймати 90° дан кичик бўлса суюқлик қаттиқ жисмни ҳўллайди. 38-расмда вертикал қаттиқ жисмни ҳўллайдиган суюқлик ва суюқликнинг горизонтал қаттиқ жисм сиртига туширилган томчиси тасвирланган.

2. Суюқлик молекулаларининг ўзаро тортишиш кучи суюқлик молекулалари билан қаттиқ жисм молекулалари орасидаги



38- расм. Вертикал қаттиқ жисмни ҳўллаётган суюқлик ва бундай суюқликнинг горизонтал қаттиқ жисм сиртига туширилган томчиси.



89- расм. Қаттиқ жисмни ҳўллайдиган (*А*) ва ҳўлламайдиган (*Б* суюқлик.

тортишиш кучидан ортиқ бўлса, суюқлик қаттиқ жисмни ҳўлламайди. Қаттиқ жисмни ҳўлламайдиган суюқлик томчиси қаттиқ жисм сиртида эллипсоид шаклини олади. 39-расмда қаттиқ жисмни ҳўлламайдиган суюқлик томчиси ва суюқликнинг идиш девори ёнидаги сирти кўрсатилган. Бу ҳолда чет бурчак ўтмас (яъни $\Theta \geqslant 90°$) эканлиги 40-расмда аниқ кўрсатилган. Агар чет бурчак 180° га тенг (яъни $\Theta = 180°$) бўлса суюқлик қаттиқ жисмни ҳўлламайди, лекин амалда бундай моддалар учрамайди; жуда оз бўлса ҳам суюқлик қаттиқ жисмни ҳўллайди. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, ҳар бир суюқлик баъзи қаттиқ жисмларни ҳўллайди, баъзиларини ҳўлламайди. Масалан, сув тоза шиша сиртини ҳўллайди, аммо парафин сиртини ҳўлламайди; симоб шиша сиртини ҳўлламайди, лекин тоза темир сиртини ҳўллайди. Сув билан ҳўлланадиган қаттиқ жисм сирти *гидрофиль сирт* деб аталади; ҳўлланмайдиган жисмларнинг сирти эса *гидрофоб* ёки *олеофиль сиртлар* дейилади. Парафин, тальк, графит, олтингугурт сиртлари шулар жумласидандир.

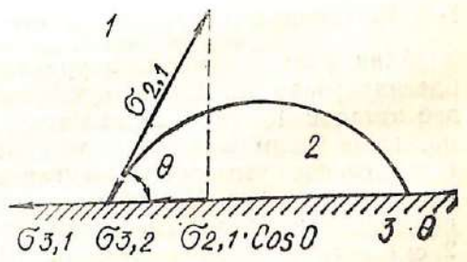
Сиртларни сунъий равишда ҳўлланадиган ёки ҳўлланмайдиган қилиш мумкин. Масалан, бирор қаттиқ углеводороднинг сиртини сирт-актив модда суркаб, уни сув билан ҳўлланадиган ҳолатга келтириш мумкин.

Ҳўлланиш турли технологик процессларда, чунончи руда ва кўмирларни бойитишда катта роль ўйнайди. Сувда «камбағал руда» суспензияси тайёрланиб, унга махсус сирт-актив модда қўшилганида, қимматбаҳо руданинг сирти гидрофобланади; бўш жинс, яъни кварц, силикатлар, оҳактошлар ҳўлланиб, сув тагига чўкади. Суспензия орқали ҳаво оқими ўтказилганида сирти гидрофобланган руда заррачалари кўпик ҳолида суюқлик юзига чиқади. Бу процесс руданинг флотацияси (бойитилиши) деб аталади. Кейинги вақтларда флотация саноатнинг бошқа соҳаларида ҳам қўлланилмоқда.

6-§. Ҳўлланишнинг миқдорий ифодаси

Агар қаттиқ жисм устига бир томчи ҳўлловчи суюқлик томизилса қаттиқ жисмнинг сирт энергияси ўз қийматини камайтиришга интилиб, суюқлик томчисини ёйилтириб юборади (40- расм).

Қаттиқ жисмнинг газ (ҳаво) билан чегарасидаги сирт таранглигини $\delta_{3,1}$ орқали ифодалайлик. Қаттиқ жисм билан суюқлик чега-



40- расм. Чет бурчак билан $\sigma_{3,1}$, $\sigma_{3,2}$ ва $\sigma_{2,1}$ орасидаги боғланиш:

1 — ҳаво; *2* — суюқлик; *3* — қаттиқ жисм.

расидаги фазалараро сирт энергия $\delta_{2,7}$ суюқлик томчисини сиқиш йўли билан ўз қийматини камайтиришга интилади. Томчи ичидаги молекулалараро кучлар ҳам суюқлик томчисининг ёйилиб кетишига қаршилик кўрсатади. Бу куч расмда $\delta_{2,1}$ билан кўрсатилган. Бу учта куч ўртасида мувозанат қарор топишининг шарти Юнг томонидан чиқарилган қуйидаги тенглама билан ифодаланади.

$$\delta_{3,1} = \delta_{2,3} + \delta_{2,1} \cdot \cos\Theta \qquad (XI,9)$$

Бу тенгламадан фойдаланиб, ҳўлланишнинг миқдорий характеристикаси чет бурчак косинуси эканлигини аниқлай оламиз:

$$\cos\Theta = \frac{\delta_{3,1} - \delta_{2,3}}{\delta_{2,1}} \qquad (XI,10)$$

Тенглама (XI,10) Юнг қонуни деб аталади; ундан қуйидаги хулоса келиб чиқади; суюқлик билан қаттиқ жисм ўртасида мувозанат қарор топганда ҳўлланиш чет бурчаги Θ фақат сирт чегарасининг молекуляр табиатига боғлиқ бўлиб, томчининг катта-кичиклигига боғлиқ эмас (бу тенгламадаги $\delta_{3,1}$ ва $\delta_{2,3}$ ларни бевосита ўлчаб бўлмайди, фақат улар орасидаги айирма ҳақида фикр юритиш мумкин).

Тенглама (XI,10) дан кўрамизки, $\cos\Theta$ қанча катта бўлса, ҳўлланиш шунча кучли бўлади; агар θ ўткир бурчак бўлса, $\cos\theta > 0$; бу ҳолда қаттиқ жисм айни суюқлик билан яхши ҳўлланади, бундай сирт лиофиль сирт ҳисобланади. Агар θ ўтмас бурчак бўлса, $\cos\theta < 0$ бўлиб, бу сирт айни суюқлик билан ёмон ҳўлланади, у лиофоб сирт дейилади. Демак, $\theta = 90°$ ёки $\cos\theta = 0$ бўлган ҳолат сиртининг лиофиллик ёки лиофоблик чегарасини ифодалайди.

Ҳар қайси модда ўзининг чет бурчаги қийматига эга. Масалан:

Модда	кварц	малахит	галенит	графит	тальк	олтингугурт	парафин
θ	0°	17°	47°	55—60°	69°	78°	105°

Бу қаторда кварцдан парафинга ўтган сари сув билан ҳўлланиш интенсивлиги камая боради.

Бу ерда ҳам танлаб таъсир этиш кузатилади: ҳар қайси суюқлик қутбланганлиги жиҳатидан ўзига яқин қаттиқ жисм сиртини ҳўллайди.

7-§. Когезиянинг миқдорий характеристикаси

Айни фазадаги модда заррачалари (атом ва молекулалар) орасида ўзаро тортишиш кучларнинг намоён бўлиши *когезия*[1] деб аталади. Когезия модданинг узилишига бўлган қаршилигини, ички босим ва ҳоказо хоссаларини характерлайди. Когезияни енгиш учун сарфланадиган энергия модда кўндаланг кесим юзининг 1 см² га тўғри келадиган иш миқдори билан ифодаланади. Агар кесим юзи 1 см² бўлган жисм узилса, 2 см² янги сирт ҳосил бўлади. Шу сабабли когезияни енгиш учун бажарилган иш қуйидаги формула билан ифодаланади:

[1]Когезия баъзан аттракция деб ҳам юритилади.

$$A_к = 2\delta \qquad (XI, 11)$$

бу ерда δ — синаладиган жисмнинг ҳаво билан чегарасидаги сирт таранглиги.

Агар модда буғ ҳолатга ўтса, у ҳолда модда ичидаги молекуляр боғланишлар узилади ва узилиш энергияси айни модданинг буғга айланиш энтальпиясига тенг бўлади:

$$\Delta H_{буғ} = \Delta G_{буғ} + T\Delta S_{буғ} \qquad (XI, 12)$$

Бу ерда $\Delta G_{буғ}$ — модданинг буғга айланиш изобар потенциали, $\Delta S_{буғ}$ — модданинг буғга айланиш энтропияси, T — абсолют температура. Қаттиқ жисмларнинг буғга айланиш энергияси айни модда кристаллик панжара энергиясига тенг бўлади.

P, T ўзгармайдиган шароитда мувозанат қарор топгандан кейин $\Delta G = 0$ бўлади; бинобарин:

$$\Delta H_{буғ} = T\Delta S_{буғ} \qquad (XI, 13)$$

Демак, модданинг буғга айланиш энтальпияси қанча катта бўлса, унинг энтропияси ҳам шунча катта бўлади:

$$\Delta S_{буғ} = \Delta S_0 - R\ln P \qquad (XI, 14)$$

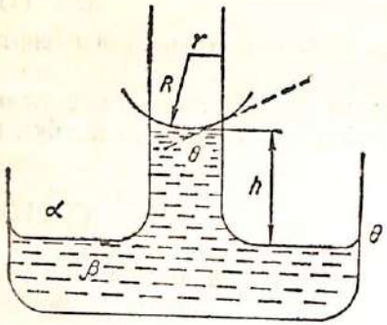
эканлигини назарга олсак, суюқликнинг буғланиш энтальпияси қанча катта бўлса, унинг айни температурадаги буғ босими шунча кичик бўлади, деган хулосага келамиз. Суюқликнинг қайнаш температурасида $P = 1$ атм бўлгани учун (XI,14) ва (XI,13) тенгламалар асосида

$$\frac{\Delta H^\circ_{буғ}}{T_{қайнаш}} = \Delta S^\circ \qquad (XI, 14^а)$$

тенгламани оламиз (бунда $\Delta H_{буғ}$ — суюқликнинг буғга айланиш энтальпияси, $T_{қайн}$ — абсолют қайнаш температураси, ΔS° — буғга айланиш вақтида энтропия ўзгариши). Трутон қоидасига мувофиқ. $\Delta S^\circ = 87{,}86$ кЖ/моль ёки (21 ккал/моль). (XI,14[а]) тенгламадан кўрамизки, когезияни суюқликнинг қайнаш температураси ва буғга айланиш иссиқликлари қийматлари билан характерлаш мумкин.

8-§. Капиллярларда суюқлик сиртининг ўзгариши.

Агар капилляр шишани ҳўллайдиган суюқлик ичига ботирилса, капиллярда суюқлик кўтарилиб, унинг сирти ботиқ шаклни олади. Ботиқ сирт тагидаги суюқлик босими текис сирт тагидаги суюқлик босимидан кичик бўлади. Бунинг натижасида кўтарилувчи куч юзага чиқади; суюқлик устунининг оғирлик кучи кўтарувчи кучга тенглашгунча суюқлик най бўйлаб кўтарилиб, h баландликда кўтарилишдан тўхтайди. Суюқлик сиртининг энг пастки нуқтаси мениск деб аталади. Капилляр найча радиусини r, суюқлик мениски радиусини R, ҳўл-



41- расм. Капилляр найчада баландга кўтарилган суюқликнинг мувозанат ҳолати.

ланиш бурчагини θ, сирт таранглигини δ ҳарфлари билан белгилаб (41- расм), улар ёрдамида h орасидаги миқдорий боғланиш топилган.

Суюқлик шишани тўлиқ равишда ҳўллаганда қуйидагича тенглама ҳосил бўлади

$$h = \frac{2\delta}{r \cdot g \cdot d} \qquad (XI,15)$$

бу ерда d — суюқлик зичлиги; сув учун $d = 1$ г/см³, $\delta = 73$ эрг/см² $g = 981$ см/сек². Бу тенглама Жюрен тенгламаси номи билан юритилади.

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

$$\delta = \delta_0 \frac{h \cdot d}{h_0 \cdot d_0};$$

бу ерда δ — аниқланиши керак бўлган суюқликнинг сирт таранглиги, h — унинг капилляр найча ичида кўтарилиш баландлиги, d — зичлиги, δ_0 — сувнинг сирт таранглиги, h_0 — сувнинг кўтарилиш баландлиги, d_0 — сувнинг зичлиги.

9-§. Суюқликларнинг ёйилиб кетиши

Агар бирор сиртга бир томчи суюқлик томизилса, у баъзан сиртга ёйилиб кетади, баъзан ўша томизилган жойида тураверади. Томизилган суюқликнинг ёйилмаслигига сабаб томчи билан сирт орасида Юнг тенгламаси (XI, 9) га мувофиқ мувозанат қарор топишидир;

Томчи жисм сиртида ёйилиб кетиши учун томизилган модда билан сиртни ташкил қилган модда орасидаги *адгезион эффект* ўша суюқлик заррачалари орасидаги *когезион эффектдан* ортиқ бўлиши керак.

$$A_a > A_к \qquad (XI,16)$$

Агар $A_a - A_к$ айирма мусбат қийматга эга бўлса, суюқлик жисм сиртида ёйилиб кетади. Акс ҳолда ёйилмайди. Гаркинс бу айирмани суюқликнинг ёйилиш коэффициенти деб атади.

$$f = A_a - A_к = \delta_{3,1} - \delta_{2,3} - \delta_{2,1} \qquad (XI,17)$$

34- жадвалда баъзи моддаларнинг сув сиртида ёйилиш коэффициентлари келтирилган.

Температура ортганда кўпинча адгезия эффекти кучайиб, когезия эффекти пасаяди. У ҳолда ёйилиб кетмайдиган суюқлик томчиси ёйилиб кетиши, ҳўлламайдиган суюқлик ҳўллайдиган бўлиб қолиши мумкин. Ундан ташқари, суюқликка адгезияни кучайтирувчи баъзи қўшимчалар қўшилганида ҳам ёйилмайдиган суюқлик ёйиладиган бўлиб қолади. Масалан, сув сиртида ёйилмайдиган суюқликка қутбланган моддалар қўшилса, ёйилмайдиган суюқлик томчиси ёйилиб кетади. Сув сиртида ўз-ўзича ёйиладиган суюқлик молекуляр-кинетик кучлар таъсири билан сув сиртига тарқалиб, мономолекуляр қават ҳосил қилади. Агар сув сиртига суюқлик кўп миқдорда қуйилган бўлса, мономолекуляр қават ҳосил бўлгандан кейин ортиб қолган суюқлик сиртнинг бир жойида томчи шаклида жойланиб қолиши мумкин.

34- жадвал

20°С да баъзи суюқликларнинг сув сиртида ёйилиш коэффициентлари (Гаркинс бўйича)

Ёйиладиган суюқлик	f, эрг./см²
н- пропил спирт	49,0
н- октил спирт	36,7
Олеин кислота	24,7
Хлорбензол	2,3
Октан	0,2

САВОЛ ВА МАСАЛАЛАР

1. Сирт ҳодисалари қандай синфларга бўлинади? (Бу саволга жавоб беришда ўзаро бир-бирига тегиб турган фазаларараро чегара сиртлар назарда тутилсин.).
2. Икки фаза орасида барқарор чегара сирт мавжудлигининг асосий шарти нимадан иборат?
3. Сирт қават қандай параметрлар билан характерланади? Солиштирма сирт нима?
4. Қаттиқ жисм сирти суюқлик сиртидан нималар билан фарқланади?
5. Сирт энергия қандай ҳисоблаб топилади?
6. Сирт таранглик нима? У қандай катталиклар билан ўлчанади?
7. Сирт таранглик температура ортганида қандай ўзгаради?
8. Г. Н. Антонов қоидаси нимадан иборат?
9. Қаттиқ жисмларнинг сирт тарангликлари ҳақида нималар биласиз?
10. Ҳўлланиш ҳодисаси тушунчасига таъриф беринг.
11. Когезия ва адгезия миқдорий жиҳатдан қандай характерланади?
12. Капилляр найларда суюқлик сирти қандай кўринишларда бўлади? Жюрен тенгламасини ёзинг.
13. Юнг тенгламаси қандай катталиклар орасидаги боғланишни кўрсатади?
14. Суюқликнинг сув сиртида ва бошқа сиртларда ёйилиб кетиш шартларини айтиб беринг.
15. Суюқликнинг ёйилиб кетиш коэффициенти деганда нима тушунилади?
16. Суюқликнинг сув сиртида ёйилишига сирт-актив моддалар қандай таъсир кўрсатади?

XII БОБ. АДСОРБЦИЯ

1-§. Умумий характеристика

Сирт энергия ўз табиати жиҳатидан потенциал энергия бўлганлиги учун термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ ҳар қандай жисм ўзининг сирт энергиясини мумкин қадар камайтиришга интилади; жисм сиртида эркин энергияни камайтирадиган процесслар содир бўлади. Шунинг учун коллоид (ва

умумий дисперс) системалар термодинамик жиҳатдан беқарор системалардир, уларда дисперс фаза заррачалари сиртини камайтирадиган процесслар (масалан, коагуляция) содир бўлиши мумкин.

Сирт энергиянинг камайишига олиб борувчи процесслардан бири суюқлик ёки қаттиқ жисм сиртида бошқа моддаларнинг йиғилиш ҳодисасидир. Суюқлик ёки қаттиқ жисм сиртида бошқа модда молекулалари, атомлари ёки ионлари йиғилиши *адсорбланиш* дейилади. Умуман моддага ташқи муҳитдан моддаларнинг ютилиши *сорбция* дейилади.

Ўз сиртига бошқа модда заррачаларини ютган модда *адсорбент (сорбент)*, ютилган модда эса *адсорбтив (сорбтив)* деб аталади. Масалан, аммиакли идишга қиздирилиб, сўнгра совитилган кўмир солинганда кўмир аммиакни ютиб, унинг босимини камайтиради. Кўмир бошқа (H_2S, CO_2 ва ҳоказо) газларни ҳам юта олади. Айниқса ҳавосиз жойда қиздирилган, яъни *активланган кўмир* газларни яхши ютади. Академик Н. Д. Зелинский активланган кўмирнинг адсорблаш хоссасига асосланиб, биринчи жаҳон уруши даврида газниқоб (противогаз) ихтиро қилган.

Адсорбцияга оид дастлабки илмий текшириш ишлари рус олими Т. Е. Ловиц номи билан боғлиқ. У 1792 йилда эритмаларни турли қўшимчалардан тозалаш учун қаттиқ адсорбент сифатида кўмирдан фойдаланган. Адсорбция ҳодисаси фақат кўмиргагина эмас, балки бошқа барча ғовак моддалар учун ҳам хос. Масалан, турли геллар ўз сиртига ҳар хил бўёқларни ютади.

Ютилган модда заррачалари ҳамма вақт модда сиртида қолавермайди, баъзан ютувчи модданинг ички томонига ҳам диффузияланиши мумкин. Агар модда қаттиқ жисм сиртига ютилса, бу ҳодиса адсорбция (ёки ўзаро химиявий таъсир рўй бермаса, физикавий адсорбция) деб, унинг ички қисмига (ҳажмига) ютилганида эса абсорбция деб аталади. Агар модда гетероген системада (масалан, газ билан адсорбент орасида) бўладиган химиявий реакция туфайли ютилса, бу ҳодиса хемосорбция (ёки активланган адсорбция) дейилади. Хемосорбция вақтида янги фаза вужудга келади. Хемосорбция кўпинча қаттиқ жисмнинг барча ҳажмига тарқалади. Натрон оҳак билан ангидрид орасидаги хемосорбция бунга мисол бўла олади. Хемосорбция, одатда, қайтмас процесслар жумласига киради. Бу ҳолда адсорбциянинг иссиқлик эффекти химиявий бирикмаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликларига яқин келади. Баъзан ўз критик температурасидан паст температурадаги газ сорбция вақтида қаттиқ жисм ғовакларида (капиллярларда) конденсатланиб, суюқликка айланади. Бу ҳодиса капилляр конденсация дейилади.

Агар суюқлик адсорбент сиртини яхши ҳўлласа, адсорбентдаги капилляр ичида ботиқ мениск пайдо бўлади, сўнгра қолган буғ ана шу мениск устида суюқликка айланиб, адсорбентнинг

барча ғовакларини суюқликка тўлдиради. Капилляр конденсация иккиламчи ҳодиса бўлиб, унинг вужудга келишида адсорбцион кучлар (яъни қаттиқ сирт билан буғ молекулалари орасидаги таъсир кучлари) иштирок этмайди, балки суюқликнинг ботиқ менискига буғнинг тортилиши асосий роль ўйнайди. Капилляр конденсация катта тезликка эга, у бир неча минут давомида тугайди.

Адсорбланган газ қаттиқ жисм сиртида бир ёки бир неча қатлам молекулаларидан иборат бўлиши мумкин. Шунга қараб адсорбланиш мономолекуляр ёки полимолекуляр адсорбланиш деб номланади.

Газ ёки буғ физикавий адсорбланганида қуйидаги тўрт белги кузатилади: 1) адсорбция деярли катта тезлик билан боради; 2) адсорбция қайтар тарзда содир бўлади; 3) температура ошганида адсорбланиш камаяди; 4) адсорбциянинг иссиқлик эффекти қиймат жиҳатидан суюқланиш ёки буғланиш иссиқликларига яқин бўлади.

Адсорбция даражаси ютувчи ва ютилувчи моддаларнинг табиатига, температурага, газнинг босимига (ёки эритманинг концентрациясига), шунингдек, адсорбентнинг солиштирма сиртига боғлиқ.

Эритмадан модданинг адсорбиланишини аниқлаш учун

$$\Gamma = \frac{n\,(N_0 - N)}{m\,S_{сол}} \qquad (XII, 1)$$

формуладан фойдаланилади (бу ерда Γ — адсорбция, n — эритмадаги модданинг умумий моль сони, N_0 — модданинг эритмадаги адсорбцияга қадар моль қисми, N — адсорбциядан кейинги моль қисми, m — адсорбент массаси). Газ ва суюқликларнинг қаттиқ жисмга адсорбланишини ўлчаш учун (агар адсорбент солиштирма сирти 10 м²/г дан катта бўлса) адсорбент тарозида тажрибадан аввал ва кейин бевосита тортилади, сўнгра адсорбция ҳисоблаб топилади. Адсорбция кинетикаси (яъни адсорбциянинг вақт бўйича ўзгариши) Мак-Бен ва Бакр таклиф этган пружинали тарози ёрдамида аниқланади. Бунда шиша най ичидаги пружинага илинган шиша косачага адсорбент солинади ва найдаги ҳаво сўриб олинади. Сўнгра найга адсорбиланадиган модда буғи юборилади. Адсорбент буғга тўйганидан кейин унинг массаси ортишига (пружинанинг чўзилишига) қараб адсорбентга ютилган буғ миқдори аниқланади.

Газнинг суюқлик сиртида адсорбланиши бевосита ўлчанмайди. Бу ҳолда суюқликнинг сирт таранглигини ўлчаб, бундан кейинги параграфларда келтирилган Гиббс тенгламаси асосида адсорбция ҳисоблаб чиқарилади.

Адсорбциянинг иккинчи характеристикаси адсорбция вақтидан иборат.

Адсорбланган молекула адсорбцион қаватда қанча вақт давомида мавжуд бўлиши *адсорбция вақти* деб аталади, бу кат-

талик асдорбланган молекуланинг адсорбент сиртида қанча вақт сақланишини кўрсатади. Агар молекула билан сирт орасида ҳеч қандай тортишиш кучлар мавжуд бўлмаса, бу вақт молекуланинг тебраниш даври, яъни 10^{-12}—10^{-13} секунд чамаси бўлади. Агар молекула билан сирт орасида тортишиш кучлар мавжуд бўлса, молекулани сиртда тутиб турган кучни енгиш учун керакли энергия олгандагина молекула сиртдан ажраб кетади. Молекула бу энергияни иссиқлик ҳаракатнинг флуктуацияси туфайли олиши мумкин. 1924 йилда С. Я. Френкель адсорбция вақти билан температура орасидаги боғланиш учун тенглама таклиф қилди; Адсорбция вақти Френкель тенгламаси

$$t = t_0 \cdot l \frac{Q}{RT} \qquad \text{(XII, 2)}$$

га мувофиқ ўзгаради; Бу ерда Q — молекула билан сирт орасидаги ўзаро таъсир энергияси (адсорбциянинг моляр иссиқлиги); $t_0 = 10^{-13}$—10^{-2} сек, яъни молекула билан сирт орасида ҳеч қандай тортишиш кучлар мавжуд бўлмаган шароитдаги адсорбция вақти.

2-§. Адсорбцион мувозанат

Адсорбция ҳодисасида бир-бирига қарама-қарши икки процесс содир бўлади: бири модданинг ютилиши бўлса, иккинчиси ютилган модданинг адсорбент сиртидан чиқиб кетиши (яъни десорбция) дир.

Ҳар қандай қайтар процесслардаги каби бу ерда ҳам ютилиш процесси аввал тез боради, сўнгра ютилиш ва ажралиб чиқиш процессларининг тезликлари бараварлашиб, система *адсорбцион мувозанат* ҳолатига келади. Одатда, адсорбцион мувозанат жуда тез (секундлар ва баъзан минутлар давомида) қарор топади. Масалан, писта кўмир сиртида CO_2 нинг адсорбланиш мувозанати 20 секунддан кейин, O_2 ютилганида 2,5 соатдан сўнг қарор топади.

Адсорбцион мувозанат ҳам динамик мувозанатдир. Адсорбцион мувозанат ҳолати температура ўзгариши билан ўзгаради.

Адсорбция процесси иссиқлик ажралиб чиқиши билан боради. Адсорбция вақтида ажралиб чиқадиган иссиқлик *адсорбция иссиқлиги* дейилади. Адсорбцион мувозанатнинг силжиши ҳам Ле-Шаталье принципига бўйсунганлиги учун температура ортганда мувозанат модда кам ютиладиган томонга қараб силжийди. Десорбция процесси, аксинча, иссиқлик ютилиши билан боради. Шу сабабли температурани ошириш билан адсорбентга ютилган моддани кўпроқ қайтадан чиқариш мумкин. Агар адсорбент билан адсорбтив ўртасида химиявий реакция содир бўлса (хемосорбция вақтида), адсорбцион мувозанат қарор топмайди, бу ҳолда адсорбция қайтмас процесс характерига эга бўлади.

3-§. Адсорбция иссиқлиги

Физикавий адсорбцияда ҳам, хемосорбцияда ҳам иссиқлик эффекти кузатилади, яъни иссиқлик чиқади. Хемосорбцияда ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори химиявий реакцияларнинг эффектига яқин келади. Физикавий адсорбцияда ажралиб чиққан иссиқлик калориметрлар ёрдамида ўлчанади, лекин бунда олинган натижалар тақрибий бўлади, чунки адсорбция ва демак, иссиқлик чиқиши анча вақтга чўзилади. Адсорбциянинг *интеграл иссиқлиги* ва *дифференциал иссиқлиги* деган тушунчалар киритилган. 1 г адсорбентга газ ёки буғ ютилганда чиққан умумий иссиқлик миқдори адсорбциянинг интеграл иссиқлиги дейилади ва қуйидаги формуладан топилади:

$$q_{\text{инт}} = Q/m$$

бунда: Q — ажралиб чиққан умумий иссиқлик миқдори (Ж лар ҳисобида), m — адсорбент массаси (г лар ҳисобида). Адсорбентга маълум миқдорда модда ютилгандан кейин яна бир моль ютилганда ажралиб чиққан иссиқлик адсорбциянинг дифференциал иссиқлиги дейилади, яъни $q_{\text{диф}} = \frac{dQ}{dn}$. Адсорбция иссиқлиги айни газнинг конденсация иссиқлигидан анча катта бўлади. Адсорбция иссиқлиги билан газ босими орасида қуйидаги боғланиш бор;

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{q}{2{,}303 \cdot R}\left(\frac{1}{T_2}\right) - \left(\frac{1}{T_1}\right) \text{ ёки}$$

$$q = \frac{2{,}303 \cdot RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \lg \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{(XII, 3)}$$

бу ерда P_1 — температура T_1 га тенг бўлганида қарор топган адсорбцион мувозанат ҳолатидаги газнинг босими; P_2 — T_2 да қарор топган адсорбцион мувозанатдаги газ босими; q — адсорбция иссиқлиги; R — универсал газ константаси.

Адсорбция иссиқлигини ниҳоятда сезгир адиабатик ва изотермик калориметрлар ёрдамида аниқлаш мумкин. Адсорбция вақтида иссиқлик жуда оз ва суст ажралиб чиқади. Шу сабабли адсорбция иссиқлигини аниқлаш учун бир қатор экспериментал қийинчиликларни енгишга тўғри келади.

4-§. Қаттиқ жисмлар сиртидаги адсорбция

Қаттиқ жисм ҳам, худди суюқлик каби, сирт энергия ва демак, сирт таранглигига эга. Лекин ҳозирча қаттиқ жисмнинг сирт таранглигини аниқ ўлчаш усули маълум эмас. Турли усуллар билан топилган натижаларнинг кўрсатишича, масалан, $BaSO_4$ нинг сирт таранглиги 1250 эрг/см² га, PbF_2 ники 900 эрг/см² га, CaF_2 ники эса 2500 эрг/см² га тенг.

Қаттиқ жисм сиртида газнинг адсорбланишини миқдор жиҳатдан характерлаш учун ё газ босимининг камайиши ёки адсорбент массасининг ортиши ўлчанади.

Адсорбентнинг сирт бирлигига (1 м² га) ютилган модданинг моль миқдори солиштирма адсорбция дейилади. Солиштирма адсорбцияни топиш учун адсорбцион мувозанат вақтида ютилган модда миқдорини (моль ҳисобида) адсорбент сиртига бўлиш керак:

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

бу ерда Γ — солиштирма адсорбция; x — ютилган модда миқдори; S — адсорбент сирти.

Лекин қаттиқ ғовак адсорбентларнинг (кўмир, силикагель ва ҳоказоларнинг) сиртини ўлчаш жуда қийин бўлгани учун амалда солиштирма адсорбцияни топишда ютилган модда миқдори адсорбент массасига бўлинади:

$$\Gamma = \frac{x}{m} \qquad \text{(XII, 4)}$$

бу ерда x — ютилган модданинг грамм ҳисобидаги массаси; m — адсорбентнинг граммлар ҳисобида олинган массаси. Ҳар қандай адсорбент маълум (ўзига хос) миқдордан ортиқ моддани юта олмайди. Модданинг сирт бирлигига (1 м² га) ютилиши мумкин бўлган энг кўп миқдори максимал солиштирма адсорбция дейилиб, Γ_∞ билан белгиланади.

Қаттиқ жисмларда бўладиган адсорбция ҳодисасини текшириш натижасида қутбланган адсорбентлар қутбланган моддаларни ва ионларни яхши адсорблаши, қутбланмаган адсорбентлар эса қутбланмаган моддаларни яхши адсорблаши аниқланган.

Агар қутбланмаган адсорбент сиртида COOH, OH, NH_2 ва шулар каби қутбланган группаси бўлган органик моддалар эритмалардан адсорбланса, бу молекулаларнинг қутбланмаган радиакаллари адсорбентга йўналган ҳолда молекуланинг қутбланган группалари қутбланган суюқликка томон йўналади. Агар ютилувчи моддада адсорбент таркибидаги атом ёки атомлар группаси бўлса, у модда яхши адсорбланади. Қутбланган ва гетероген адсорбентларнинг сирти сувни яхши, лекин бензолни ёмон адсорблайди, булар гидрофиль адсорбентлар жумласига киради. Аксинча, адсорбент сувни ёмон, лекин бензолни яхши адсорблаган бўлса, у гидрофоб (ёки лиофоб) адсорбент дейилади. Масалан, кўмир гидрофоб адсорбентларнинг типик вакили, силикагель эса гидрофиль адсорбентларнинг вакилидир.

Адсорбция процесси химиявий технологияда катта роль ўйнайди. Масалан, газ аралашмаларини ажратиб тозалашда актив кўмир, силикагель, бошқа коллоид моддалар адсорбент сифатида ишлатилади. Кокс газларидан бензол олишда ҳам адсорбциядан фойдаланилади. Бунинг учун актив кўмир билан тўлдирилган идишга (адсорбер) адсорбент тўйингунча газ аралашмаси юборилади. Сўнгра адсорберга 100°C ли сув буғи берилади; сув буғи кўмирга ютилган бензолни сиқиб чиқаради. Натижада, бензол ва сувдан иборат система ҳосил бўлади; бензол сувда эримаслиги учун энди бензолни ажратиб олиш қийин бўлмайди. Газлар аралашмасини ажратишда эса кетмакет десорбция ўтказилади. Аввал паст температурада газлар аралашмаси адсорбентга ютттирилади. Кейин аста-секин қиздирилганда газлар ўзининг қайнаш температурасига мувофиқ адсорбентдан чиқа бошлайди. Шу тариқа гелий ва бошқа инерт газлар олинади.

Органик моддаларни рангли қўшимчалардан тозалашда ҳам активланган кўмир ишлатилади. Айрим адсорбентлар катализатор вазифасини ҳам бажара олади. Масалан, фосген ва хлорпикринларнинг парчаланиш реакциялари:

$$COCl_2 + H_2O \rightarrow 2HCl + CO_2 \text{ ва } CCl_3NO_2 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 3HCl + HNO_3$$

да активланган кўмир катализатор сифатида ишлатилади.

5-§. Фрейндлих формуласи

Ўзгармас температурада қаттиқ адсорбент сиртига ютилган газ ёки эриган модда миқдори билан адсорбент массаси орасидаги боғланиш фрейндлихнинг адсорбция тенгламаси дейилади ва у қуйидаги эмпирик формула билан ифодаланади:

$$\frac{x}{m} = KC^{\frac{1}{n}} \qquad \text{(XII,5)}$$

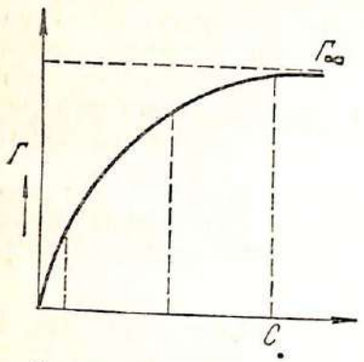
бу ерда x — ютилган модда миқдори, m — адсорбентнинг массаси, C — эритманинг адсорбцион мувозанат вақтидаги концентрацияси, K ва n — тажрибада топиладиган ўзгармас қийматлар. K — адсорбцияланувчи модда табиатига боғлиқ. Агар $C = 1$ ва $m = 1$ бўлса, $K = x$ бўлади. n нинг қиймати 1,5 билан 5 орасида бўлади.

Ўзгармас температурада адсорбланган модда миқдорининг концентрацияга (C) ёки босимга (P) боғлиқлигини кўрсатувчи графиклар *адсорбция изотермалари* дейилади.

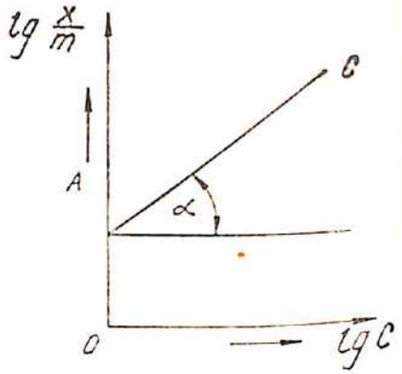
42-расмда адсорбция изотермасининг графиги кўрсатилган, бунда абсциссалар ўқига эритманинг концентрацияси, ординаталар ўқига тажрибада топилган солиштирма адсорбция қўйилган.

Эритма концентрацияси паст бўлганда адсорбциянинг тез ортиши графикдан кўриниб турибди, концентрация катталашганида адсорбция кам ортади, ниҳоят, маълум бир концентрациядан кейин гарчи концентрация ортиб борса ҳам адсорбция ўзгармай қолади.

Фрейндлих формуласи асосида адсорбцияни ҳисоблашдан аввал бу формулага кирган K ва n константаларнинг сон қийматларини топиш керак. Уларни топиш учун кўпинча график



42- расм. Адсорбция изотермаси.



43- расм. Фрейндлих формуласининг логарифмик координаталарда чизилган графиги.

усулдан фойдаланилади. K ва n ни график усулда топиш учун Фрейндлих формуласини логорифмик шаклда ёзамиз:

$$\lg \frac{X}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

Сўнгра абсциссалар ўқига $\lg C$ ни, ординаталар ўқига эса $\lg \frac{X}{m}$ ни қўйиб, Фрейндлих формуласининг логарифмик координаталарда чизилган графигини ҳосил қиламиз: $\lg C$ ва $\lg \frac{X}{m}$ тажриба йўли билан топилади. Фрейндлих формуласининг логарифмик шакли биринчи даражали тенглама бўлганлиги учун $\lg \frac{X}{m}$ ва $\lg C$ орасидаги боғланиш графикда AC тўғри чизиғи билан ифодаланади (43-расм). Графикда OA чизиғи $\lg K$ га тенг бўлади; графикдан $\lg K$ топилгандан кейин K ни билиш қийин эмас. Графикдаги α бурчакнинг тангенси $\frac{1}{n}$ га тенг. Шундай қилиб, бир неча концентрацияларда X/m ни аниқлаб, $\lg C$ ва $\lg \frac{X}{m}$ нинг графигидан K ва n ни топа оламиз.

Фрейндлих формуласи ўртача концентрация учунгина тўғри натижалар беради, лекин кичик ва катта концентрациялар, шунингдек, катта босим учун тўғри натижалар бермайди.

6-§. Лэнгмюрнинг мономолекуляр адсорбция назарияси

1916 йилда Лэнгмюр адсорбция изотермаси учун янги назария таклиф қилди. Унинг назариясига мувофиқ:

1. Газ ёки эриган модда молекулалари қаттиқ жисмнинг ҳамма жойларига эмас, балки унинг *адсорбцион марказларига*

адсорбланади; бошқача айтганда, адсорбцион марказ мувозанатланмаган кучга эга, барча адсорбцион марказлар энергетик жиҳатдан бир-бирига тенг таъсир кўрсатади.

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

3. Молекулаларнинг адсорбиланиш тезлиги уч омилга боғлиқ:

а) молекулаларнинг 1 секундда сиртга келиб урилиш сони, б) сиртда тасодифан ушланиб қоладиган молекулалар сони ва в) сиртнинг молекулалар билан банд бўлмаган қисми; десорбция тезлиги эса молекулаларнинг банд жойлардан кетиш тезлигига боғлиқ; адсорбцион мувозанат қарор топганида адсорбиланиш тезлиги десорбиланиш тезлигига тенг бўлади.

4. Адсорбиланган молекулалар бир-бирига таъсир кўрсатмайди. Адсорбент билан адсорбланган молекулалар орасида таъсир этувчи кучларнинг табиати химиявий кучларга яқин бўлади. Шу назария асосида чиқарилган Лэнгмюр формуласи (қаттиқ жисмга газ адсорбланган тақдирда) қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = a \cdot \frac{bp}{1 + bp}$$

бу ерда Γ — адсорбланган газ миқдори; a ҳамда b — шу изотермага хос ўзгармас катталиклар; p — газ босими.

Лэнгмюр тенгламаси Фрейндлих формуласидаги камчиликлардан холидир. Бу тенглама катта ва кичик босимларда бўладиган адсорбцияни тўғри акс эттиради. Дарҳақиқат, босим жуда кичик бўлса Лэнгмюр формуласининг махражидаги bp қиймат бирдан жуда кичик бўлади, уни ҳисобга олмаслик мумкин; у ҳолда Лэнгмюр формуласи $\Gamma = a \cdot b \cdot p$ шаклини олади; бу формула адсорбциянинг газ босимига тўғри пропорционал равишда ўзгаришини кўрсатади. Диаграмманинг $\Gamma = a \cdot b \cdot p$ қонунига бўйсунадиган қисми *адсорбциянинг Генри соҳаси* дейилади, чунки Генри қонунига мувофиқ, маълум ҳажм суюқликда эриган газнинг оғирлик миқдори газ босимига тўғри пропорционалдир:

$$m = k \cdot p$$

бу ерда m—газнинг оғирлик миқдори, p—газ босими,

k — пропорционаллик коэффициенти. Агар абсциссалар ўқига газ босими, ординаталар ўқига айни ҳажм суюқликда эриган газ миқдори қўйилса, тўғри чизиқдан иборат диаграмма ҳосил бўлади. Адсорбциянинг паст босимга тегишли соҳасида ҳам адсорбланган модда миқдори босимга тўғри процорционалдир: $\Gamma = a \cdot b \cdot p$. Шу сабабли паст босим шароитида содир бўладиган адсорбция Генри соҳасидаги адсорбция деб юритилади.

Тажрибадан ҳам худди шу натижа келиб чиқади. Газ босими катта бўлганда формуланинг маҳражидаги bp ни ҳисобга

олмай бўлмайди, чунки у бирдан катта; бу ҳолда 1 ни назарга олмаслик мумкин; шунинг учун Лэнгмюр формуласи (босим катта бўлганда) $\Gamma = a$ шаклини олади. Бу ифода адсорбциянинг босимга боғлиқ эмаслигини кўрсатади. Дарҳақиқат, газ босими катта бўлганда адсорбция максимумга етгандан кейин босим ортса ҳам ўзгармай қолади.

Эритмаларда содир бўладиган адсорбция учун Лэнгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{CK}{1+KC} \qquad (XII,7)$$

бу ерда Γ — солиштирма адсорбция; Γ_∞ — максимал солиштирма адсорбция; C—эритманинг адсорбция мувозанат вақтидаги концентрацияси; K — константа.

Баъзан бу формула қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{C}{b+C} \qquad (XII,8)$$

бу ерда $b = \frac{1}{K}$

Бу формуладаги b нинг физик маъносини топиш учун $\Gamma = \frac{1}{2}\Gamma_\infty$ бўлган ҳолни олайлик. Бу ҳол учун $\Gamma_\infty = 2\Gamma$. Бунда Лэнгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

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

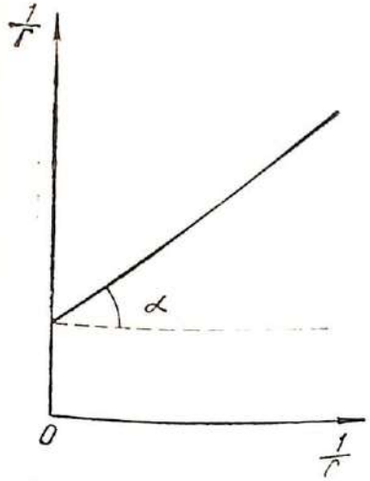
бундан $b = C$ келиб чиқади. Демак, солиштирма адсорбция максимал адсорбциянинг ярмига тенг бўлганда (яъни адсорбент сиртидаги барча актив марказларнинг ярми банд ва ярми бўш бўлганда) b эритманинг концентрациясига баравар бўлади.

Лэнгмюр тенгламасидаги константаларни (яъни b ва Γ_∞ ни) аниқлаш учун график усулидан фойдаланилади. Бунинг учун Лэнгмюр формуласи қуйидагича ёзилади:

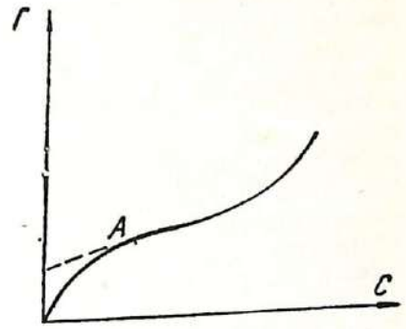
$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{b}{\Gamma_\infty} \cdot \frac{1}{C} \qquad (XII,9)$$

Тажрибада топилган $1/C$ қийматлар абсциссалар ўқига, $1/\Gamma$ қийматлар ординаталар ўқига қўйилади. У вақтда 44-расмдаги график ҳосил бўлади. Бу графикдаги OB чизиғи $1/\Gamma_\infty$ га тенг; бундан Γ_∞ ни топиш мумкин. Графикдаги α бурчакнинг тангенси $\frac{b}{\Gamma_\infty}$ га тенг. Γ_∞ ва $\mathrm{tg}\,\alpha$ маълум бўлгандан кейин b ни ҳисоблаб чиқариш мумкин.

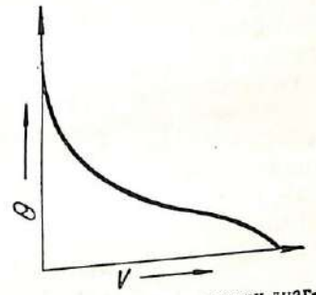
Лэнгмюр ўз формуласини текис сиртли моддалардан (шиша, слюда) иборат адсорбентларга газларнинг ютилиши мисолида текшириб кўрди. Лэнгмюр тажрибаларидан олинган натижалар унинг формуласи бўйича топилган қийматларга баравар бўлиб чиқди. Лэнгмюр назарияси газларнинг адсорбла-



44- расм. Лэнгмюр тенгламасининг графиги.



45- расм. Полимолекуляр адсорбцияни характерлайдиган изотерма чизиғи.



46- расм. Характеристик диаграмма.

ниши натижасида мономолекуляр қават ҳосил бўлишини кўзда тутади ва сиртни текис деб қарайди. Лэнгмюр назарияси эритма билан газ орасида бўладиган адсорбция учун яхши натижалар берган бўлса-да, қаттиқ жисм сиртида газнинг адсорбланишини тўла талқин қила олмади. Тажриба кўрсатдики, 43-расмда келтирилган адсорбция изотермасидан бошқачароқ изотермалар ҳам учрайди (45-расм). Бу диаграмманинг А нуқтасида Лэнгмюр изотермаси кескин равишда юқори кўтарилади. Бинобарин, адсорбтивнинг адсорбентга ютилиши мономолекуляр қават ҳосил бўлганидан кейин ҳам тўхтамайди. Бундай изотермаларнинг шаклини фақат капилляр конденсатланиш содир бўлиши билан талқин қилиб бўлавермайди; ғовак бўлмаган адсорбентлар ишлатилганида ҳам (яъни капилляр конденсатланиш содир бўлмаган ҳолларда ҳам) 46-расмдагига ўхшаш адсорбцион изотермалар (характеристик диаграммалар) ҳосил бўлаверади.

Бу ҳодисани тушунтириш учун 1926 йилда Поляни полимолекуляр адсорбция назариясини майдонга ташлади.

7-§. Полянининг полимолекуляр адсорбция назарияси

Лэнгмюр назариясига кўра, биринчидан адсорбцион кучлар маълум атомлар атрофида локалланган (уюшган) бўлиб, уларнинг табиати химиявий кучлар табиатига яқин; иккинчидан, адсорбент сиртига ютилган модда мономолекуляр қават ҳосил қилади. Лекин адсорбцион кучлар бир молекула ўлчамидан катта

масофаларда ҳам ўз таъсирини кўрсата олса, ундай ҳолларда полимолекуляр адсорбцион қаватлар ҳосил бўлиши мумкин.

Полянининг полимолекуляр адсорбция назарияси қуйидагиларга асосланади: 1. Адсорбцион кучлар атомлар атрофида локалланган Ван-дер-Ваальс кучлари каби соф физикавий кучлардан иборат. 2. Адсорбент сиртида актив марказлар йўқ, адсорбцион кучлар адсорбент сирти яқинида таъсир этади ва ўз таъсирини кўрсата оладиган потенциал майдон юзага чиқади, лекин сиртдан жуда узоқ масофада бу потенциалнинг таъсири нолга тенг бўлиб қолади. 3. Адсорбент сиртида адсорбцион кучлар адсорбтивнинг битта молекуласи ўлчамларига қараганда каттароқ масофада таъсир этади ва полимолекуляр қават ҳосил қилади; шу сабабли адсорбент устида (адсорбция вақтида) адсорбтив молекулалари билан банд бўладиган адсорбцион ҳажм мавжуд бўлади. 4. Айни молекуланинг адсорбент сиртига тортилиши адсорбцион фазада бошқа молекулаларнинг бор-йўқлигига боғлиқ эмас. 5. Адсорбцион кучлар температурага боғлиқ эмас; бинобарин температура ўзгарганида адсорбцион ҳажм ўзгармайди.

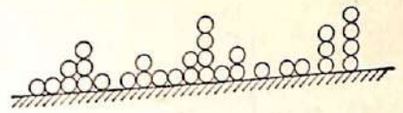
Адсорбцион потенциал 1 моль адсорбтивни майдоннинг айни нуқтасидан газ фазага кўчириш учун сарфлаш зарур бўлган ишдан иборат. Адсорбцион потенциал адсорбент ва адсорбцион ҳажм орасидаги чегарада максимал қийматга эга, адсорбцион ҳажм билан газ чегарасида нолга тенг. Адсорбцион ҳажм кичиклашиши билан адсорбцион потенциалнинг камайиши 45-расмда келтирилган. Бу диаграмманинг кўриниши температура ўзгариши билан ўзгармайди, шунинг учун ҳам уни Поляни характеристик диаграмма деб атади.

Лэнгмюрнинг мономолекуляр адсорбция ҳамда Полянининг полимолекуляр адсорбция назариялари биринчи қарашда бир-бирига зиддек туюлади; аслида бу икки назария бир-бирини тўлдиради, баъзи моддалар учун Лэнгмюр тенгламаси тажрибага тўғри келадиган натижалар берса, бошқа моддалар учун Поляни назарияси яхши натижаларга олиб келади. Поляни назарияси фақат соф физикавий адсорбция ҳодисаси содир бўладиган ҳоллар учун татбиқ этила олади. Лэнгмюр назариясидан эса озгина хато билан ҳам физикавий, ҳам химиявий адсорбция ҳодисаларида фойдаланиш мумкин. Лекин майда ғовакли адсорбентларда ғовакларнинг ички юзасида содир бўладиган адсорбцияни талқин қилиш учун Лэнгмюр назариясини қўллаб бўлмайди, чунки адсорбентнинг майда ғовакларида полимолекуляр адсорбция содир бўлади.

8-§. БЭТ назарияси

Брунауэр, Эммет ва Теллер (БЭТ) 1935—1940 йилларда Лэнгмюр ва Поляни тасаввурини умумлаштириб ва кенгайтириб, буғларнинг адсорбиланишига доир янги назария яратдилар.

БЭТ назариясига кўра, адсорбланган фаза алоҳида молекулалар занжиридан иборат комплекслардан ташкил топади; биринчи қаватдаги молекулалар адсорбент билан бевосита бирикади; бир молекуляр занжир бошқа молекуляр занжирга энергетик жиҳатдан таъсир кўрсатмайди (47-расм).



47-расм. БЭТ назариясида қабул қилинган полимолекуляр адсорбция схемаси.

БЭТ назариясининг юқорида келтирилган барча қондаларини шартли мулоҳазалар деб қараш мумкин. Ундан ташқари БЭТ назарияси га мувофиқ, суюқликнинг ҳар бир молекуласи фақат икки молекулага — тегасидаги ва пастидаги қўшни молекулагагина таъсир кўрсатиши мумкин; ҳақиқий суюқликларда эса ҳар бир молекулага атрофидаги барча молекулалар таъсир кўрсатади. БЭТ назариясида худди Лэнгмюр назариясидаги каби, адсорбция изотермасини характерловчи тенглама чиқаришга муваффақ бўлинган.

Гиббс тенгламаси. Суюқлик сиртидаги адсорбция билан суюқликнинг сирт таранглиги орасида миқдорий боғланиш борлигини 1876 йилда В. Гиббс топди. Гиббс тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\cdot\frac{d\delta}{dC} \qquad \text{(XII,16)}$$

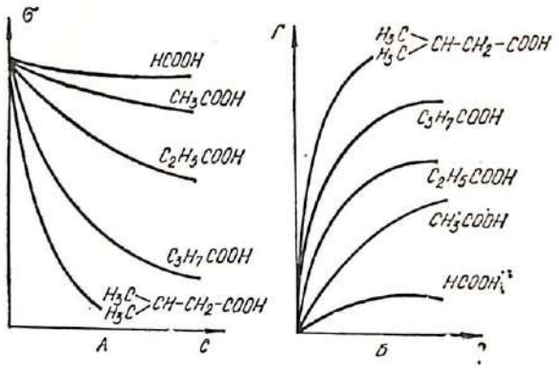
бу ерда Γ—эриган модданинг суюқлик сирт бирлигига ютилган миқдори; C— эритма концентрацияси, R—газ константаси, T — абсолют температура, $\frac{d\delta}{dC}$ — концентрация ўзгарганда сирт таранглигининг ўзгариши.

$\frac{d\delta}{dC}$ ни П. А. Ребиндер *сирт активлик* деб атади.

Эритма концентрацияси (C) ўзгарганда сирт таранглик σ камайса, $\frac{d\delta}{dC}$ манфий, лекин адсорбция (Γ) бу ҳол учун мусбат қийматга эга бўлади. Бошқача айтганда, модда суюқлик сиртига адсорбланади. Агар эритма концентрациясининг ортиши билан суюқликнинг сирт таранглиги кўпайса, $\frac{d\sigma}{dC}$ мусбат қийматга эга бўлади, унда адсорбция содир бўлмайди; бундай эритмада эриган модданинг концентрацияси суюқликнинг сирт қаватида унинг ички қаватларидагига қараганда кам бўлади. Жуда кичик концентрацияларда C ни ΔC га тенг деб фараз қилиб, $\frac{d\sigma}{dC}$ ни $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ га алмаштирсак, Гиббс тенгламаси $\Delta\delta = -RT\Gamma$ шаклида ёзилади. Сирт-актив моддалар учун манфий ишорани чиқариб юбориш мумкин; агар Γ ўрнига $1/S$ ни қўйсак,

$$S\cdot\Delta\delta = R\cdot T \qquad \text{(XII,17)}$$

тенглама ҳосил бўлади. Бу тенглама худди газнинг ҳолат тенгламасига ўхшайди. Лэнгмюр бундан фойдаланиб, турли сирт-



48- расм. *А* — Сувга турли кислоталар қўшилганда сув сирт таранглигининг кислота таркибига кўра камайиши.
Б — Сувга турли кислоталар қўшилганда кислота концентрацияси ортиши билан адсорбциянинг ўзгариши.

актив моддаларнинг эритмалари билан ўтказган тажрибалари асосида газ константаси R ни аниқ ҳисоблай олди. Демак, эритма концентрацияси ниҳоятда кичик бўлганида сирт-актив модданинг молекулалари эритманинг сирт қаватида «газ» ҳолатига ўхшаш ҳолатда бўлади, дейиш мумкин.

Суюқликка сирт-актив моддалар адсорбиланганда суюқликнинг сирт таранглиги анчагина камаяди. Масалан, сувга органик кислота (HCOOH, CH_3COOH ва ҳоказо) қўшилганда сувнинг сирт таранглиги камаяди. 48-расмларда сувнинг сирт таранглигига турли кислоталарнинг таъсирини кўрсатувчи диаграммалар тасвирланган; улардан бири (48-расм, А) сувнинг сирт таранлиги (δ) кислота концентрациясининг ортиши билан камайишини кўрсатади; иккинчиси (48-расм, Б) кислота концентрациясининг ортиши билан Γ нинг ўзгаришини кўрсатади. Диаграммадан кўринишича, чумоли кислота бошқа органик кислоталарга қараганда сувнинг сирт таранглигини энг кам пасайтиради. Чумоли кислота ҳамма кислоталарга қараганда кам адсорбланади, лекин валериана кислота, аксинча, сувнинг сирт таранглигини энг кўп пасайтиради, демак, у энг кўп адсорбиланади. Сирка кислота, пропион кислота, ёғ кислоталар адсорбция жиҳатидан олганда, бу иккила кислота орасида туради.

Дюкло-Траубе қоидасига мувофиқ, *кислота таркибида битта CH_2 группанинг ортиши билан кислотанинг сув сиртидаги адсорбланиши тахминан 3,2 марта ортади.* Дюкло-Траубе қоидаси кислоталар, альдегидлар, аминлар, мураккаб эфирлар ва бошқа органик моддалар учун ҳам татбиқ қилиниши мумкин.

Дюкло-Траубе қоидаси органик кислоталарнинг фақат суюлтирилган эритмалари учунгина қўлланилади, чунки суюлтирилган эритмаларнинг сиртида кислота молекулалари узунасига ётади. Шунинг учун турли органик кислота сувга оз миқдорда қўшилса, сувнинг сирт таранглигини турлича пасайтиради. Лекин тўйинган эритма сиртида кислота молекулалари қутбланган қисмларини эритма томонига қаратиб, кўндалангига ётади, шунинг учун тўйинган эритма сиртида молекулалар эгаллаган ҳажм эритма таркибидаги углеводлар радикали катталигига боғлиқ эмас. Бошқача айтганда, сувга органик кислотадан кўп қўшилса, сувнинг сирт таранглиги қандай органик кислота қўшилишидан қатъи назар, бир хил даражада камаяди.

Эритмаларнинг сирт таранглиги билан уларнинг концентрациялари орасидаги боғланиш Шишковский Б. А. тенгламаси билан ифодаланади:

$$\sigma_0 - \sigma = B \ln (1 + A \cdot C) \qquad \text{(XII,18)}$$

бу ерда σ_0—тоза эритувчининг сирт таранглиги, σ—эритманинг сирт таранглиги, A ва B — эмпирик константалар. Киевлик олим Б. А. Шишковский бу тенгламани эмпирик равишда 1909 йилда, Лэнгмюрдан 8 йил аввал кашф этган.

Лэнгмюр, Гиббс ва Шишковский формулаларидан фойдаланиб, Шишковский тенгламасидаги B константанинг

$$B = RT\Gamma_\infty \qquad \text{(XII,19)}$$

эканлигини топамиз. Бу формула эритманинг сирт таранглигини турли концентрацияларда ўлчаш йўли билан B топилгандан кейин чексиз солиштирма адсорбция Γ_∞ ни ҳисоблаб чиқаришга имкон беради. Γ_∞ маълум бўлгач тўйинган эритма сиртида битта молекула банд қилган жойни ва адсорбцион қаватнинг қалинлигини ҳисоблаш мумкин.

Адсорбиланган молекулаларга тўйинган 1 см² сиртдаги молекулалар сони (N_0) ни топиш учун Γ_∞ ни (яъни 1 см² сиртга ютилган моддаларнинг моль сонини) Авагадро сонига кўпайтириш керак:

$$N_0 = \Gamma_\infty \cdot N$$

Бундан адсорбцион қаватда битта молекула эгаллаган сирт

$$q = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N} \qquad \text{(XII,20)}$$

бўлади.

Агар Γ_∞ ва эриган модданинг солиштирма оғирлиги (d) ҳамда унинг молекуляр массаси (М) маълум бўлса, адсорбцион қаватнинг қалинлигини (яъни молекулалар мономолекуляр қават ҳосил қилиб жойлашганлиги учун ҳар қайси молекуланинг узунлигини) ҳисоблаб чиқариш мумкин. Агар адсорбцион қават қалинлигини h десак, 1 см² сиртда адсорбланган модда миқдори $h \cdot d$ бўлади, иккинчи томондан, бу миқдорни топиш учун Γ_∞ ни модданинг молекуляр массасига кўпайтириш керак:

$$h \cdot d = \Gamma_\infty \cdot M$$

бундан:

$$h = \frac{M\Gamma_\infty}{d}$$

Текширишларнинг кўрсатишича, бу усулда топилган q — айни сирт-актив моддадаги гидрофиль группаларни характерлайди, лекин молекуланинг бошқа қисмларидаги атомлар сонига боғлиқ бўлмайди. Масалан, пальмитин кислота $C_{15}H_{31}COOH$ ва стеарин кислота $C_{17}H_{35}COOH$ учун топилган q нинг қийматлари бир-бирига тенг, яъни $q = 0{,}22$ Å.

Лекин адсорбцион қаватнинг қалинлиги (яъни молекуланинг узунлиги) кислота таркибида CH_2 группанинг кўпайиши билан ортиб боради. Кислота таркибидаги CH_2 группа битта ортганда адсорбцион қават қалинлиги 0,13 — 0,15 нм ортади.

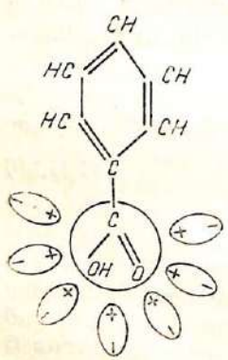
Суюқликда кўпик ҳосил бўлган вақтда ҳам суюқликнинг сирт таранглиги пасаяди. Масалан, сувга совун қўшилганда унинг сирт таранглиги пасаяди.

9-§. Икки суюқлик чегарасида бўладиган адсорбция

Агар бензой кислота эриган сувга бензол аралаштирсак, бензой кислота молекулаларининг адсорбцион қавати ҳосил бўлади (49-расм).

Бу вақтда бензой кислотанинг қутбланган группаси COOH сувга томон, қутбсиз радикали C_6H_5 эса бензолга томон қараган бўлади. Натижада икки суюқлик чегарасида бензой кислота молекулаларининг барқарор қавати ҳосил бўлади.

Агар сув ва бензол аралашмасига қутбсиз радикал ҳамда COOH, OH, NH_2 ва ҳоказо каби қутбли группалари бўлган органик моддалар қўшилса, бу модда молекулаларининг қутбли группалари сувга, углеводород радикаллари эса бензолга томон жойлашади.



49-расм. Бензой кислотанинг бензол ва сувдан иборат икки суюқлик чегарасидаги вазияти.

Адсорбланган молекулалардан иборат қаватнинг ҳосил бўлиш ҳодисаси эмульсиялар ҳосил қилишда, барқарор бўлишида жуда катта аҳамиятга эга. Эмульсия бир суюқликнинг бошқа бир суюқликда тарқалган ва у билан аралашмайдиган томчиларидан иборат. Агар сувга бензол қўшиб чайқатилса, дарҳол бензолнинг сувдаги эмульсияси ҳосил бўлади, бу эмульсия сувга тарқалган бензол томчиларидан иборат. Бензолнинг сувдаги эмульсияси барқарор эмас, чунки бензол томчилари бир-бирига қўшилиб, йирик томчилар ҳосил қилади ва бирмунча вақт ўтгандан кейин сув сиртига кўтарилиб, бензол қаватини ҳосил қилади.

Ўзаро аралашмайдиган бундай икки суюқликка озгина сирт-актив модда (масалан, совун) қўшиб чайқатилса, ҳар қайси томчи сиртида сирт-актив модданинг мустаҳкам адсорбцион қавати ҳосил бўлади ва бу қават томчиларнинг бир-бири билан бирлашиб, йирик томчи ҳосил қилишига йўл қўймайди, чунки ҳар бир томчи сиртидаги адсорбцион қаватда сирт актив модда молекуласининг қутбли қисми қутбли суюқликка томон, қутбсиз қисми эса қутбсиз суюқликка томон қараган бўлади.

Эмульсияларни барқарор қила оладиган сирт актив модда *эмульгатор* дейилади. Органик кислоталар, совун, аминлар ва бошқа бирикмалар эмульгаторлардир.

10-§. Ионлар адсорбцияси.

Эриган модда заррачаларининг суюқлик сиртида ва унинг ҳажмида баравар (бир текис) тарқалмаслиги натижасида суюқ фазада сирт чегара вужудга келади. Бу ҳодиса эриган модда суюқликда молекулалар ҳолида бўлганида ҳам, ионлар ҳолида бўлганида ҳам рўй бераверади. Лекин эритманинг сирт қаватида ионлар концентрацияси эритма ҳажмидагига қараганда кичик бўлади, яъни бу ерда манфий адсорбция вужудга келади. Эритма сиртида ионларнинг манфий адсорбланиши уларнинг гидратланиш энергияси катта эканлигидан келиб чиқади. Шунинг учун сув молекулалари эритманинг сирт қаватида турган ионларни эритма ичига кучлироқ тортади. Катионлар анионларга қараганда кўпроқ гидратланганидан эритманинг сирт қаватида анионлар концентрацияси катионлар концентрациясидан ортиқ бўлади. Натижада эритманинг сирт қавати манфий зарядга эга бўлиб қолади. А. Н. Фрумкин турли анионларнинг суюқлик сирт қаватига манфий заряд бериш хусусиятини текшириб, қуйидаги лиотроп қаторни тузишга муваффақ бўлади:

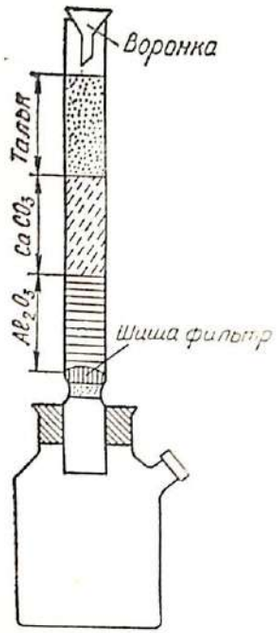
$$CNS^- > ClO_4^- > I^- > MnO_4^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > OH^- > F^-$$

Бу қаторга анионлар суюқликнинг сирт қаватига манфий заряд бериш хусусиятининг пасайиши (гидратланиш хусусиятининг ортиши) тартибида қўйилган. Сувда электролитлар эритилганда сувнинг сирт таранглиги ортади, чунки анорганик тузлар сувга манфий адсорбланади.

Ионлар каллоид заррачалар сиртига айниқса, яхши адсорбланади, шу сабабли коллоидларда электр зарядининг миқдори ва ишораси шу ионларнинг борлигига боғлиқ.

Қаттиқ жисмга биринчи навбатда шу жисмнинг кристаллик панжараси таркибида бўлган ионлар адсорбланади; масалан $Al(OH)_3$ га биринчи навбатда Al^{+3} ёки OH^- ионлар адсорбланади.

Баъзан адсорбент ўз таркибидаги ионлардан бирини элек-тролит ионларга алмаштиради. Бундай адсорбция алмашиниш адсорбцияси дейилади. Алмашиниш адсорбцияси ҳодисасини (масалан, турли моддаларнинг гилга адсорбланишида) кузатиш



50- расм. Хроматографик адсорбцион колонка.

мумкин. Бунда гил сиртидаги водород ионлари K^+, Na^+, Ca^{2+} ва бошқа ионларга алмашинади. Бунинг натижасида гилнинг дисперслик даражаси ва хоссалари ўзгаради. Гил анионларни ҳам адсорблайди.

Агар электролит эритмасидаги анион ва катион эквивалент миқдорда адсорбланса, молекуляр адсорбция юзага чиқади. Агар таркибида бир неча модда аралашмаси бўлган эритма қалин адсорбент устунидан (масалан, адсорбент билан тўлдирилган найдан) ўтказилса, аралашмадаги ҳар қайси модда адсорбентнинг маълум қисмларига адсорбланади; натижада адсорбент қаватида бир неча зона ҳосил бўлади (50-расм). Бу ҳодисани дастлаб рус ботаниги М. С. Цвет кузатган. Цвет 1903 йилда хлорофиллни ана шу метод билан текширди. Рангли модда — хлорофилл адсорбент устундан ўтказилганда турли рангдаги зоналар ҳосил бўлади. Бу усул хроматографик адсорбцион анализ деб аталади. Шу усул ёрдамида аралашмаларнинг компонентлари бир-биридан ажратиб олиниши мумкин. Хроматографик адсорбцион анализ моддаларнинг адсорбентга танлаб ва кетма-кет ютилишига асосланган. Ҳозирги вақтда рангсиз моддаларни ҳам хроматографик усулда бир-биридан ажратиш мумкин. Бунда адсорбент сифатида, кўпинча махсус тайёрланган алюминий оксид, $Ca(OH)_2$, MgO, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, силикагель, крахмал, қанд кукуни, тальк ва бошқа моддалар ишлатилади. Ажратилиши керак бўлган эритма шундай адсорбентлар тўлдирилган колонкага солинганида (бунда сув насоси ёрдамида колонкадаги ҳаво пастки томондан суриб турилади) унинг таркибий қисмлари ўзининг мойиллигига қараб турли адсорбентларга ютила боради; кўпинча қаватлар бир-биридан кескин ажралган бўлмай, бир-бирига жуда яқин жойлашади. Унда ҳар қайси қаватни (хроматограммани) очиш учун мувофиқ эритувчилардан фойдаланилади. Шу тариқа керакли модда ажратиб олинади; уни яна қайтадан адсорбентга ютириб, ютилиш зонаси кенгайтирилади. Зоналарни найчадан чиқариб ва чегара чизиқларидан кесиб маълум эритувчи ёрдамида ажратиб олинади; бу процесс *эллюция* дейилади. Хроматографик адсорбцион анализ жуда мураккаб органик аралашмаларни ва сийрак-ер металларнинг бирикмаларини ажратиб олишда катта аҳамиятга эга. Хроматографик адсорбцион анализ методини совет олимлари М. М. Дубинин, Е. Н. Гапон, А. А. Жуковский ва бошқалар мукаммаллаштирдилар. Бу ме-

тоднинг *радиохроматография* деб аталадиган ва нишонланган атомлардан фойдаланиладиган тури тез ривожланмоқда. Радиохроматография методидан муҳим текширишларда фойдаланиш яхши натижа бермоқда. Ўзбекистон олимлари ғўзанинг химиявий таркибини аниқлашда бу методни биринчи бўлиб қўлладилар.

Ҳозир хроматографиянинг тақсимланиш, қоғоз ёрдами билан олиб бориладиган, чўкма ҳосил бўлиши билан боғланган, ион алмашиниш, газ хроматографияси каби турлари мавжуд. Лекин булар ичида ион алмашиниш, тақсимланиш, газ хроматографиялари катта аҳамиятга эга.

Ион алмашиниш хроматографияси. Бунда ион алмашиниш процесси пермутит ва цеолит дейиладиган анорганик адсорбентлар, шунингдек ионитлар ёки вофатитлар дейиладиган органик адсорбентлар ёрдамида амалга оширилади. Пермутит $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]\cdot 5H_2O$ ёки $Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 3SiO_2\cdot 5H_2O$ таркибли алюмосиликат, у каолин, октоклаз ва сода аралашмасини қиздириб суюқлантириш натижасида олинади. Пермутит эритмага туширилса, унинг ионлари кальций, магний, темир каби ионлар билан алмашинади:

$$Na_2[Al_2SiO_{10}] + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca\,[Al_2Si_3O_{10}] + 2Na^+$$

Сувни кальций тузларидан тозалаш учун сув цилиндрик пайга жойланган пермутит доналаридан ўтказилади. Пермутитнинг тозалаш хусусияти камайганида у ош тузининг тўйинган эритмаси билан ювилади; бу вақтда кальций ионларининг ўрнини натрий ионлари олади; шундан кейин пермутитни яна қайтадан ишлатиш мумкин. Сув техникада шу тариқа тозаланади.

Тупроқдаги калий ва аммоний ионларининг ёмғир суви билан ювилиб кетишига йўл қўймайдиган цеолитларнинг таъсири ҳам худди пермутитларники каби бўлади (чунки пермутитни сунъий цеолит деб қараш мумкин). Цеолит таркиби $(Ca, Na_2)\,O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot 6H_2O$ дан иборат. Пермутит ва цеолитларни рентген нури ёрдамида текшириш натижасида уларнинг кристалл панжараси ҳалқасимон тузилганлиги ва унда каналлар борлиги аниқланди; бу каналларга сув ва сувда эриган тузларнинг ионлари жойлашади. Ана шу ионлар цеолит панжараси таркибига кирган ионлар билан алмашина олади.

Ион алмаштирувчи махсус полимерлар ёки смолалар (ионитлар) синтез қилина бошлагандан кейин ион-алмашиниш хроматографияси ниҳоятда тез тараққий этди. Барча ионитлар икки группага: катионитлар ва анионитларга бўлинади. Катионит ўз катионларини бошқа катионларга алмаштира оладиган модда бўлиб, унинг таркибида жуда кўп сульфогруппалар га эга бўлган полиэлектролитли юқори молекуляр моддалар мавжуд. Катионитларга амберлайт IR-100, дауэкс-50, совет катионлари КБ-4, СБС, КУ-2 ва бошқалар мисол бўла олади.

Анионитлар анионларни алмаштирувчи ёки анионларни ютувчи ионитлар бўлиб, улар таркибида гидроксил ионни ёки амин группалари бўлган юқори молекуляр моддалардан иборат; мисол тариқасида амберлайт IRA-400, дауэкс-2, вофа-

тит-М, совет анионитлари ЭДЭ-10, ПЭҚ ва ҳоказоларни кўрсатиш мумкин. Бир грамм ионит 3—10 милли-эквивалент ионни алмаштира олади. Бу унинг алмаштириш сиғимини кўрсатади.

Ионитлар сирти катта бўлган моддалар, улар катталиги 0,3—1,5 мм доналар ҳолида ишлатилади. Катионитлар формальдегидни фенолсульфокислота ёки фенолкарбон кислоталар билан поликонденсатлаш орқали ҳосил қилинади; стирол сульфокислоталарни полимерлаб ҳам катионитлар олиш мумкин.

Фенолсульфокислотадан ҳосил қилинган смолаларнинг кислота формаси қаттиқ сувни юмшатиш учун қўлланилади. Сувни юмшатишда водород ионлари кальций ва магний ионларига алмашинади, масалан:

$$\text{ионит} — H_2 + Ca^2 \rightarrow \text{ионит} — Ca + 2H^+$$

Катионлар ютилгандан кейин сувда кислота ҳосил бўлади. Уни анионитларга юттириш мумкин. Шундан кейин сув ҳамма минерал моддалардан тозаланади. Катионитни қайтадан ишга солиш мақсадида у 3—5 % ли HCl ёки суюлтирилган H_2SO_4 эритмаси билан ювилади.

Кейинги йилларда фенолсульфокислотадан ҳосил қилинган смолалар металл ионларини бир-биридан ажратишда, ишлаб чиқариш қолдиқлари сифатида чиқариб ташланадиган оқова сувлардан турли моддаларни тутиб қолишда, шунингдек, органик моддалар олишда катализаторлар сифатида ишлатилмоқда.

Анионитлар формальдегидни ароматик ёки алифатик аминлар билан конденсатлаш орқали ҳосил қилинади. Сувни кислоталардан тозалашда анионитлардан фойдаланиш қуйидагига ўхшаш реакцияларга асосланади:

$$\text{ионит} — OH + HCl \rightarrow \text{ионит} — Cl + H_2O$$

Анионитларни қайтадан ишга солиш учун NaOH, Na_2CO_3, ёки NH_4OH эритмалари билан ювиш керак. Ҳозирги вақтда анионитлар кислоталар аралашмаларини ажратиш, лимон кислотани тозалаш, қанд шарбатини тузлардан тозалаш, кислотали газ ва тузларни юттириш учун ҳамда катализатор сифатида ишлатилади.

Тақсимланиш хроматографияси найларда олиб борилади. Бунинг учун силикагель, крахмал ёки целлюлоза билан тўлдирилган найнинг тепасидан аввал бирор эритувчи (масалан, сув) қуйиб, адсорбент ҳўлланади, сўнгра найнинг тепасидан ажратилиши керак бўлган аралашма ва унинг устидан бирор бошқа эритувчи қуйилади. Аралашма таркибидаги моддалар иккала эритувчи ўртасида ўзининг тақсимланиш коэффициентларига мувофиқ тақсимланади, баъзи моддалар эса адсорбентга ютилганича қолади.

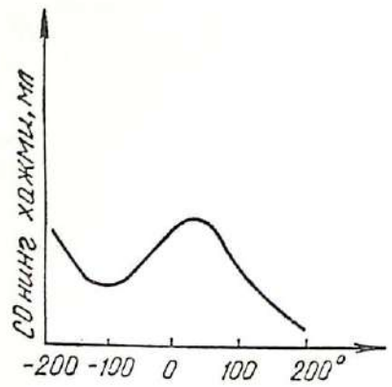
Газ хроматографияси аралаш моддаларни бир-биридан ажратишда қўлланилади. М. С. Цвет кашф этган хроматографик методнинг вариантларидан бири газ хроматографиясидир. Бу метод газлар аралашмаси адсорбентлар устидан ўтганида

аралашма компонентларининг адсорбентга танлаб ютилишига асосланган. Газ хроматографияси асосан уч қисмдан иборат: 1) дозатор, 2) най, 3) детектор. Дозатор асбобни бир йўла ёки вақти-вақтида газлар аралашмаси билан таъминлаб туради. Найга адсорблаш хусусиятлари ўзаро кўп фарқ қиладиган бир неча адсорбент жойланади. Газлар аралашмаси най орқали ўтганидан кейин детекторга тушади. Детектор газлар аралашмасидаги компонентларнинг концентрациялари йиғиндисини ёзиб кўрсатади. Хроматограф газлар аралашмасидаги компонентлар концентрациясининг йиғиндиси билан вақт орасидаги боғланишни диаграмма (хроматограмма) тарзида кўрсатади. Диаграммада ҳар қайси компонентга оид максимум чизиқлар ҳосил бўлади. Уларга қараб газлар аралашмасининг таркиби аниқланади.

11-§. Химиявий адсорбция

Химиявий кучлар ҳисобига амалга ошадиган адсорбция *хемосорбция* ёки *химиявий адсорбция* деб аталади. Лекин физик адсорбция билан химиявий адсорбция орасига кескин чегара қўйиш қийин. Бир адсорбент билан бир адсорбтив орасида маълум шароитда физик адсорбция содир бўлса, бошқа бирор шароитда худди ўша икки модда орасида химиявий адсорбция кузатилиши мумкин. Кўпинча, аввал физик адсорбция содир бўлиб, кейин химиявий адсорбция юзага чиқади.

Физик адсорбция билан химиявий адсорбция орасидаги фарқлар қуйидагидан иборат: 1) физик адсорбция — қайтар, химиявий адсорбция — қайтмас процессдир; 2) физик адсорбциянинг иссиқлик эффекти 9—33 *кЖ/моль* атрофида; бу қийматнинг конденсатланиш иссиқлигига яқин келади; химиявий адсорбциянинг иссиқлик эффекти ҳатто 500 *кЖ/моль* га етиши мумкин; бу қиймат химиявий реакцияларнинг иссиқлик эффектларига яқин келади; 3) физик адсорбцияда ўзига хослик, яъни танлаб таъсир этиш кам ифодаланган, химиявий адсорбцияда бу хусусият ўз ифодасини топган; 4) ҳароратнинг ўзгариши физик ва химиявий адсорбцияга турлича таъсир кўрсатади: ҳарорат ошганида физик адсорбция сусаяди, химиявий адсорбция, аксинча, кучаяди. Бунинг сабаби шундаки, хемосорбция ўзига хос активланиш энергияси (40—120 *кЖ/моль*) талаб қиладиган процессдир. Шунинг учун ҳам химиявий адсорбция активлашган адсорбция ҳисобланади. Химиявий адсорбция химиявий кучлар таъсирга боғлиқ эканлиги сабабли уни амалга ошириш ҳам қийин; кўпинча бир хил таркибли модда адсорбланганида бошқа таркибли модда десорбланади. Бу ерда десорбция аввал адсорбент сиртига ютилган модданинг бу сиртдан кетиши эмас, балки хемосорбция туфайли адсорбент сиртида ҳосил бўлган бирикманинг парчаланишидан иборат. Хемосорбцияда сирт молекулалар билан қанча кўп тўлиб борса, процесс учун шунча кўп энергия талаб қилинади. Бу ҳол, адсорбент сиртида турли катталикдаги ак-



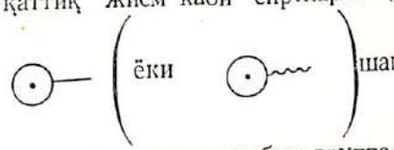
51- расм. Углерод (II)-оксиднинг палладийга адсорбиланиш диаграммаси.

тивланиш энергиялари талаб қиладиган турли актив марказлар борлигини кўрсатади. 51-расмда углерод (II)-оксиднинг палладийга адсорбланиш изотермаси кўрсатилган. Паст температурада физик адсорбция содир бўлади; температура кўтарилганида маълум температурада активланган адсорбция бошланиб кетади; физик адсорбция жуда паст даражада боради. Бунда активланган адсорбция учун хос максимум кузатилади. Жуда юқори температурада адсорбция яна камаяди, чунки бу пайтдан бошлаб сиртда ҳосил бўлиб қолган бирикмалар парчалана боради; 5) физик адсорбция асосан Ван-дер-Ваальс кучлари туфайли содир бўлади; адсорбция билан адсорбтив ўртасида стехиометрик нисбатлар кузатилмайди; химиявий адсорбцияда асосий роль химиявий кучлар зиммасига тушади.

Химиявий адсорбция учун мисол тариқасида кислороднинг кўмирга адсорбланишини келтириш мумкин. Кўмир сиртида валентликлари банд бўлмаган углерод атомлари кислород билан валент кучлар орқали бирикади. Н. А. Шилов бу каби оралиқ маҳсулотларни сирт бирикмалар деб атади. Бу ерда мустақил янги фаза ҳам, мустақил янги модда ҳам ҳосил бўлмаганлиги аниқланди. Адсорбтив билан бириккан атом айни вақтда сиртнинг ички қисмларидаги атомлар билан ҳам бирикиб туриши маълум бўлди. Ўзига кислород ютган кўмир қиздирилганида кислород десорбланади, балки углерод оксидлари ажралиб чиқади. Бу ҳол физик адсорбция билан химиявий адсорбция орасига кескин чегара қўйиш қийинлигидан дарак беради.

12-§. Сирт-актив моддаларнинг умумий характеристикаси

Умум томонидан қабул қилинган таърифга кўра сирт-актив модда молекулалари дифиль равишда тузилган ҳамда анча катта сирт активликка эга бўлган органик бирикмалардан иборат. Бундай модда молекуласининг бир қисми сувга нисбатан каттароқ мойиллик намоён қилади; бу қисмини гидрофиль группа ташкил этади; иккинчи қисми углеводород радикали бўлиб, у гидрофоб группадан иборат. Спирт, феноль, карбон кислота, органик аминлар, сульфокислоталар ва уларнинг тузлари ва бошқа хил органик бирикмалар ана шундай дифиль молекулалардан тузилган. Улар таркибидаги — OH, NH_2, — COOH (карбоксил группа), —SO_3 (сульфогруппа) ва ҳоказолар

қутбли группаларни ташкил қилади. Сирт-актив моддалар асимметрик тузилишга эга, шунинг учун ҳам улар сув—ҳаво (сув — буғ), сув — углеводород (сув — ёғ), сув — қаттиқ жисм каби сиртларга адсорбланади. Сирт-актив моддани  шаклида ишоралаш мумкин; бу шаклнинг доира қисми қутбли группаларни, тўғри чизиқ қисми эса углеводород радикалларини билдиради. Сув молекулалари орасидаги когезия кучлари бу моддаларнинг сувдаги эритмаларидан уларнинг углеводород группаларини икки фаза орасидаги чегара сиртга йўналтиради. Молекулаларнинг гидрофиль қисми сувда, гидрофоб қисми қутбсиз фазада бўлганида системадаги изобар потенциал минимал қийматга эга бўлади.

Барча сирт-актив моддалар сувдаги эритмаларида диссоциланиш қобилиятига қараб ионоген ва ноионоген сирт-актив моддаларга бўлинади. Ионоген сирт-актив моддалар — катион сирт-актив, анион сирт-актив ва амфотер (амфолит) сирт-актив моддаларга ажратилади.

Катион сирт-актив моддалар сувда диссоциланса, сирт-активлик катионлар ҳосил бўлади. Улардан энг кўп учрайдиганлари жумласига бирламчи, иккиламчи, учламчи алифатик ва ароматик аминларнинг тузлари, шунингдек, алкилга алмашинган аммоний асосларнинг тузлари киради. Мусбат зарядли заррачаларга эга бўлган дисперс системалар ҳосил қилишда ҳам катион сирт-актив моддалардан кўп фойдаланилади. Улар яхши флокулянт — коагулянт сифатида сувни тозалаш ва қурилиш ишларида қўлланилади.

Анион сирт-актив моддалар сувда сирт-актив анионлар ҳосил қилади. Саноат миқёсида кенг қўлланиладиган анион сирт-актив моддаларга баъзи карбон кислоталар ва уларнинг тузлари (чунончи $C_{17}H_{35}COONa$ — натрий стеарат (совун), $C_{17}H_{33}COONa$ — натрий олеат, $C_{15}H_{31}COONa$ натрий пальмитат, алкилсульфатлар (алкилсульфат кислота тузлари) киради.

13-§. Коллоид сирт-актив моддаларнинг гидрофиль липофиль баланси (ГЛБ).

Сирт-актив моддаларнинг адсорбланиш хусусиятини характерлашда уларнинг сирт активлигидан ташқари амалда қўлланилиши учун аҳамиятга эга бўлган катталик — гидрофиль липофиль (ГЛБ) (ёки гидрофиль-олефин баланс) тушунчаси ҳам киритилган (липофиль термини липос — ёғ сўзидан келиб чиққан). Сирт-актив модданинг ГЛБ сони модда таркибидаги қутбли группанинг гидрофиль хоссалари билан углеводород радикалларининг липофиль хоссалари орасидаги нисбатни характерлайди. ГЛБ сонини аниқлаш учун сирт-актив моддаларнинг мицеллалар ҳосил қилиш хусусиятидан ва уларнинг эмульсияларни барқарорлаш хоссаларидан фойдала-

нилади. Бу ўринда Гриффин методи кўп қўлланилади. Гриффин сирт-актив модданинг ГЛБ сонини аниқлаш учун унинг мой-сув ёки сув-мой типидаги барқарор эмульсиялар ҳосил қилиш қобилиятини асос қилиб олади. Шартли равишда ГЛБ калий олеат учун 20 га, натрий олеат учун 18 га, триэтаноламин учун 12 га, олеин кислота учун 1 га тенг деб қабул қилинган. Эмульгаторнинг таъсир этиш интенсивлиги унинг ГЛБ сонига боғлиқ. ГЛБ қиймати 3—6 бўлган эмульгаторлар иштирокида С/М (сув-мой)[1] типидаги эмульсиялар ҳосил бўлади; ГЛБ лари 8—13 бўлган эмульгаторлар иштирокида эса М/С (мой-сув) типидаги эмульсия ҳосил бўлади. Эмульгатор табиатини ва унинг концентрациясини ўзгартириш йўли билан сув-мой типидаги эмульсияларни мой-сув типидаги эмульсияга айлантириш мумкин.

14-§. Мицелляр эритмалар ва мицелла ҳосил қилувчи сирт-актив моддалар

Ҳақиқий эритма билан коллоид эритма оралиғида бўлган системалар узоқ вақтларга қадар яримколлоидлар деб аталиб келган. «Яримколлоид» термини билан бир қаторда яна «семиколлоид» термини ҳам учраб турар эди. Лекин эндиликда бу терминлар ўрнига «лиофиль система», «миццелляр эритма», мицелла ҳосил қилувчи сирт-актив моддалар» деган терминлар қўлланилмоқда. Бу системалар ҳақиқатдан ҳам ўз хоссалари жиҳатидан ҳақиқий эритма билан коллоид эритма орасидаги вазиятни эгаллайди. Бундай системаларда модда шароитга қараб баъзан ҳақиқий эритма ҳолатида, баъзан коллоид эритма ҳолатида бўлади. Бунинг сабаби шундаки, айни эритувчи ичида ион, молекула ҳолатидаги эрувчи модда заррачалари билан коллоид ҳолатдаги модда заррачалари орасидаги мувозанат қарор топади. Унинг ҳолати ҳарорат ўзгариши билан ўзгаради. Бундай системалар жумласига турли совун эритмалари, ошловчи моддалар (таннинлар), алкалоидлар ва бошқа моддаларнинг эритмалари киради. Бу моддалар таркибида қутбсиз радикал ҳам (масалан, углеводород занжирлари), қутбли функционал группалар ҳам бўлади.

Бундай системалар фойдали қазилмаларни бойитишда муҳим аҳамиятга эга. Пульпага ана шундай системалар қўшилганида флотацион реагентнинг руда сиртига адсорбиланиши яхшиланади.

Совунлар деганда илгари фақат тўйинган органик кислоталарнинг ишқорий металлар билан ҳосил қилган тузлари тушунилар ва улар кир ювишда ишлатилар эди. Лекин тез фурсатда фақат совунларгина эмас; балки сульфокислоталарнинг тузлари ($C_nH_{2n+1}SO_3Me$ лар) ҳам кир ювиш воситалари эканлиги аниқланди. П. А. Ребиндер таклифига кўра етарли даража узунликка эга бўлган углеводород занжирли ҳамда гидрофиль қутбли функционал группага эга бўлган сирт-актив моддаларни ҳам совунлар ва умуман ювиш воситалари жумласига киритиш мумкин. Совун эритмалари (умуман, ювиш воситалари) дисперс системалар учун стабилизаторлик вазифасини бажаради.

Совун эритмаси деярли осон қайтарилувчи эритмалар жумласига киради. Совун эритмаси суюлтирилганда мицеллалар емирилиб, молекула ҳолига қайтади. Совун молекулалари дифиль (икки қутбли) сирт-актив моддалар бўлгани учун улар дисперс фаза сиртига адсорбилана олади: бунинг натижасида ёппа мицелляр қаватлар ҳосил бўлиши мумкин. Демак, совун эритмаси коллоид ва дисперс системалар иштирок этган муҳитда ўз барқарорлигини оширади; коалесценция ва коагуляцияларнинг амалга ошиши қийинлашади.

Совун эритмалари таъсирида углеводородларнинг сувда эрувчанлиги анча ортади, чунки бу вақтда совун молекулалари билан углеводород молекулалари ўзаро тортишув кучлари таъсирида бир-бири билан бирикиб, йирик ассоциатлар ҳосил қилади. Совун молекуласидаги қутбли ионоген группалар сув томон йўналиб, углеводород группалар бир-бири билан бирлашади, натижада мицеллалар келиб чиқади; ионоген группалар ана шу мицеллалар томонидан адсорбланиб, углеводород звенолар орасига ўрнашади ва системани барқарор ҳолатга келтиради. Бу ерда солюбилизация процесси содир бўлади. Моддаларнинг сирт-актив моддалар мицеллаларида эриш ҳодисаси *солюбилизация* дейилади.

Фойдали қазилма рудаларини бойитишда, сунъий чарм, клеёнка, резина ва бошқа материаллар тайёрлаш учун зарурий реагентлар танлашда солюбилизация ҳодисасининг аҳамияти катта.

15-§. Қаттиқ жисм мустаҳкамлигининг адсорбция туфайли пасайиши. П. А. Ребиндер эффекти

Кўмир ва фойдали қазилма рудаларни бойитишда ва брикетлашда шихтанинг монодисперс (яъни ўлчамлари бир-бирига яқин) бўлиши жуда муҳимдир. Бунинг учун шихта (руда ва кўмир) майдалангандан кейин сиртларга ажратилади. Қаттиқ жисмни майдалаш учун унинг мустаҳкамлигини пасайтиришга тўғри келади, чунки модданинг мустаҳкамлиги қанча кичик бўлса, уни майдалаш шунча осон. Йирик жисм майдаланганда жуда кўп майда-майда жисмлар — парчалар ҳосил бўлиши сабабли умумий сирт катталашади; бинобарин, майдаланиш ҳодисаси янги сиртнинг пайдо бўлиши билан содир бўладиган ҳодисадир; демак, бу ерда сирт ҳодисалар катта роль ўйнайди. Академик П. А. Ребиндер таъбирига мувофиқ «Қаттиқ модданинг майдаланиши атроф муҳит билан чегараланган янги сиртларнинг аста-секин ривожланишидан иборат; қаттиқ жисмнинг мустаҳкамлиги ўша жисмда содир бўладиган сирт ҳодисаларга боғлиқ ҳодиса. П. А. Ребиндер кўрсатишича, қаттиқ

[1] Сувнинг мойдаги эмульсияси.

жисмнинг мустаҳкамлиги ўша жисм сиртида содир бўладиган адсорбция ҳодисалари туфайли пасайиши керак. Бу қоида кейинчалик *Ребиндер эффекти* деб аталадиган бўлди. Бу ҳодисанинг моҳияти шундаки, қаттиқ жисмга сирт-актив модда адсорбланганида қаттиқ жисм моддасининг деформацияга ва майдаланишга кўрсатадиган қаршилик таъсири ва сирт таранглиги камаяди; шу сабабли бу моддани майдалаш учун керак бўлган энергия қиймати ҳам камаяди.

Қаттиқ модданинг майдаланиши микродарзлар пайдо бўлишидан бошланади; бу дарзларга ташқи муҳитдан сирт-актив модда ютилганида майдаланиш ниҳоятда осонлашади. Ундан ташқари, адсорбланган модда дарзлар сирти бўйлаб нисбатан тез ҳаракатланиб диффузияланади. Натижада қаттиқ моддани нинг мустаҳкамлиги жуда тез пасайиб кетади. Бу ҳодиса қаттиқ модда мустаҳкамлигининг адсорбция туфайли пасайиши деб аталади. Масалан, тоғ жинсларни пармалашда сирт-актив модда қўшиш туфайли пармалаш тезлигини 60% ошириш мумкин. Қаттиқ жисм мустаҳкамлигини пасайтирувчи моддалар жумласига сувни ҳам киритса бўлади. Сув оҳактош қаттиқлигини 27%, кварц қаттиқлигини 22% пасайтира олади.

Б. В. Дерягин ва И. И. Абрикосова таклиф этган назарияга мувофиқ, икки қаттиқ жисм сирти орасидаги юпқа ҳовол жойга суюқлик кириб олса, ана шу суюқлик қавати «ёрувчи босим» кўрсатиб, сиртларни бир-биридан ажратишга ҳаракат қилади. Улар ўз назарияларини қаттиқ сирт орасидаги жойлашган юпқа ҳаво қавати мисолида тажрибада исботладилар. Ҳосил қилинган натижага кўра, ёрувчи босим катталиги сиртлар орасидаги қават катталигига боғлиқ. Слюда минералидаги пластинкалараро бўшлиқларга сув берилса, слюда гидрофиль модда бўлганлиги учун сувни ўзига тортиб олади; сиртлараро қаватда ёрувчи босим юзага чиққанлиги сабабли слюда бўлаги тезда парчалана бошлайди.

Сирт-актив моддалар кўмир ва бошқа фойдали қазилмаларни брикетлашда ҳам катта аҳамиятга эга.

16-§. Адгезивлар

Суюқлик қаттиқ жисмга адсорбланганида бир қаттиқ сиртнинг иккинчи қаттиқ сирт билан ёпишиш (адгезион) таъсири ошиши мумкин. Қаттиқ сиртларнинг ўзаро ёпишишига ёрдам берувчи моддалар *адгезивлар* деб аталади. Улар қуйидагича синфларга бўлинади.

I. Органик адгезивлар. 1. Нефть асосида тайёрланган адгезивлар (нефть-битумлар, гудронлар ва мазут). 2. Қаттиқ ёнувчи қазилмалар асосида тайёрланган адгезивлар (смолалар, чирклар, кокслаш ва ярим-кокслаш қолдиқлари). Улар жумласига тошкўмир асосида тайёрланган адгезивлар, табиий газ асосида тайёрланган адгезивлар ҳам киради. 3. Ҳайвонлардан олинадиган моддалардан тайёрланган адгезивлар: казеин, желатина, альбумин ва ҳоказо. 4. Ўсимлик моддалар асосида тайёрланган адгезивлар: крахмал, шилрач ва ҳоказо. 5. Юқори молекуляр бирикмалар асосида тайёрланган адгезивлар (эпоксид смолалар, полиакриламид ва ҳоказо).

II. Анорганик адгезивлар. 1. Алюмосиликатлар (геллар). 2. Сульфатлар — кальций сульфат (гипс), магний сульфат. 3. Карбонатлар — кальций карбонат (оҳактош), магний карбонат (магнезит), кальций магнийли карбонат (доломит). 4. Цементлар (портландцемент, романцемент ва бошқа цементлар). 5. Фосфатлар. 6. Эрувчан шиша. 7. Силикацитлар. 8. Ишлаб чиқариш қолдиқлари (шлаклар, чўян қиринлари ва ҳоказо).

III. Мураккаб адгезивлар. 1. Органик моддалар билан минерал моддалар аралашмаси асосида тайёрланган адгезивлар. 2. Органик моддалар асосида тайёрланган мураккаб адгезивлар (сульфат-спирт, барда ва ҳоказо). 3. Анорганик моддалар асосида тайёрланган мураккаб адгезивлар. Моддаларни брикетлаш учун кукун ҳолидаги модда берк идишда катта босим остида сиқилади; босим таъсирида зичланиш содир бўлиб, модда брикетга айланади. Брикетлар турли шаклларда тайёрланиши мумкин.

Кўмирни брикетлашда сирт-актив моддаларнинг ролини қараб чиқамиз. Кўпинча қўнғир кўмир брикетланади, бу билан унинг сифати яхшиланади. Баъзан кўмирни брикетлаш учун ёпиштирувчи модда сифатида кўмирнинг ўз таркибидаги мавжуд моддалардан фойдаланилади. Лекин юқори нав кўмирни брикетлашда махсус ёпиштирувчи моддалар ишлатилади.

САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Адсорбция, абсорбция, сорбция, физик ва химиявий адсорбция, капилляр конденсатланиш тушунчаларига таъриф беринг.
2. Газ ва буғлар физик адсорбланганида қандай белгилар кузатилади?
3. Газ ва суюқ моддаларнинг қаттиқ жисмга адсорбланишини қандай методлар билан аниқлаш мумкин?
4. Адсорбланиш мувозанати нимадан иборат?
5. Френкель формуласини ёзиб, унинг мазмунини тушунтиринг.
6. Адсорбциянинг интеграл ва дифференциал иссиқликларига таъриф беринг.
7. Максимал солиштирма адсорбция нима?
8. Фрейдлих формуласи билан Лэнгмюр формуласи орасида қандай фарқ бор?
9. Лэнгмюр формуласидаги константалар қандай аниқланади?
10. Полимолекуляр адсорбция учун Поляни назарияси нимадан иборат? Унинг афзаллик ва камчиликларини тавсифланг.
11. Активланган кўмир қандай тайёрланади?
12. Гиббс тенгламаси нимани ифодалайди?
13. Сирт активлик нима?
14. Дюкло-Траубе қондасига таъриф беринг.
15. Б. А. Шишковский тенгламаси нимани ифодалайди?
16. Фрумкиннинг лиотроп қатори нимадан иборат?

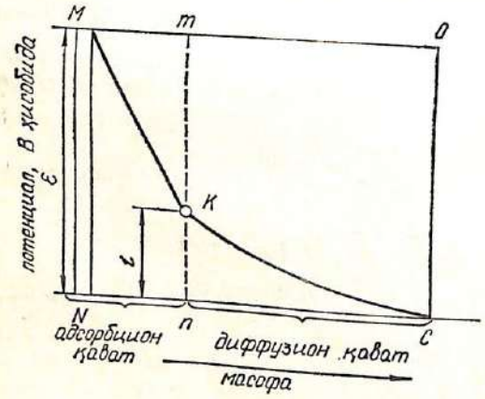
17. Ионитлар нима? Улар неча хил бўлади?
18. Химиявий адсорбция нима? Хемосорбция физик адсорбциядан нималар билан фарқланади?
19. Сирт-актив модда ва сирт-активлик деганда нима тушунилади?
20. Сирт-активлик тушунчасига П. А. Ребиндер қандай таъриф берган?
21. Қандай шарт қониқтирилганида модда сирт-ноактив ҳолатга айланади?

XIII БОБ. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ХОССАЛАРИ

1-§. Электр-кинетик потенциал

Коллоид заррачаларнинг сирти катта бўлгани учун анионлар уларга яхши адсорбланади. Адсорбланган шу ионлар коллоид эритмаларнинг барқарорлигига таъсир этади. Коллоид эритма ичидаги барча заррачалар мусбат ёки манфий зарядга эга бўлиб, коллоид эритманинг барқарор бўлишига олиб келади. Зарядланган коллоид заррача сирти эритмадан қарама-қарши зарядли ионларни тортиб олишга интилади, натижада заррача билан суюқлик орасида, худди конденсатордаги каби, қарама-қарши зарядли ионлар қавати, яъни *қўш электр қават* вужудга келади.

Илгари қўш электр қават бир-бирига параллел икки сиртдан иборат деб фараз қилинган (52-расм). Гельмгольц фикрича, бу икки қават орасидаги масофа 0,1 — 0,2 нм яқин бўлиши керак эди. Гуи-Чепмен назариясига кўра заррачага икки хил куч таъсир этади; булардан бири электростатик куч, коллоид заррачалар ионларини ана шу куч билан тортади, иккинчиси эса суюқлик заррачаларининг Броун (иссиқлик) ҳаракат кучи бўлиб, бу куч қарама-қарши зарядли ионларни тарқатиб юборишга интилади. Бир-бирига қарама-қарши ана шу электростатик ва диффузион кучлар таъсири остида коллоид заррача яқинида қарама-қарши зарядли ионларнинг диффузион атмосфераси ҳосил бўлади. Заррача сиртидан узоқлашган сари қарама-қарши зарядли ионлар концентрацияси камая боради.



52-расм. Қўш электр қаватнинг ҳозирги замонда қабул қилинган схемаси

52-расмдаги *CO* чизиғи диффузион қават чегарасини, *NC* — қаттиқ фаза сиртидан суюқлик ичкарисига қадар бўлган масофани кўрсатади. 2 — 3 молекула радиуслари қалинлигидаги суюқ фаза қаттиқ фаза билан бирга ҳаракатсиз қолади. Бу қаватдаги потенциал белгиловчи ионлар ҳам ҳаракатсиз қолади. Гельмгольц қўш электр қавати ҳосил бўлишида иштирок этган қарши ионлар ҳам (суюқлик ҳаракат қилган пайтда) ҳаракатсиз қолади. Қарши ионларнинг қолган қисми диффуз қаватни ташкил этади. Уларнинг концентрацияси қаттиқ фаза сиртидан узоқлашган сари камая боради.

Суюқлик қаттиқ заррачага нисбатан (ёки заррача суюқликка нисбатан) ҳаракат қилганида қўш электр қаватнинг адсорбцион ва диффузион қаватлари чегарасида ҳосил бўладиган потенциал электрокинетик потенциал дейилади. У дзета (ζ) ҳарфи билан белгиланади ва *дзета-потенциал* деб юритилади.

Электр-кинетик потенциалдан ташқари яна термодинамик потенциал ҳам мавжуд; термодинамик потенциал қаттиқ заррача сирти билан суюқлик ичидаги умумий потенциаллар айирмасини кўрсатади. 52-расмга қараб электрокинетик ва термодинамик потенциаллар бир-биридан нима билан фарқ қилишини тушуниб олиш қийин эмас. Масалан, қаттиқ заррача сирти MN га маълум сондаги анионлар адсорбланган бўлсин; бу сиртда анионлар бўлганлиги учун унга суюқлик ичидаги катионларнинг сиртдаги анионлар сонига тенг сони тортила бошлайди. Бу катионларнинг бир қисми адсорбцион қаватга ўтади, қолган қисми диффузион қаватни ҳосил қилади. Термодинамик потенциал катталиги сиртга адсорбланган барча анионлар билан суюқликнинг адсорбцион ва диффузион қаватларидаги ўшанча катионлар орасидаги умумий потенциаллар айирмасини кўрсатади. Электрокинетик потенциалнинг қиймати эса сиртга адсорбланган анионлар сонидан адсорбцион қават таркибига кирган катионлар сонини айирилгандан қоладиган катионлар сони билан сиртнинг анионлари орасидаги потенциаллар айирмасини кўрсатади. 52-расмдаги пунктир чизиқ *mn* нинг чап томонида (адсорбцион қаватда) анионлар сони катионлар сонига қараганда ортиқ бўлади; бу чизиқнинг ўнг томонида диффузион қаватда ҳам катионлар мавжуд; бу иккала қаватдаги катионлар йиғиндиси заррачага ёпишган анионлар сонига тенг. Демак, электрокинетик потенциал термодинамик потенциалнинг фақат маълум қисмини ташкил этади. 52-расмда абсциссалар ўқига оралиқ масофа, яъни заррача сиртидан суюқлик ичкарисигача бўлган масофа, ординаталар ўқига эса потенциаллар айирмасининг қийматлари қўйилган. Расмдан кўриниб турибдики, масофа ортган сари потенциал қиймат камайиб боради. Сиртнинг ўзида потенциал энг катта қийматга эга; унинг қиймати MN га тенг; бу қиймат ε ҳарфи билан кўрсатилган; ε нинг қиймати термодинамик потенциалга тенг. Адсорбцион қават билан диффузион қават чегарасидаги потенциал катталиги пк га тенг; бу ζ (дзета) ҳарфи билан кўрсатилган; ζ дзетанинг қиймати электрокинетик потенциални кўрсатади. Суюқликнинг *C* нуқтасида потенциал нолга тенг, чунки бу ерда қўш электр қаватнинг таъсири тугайди.

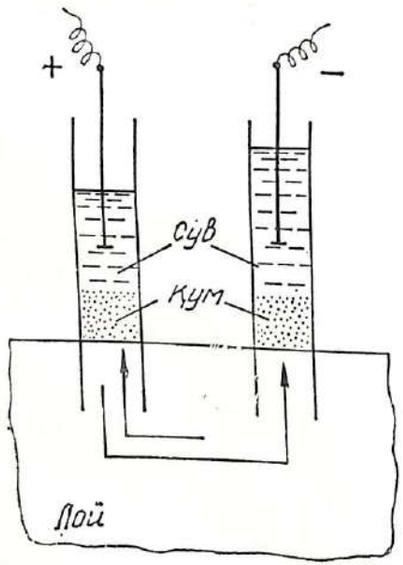
Эритмадаги барча ионлар концентрацияси электрокинетик

потенциал қийматига таъсир этади: эритмада ионлар концентрацияси камайса, улар қаттиқ заррача сиртидан узоқлашгани сабабли қўш электр қаватнинг қалинлиги ортади. Қўш электр қават катталашганда қарши ионларнинг бир қисми адсорбцион қаватдан диффузион қаватга ўтади, натижада дзета-потенциал ортади. Агар диффузион қаватдаги ионларнинг ҳаммаси адсорбцион қаватга ўтса, у ҳолда қўш электр қават қалинлиги адсорбцион қават қалинлигига тенг бўлиб қолади. Бу вақтда дзета-потенциал нолга тенг бўлади, лекин термодинамик потенциал ўзгармайди. Дзета-потенциал қийматини ҳисоблаш ва коллоид заррача зарядининг ишорасини аниқлаш учун электрофорез ва электроосмос ҳодисалари маълумотларидан фойдаланилади.

2-§. Электрофорез ва электроосмос

Коллоид заррачалар маълум зарядга эга бўлганлиги учун коллоид эритмага ташқаридан электр токи берилганда заррачалар бирор электродга томон ҳаракат қилади; манфий заррача мусбат электродга, мусбат заррача манфий электродга томон боради. Коллоид заррачаларнинг ташқи электр майдон таъсиридан ҳаракат қилиш ҳодисаси *электрофорез* ёки *катафорез* дейилади. Бу ҳодисани 1807 йилда Москва университетининг профессори Рейсс биринчи бўлиб кашф этган.

Рейсс бир парча лойга икки найни (А ва В найларни) ўрнатиб, бу найларга тозалаб ювилган қум солди ва иккала найга бир хил баландликда сув қуйди (53-расм). Сўнгра бу сувга ўша вақтда электрнинг бирдан-бир манбаи бўлган Вольт устуни электродларини туширди. Ток юборилгандан бир оз вақт ўтгач, мусбат электрод туширилган найдаги сув лойқаланди; лой заррачалари секинаста кўтарилиб, сувда суспензия ҳосил қила бошлади. Лекин шу билан бир вақтда бу найдаги сув пасая борди, манфий электрод туширилган найда эса сув кўтарила бошлади. Рейсс бу тажрибаси билан лой заррачалари манфий зарядли эканлигини исботлади. Шу йўл билан электрофорез усулида коллоид заррачаларнинг зарядларини аниқлаш мумкин бўлди. Рейсс тажрибасида биз икки ҳодисани кўрамиз: булардан бири лой заррачаларининг мусбат электрод томон ҳаракати бўлса, иккинчиси суюқликнинг манфий электрод томон ҳаракатланишидир. Суюқликнинг электр майдо-



53-расм. Рейсс тажрибасининг схемаси.

нида ғовак жисм (диафрагма) орқали электродлар томон ҳаракат қилиши *электроосмос* дейилади. Электроосмос йўналишига қараб суюқлик заряди ишорасини аниқлаш мумкин. Совет олимлари И. Жуков ва Б. Никольский электроосмос ҳодисасидан фойдаланиб сувни тозалаш усулини топдилар.

Электроосмоснинг чизиқли тезлиги:

$$u = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot \zeta}{\eta} \qquad \text{(XIII,1)}$$

бу ерда ε — диэлектрик константаси, ёки $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ кл$^2 \cdot$ м$^{-1}$ Жоул$^{-1}$ бўлиб, диэлектрик константанинг вакуумдаги қийматини СИ системасида кўрсатади; СГС системасида ε_0 нинг қиймати 1 га тенг; η — қовушоқлик. Тенглама (XIII, 1) Гельмгольц-Смолуховский тенгламаси деб аталади.

Электрофорез методидан фойдаланиб, коллоид системаларнинг дзетапотенциалини аниқлаш мумкин. Дзета-потенциални ҳисоблаб топиш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$\zeta = \frac{K \cdot \pi \cdot \eta \cdot u \cdot l}{\varepsilon E} \qquad \text{(XIII,2)}$$

бу ерда ζ — дзета-потенциал, η — суюқликнинг қовушоқлиги, ε — диэлектрик константаси, l — икки электрод оралиги, u — коллоид заррачанинг электрофоредаги тезлиги, E — берилган потенциаллар айирмаси, $K = 4$ (цилиндрик шаклдаги заррача учун). $K = 6$ (кичик сферик заррача учун).

Электрофорезни текшириш натижасида коллоид заррача қандай зарядга эга эканлигини ва дзета-потенциал қийматини аниқлаш мумкин. Цилиндрик шаклдаги заррачаларнинг дзета-потенциалини аниқлаш учун $\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\varepsilon H}$ дан ёки сферик шаклдаги заррачалар учун $\zeta = \frac{6\pi\eta u}{\varepsilon H}$ дан фойдаланамиз. Бу ерда $H = E/l$ (E — потенциаллар айирмаси; l — электродлараро масофа; η — қовушоқлик *Пас* ҳисобида; 1Па. с = 10 пауз). Дзета-потенциал қиймати эритмадаги электролит ионлари концентрациясига ва уларнинг зарядига боғлиқ. Электролит концентрацияси қанча катта бўлса, дзета-потенциал қиймати шунча кичик бўлади. Диффузион қаватдаги барча қарши ионлар адсорбцион қаватга ўтиб кетса дзета-потенциал қиймати нолга тенг бўлиб қолади. Лабораторияшларида дзета-потенциални аниқлаш учун солиштирма электр-ўтказувчанликни ўлчашдан фойдаланиш қулай бўлганлиги сабабли Гельмгольц-Смолуховский формуласи қуйидаги шаклга келтирилади:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \omega \cdot \kappa}{l \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \qquad \text{(XIII,3)}$$

бу ерда κ — солиштирма электр-ўтказувчанлик, ω — ҳажмий тезлик

$$\omega = \pi \cdot q^2 \cdot u$$

Чўкиш ва оқиб чиқиш потенциаллари. Кўпгина коллоид эритмаларни текшириш натижасида коллоид заррачаларнинг заряди золнинг табиатига боғлиқлиги аниқланди. Металл оксидлари ва гидроксидларнинг золлари мусбат зарядли, кумуш, олтин, платина, олтингугурт, металл сульфид ва силикат кислота золлари манфий зарядли бўлади.

Коллоид заррачалар зарядининг ишораси золнинг қандай усулда олинишига ҳам боғлиқ. Масалан, $AgNO_3$ эритмасига KBr таъсир эттириб, AgBr золи олишда KBr дан ортиқроқ миқдорда қўшилса, ҳосил бўлган золь манфий зарядли, $AgNO_3$ дан ортиқроқ миқдорда қўшилганда эса золь мусбат зарядли бўлади. Коллоид заррачалар зарядининг ишораси қандай бўлишидан қатъий назар, коллоид эритма электр нейтрал бўлади; коллоид заррачаларнинг заряди эритма ичидаги қарши ионларнинг заряди билан мувозанатланиб туради. Дисперс системаларда учрайдиган электр-кинетик ҳодисалар жумласига электрофорез ва электроосмосдан ташқари яна қуйидаги икки ҳодисани киритиш керак: 1) оғирлик кучи таъсири остида қаттиқ фаза коллоид эритмадан чўкканида қаттиқ фаза билан суюқлик чегарасида электр потенциал пайдо бўлади (Дорн эффекти). У *чўкиш потенциали* деб аталади. Бу ҳодиса электрофорезга қарама-қарши ҳодиса деб қаралади; электрофорезда электр потенциал таъсиридан қаттиқ жисм заррачалари ҳаракатланган бўлса, чўкиш потенциал юзага чиқишида фазаларнинг бир-бирига нисбатан ҳаракати натижасида электр потенциал ҳосил бўлади; 2) агар суюқлик босим таъсири остида капилляр найдан оқиб чиқса, суюқликнинг чиқиш жойида электр потенциал пайдо бўлади (Квинке эффекти). Бу ҳодиса электроосмосга қарама-қарши ҳодисадир: электроосмос ташқи электр майдон туфайли юзага чиқади; «оқиб чиқиш потенциали» эса босим остидаги суюқлик ҳаракати туфайли ҳосил бўладиган электр потенциалдир.

«оқиб чиқиш потенциали»

Коллоидларда оқиб чиқиш потенциали билан қўш электр қаватнинг тузилиши орасида маълум боғланиш бор; қўш электр қаватнинг диффузион қисмида ионлар концентрацияси қанча катта (бошқача айтганда, дзета-потенциал қанча катта) бўлса, оқиб чиқиш потенциалининг қиймати ҳам шунча катта бўлади. Оқиб чиқиш потенциалининг қиймати ташқаридан бериладиган босим катталигига ҳам пропорционалдир:

$$E_{\text{оқ.чиқ}} = \frac{p \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \zeta}{\eta \cdot \kappa} \qquad \text{(XIII, 4)}$$

бу ерда $E_{\text{оқ.чиқ}}$ — оқиб чиқиш потенциали (вольт), p — суюқликни ҳаракатга келтирувчи босим ($Н/м^2$), κ — капиллярларни тўлдирувчи суюқликнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги ($ом^{-1}м^{-1}$), ε_0 — $8{,}854 \times 10^{-12}$ $Кл^2 \cdot м^{-1} \cdot$ жоуль$^{-1}$.

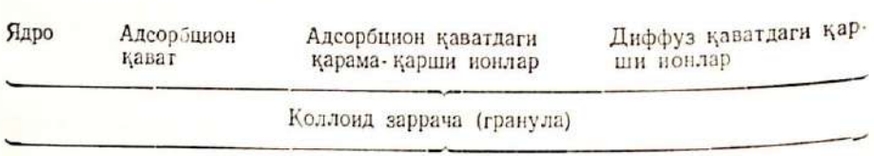
Электр-кинетик ҳодисалар турли соҳаларда кенг қўлланилади. Улар суспензияларни сувдан тозалашда, ёғоч ва торфни қуритишда, тоза каолин ҳосил қилишда, машиналар деталларини бўяшда катта аҳамиятга эга.

3-§. Коллоид заррачаларнинг тузилиши ҳақида мицелляр назария

Совет олимлари А. В. Думанский, Н. П. Песков, С. М. Липатов, А. Н. Фрумкин ҳамда чет эллик олимлар Фаянс, Кройт ва бошқалар қўш электр қават назариялари асосида коллоид заррачаларнинг тузилиши ҳақида мицелляр назария яратдилар. Дастлаб, бу назарияни коллоид химияда ўрганиладиган барча объектлар, шу жумладан, лиофиль золлар учун татбиқ этиш мумкин, деб фараз қилинди. Лекин кейинчалик олиб борилган текширишлар мицелляр назариянинг фақат лиофоб коллоидларга тааллуқли эканлигини аниқ кўрсатди. Лиофиль золлар (яъни юқори молекуляр ва полимер моддаларнинг эритмалари) тамомила бошқа тузилишга эга эканлиги аниқланди.

Мицелляр назарияга мувофиқ, ҳар қандай лиофоб (гидрофоб) коллоид эритма икки қисмдан иборат: уларнинг бири — *мицеллалар,* иккинчиси *интермицелляр суюқликдир.* Мицеллалар — алоҳида коллоид заррачалар бўлиб, улар золнинг дисперс фазасини ташкил этади. Интермицелляр суюқлик эса ўша золнинг дисперс муҳитидан иборат; унинг таркибида эрувчидан ташқари яна бошқа эриган моддалар (электролит ва электролитмаслар, мицелла таркибида учрамайдиган бирикмалар) бўлади.

Мицелла оддий молекулаларга қараганда анча мураккаб тузилишга эга. Унда икки қисм — нейтрал модда-ядро ва қўш қаватдан иборат сиртқи ионоген қисм мавжуд. Мицелланинг ядроси жуда кўп атом ёки молекулалардан таркиб топган нейтрал модда бўлиб, уни ионлар қуршаб туради. Лиофоб коллоид эритма таркибида бўлган электролит ионлари золни барқарор қилади, шунинг учун ҳам *ионли стабилизаторлар* деб аталади. Ядро ва унга адсорбиланган ионлар биргаликда *гранула* ёки *коллоид заррача* дейилади. Гранула маълум зарядга эга бўлгани учун унинг атрофидаги қарама-қарши зарядли ионлар йиғилади, лекин ионлар заррачага заифроқ тортилиб туради ва дисперс муҳитнинг бир қисмини ташкил қилади. Шундай қилиб, мицелла грануладан ва унинг атрофидаги қарама-қарши зарядли ионлардан иборат системадир. Мицелла электр майдон таъсир этмаган шароитда электронейтрал бўлади. Уни интермицелляр суюқлик қуршаб туради. Буларни қуйидагича схема шаклида ёзиш мумкин: гранула, яъни коллоид заррача = ядро + қўш адсорбцион қават, мицелла = гранула + қарама-қарши зарядли ионларнинг диффуз қавати, золмицелла + интермицелляр суюқлик; гранула (коллоид заррача) ва мицеллани қуйидагича схема шаклида тасвирлаш мумкин:



Мисол тариқасида темир (III)-гидроксид золини кўриб чиқамиз. Бу золни ҳосил қилиш учун темир (III)-хлорид эритмаси иссиқ ҳолида гидролизланади. Реакцияни олиб боришда икки шартга риоя қилиш керак: 1. Майда кристаллар ҳосил бўлиши учун реакция суюлтирилган эритмаларда ўтказилади; 2. Қўш электр қават ҳосил бўлиши учун реакцияга киришувчи моддалардан бири мўл миқдорда олинади. Гидролиз реакцияси қуйидагича:

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3HCl$$

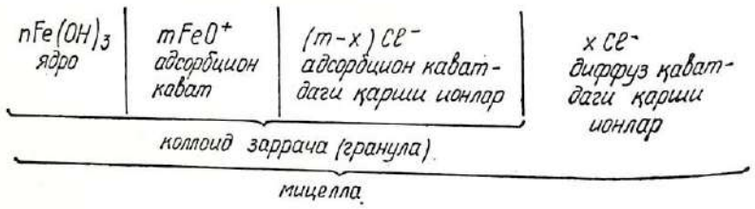
$Fe(OH)_3$ нинг сиртидаги молекулалари HCl билан реакцияга киришиб ионли стабилизатор $FeOCl$ молекулаларини ҳосил қилади:

$$Fe(OH)_3 + HCl \rightleftarrows FeOCl + 2H_2O$$

$FeOCl$ молекулалари диссоциланиб, FeO^+ ва Cl^- ионларига ажралади:

$$FeOCl \rightleftarrows FeO^+ + Cl^-$$

Таркиби жиҳатидан коллоид ядро таркибига яқин бўлган ионлар коллоид заррачалар сиртига адсорбланади деган эмпирик қоидадан фойдаланиб, темир (III)-гидроксид золининг тузилишини қуйидаги шаклда ёзиш мумкин:



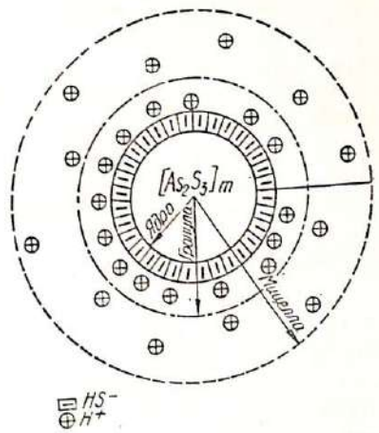
Темир (III)-гидроксид золидаги ядро $Fe(OH)_3$ дан, гранула $Fe(OH)_3$ ва унинг сиртига адсорбиланган FeO^+ ва қисман Cl^- ионлардан иборат бўлиб, бу заррача мусбат зарядга эгалиги схемадан кўриниб турибди. Гранулада мусбат зарядлар Cl^- ионлари билан нейтралланган эмас, шунинг учун Cl^- ионлари гранулани қуршаб олади ва нейтрал мицелла ҳосил бўлади.

Энди манфий зарядли золь сифатида As_2S_3 золини кўриб чиқамиз. Бу золни ҳосил қилиш учун арсенит кислотага H_2S таъсир эттириш керак; содир бўладиган реакция қуйидаги тенглама билан ифодаланади: $2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$

Эритмадаги ортиқча H_2S бу системада ионли стабилизатор ролини ўйнайди. У HS^- ва H^+ ионларга диссоциланади:

$$H_2S \rightleftarrows HS^- + H^+$$

Бу ионлардан HS^- ионлари мицелланинг ядроси As_2S_3 га адсорбланади.



54- расм. As_2S_3 мицелласининг схематик тасвири.

4-§. Коллоид эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги

Коллоид эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги иккита таркибий қисмдан ташкил топади; бири коллоид заррачаларнинг ҳаракатидан келиб чиққан электр ўтказувчанлик, иккинчиси коллоид эритмада иштирок этувчи электролитлар туфайли вужудга келадиган электр ўтказувчанлик. Шу сабабли коллоид эритманинг электр ўтказувчанлиги коллоид заррачаларнинг ҳамда золдаги ионларнинг заряди, сони ва ҳаракатчанлигига боғлиқ бўлади. Коллоид эритмада бегона ионлар ниҳоятда кам бўлса электр ўтказувчанлик натижаларидан фойдаланиб, заррачаларнинг солиштирма зарядини ёки ҳаракатчанлигини аниқлаш мумкин.

Коллоид эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини юқори частотали электр майдонида текшириш орқали уларнинг хоссалари ҳақида фикр юритиш мумкин. Кўпгина лиофоб коллоид эритмаларда заррачаларнинг электр зарядлари ассиметрик равишда тақсимланади. Шу сабабдан коллоид заррачалар деярли катта диполь момент қийматига эга бўлади ва электр майдонида яхши ориентацияланади. Ана шундай коллоид эритмаларнинг диэлектрик константаси ниҳоятда катта бўлади. Масалан, тоза сув учун $\varepsilon = 81$, лекин таркибида 1% V_2O_5 золи бўлган эритма учун $\varepsilon = 400$. Аминокислота, оқсил, нуклеин кислоталарнинг диэлектрик константалари ҳам анча катта, лекин кўпгина лиофоб коллоид эритмалар учун ε нинг қийматлари кичик бўлади.

XIII бобга доир мисол ва масалалар

1-мисол. Кумуш хлориднинг коллоид эритмасини ҳосил қилиш учун 25 см³ 0,02 н KCl эритмаси 125 см³ 0,005 н $AgNO_3$ эритмаси билан аралаштирилади. Ҳосил қилинган золнинг ядроси, гранулла ва мицелласининг формулаларини ёзинг.

Ечиш. Эритмалардан қайси бири ортиқча миқдорда эканлигини аниқлаймиз. KCl нинг мг-экв миқдори $25 \cdot 0{,}02 = 0{,}05$ мг = экв;

$AgNO_3$ нинг мг-экв миқдори $125 \cdot 0{,}005 = 0{,}625$ мг-экв. Реакция учун 0,5 мг-экв KCl га 0,5 мг-экв $AgNO_3$ керак бўлади. Демак, $AgNO_3$ мўл олинган. Бу мисолда:

$\{m[AgCl]\}$ — коллоид заррача ядроси

$\{m[AgCl] \cdot nAg^+,(n-x)NO_3^-\}^+$ — гранула

$\{m]AgCl] \cdot nAg^+,(n-x)NO_3^-\}^+ + xNO_3^-$ — мицелла

Мицелланинг формуласи қисқача қуйидагича ёзилади.

$$[(mAgCl), nAg^+,(n-x)NO_3^-]^{x+}, xNO_3^-$$

2-мисол. Лой гидрозоли заррачаларининг электрокинетик потенциали 48,8 *мВ* га тенг. Электродларга берилган ташқи потенциаллар айирмаси 220*В*. Электродлар аро масофа 44 см. Золнинг қовушоқлиги 10^{-3}Па. С, диэлектрик константаси ε- 81. Заррачалар сферик шаклга эга. Электрофорез тезлиги топилсин.

Ечиш. Масалани ечиш учун $\zeta = \frac{6\pi\eta u}{\varepsilon H}$ ва $H = E/l$ формуладан фойдаланамиз: $H = E/l = 220/0{,}44 = 500$ в/м. Сўнгра u ни ҳисоблаймиз.

$$u = \frac{\zeta \cdot H \cdot \varepsilon}{6\pi\eta} = \frac{81 \cdot 500 \cdot 0{,}0488}{6 \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}001} \cdot \frac{1}{9 \cdot 10^9} = 1{,}165 \cdot 10^{-5} \text{м/с}$$

(Бу ерда $\frac{1}{9 \cdot 10^9}$ — «электр константа» яъни ε_0 нинг қиймати).

XIII бобга доир савол ва машқлар

1. Термодинамик потенциал билан электркинетик потенциал бир-биридан нима билан фарқ қилади.
2. Чўкиш ва оқиб чиқиш потенциаллари нимадан иборат?
3. Электрофорез ва электроосмос ҳақида нималар биласиз?
4. Коллоид заррачалар қандай тузилган? Ядро, гранула, мицелла, адсорбцион қават, дифузион қават, интермицелляр суюқлик тушунчаларига таъриф беринг.
5. Темир (III)-гидроксид, мишьяк (III)-сульфид, кумуш бромид золларининг тузилиш схемаларини чизинг.
6. $Fe(OH)_3$ золига 200 *В* ташқи потенциаллар айирмаси берилган, электродлараро масофа 22 см, золь 15 минутда 2 см силжиган; диэлектрик константа ε= 81, муҳитнинг қовушоқлиги $\eta = 10^{-3}$Па.с заррача сферик шаклга эга. Ана шу маълумотлар асосида дзета-потенциални ҳисоблаб чиқаринг (Жавоби: 51,17 мВ).
7. 0,02 л 0,01 н KJ эритмасига 0,028 л 0,005 н $AgNO_3$ эритмаси қўшиб AgJ золи ҳосил қилинган. Бу золнинг заррачаси мусбат зарядлими ёки манфий зарядлими? Шу коллоид система мицелласининг формуласини ёзинг.
8. $AlCl_3$ тузи эритмасига мўл миқдорда водород сульфид юбориб, Al_2S_3 нинг золи ҳосил қилинган. Реакция шароитини назарга олиб, ҳосил бўлган золь мицелласининг заряди қандай ишорали эканлигини аниқланг, унинг тузилиш схемасини ёзинг.
9. 0,008 н KBr ва 0,009 н $AgNO_3$ эритмаларидан баравар ҳажмда аралаштириш натижасида кумуш бромид золи ҳосил қилинган. Шу золь заррачасининг заряди ва мицелланинг тузилиш формуласини ёзинг.

XIV БОБ. ЛИОФОБ ЗОЛЛАРНИНГ БАРҚАРОРЛИГИ ВА КОАГУЛЯЦИЯСИ

1-§. Коллоид системаларнинг барқарорлиги

Дисперс фаза билан дисперсион муҳит орасида кучсиз ўзаро таъсир мавжуд бўлган лиофоб коллоид системалар беқарор бўлиб, вақт ўтиши билан уларнинг дисперслик даражаси ўзгаради, улар йириклашади. Йириклашиш процессининг тезлиги турли коллоид системаларда турлича бўлади.

Лиофоб золларда дисперслик даражанинг камайиши икки йўл билан содир бўлиши мумкин: бири қайта кристалланиш натижасида майда заррачаларнинг йирик заррачаларга бирикиш ёки сингиш процесси, иккинчиси дисперс фаза заррачаларининг бир-бирига ёпишиб йириклашуви.

Коллоид заррачаларнинг молекуляр кучлар таъсирида ўзаро бирлашиб йириклаша бориш процесси коагуляция дейилади. Йириклашиш процесси баъзи коллоидларда жуда тез, баъзиларида эса анча узоқ вақт давомида содир бўлади. Коагуляцияга учраган системада дисперс фаза заррачалари суюқлик ва қаттиқ жисмнинг солиштирма оғирлигига қараб идиш тубига чўкиш (седиментация) ёки эмульсиядан иборат суюқ қават ҳолида ажралиб қолиши (коацервация) мумкин. Дисперс фаза заррачалари оғирлик кучи таъсирида сезиларли даражада чўкмайдиган системалар седиментацион барқарор системалар дейилади. Профессор Н. П. Песков фикрича дисперс системаларда икки хил — агрегатив ва кинетик (ёки седиментацион) барқарорлик бўлади.

Дисперс системаларнинг агрегатив барқарорлиги айни системанинг ўзига хос дисперслик даражасини сақлаш, яъни коагуляцияга учрамаслик хусусиятидир. Агрегатив барқарорликнинг сабаби иккита: биринчидан, коллоид заррачалар бир хил зарядга эга бўлади, иккинчидан, коллоид заррачани эритувчи молекулалари қуршаб олиб, заррача атрофида сольват қобиқлар ҳосил қилади. Системанинг агрегатив барқарорлиги золь таркибига, унинг заррачалари тузилишига ва коллоид эритма қандай ҳолатда эканлигига боғлиқ.

Дисперс системанинг седиментацион барқарорлиги дисперс фаза заррачаларининг оғирлик кучи (ёки марказдан қочувчи куч) таъсирида дисперс муҳитдан ажралмаслик қобилиятини кўрсатади. Седиментацион барқарорлик диффузияга ва броун ҳаракатига боғлиқ. Заррачаларнинг дисперс муҳитдан ажралиб чиқиш тезлиги ҳам уларнинг броун ҳаракати интенсивлиги ва солиштирма оғирлигига боғлиқ.

Суспензия ва эмульсияларда заррачаларнинг ўлчамлари анча катта бўлганлигидан улар ўз-ўзича ҳаракат қила олмайди, яъни уларда диффузия деярли содир бўлмайди. Шунинг учун суспензия ва эмульсиялар седиментацион жиҳатдан барқарор эмас. Демак, дағал дисперс системалар седиментацион жиҳатдан барқарор бўлмаган микрогетероген системалардир.

Коллоид эритмаларнинг дисперслик даражаси юқори бўлганидан уларнинг мицеллалари ўз-ўзича ҳаракат қила олади, яъни коллоид эритмаларда диффузия содир бўлади. Шунинг учун коллоид эритмалар седиментацион жиҳатдан барқарордир. Лекин коллоид эритмадаги заррачалар ҳар хил таъсирлар остида бир-бири билан йириклаша олади ва коллоид системанинг дисперслик даражаси камаяди. Натижада, система ўз барқарорлигини йўқотади. Демак, коллоид система агрегатив барқарор бўлмаган микрогетероген системалардир.

Чин (молекуляр) эритмаларда эриган модда заррачалари билан эритувчи ўртасида чегара сирт ҳосил бўлмайди. Шунинг учун бу системалар бир жинсли (гомоген) бўлади. Улар сифат жиҳатидан коллоид эритмалардан ҳам, дағал дисперс системалардан ҳам фарқ қилади. Чин эритмаларда заррачалар бир-бирига қўшилиб йириклашмайди, бу эритмаларда заррачалар ўз-ўзича ҳаракат қилади. Демак, чин эритмалар агрегатив ва седиментацион барқарор гомоген системалардир.

2-§. Коллоидларнинг коагуляцияси

Модда коллоид ҳолатга ўтганида унинг сирти катталашиши қайд этиб ўтилди. Шунинг учун коллоид эритмаларда дисперс фаза билан дисперс муҳит ўртасида чегара сиртнинг потенциал энергияси катта бўлади. Эркин энергия минимумга интилади деган принципга мувофиқ, коллоид эритма фазалари ўртасидаги сирт энергияни камайтиришга интилади. Шу сабабли коллоид заррачалар йириклашиб, умумий сиртни камайтиради. Йириклашган заррачалар оғирлик кучи таъсирида эритманинг юқори қисмларидан паст қисмларига туша бошлайди, ниҳоят заррачалар эритмадан ажралади. Ўз-ўзича содир бўладиган коагуляция анча узоқ вақт давом этади. Коагуляцияни турли воситалар ёрдамида тезлатиш мумкин.

Коагуляция уч хил йўл билан: золга электролит қўшиш, золга бошқа коллоид қўшиш ва золни қиздириш билан тезлаштирилади.

3-§. Золга электролит қўшиш билан вужудга келадиган коагуляция

Коллоид химия соҳасида дастлаб ишлаган олимлар Сельми, Грэм ва Фарадей металларнинг гидрозолларига электролит қўшилганида коагуляция рўй беришини кузатганлар. Фарадей бу ҳодисани олтин гидрозолда кузатди. Электролит қўшилганда вужудга келадиган коагуляцияни мукаммал ўрганиш қуйидаги хулосаларга олиб келди:

1. Агар коллоид эритмага ҳар қандай электролитдан етарли миқдорда қўшилса коагуляция содир бўлади. Бу ҳодисани бевосита кўриш мумкин бўлса у очиқ коагуляция, кўриш мумкин бўлмаса яширин коагуляция дейилади.

2. Очиқ коагуляция содир бўлиши учун электролит концентрацияси коагуляция концентрацияси (коагуляция чегараси) қийматидан ортиқ бўлиши керак.

3. Коагуляцияга электролитнинг фақат бир иони (коллоид заррача зарядига қарама-қарши зарядли иони) сабаб бўлади. Мусбат зарядли коллоидлар анионлар таъсиридан, манфий зарядли коллоидлар эса катионлар таъсиридан коагуляцияланади.

4. Айни коллоиднинг коагуляция чегараси, биринчи навбатда, коагуляцияланаётган ион валентлигига боғлиқ бўлади. Коагуляциялаётган ионнинг валентлиги катта бўлса, унинг коагуляциялаш хусусияти ҳам кучли ифодаланади. Тажриба кўрсатишича, агар бир валентли катионнинг коагуляциялаш хусусияти 1 бўлса, икки валентли катионнинг коагуляциялаш нинг коагуляция концентрацияси (коагуляция чегараси) 1 л золга қўшилган электролитнинг милли-моль миқдорлари билан ифодаланади.

Шульце ва Гарди электролит ионининг валентлиги билан унинг коагуляциялаш кучи орасидаги боғлиқликни аниқладилар. Шунинг учун бу қоида Шульце — Гарди қоидаси дейилади ва у қуйидагича таърифланади:

коагуляцияловчи ионнинг валентлиги қанча катта бўлса, унинг коагуляциялаш кучи шунча кўп ва коагуляция концентрацияси шунча кам бўлади.

Бу қоида тақрибий характерга эга; масалан, баъзи бир валентли органик асослар ионларининг (морфин иони ва бошқа ионларнинг) коагуляциялаш таъсири икки валентли ионларникидан юқори бўлади; бир хил анионлар (масалан, NO_3^-) билан бириккан Li^+, Na^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+ катионларнинг манфий коллоидларни коагуляциялаш таъсири қуйидаги тартибда ўзгаради

$$Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$$

Cl^-, Br^-, NO_3^-, I^- ионларнинг мусбат коллоидларни коагуляциялаш таъсири (катион бир хил бўлганида):

$$Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$$

қаторга мувофиқ келади. Бу каби қаторлар коллоид химияда *лиотроп қаторлар* дейилади.

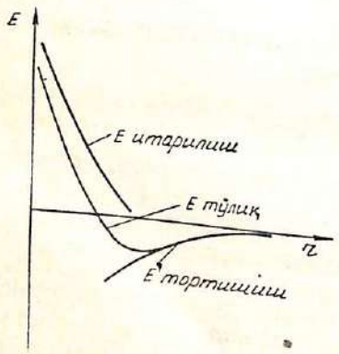
Дзета-потенциал маълум қийматга эга бўлганда коагуляция вужудга келади. Золь сезиларли тезлик билан коагуляциялана бошлагандаги дзета-потенциал критик дзета-потенциал дейилади. Кўпгина золлар учун критик дзета-потенциалнинг қиймати 25—30 милливольтга тенг. Кўпинча дзета-потенциалнинг қиймати коагуляция вақтида 70 мв дан 30—25 мв гача пасаяди. Лекин дзета-потенциалнинг пасайиши коагуляция учун асосий сабаб эмас; баъзан дзета-потенциал коагуляция вақтида кам ўзгаради.

4-§. Коллоидларнинг барқарорлиги ва коагуляцияси ҳақида физик назария

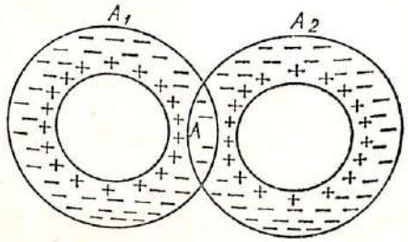
Коллоид системаларнинг агрегатив барқарорлиги ва коагуляцияси ҳақидаги ҳозирги назария 1945 йилда совет олимлари Б. В. Дарягин ва Л. Д. Ландау томонидан таклиф қилинди. Бу назарияга мувофиқ, заррачалар орасида ўзаро тортишиш ва ўзаро итарилиш кучлари таъсир этади. Заррачалараро масофа ўзгарганида системадаги потенциал энергиясини ўзгаришини аниқлаш учун абсциссалар ўқига масофа, ординаталар ўқига системанинг потенциал энергиясини қўйиб, потенциал энергия диаграммаси ҳосил қилинади. 55-расмда ана шундай диаграмма келтирилган. Бундай диаграмма тузишда ўзаро итарилиш энергиялари мусбат, ўзаро тортишиш энергиялари эса манфий ишора билан олинади. Қайси масофадан бошлаб икки коллоид заррача ўзаро тортила бошлайди? деган саволга: «Ван-дер-Ваальс кучлари туфайли тортилиш кучи броун ҳаракати кучидан ортган масофадан бошлаб заррачалар тортишади», деб жавоб бериш мумкин.

Ўзаро электростатик итарилиш кучлари Б. В. Дерягин кўрсатишича, итарилиш A_1 ва A_2 коллоид заррачаларнинг ион атмосфералари бир-бирини қуршай олган масофадан бошланади (56-расм). Коллоид заррача (мицелла)лар орасидаги ўзаро таъсир кучлари одатдаги кулон кучлардан фарқ қилади. Б. В. Дерягин бу заррачалар орасида ёрувчи босим (расклинивающее давление) деб аталадиган алоҳида кучлар таъсир этишини кўрсатди.

Золнинг барқарорлигига таъсир этувчи иккинчи куч — заррачалар орасида ўзаро тортилиш кучларидир. Бу кучлар табиати жиҳатидан худди икки нейтрал заррача орасида таъсир этувчи кучларга ўхшайди. Молекулалараро кучларнинг келиб чиқиш сабабларидан бири диполлар орасидаги ўзаро,



55- расм. Потенциал энергия диаграммаси.



56- расм. Коллоид заррачалар орасида ўзаро итариш кучларининг ҳосил бўлиш схемаси.

яъни бир диполнинг иккинчи диполь [illegible] қўшилган бўлса, золь ти), иккинчиси қутбланмаган бир молек[illegible]агуляция- ли молекула таъсирида қутбланиши (Дебай эффекти), учинчиси қутбланмаган икки атом ёки икки м[illegible] ҳосил бўладиган ўзаро тортилиш кучи — дисперсион кучлар- нинг (Ф. Лондон эффекти) пайдо бўлишидир.

5-§. Коагуляция тезлиги

Коагуляция процесси, худди химиявий реакциялар каби, маълум вақт ичида содир бўлади, шунинг учун у кинетик характерга эга.

Коагуляция тезлиги коллоид система заррачаларининг броун ҳаракатига, уларнинг ўзаро таъсирига (бошқача айтганда, заррачаларнинг ўзаро тортишиш сфераси радиуси катталигига ва диффузия коэффициенти $Д$ га), системадаги заррачаларнинг дастлабки концентрацияси n_0 га боғлиқ.

Коагуляция содир бўлишининг назарий жиҳатдан энг содда процессини қуйидагича тасаввур этиш мумкин: агар иккита заррача бир-бири билан бир марта тўқнашганидаёқ ўзаро бирикиб, йирикроқ заррача ҳосил қилса, бундай коагуляция тез коагуляция дейилади ва унинг тезлиги коллоид заррачаларнинг броун харакати интенсивлигига боғлиқ бўлади, лекин қўшиладиган коагуляцияловчи электролит концентрациясига боғлиқ эмас. Агар коагуляция тезлиги коагуляцияловчи электролит концентрациясига боғлиқ бўлса, бундай коагуляция суст коагуляция дейилади. Тез коагуляция назарияси 1916 йилда М. Смолуховский томонидан яратилган.

Смолуховский назариясига мувофиқ, коллоид заррачалар ўртасида ўзаро итарилиш кучи борлигидан бу заррачалар ўзаро бирика олмайди. Лекин бу заррачалар бир-бирига жуда яқинлашганда ўзаро тортишади. Электролит қўшилмаган золда коллоид заррачалар бир-биридан хийла узоқ турганлиги сабабли коллоид эритма барқарор бўлади.

Коллид эритмага электролит қўшилганидан кейин заррачалар бир-бирига яқинлашиб, ўзаро тортиша бошлайди; бунинг натижасида коллоид суст коагуляцияланади. Электролитдан яна қўшилса, коагуляция тезлашиб, заррачалар бир-бири билан бирлаша бошлайди.

Суст коагуляция. М. Смолуховский фикрича, заррачалар орасида содир бўладиган тўқнашувлар етарли даражада самарадор эмаслигидан (яъни энергетик ғовни енгаолмаганида) суст коагуляция келиб чиқиши керак. Шунинг учун Смолуховский «тез коагуляция учун яратилган назарияни суст коагуляцияга ҳам қўллаш мумкин, бироқ бу ҳолда эффектив тўқнашувлар ҳиссасини ҳисобга оладиган коэффициент α ни киритиш керак», деган фикрни майдонга ташлади.

Суст коагуляция кинетикаси ҳақидаги мукаммал назария 1934 йилда совет олими Г. И. Фукс томонидан яратилди.

6-§. Коллоидларнинг қайта зарядланиши

Коллоид эритмаларнинг электролитлар таъсиридан коагуляцияланишини ўрганиш натижасида коллоидларнинг қайта *зарядланиш* ҳодисаси аниқланди. Бу ҳодисани платина золининг темир (III)-хлорид таъсиридан коагуляцияланиши мисолида кўриб чиқамиз.

Платина гидрозоли манфий зарядли, унинг тузилишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$\{(m\text{Pt})\ 3n\text{OH}^-,\ 3(n-x)\ \text{H}^+\}^-,\ 3x\text{H}^+$$

Платина гидрозолига темир (III)-хлорид эритмасидан қўшилади. Агар қўшилган электролитнинг концентрацияси 0,0833 ммоль/л дан кам бўлса, золда коагуляция бўлмайди, у манфий зарядлигича қолади. Агар қўшилган электролитнинг концентрацияси 0,0833 ммоль/л дан ортиқ, масалан, 0,222 ммоль/л бўлса платина золи батамом коагуляцияланади.

Қўшилган электролит концентрацияси янада катта, масалан, 0,333 ммол/л ёки 6,667 ммоль/л бўлса, золда коагуляция содир бўлмайди. Бунда золь мусбат зарядли бўлиб қолади, чунки коагуляция чегарасидан ортиқ миқдорда қўшилган мусбат зарядли Fe^{3+} ионлари коллоид заррача сиртига адсорбланиб олади. Темир ионлари уч валентли бўлганлиги учун адсорбция жуда тез содир бўлади. Натижада платина золининг заррачалари мусбат зарядга эга бўлади. Золь заррачасининг тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\{(m\text{Pt}).\ n\text{Fe(OH)}_3,\ q\text{Fe}^{3+}\}^+$$

бу ерда m, n ва q — маълум сонлар. Агар қўшилган $FeCl_3$ нинг концентрацияси 16,3300 ммоль/л га етса, золь яна коагуляцияланади ва электр майдонининг ҳеч қайси қутбига томон ҳаракат қилмайди; энди коагуляция манфий зарядли Cl^- ионлар таъсиридан вужудга келади.

Золга қўшиладиган электролит концентрацияси ошириб борилганида коагуляция содир бўлиши билан содир бўлмаслигининг алмашиниб келиши коагуляция зоналари, бошқача айтганда, нотўғри қаторлар деб аталади.

7-§. Коллоидларнинг коллоидлар таъсиридан коагуляцияланиши

Қоллоид эритманинг қарама-қарши зарядли бошқа коллоид билан ҳам коагуляцияланиши юқорида айтиб ўтилди. Коллоидларнинг коллоидлар билан коагуляцияланиши (ўзаро коагуляция) уларнинг зарядига ва концентрациясига боғлиқ.

Масалан, AgJ нинг мусбат ва манфий золлари ўртасида (улар эквивалент миқдорда олинганда) бўладиган ўзаро коагуляцияни қуйидагича схема билан кўрсатиш мумкин:

$$[n\text{AgJ}] \cdot \text{J}^- + [n\text{AgJ}] \cdot x\text{Ag}^+ \rightarrow (2n + x)\text{AgJ}$$

Агар мусбат зарядли золдан ортиқ миқдорда қўшилган бўлса, золь мусбат зарядли бўлиб қолади ва коагуляцияланмайди.

Биллитер As_2S_3 золи билан $Fe(OH)_3$ золининг ўзаро коагуляциясини текшириб, уларнинг зарядини электрофорез ёрдамида аниқлади. 35-жадвалда ушбу текшириш натижалари келтирилган.

35-жадвал

As_2S_3 ва $Fe(OH)_3$ золларнинг ўзаро коагуляцияси

10 мл аралашмадаги модда миқдори (мл ҳисобида)		Натижа	Золнинг электрофоредаги ҳаракати
Fe_2O_3	As_2S_3		
0,61	20,30	Лойқаланади	Анодга томон
6,08	16,60	Тез чўкади	Анодга томон
9,12	14,50	Деярли батамом чўкади	Ҳаракат кузатилмайди
15,30	10,40	Тез чўкади	Катодга томон
24,30	4,14	Бир оз вақтдан кейин лойқаланади	Катодга томон
27,40	2,07	Ўзгариш кузатилмайди	

8-§. Коллоидларнинг қиздириш таъсирида коагуляцияланиши

Қоллоид эритмалар қиздирилганда баъзан тез коагуляцияланади, баъзан қиздириш кам таъсир этади. Умуман коллоидлар қайнатилганда коагуляция тезлашади. Чунки эритма қайнатилганда золнинг заряди камаяди, эритмада заррача ва ионлар ўртасидаги мувозанат бузилади; эритма қиздирилганда коллоид заррачалар ионларни ёмон адсорблайди, натижада уларнинг заряди камаяди ва бундай заррачалар бир-бири билан учрашиб, золь коагуляцияланади.

9-§. Золнинг коагуляция чегарасини аниқлаш

Қоллоид эритманинг лойқаланиши, кейинчалик чўкмага тушиши ва золь рангининг ўзгариши коагуляция содир бўлганлигининг аломатидир. Айни золни коагуляцияга учратиш учун керак бўладиган электролитнинг минимал миқдори айни золнинг коагуляция чегараси деб аталади. Уни аниқлаш учун пробиркаларга қуйилган золга турли концентрациядаги электролит эритмаларидан баравар ҳажмда кетма-кет қўшиб борилади.

Аввал пробиркаларга сув солиб, унинг ҳажми бир пробиркадан иккинчи пробиркага ўтганда ошириб борилади. Сўнгра пробиркалардаги суюқликларнинг ҳажми бир хил бўладиган қилиб электролит эритмаси қўшилади.

Шундан кейин бирида лойқаланиш борлиги сезиладиган, иккинчисида лойқаланиш сезилмайдиган икки қўшни пробиркани олиб,

қуйидагича мулоҳаза юритилади. Фараз қилайлик, электролитнинг дастлабки концентрацияси C, унинг коагуляцияни пайдо қилган ҳажми V бўлсин. У ҳолда айни ҳажмдаги электролитнинг миллимоллар сони $\frac{C \cdot V \cdot 1000}{1000} = C \cdot V$ га тенг бўлади. Коагуляция чегараси одатда 1 л золь учун ҳисобланади. Агар тажриба учун w мл золь олинган бўлса, золнинг коагуляция чегараси $\gamma = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{w}$ формула билан ҳисоблаб топилади. Одатда қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$\gamma = \frac{N \cdot V_{эл} \cdot 1000}{V_{эл} + w}$$

Бу ерда N — электролитнинг $\frac{моль \cdot экв.}{л}$ лар билан ифодаланган концентрацияси, $V_{эл}$ — электролит эритмасининг ҳажми, w — золнинг литрлар билан ифодаланган ҳажми, γ — электролитнинг коагуляция чегараси.

Мисол. Манфий зарядланган As_2S_3 золига 0,0025 н $BaCl_2$ таъсир эттириб коагуляцияга учратилганда 10 мл золь + 2,5 мл сув + + 2,5 мл электролит эритмаси солинган пробиркада коагуляция сезилмади, лекин унинг ёнидаги (10 мл золь + 3 мл электролит эритмаси + 2 мл сув) пробиркада лойқаланиш кузатилди. Шунга асосланиб As_2S_3 золининг каогуляциялаш чегараси γ топилсин.

Ечиш. $\gamma = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{w}$ формуладан фойдаланамиз:

$$\gamma = \frac{0{,}0025 \cdot 2{,}75 \cdot 1000}{10} = 0{,}7 \text{ ммоль/л ёки } 7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

10-§. Коагуляцияга оид энг муҳим қоидалар

Коагуляция қоидалари қуйидагилардан иборат:

1. Золга маълум миқдор электролит қўшилганда коллоид системалар коагуляцияланади.
2. Ҳар қайси коллоид эритма коагуляция чегараси деб аталадиган миқдордаги электролит таъсиридан коагуляцияга учрайди.
3. Коагуляция коллоид системанинг изоэлектрик ҳолатига яқин шароитдан бошлаб содир бўлади.
4. Коллоид заррача ишорасига қарама-қарши зарядли ион коагуляцияни пайдо қилувчи ҳисобланади.
5. Ионларнинг валентлиги ортиши билан коагуляциялаш таъсири кучаяди. Бу муносабат Шульце-Гарди қоидасига бўйсунади. Агар бир валентли ионнинг коагуляциялаш чегараси концентрациясини бир деб ($C^{+}_{эл} = 1$) қабул қилсак, As_2S_3 золи учун Шульце-Гарди қоидаси қуйидагича ёзилади:

$$C^{+}_{эл} : C^{2+}_{эл} : C^{3+}_{эл} = 1 : \frac{1}{70} : \frac{1}{500}$$

(ёки коагуляциялаш қобилияти: 1 : 70 : 500) бу ерда $C^{+}_{эл}$, $C^{2+}_{эл}$ ва $C^{3+}_{эл}$ электролит эритмасидаги бир, икки ва уч валентли ионларнинг золини коагуляциялаш чегарасига мувофиқ келадиган концентрациялари $\left(\frac{1}{C}\right.$ — коагуляциялаш қобилияти$\left.\right)$. Ионнинг валентлиги ошганида унинг золни коагуляциялаш таъсирининг кўчайишини юқори валентли ионлар таъсирида коллоид заррачадаги қўш электр қаватнинг сиқилиш эффекти ортиши билан изоҳлаш мумкин.

36-*жадвал*

As_2S_3 золининг коагуляция чегаралари (γ)

Электролит	γ (ммоль/л)	Электролит	γ моль/л
			0,69
CH_3COOK	110,0	$BaCl_2$	0,68
$LiCl$	58,0	$ZnCl_2$	0,65
$NaCl$	51,0	$CaCl_2$	0,64
KNO_3	50,0	$UO_2(NO_3)_2$	0,68
KCl	49,5	$SrCl_2$	0,095
HCl	31,0	$Al(NO_3)_3$	0,093
$MgSO_4$	0,81	$AlCl_3$	0,080
$MgCl_2$	0,71	$Ce(NO_3)_3$	

36-жадвалда турли электролит эритмалари таъсиридан золнинг турли коагуляция чегараси қийматлари Фрейндлих ишши асосида келтирилган.

11-§. Коагуляциянинг аҳамияти

Коагуляция ҳодисаси табиатда ва турмушда кенг тарқалган. Қанд ишлаб чиқаришда қанд лавлаги шарбатини (яъни диффузион шарбатни) тозалашда коллоидларнинг коагуляциялашидан фойдаланилади. Диффузион шарбат таркибида шакар ва сувдан ташқари, кўпинча, шакармас моддалар ҳам учрайди, улар коллоид-дисперс ҳолатда бўлади. Диффузион шарбатни шакармас моддалардан тозалаш мақсадида унга 2—2,5% кальций оксид қўшилади. Бунда баъзи шакармас моддалар коагуляцияланади. Шарбат иккинчи марта сатурация қилинади (тозаланади). Сатурация процессининг моҳияти шундаки, шарбатга карбонат ангидрид CO_2 юборилади. Бунда кальций оксид билан CO_2 реакцияга киришиб, кальций карбонат чўкмага тушади. Бу модда ўзининг чўкиш жараёнида эрувчан шакармас ва рангдор моддаларни ютиб, шарбатни тозалайди. Коагуляцияга доир иккинчи мисол сифатида тупроқ ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз. Тупроқ жуда мураккаб коллоид система. Тупроқ заррачаларининг катта-кичиклиги, уларнинг шакли, табиати тупроқнинг ютиш қобилиятига, бинобарин экиннинг ҳосилга катта таъсир кўрсатади.

Коагуляциянинг аҳамиятига доир учинчи мисол сифатида дарё сувлари ўзанларининг қуйилиш жойларида балчиқлар ҳосил бўлишини келтириш мумкин.

Ичиладиган сувни тозалаш учун ҳам коллоидларнинг ўзаро коагуляцияланиш ҳодисасидан фойдаланилади. Сувдаги органик моддалар, одатда, манфий зарядли бўлади. Сувга хлор қўшилиб сувдаги бактериялар йўқотилганидан кейин, сувга оз миқдорда темир сульфат ёки алюминий сульфат қўшилади. Бу тузлар гидролизланади. Ҳосил бўлган гидроксидларнинг мусбат зарядли коллоидлари сувдаги органик моддаларнинг манфий зарядли коллоидларини коагуляциялайди. Натижада ҳосил бўлган коагулятлар чўкади ва сув тинади.

САВОЛ ВА МАСАЛАЛАР

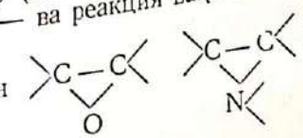
1. Лифоб коллоид эритмаларнинг агрегатив ва кинетик барқарорлиги нимадан иборат?
2. Седиментацион барқарор ва беқарор системаларга мисоллар келтиринг.
3. Шульце-Гарди қоидаси нимадан иборат?
4. Золнинг коагуляция чегараси деганда нимани тушунасиз? Электролит таъсирида коллоид эритманинг коагуляцияланиш чегарасини қайси формула асосида ҳисоблаш мумкин?
5. Коллоид эритмаларнинг коагуляциясини қандай усуллар билан тезлатиш мумкин?
6. Критик дзета-потенциал нима?
7. Ёрувчи босим тушунчасини таърифланг.
8. Коагуляция тезлиги ҳақида Смолуховский назариясини айтиб беринг.
9. Табиатдан ва турмушдан кооагуляцияга мисоллар келтиринг.
10. Бир золнинг $NaNO_3$ таъсирида коагуляцияланиш чегараси 250,0; $Mg(NO_3)_2$ таъсирида $\gamma = 20{,}0$; $Fe(NO_3)_3$ таъсирида $\gamma = 0{,}5$ мг-экв/л га тенг. Бу электролитларнинг қайси ионлари коагуляцияловчи ионлар эканлигини аниқланг. Золь заррачасининг зарядини топинг.
11. Агар бир золнинг 0,015 литрига 0,1 н Na_2SO_4 эритмасидан 0,003 л қўшилса, коагуляция содир бўлади. Na_2SO_4 ишторида золнинг коагуляцияланиш чегараси топилсин. (Жавоби: $\gamma = 16{,}67$ мг-эл/л).

XV БОБ. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР МОДДАЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИ ҲАҚИДАГИ ТАЪЛИМОТ

1-§. Юқори молекуляр бирикмалар ва уларнинг олиниш усуллари

Молекулалари таркибида ўзаро ковалент боғланишлар орқали бириккан юз, минг ва ўнг мингларча атомлар бўладиган бирикмалар юқори молекуляр бирикмалар ёки полимерлар деб аталади. Полимерларнинг молекуляр массалари ўн минг углерод бирлигидан тортиб, то бир неча миллионларгача бўлади, лекин лабораторияларда синтез қилинган кўпгина полимерларнинг молекуляр массалари 500 — 200000 угл. бирлик орасида бўлади. Полимерларнинг жуда кўп тури сунъий йўллар билан олинади; саноатда полимерлар ишлаб чиқариш тез суръатлар билан тараққий қилмоқда. Капрон, найлон, лавсан, вискоза ва ацетат ипаклар, нитрон ва бошқа сунъий

жунлар синтетик йўл билан олинади. Полимерлардан ҳар турли буюмлар ясашнинг осонлиги полимерлар ишлаб чиқаришни ҳозирги замон саноатининг муҳим соҳаларидан бирига айлантиради. Полимерлар қора, айниқса, рангдор металларни кўп миқдорда тежашга ёрдам беради. Юқори молекуляр бирикмаларнинг молекулалари таркибида маълум сондаги атомлар группаси — звенолар бўлади, масалан, винил хлорид $CH_2 = CH - Cl$ полимерланганида ҳосил бўладиган поливинил хлорид $\left[-CH_2=\underset{Cl}{CH}-\right]_n$ таркибидаги $-CH_2-\underset{Cl}{CH}$ ... группалар сони ҳатто 3000 га етиши мумкин.

Юқори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) қуйи молекуляр моддаларнинг полимерланишидан ҳосил бўлади. Полимерланиш вақтида мономер молекулалари бир-бири билан валент кучлари орқали бирикиб, янги бирикма ҳосил қилади. Полимерланиш содир бўлиши учун молекуласи таркибидаги бириктириб олиш реакциясига киришга оладиган группалар (масалан, $>C=C<$ қўшбоғ), уч каррали боғ — $C \equiv C$, $-C \equiv N-$ ва реакция вақтида очилиб кетадиган циклик группалар, масалан  бўлиши керак. Таркибида каррали боғланишлар бўлган мономерларнинг полимерланиш процесси занжир реакциялар механизмига мувофиқ амалга ошади. Уни қуйидаги схема билан тасвирлаш мумкин:

$$\left.\begin{aligned} M_1 &\longrightarrow M_1^* \text{ — актив марказ ҳосил бўлиши} \\ M_1^* + M_1 &\longrightarrow M_2^* \\ M_2^* + M_1 &\longrightarrow M_3^* \\ M_{n-1}^* + M_1^* &\longrightarrow M_n^* \end{aligned}\right\} \text{занжирнинг ривожланиши}$$

$$M_n^* \longrightarrow M_n \text{ — занжирнинг узилиши.}$$

(Бу ерда M_1 — мономер, M_n — полимер, M_1^* — актив марказ). Занжир механизм билан содир бўладиган полимерланиш реакциясида актив марказ сифатида эркин радикаллар ёки ионлар иштирок этиши мумкин. Шу сабабли бу реакциялар радикал полимерланиш ва ионли полимерланиш группаларига бўлинади.

Радикал полимерланиш реакцияларида актив марказнинг ҳосил бўлиши эркин радикаллар туфайли амалга ошади (бунинг учун реакцион системага иссиқлик, ёруғлик ёки радиоактив нур таъсир этдирилади). Химияда бу мақсад учун асосан «инициатор» (ташаббускор) моддалардан фойдаланилади. Булар жумласига пероксидлар, азо- ва диазо бирикмалар киради. Масалан, 60°С қиздирилганда парчаланадиган бензоил пероксид $(C_6H_5COO)_2$ қўлланилганда эркин радикаллар ҳосил бўлишини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин.

$$(C_6H_5COO)_2 \xrightarrow{t} 2C_6H_5CCO^* \longrightarrow 2C_6H_5^* + 2CO_2$$

Ҳосил бўлган эркин радикал $C_6H_5^*$ тезда мономер молекуласи билан бирикиб, инициаторни яратади, масалан:

$$C_6H_5^* + CH_2 - \underset{Cl}{CH} \rightarrow C_6H_5 - CH_2 - \underset{Cl}{CH_2^*}$$

Ҳосил бўлган актив марказ мономер молекуласи билан бирлашиб, занжир процессни ривожлантиради. Актив марказлар кетма-кет равишда тез-тез ҳосил бўлаверади ва бирор босқичда занжир узилиб, ниҳоят полимер бунёдга келади. Реакция катта тезлик билан боради. Масалан, тўйинмаган углеводород стирол $C_6H_5-CH=CH_2$ полимерланганда полистирол

$$-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-\ldots$$

ҳосил бўлади.

Ионли полимерланишда макромолекула занжирининг ривожланиши ионлар таъсирида содир бўлади. Ионли полимерланишда полимер занжирининг ўсаётган қисми мусбат ёки манфий зарядланади. Катионлар иштирокида содир бўладиган полимерланишда инициатор ролини H_2SO_4, HCl, $AlCl_3$, $TiCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ каби моддалар иштирокида намоён қилади, чунки бунда, албатта, водород ионлари ҳосил бўлади.

Турли хил мономерларнинг бирга полимерланиш маҳсулотлари сополимерлар деб аталади; масалан, винилхлорид билан винилацетат қуйидагича сополимер бўлади:

$$nCH_2=CHCl + nCH_2=CHOCOCH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_2-\underset{OCOCH_3}{CHCl}-CH_2-CH-)_n$$

Агар мономерлардан полимерларнинг ҳосил бўлиш процесси сув, спирт ва бошқа қуйи молекуляр моддалар ажралиб чиқиши билан содир бўлса, бу процесс поликонденсатланиш дейилади. Полисиликат кислоталар поликонденсатланиш реакциясига мисол бўла олади:

$$H_4SiO_4 + H_4SiO_4 \rightarrow H_2O + H_6Si_2O_7$$

(бу ерда яна мураккабланиш давом этиб, охирида силикат кислота гели ҳосил бўлади).

Баъзи ЮМБ лар ҳам полимерланиш, ҳам конденсатланиш усуллари билан ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, полиэтилен оксид иккала йўл билан ҳам олинади.

Этилен оксидни полимерлаш:

$$x(CH_2-\underset{O}{CH_2}) \rightarrow (-CH_2-CH_2-O-)x$$

мономер — полимер

ЮМБ лар очиқ занжирли ва ёпиқ (ҳалқа) занжирли бўлиши мумкин. Очиқ занжирли юқори молекуляр бирикмаларга каучук мисол бўла олади; каучукнинг эмпирик формуласи $(C_5H_8)_n$. Каучукнинг асосий структура звеноси иккита қўшбоғли углеводород — изопрендан иборат. Изопреннинг полимерланиш схемаси қуйидагича:

$$n\underset{\text{изопрен}}{CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2} \rightarrow (CH_2-\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-)_n$$

изопрен полимери

Ҳалқали занжирлардан иборат юқори полимер моддаларга целлюлоза мисол бўла олади. Целлюлозанинг эмпирик формуласини $(C_6H_{10}O_5)_n$ шаклида ёзиш мумкин. Целлюлоза юқори молекуляр полисахарид бўлиб, ўсимликларнинг ҳужайра деворларининг асосий таркибий қисмини ташкил қилади. Табиатда целлюлоза ўсимликларда бўладиган мураккаб биохимиявий процесслар натижасида ҳосил бўлади. Бу процессларни қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

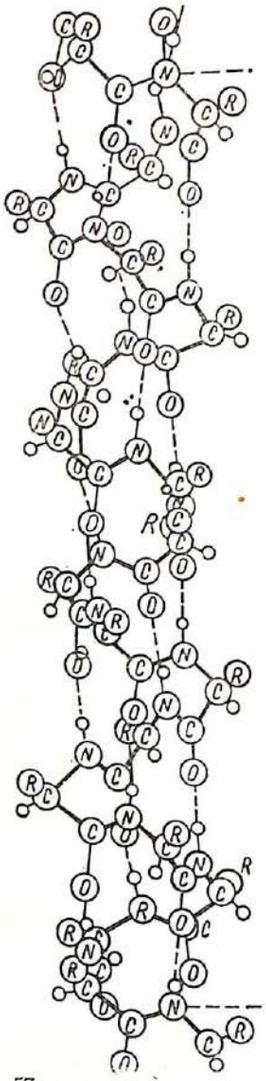
$$6nCO_2 + 5nH_2O \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n$$

Целлюлоза табиатда тоза ҳолда бўлмайди. Масалан, пахта толалари таркибида 92—99% целлюлоза бўлади. Тоза целлюлоза олиш учун пахта толаларига тегишли шароитда органик эритувчи ва ишқор эритмаси билан ишлов бериш керак.

Целлюлозага минерал кислоталар қўшиб узоқ вақт қайнатилса, глюкоза $C_6H_{12}O_6$ ҳосил бўлади. Целлюлоза парчаланганда оралиқ маҳсулот сифатида глюкоза молекуласининг иккита қолдиғидан иборат бирикма — целлобиоза ҳам бўлади.

Целлюлоза сувда эримайди, молекуляр массаси 250000 дан 1000 000 гача ва ундан ҳам катта. Целлюлозага ишлов беришнинг энг муҳим усуллари уни эфирларга айлантиришга асосланган. Бунда ҳосил бўладиган целлюлоза нитратлари, ацетатлари ацетонда, хлороформда ва бошқа эритувчиларда эрийди. Целлюлоза эфирларидан фотопленка ва толалар (ацетатли ипак) олишда фойдаланилади.

Целлюлозага оид илмий текшириш ишлари республикамизда Фанлар академиясининг пахта целлюлозаси институтида кенг кўламда олиб борилмоқда. Бу ерда целлюлозанинг физик-химиявий ва механик хоссаларини текшириш соҳасида яхши натижалар олинган.



57- расм. Оқсил молекуласи α- спиралининг йўли қалин чизиқ билан, водород боғлар пунктир чизиқ билан кўрсатилган.

Ҳаёт учун ниҳоятда аҳамиятга эга бўлган оқсиллар (протеинлар) ҳам молекуляр бирикмалардир. Оқсиллар аминокислоталардан тузилган бўлиб, сувда гидролизланганда охирги маҳсулот сифатида α-аминокислоталар ҳосил бўлади. Икки аминокислота молекулалари ўзаро конденсатланганида бир молекула сув ажралиб чиқиб, бир аминокислотанинг карбоксил группаси иккинчи кислотанинг аминогруппаси билан пептид боғ орқали бирикади.



Бир-бири билан пептид боғ орқали бириккан бир неча аминокислота полипептидлар деб аталади. Демак, оқсиллар юқори молекуляр полипептидлар. Оқсилларда аминокислоталарнинг қолдиқлари ўзаро водород боғлар орқали бирикади. Оқсил таркибида азот, углерод, водород, кислород ва бошқа (олтингугурт, фосфор, баъзиларида темир, мис ва ҳоказо) элементлар бўлади. Оқсил таркибининг тахминан 16% ини азот ташкил қилади. Оқсиллар кислотали ёки ишқорий эритмаларда иситилганда гидролизга учрайди, бунинг натижасида α-аминокислоталар ҳосил бўлади. Бу кислоталарнинг умумий формуласи $R\,CH/NH_2/COOH$ бўлиб, амино группа — углерод атоми ёнида туради. Оқсиллар таркибига кирувчи α-аминокислоталар сони 20 та. Инсон ҳаёти учун 9 та α-аминокислота (гистидин, лизин, триптофан, фенилаланин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, валин), албатта, зарур. Булар организмда синтез қилинмайди (ёки жуда сустлик билан синтез қилиниб, организмнинг физиологик эҳтиёжини таъминлай олмайди). Инсон организми ўзи учун керакли α-аминокисоталарни овқат орқали қабул қилади.

Фақат оқсиллар ва нуклеин кислоталарнинг макромолекулаларигина спираль конфигурацияга эга; улар шу жиҳатдан барча бошқа типдаги юқори молекуляр бирикмалардан фарқ қилади. 57- расмда оқсил молекуласи α-спиралининг фрагменти келтирилган (Полинг ва

Корей назариясига мувофиқ). Расмда валент боғлар қалин чизиқлар билан, водород боғлар пунктир чизиқлар билан тасвирланган.

Полимерлар чизиқсимон, тармоқланган ва фазовий структурага эга. Чизиқсимон полимерлар эластик ва яхши эрийдиган, фазовий структурага эга бўлганлари анча қаттиқ ва фақат бўкадиган бўлади. Тармоқланган полимерлар оралиқ ҳолатни эгаллайди.

Маълум бир полимернинг ҳамма молекулалари бир хил катталикда бўлмайди, чунки молекулани ҳосил қиладиган звеноларнинг таркиби бир хил бўлса-да, уларнинг сони ҳамма молекулаларда ҳам бир хил бўлавермайди. Бу жиҳатдан қараганда полимерлар бир жинсли эмас, бу ҳодиса *полидисперслик* деб аталади. Табиий ва сунъий полимерлар полидисперс бўлганлиги учун баъзан уларни фракцияларга ажратишга тўғри келади. Фракцияларга ажратишда полимерларнинг эрувчанлик, диффузия ва седиментация хоссаларидаги фарқдан фойдаланилади.

2-§. Полимерларнинг механик хоссалари ва агрегат ҳолати

Юқори молекуляр бирикмаларнинг энг муҳим механик хоссалари молекулалараро боғларнинг характерига ва уларнинг пухталигига боғлиқ.

Полимер материалларнинг механик хоссалари температура ўзгариши билан кучли равишда ўзгаради. Температуранинг паст-юқорилигига қараб, полимерлар шишасимон (эластик-қаттиқ), юқори эластик (каучуксимон) ва қуюқ оқувчан (қиёмсимон) ҳолатларда бўлади. Полимерлар паст (хона) температураларда шишасимон ҳолатда бўлиб ташқи куч остида уларда тез ва тўла қайтувчан, яъни ташқи куч олиниши биланоқ тўла йўқоладиган эластик деформация рўй беради. Температура кўтарилганида полимер юқори эластик ҳолатга ўтади. Шишасимон ҳолатдан юқори эластик ҳолатга ўтиш температураси полимернинг шишаланиш (ёки юмшаш) температураси ($T_ш$) дейилади.

Юқори эластик ҳолатдаги полимерга ташқи куч таъсир қилганда унда эластик ва юқори эластик деформация рўй беради. Ташқи куч таъсири йўқолиши билан, аввало, эластик деформация, сўнгра эса аста-секин юқори эластик деформация йўқолади. Юқори — эластик ҳолатда бўлиш маълум бир температурагача давом этади, сўнгра полимер қиёмсимон ҳолатга ўтади. Қиёмсимон ҳолатдаги полимерга ташқи куч таъсир этганда қайтмас, яъни пластик деформация рўй беради.

Полимернинг юқори — эластик ҳолатдан қиёмсимон ҳолатга ўтиш температураси полимернинг оқувчанлик температураси ($T_{оқ}$) деб аталади.

Қаттиқ полимерлар асосан аморф ва қисман кристалл ҳолатларда бўлади. Полимер моддаларнинг кристалида оддий кристаллардаги каби кристалл панжара бўлмайди. Шунга қарамасдан полимер модданинг кристалл ҳолати унинг аморф ҳолатидан ўз хоссалари, айниқса, механик хоссалари билан фарқ қилади.

Температура оширилганда полимер занжирлари звеноларининг тебранма ҳаракати кучайиб, полимернинг кристаллик даражаси пасаяди. Маълум температура T_c га етгандан кейин полимерда кристаллик тамомила йўқолади. Бу температура полимернинг суюқланиш температураси (T_c) дейилади. Полимернинг суюқланиш температураси тушунчаси шартли бўлиб, шу температурага етганда полимер заррачаларнинг батартиб жойланиши йўқолади, лекин ҳали оқувчанлик рўй бермайди. Полимернинг суюқланиш температураси ҳар доим унинг шишаланиш температурасидан юқори бўлади.

3-§. Макромолекулаларнинг асосий типлари

Полимерлар таркибидаги молекуляр занжирлар ва химиявий боғланишларнинг жойланишига қараб уч асосий типга бўлинади.

1. Чизиқсимон эгилувчан макромолекулалар. Улар ниҳоятда узун; кесма юзлари жуда кичик. Бу типдаги полимерларни ташкил қилган макромолекулаларнинг звенолари бир-бири билан ковалент боғланиб, узун занжирни ҳосил қилади. Улар эркин равишда айлана олади ва занжирлар бир-бирига кучли ўзаро таъсир кўрсатмайди. Бундай макромолекулали полимерларга табиий каучук, каучуксимон синтетик моддалар (полиизобутилен, полистирол, бутадиен каучук) мисол бўла олади. Улар ниҳоятда эластик бўлади. Агар бу полимерни ташкил қилувчи занжирлар сони катталашиб кетса, уларнинг макромолекулалари ниҳоятда эгилувчан бўлганлиги учун макромолекулалари ўралашиб молекуляр ўрамлар ҳосил қилади. Ташқи куч таъсир этганда молекуляр ўрамлар ёзилиши ёки яна зичланиши мумкин. Ташқи куч таъсири тўхтатилганда чўзилган ёки зичлашган ўрамлар яна ўзининг эски ҳолатига қайтади, яъни қайтар деформация рўй беради.

2. Тармоқланган макромолекулалар. Тармоқланган макромолекулаларда асосий занжирдан ташқари бир неча звенолардан иборат ён занжирлар ҳам бўлади. Ён занжирларнинг таркиби асосий занжир таркиби билан бирдек ёки бошқача бўлиши мумкин. Крахмал, гликоген ва баъзи бошқа полисахаридлар булар қаторига киради.

3. Фазовий (тикилган) макромолекулалар. Фазовий полимерларда молекула тушунчаси ўз маъносини йўқотади, чунки уларнинг намунасини бир катта молекула деб қараш мумкин. Улар техникада катта аҳамиятга эга. Фазовий полимерларнинг чизиқсимон молекулалардан ҳосил бўлиш ҳоллари жуда кўп учрайди (масалан, гелларда, каучукнинг вулканизация маҳсулотларида). Каучук ва коллагенлар фақат фазовий полимерлар ҳолида ишлатилади. Жун табиий фазовий полимер бўлиб, унда пептид занжирлар дисульфид боғланишлар орқали бирлашган.

Фазовий полимерлар фақат маълум чегарага қадар бўка олади. Уларда оқувчанлик ҳодисаси мутлақо кузатилмайди.

Агар фазовий макромолекуланинг чизиқсимон молекулалари орасидаги боғланишлар сони ортиб кетса, макромолекула занжирларининг эркин ҳаракат қиладиган қисми қисқаради, полимернинг эгилувчанлиги пасаяди, қаттиқлиги ортади (масалан, эбонитда) ва ниҳоят, полимернинг каучук каби эластиклиги тамомила йўқолиб, у одатдаги қаттиқ жисмга ўхшаб қолади.

Фенолформальдегид, мочевинаформальдегид ва бошқа смолалар ҳам фазовий полимерлар жумласига киради. Юқори молекуляр моддалар фақат конденсатлар (суюқлик ва қаттиқ жисм) ҳолида учрайди. Улар кўпинча аморф ҳолатда бўлади.

4-§. Полимерларнинг эриш процесси

Полимернинг эриши унинг бўкишидан бошланади. Бўкиш ҳодисаси қуйи молекуляр моддаларда учрамайди.

Юқори молекуляр моддалар ҳақидаги назария полимерларнинг бўкиш ва эриш ҳодисасини суюқликларнинг ўзаро аралашиш процесси деб қарайди (чунки кўп полимерлар кристалл ҳолатда бўлмаганлиги учун уларни ўта совитилган суюқлик деб қараш мумкин).

Полимер эритувчига туширилганда фақат эритувчининг молекулалари полимер молекулалари орасига киради. Полимернинг макромолекулалари ниҳоятда салмоқли бўлганлиги учун суст ҳаракатланади. Шунинг учун полимерларнинг эриш процесси суст боради.

Эритувчига тушган полимер бўка бошлайди. Бу вақтда эритувчи молекулалари макромолекулалар орасидаги бўш фазоларни тўлатиб, полимерга ютилади. Полимерга ютилган эритувчи молекулалари полимер занжирлари звеноларини бир-биридан узоқлаштириб, улар орасидаги ўзаро таъсир кучларини камайтиради. Натижада полимер ғоваклашади. Полимер ичида ҳосил бўлган ғовак — бўш жойларни эритувчининг янги молекулалари банд эта бошлайди. Шундай қилиб, бўкаётган полимернинг ҳажми катталашади. Бўккан полимер макромолекулалари бир-биридан анча узоқлашади; бўкиш ана шу тариқа давом этаверса, полимер макромолекулалари полимер жисмдан узилиб, эритмага ўта бошлайди, яъни полимер эрий бошлайди. Лекин полимернинг бўкиши ҳамма вақт ҳам эриш билан тугавермайди, бўккан полимер эримай қолиши ҳам мумкин. Суюқликлар каби полимерлар ҳам чексиз бўкадиган ва қисман бўкадиган бўлади. Чексиз бўкадиган полимерларгина аввал суюқликни ютиб бўкканидан кейин эрий бошлайди ва гомоген система ҳосил қилади. Масалан, табиий ва синтетик каучук бензолда, нитроцеллюлоза эса ацетонда ана шу тариқа эрийди.

Полимернинг бўкиш ва эриш процесслари ўз-ўзича борадиган процесслардир.

5-§. Полимерларнинг эриш термодинамикаси

Юқори молекуляр моддалар эритмаларининг термодинамик жиҳатдан барқарор, бошқача айтганда, термодинамик мувозанат ҳолатда бўлган системалар эканлиги юқорида айтиб ўтилди. Эркин энергия запасининг камайиши билан ҳосил бўладиган системаларгина термодинамик жиҳатдан барқарор бўлади.

Юқори молекуляр молдалар эриган вақтда эркин энергиянинг камайиши, яъни $\Delta G < O$ бўлишини қуйидагича кўрсатиш мумкин:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (X, 1)$$

бунда ΔG — эркин энергиянинг ўзгармас босим ва ўзгармас температурада ўзгариши, ΔH — энтальпиянинг ўзгариши, (энергетик фактор), ΔS — энтропиянинг ўзгариши, T — абсолют температура $T\Delta S$ энтропия фактори).

Маълумки, энтальпиянинг ўзгариши сон жиҳатидан реакциянинг тескари ишора билан олинган иссиқлик эффектига тенг. Агар модда эриганда иссиқлик ажралса энтальпия камаяди, демак, экзотермик процессда $\Delta H < O$ бўлади. Агар модда эриганда иссиқ ютилса, энтальпия кўпаяди, демак, эндотермик процессда $\Delta H < O$ бўлади. Юқори молекуляр моддалар эриганда баъзан иссиқлик чиқади, баъзан иссиқлик ютилади. Юқори молекуляр моддалар эритилганда содир бўладиган иссиқлик эффекти икки процессга боғлиқ; бу процесслардан бири қаттиқ полимер молекулалари ўртасидаги боғланишларнинг узилиши (бунда энергия сарф бўлади) ва иккинчиси сольватларнинг ҳосил бўлиши (бунда энергия ажралиб чиқади). Агар сольват ҳосил бўлганда ажралиб чиққан иссиқлик миқдори қаттиқ полимер макромолекулалари ўртасидаги боғланишнинг узилишига кетадиган иссиқликдан катта бўлса, полимер эриганда иссиқлик ажралади, яъни $\Delta H < O$ бўлади, акс ҳолда иссиқлик ютилади, яъни $\Delta H < O$ бўлади. Сольватлар ҳосил бўлишида чиққан иссиқлик билан молекулалараро боғланишнинг узилишида ютилган иссиқлик бир-бирига тенг бўлса, эриш вақтида иссиқлик эффекти кузатилмайди. Агар полимер эриганида иссиқлик чиқса, бу процессда эркин энергия камаяди, чунки ΔH нинг камайиши ΔG нинг ҳам камайишини кўрсатади, бу ҳолда $\Delta G < O$ бўлади ва процесс ўз-ўзича бора олади.

Лекин полимерлар эриганда иссиқлик ютиладиган ҳолларнинг мавжудлиги биринчи қарашда тушунмовчиликка олиб келади: агар $\Delta H > O$ бўлса, $\Delta G > O$ деб нотўғри ўйлаш мумкин. Эндотермик ва иссиқлик эффектисиз эриш ҳолларининг мавжудлиги тадқиқотчиларни

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

тенгламанинг иккинчи ҳадига ҳам эътибор беришга, яъни энтропиянинг ўзгаришини ўрганишга мажбур қилди.

Тенгламадан кўриниб турибдики, энтропия ортганда, яъни $\Delta S > O$ бўлганда ҳам эркин энергия камайиши мумкин. Ваҳоланки, бу вақтда ΔH тамомила ўзгармай қолиши ва ҳатто камайиши ҳам мумкин.

Эластик иплар шаклидаги макромолекулалардан тузилган полимер эриганда энтропиянинг ўзгаришини кўриб чиқайлик. Полимер макромолекуласини ҳосил қилган айрим звеноларда макромолекуланинг илгариланма ҳаракатидан ташқари, тебранма ҳаракати ҳам бўлади. Полимер эриганда унинг айрим макромолекулалари янги конфигурацияларга кириш имкониятига эга бўлади. Статистик термодинамиканинг асосий қоидасига мувофиқ, энтропиянинг ўсиши янги конфигурацияларга кириш эҳтимоллигига пропорционалдир:

$$\Delta S = k \ln W$$

бу ерда ΔS — энтропиянинг ўсиши, k — Больцман константаси, W — янги конфигурацияларнинг кўпайиши эҳтимоллиги.

Шунинг учун полимерлар эриганда содир бўладиган энтропия факторини назарга олиб, термодинамик барқарор системаларнинг иссиқлик ажралмайдиган ва ҳатто иссиқлик ютиладиган ҳолларда ҳам ҳосил бўлиш сабабини тушунтириш мумкин. Дарҳақиқат, ΔS ошганда $T\Delta S$ нинг сон қиймати ΔH нинг сон қийматидан ортиқ бўлса, юқоридаги тенгламага мувофиқ ΔG камаяди.

Шундай қилиб, қутбсиз полимерларнинг қутбсиз эритувчиларда эриш сабабини статистик термодинамикадан фойдаланиб, мукаммал тушунтириб бериш мумкин бўлди.

6-§. Юқори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) эритмаларининг хоссалари

Юқори молекуляр модда эритмалари қуйи молекуляр моддалар эритмаларидан асосан жуда қовушоқлиги билан фарқ қилади. ЮМБ эритмалари қовушоқлигининг катталигига сабаб шуки, эриган модда молекулалари катта ва улар ипсимон тузилган бўлади. Бу каби молекулалар эритувчи ҳаракатига кўндаланг жойлашиб қолса, у ҳаракатга катта қаршилик кўрсатади.

Полимер эритмасининг концентрацияси ортиши билан эритманинг қовушоқлиги ҳам ортади. Бу ҳодисанинг сабаби шундаки, полимерларнинг концентрланган эритмаларида айрим молекулалар билан бир қаторда уларнинг ассоциланиш маҳсулотлари ҳам бўлади. Бундан ташқари, концентрация ортганда ЮМБ эритмасида ички структура ҳосил бўлиш ҳодисаси рўй беради. Ички структура тўрлари орасига жойлашган суюқлик иммобилизацияланган бўлади, яъни у ўзининг оқувчанлигини йўқотади. Шунинг учун ҳам ЮМБ нинг концентрланган эритмалари жуда қовушоқ бўлади.

Лекин тўрсимон тузилишига эга бўлмаган ЮМБ эритмаларида полимернинг узунчоқ молекулалари суюқликнинг оқиш

йўналишига параллел жойлашганида эритманинг қовушоқлиги камаяди.

ЮМБ эритмаларидаги заррачалар бир хил молекуляр массага эга бўлган молекулалардангина тузилган эмас, унинг таркибига турли даражада полимерланган фракциялар кириши мумкин. Агар заррача таркибига кирадиган юқори молекуляр массага эга фракциялар ажратиб олинса, бу фракциялар айни суюқликда эримайди. Лекин бу фракциялар молекуляр массаси кичик фракциялар билан аралаштирилиб ўша суюқликда эритилса, иккала фракция ҳам эритмага ўтади. С. М. Липатов фикрича, бунда молекуляр массаси кичик бўлган фракция молекуляр массаси катта эримайдиган фракция учун пептизаторлик вазифасини бажаради.

7-§. ЮМБ эритмаларига электролитларнинг таъсири

Агар ЮМБ эритмасига лиофоб коллоидни коагуляциялайдиган миқдорда (баъзан ҳатто эритмани тўйинтириш учун етарли миқдорда) элетролит қўшилса, эриган модда ажралиб чиқмайди. Лекин электролитдан яна кўпроқ миқдорда қўшилса, эриган модда электролит таъсиридан ажралиб чиқади.

ЮМБ эритмаларига кўп миқдорда электролит қўшилганида эриган модданинг ажралиб чиқиши «тузланиш» («электролит таъсиридан ҳайдаб чиқарилиши) дейилади.

Бу ҳодиса фақат кўп миқдордаги электролитлар таъсиридангина эмас, масалан спирт, ацетон ва бошқа нейтрал моддалар воситаси билан ҳам вужудга келтирилиши мумкин.

Барча анионларни «тузлаш» таъсирига қараб бир қаторга териш мумкин (бу қаторда чапдан ўнгга томон анионларнинг «тузлаш» таъсири камайиб боради).

$$SO_4^{2-} > F^- > \text{цитрат} > \text{тартрат} > \text{ацетат} > Cl^- > NO_3^- > J^- > CNS^-$$

Бу қатор *анионларнинг лиотроп* қатори дейилади. Ишқорий металлар сульфатларининг «тузлаш» хусусияти текшириб кўрилгандан кейин ишқорий металл катионларини ҳам қуйидаги лиотроп қаторга териш мумкин бўлади:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$$

Ишқорий-ер металлар катионларининг лиотроп қатори қуйидагича:

$$Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$$

Ионнинг лиотроп қатордаги ўрни унинг гидратланиш даражасига боғлиқ: бирор туз ионлари қанча кучли гидратланса, у туз (электролит) сувни шунча кўп тортиб олади ва бошқа моддаларни эрита оладиган сув шунча кам қолади. Оқсил эритмасига электролит қўшилганда оқсилнинг ажралиб чиқишига сабаб шуки, системада эркин сув миқдори камаяди, электролитни эритган сув эса оқсил учун эритувчи бўла олмайди. Шунинг учун ҳам юқорида келтирилган лиотроп қаторларнинг биринчи аъзолари бўлган SO_4^{2-}, Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} ионлар энг кучли гидратланувчи ионлардир.

Электролит полимерларнинг (оқсилларнинг) эритмаларида муҳит pH и «тузланишга» катта таъсир кўрсатади (айниқса изоэлектрик нуқтада). Масалан, ишқорий муҳитда оқсилларнинг «тузланиши» юқоридаги лиотроп қаторларга мувофиқ келади; кислотали муҳитда оқсилнинг «тузланиши» юқоридаги қаторларнинг тескари тартибига мувофиқ келади. Кучли кислотали муҳитда оқсиллар электролитлар таъсирида қайтмас тарзда «тузланади», бу шароитда оқсил денатураланади.

«Тузланиш» кўпгина технологик процессларда катта аҳамиятга эга. Масалан, елим ҳолатига келтирилган совун эритмасига кўп миқдорда ош тузи қўшиб, қаттиқ совун ҳосил қилинади.

Коацервация. ЮМБ эритмаларининг температураси ўзгартирилса ёки унга қуйи молекуляр модда эритмаси қўшилса *коацервация* (қаватланиш) рўй беради. Коацервация қуйидагича намоён бўлади: аввал эритмада жуда кичик, лекин микроскопда кўринадиган томчилар ҳосил бўлади; бу томчилар катталаша боради ва ўзаро бирлашиб, суюқлик қаватини ҳосил қилади. Бунинг натижасида эритма икки қаватга ажралади: юқорида ЮМБ нинг концентрланган эритмаси, пастда унинг суюлтирилган эритмаси бўлади. Коацерватларнинг физик-химиявий хоссалари кўп жиҳатдан протоплазма хоссаларини эслатади.

8-§. ЮМБ эритмаларининг осмотик босими

Полимерлар эритмаларининг осмотик босими лиофоб коллоид золларининг осмотик босимига қараганда бирмунча катта, лекин худди ўшандай оғирлик концентрациядаги молекуляр эритмаларникидан бир неча марта кичик бўлади. Полимер эритмаларида баъзи аномал ҳодисалар кузатилади.

Агар биз полимер модда билан қуйи молекуляр модданинг заррачалари тенг бўлган эритмасини олиб, уларнинг осмотик босимларини ўлчасак, полимер эритмасининг осмотик босими бир неча марта ортиқ чиқади. Бунинг сабаби шундаки, полимернинг занжирсимон йирик молекулалари эгилувчан, яъни унинг турли қисмлари мустақил ҳаракатланиши ва бинобарин, бу битта катта молекула қуйи молекуляр модда молекулаларидан бир қанчасининг кинетик ишини бажариши мумкин. Полимер суюлтирилган эритмасининг буғ босими худди қуйи молекуляр моддаларнинг юқори концентрацияли эритмаларининг буғ босими кабидир. Бундай аномал ҳодисанинг сабаби ҳам полимер макромолекуласининг эгилувчанлигидан келиб чиқади.

Полимер эритмаларининг осмотик босими температура ўзгариши билан Вант-Гофф қонуни кўрсатишига қараганда кўпроқ ўзгаради. Уларнинг осмотик босимини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$P = \frac{RT}{M} \cdot C + \beta C^2 \qquad \text{(XV, 2)}$$

бу ерда P — осмотик босим; C — концентрация, β — молекуляр тутиниш кучларини ҳисобга олиш учун киритилган катталик.

Полимернинг молекуляр массасини аниқлаш учун бир неча хил концентрациядаги эритмаларининг осмотик босимлари ўлчанади; олинган натижалардан фойдаланиб, график тузилади: абсциссалар ўқига C, ординаталар ўқига P/C қўйилади. Натижада тўғри чизиқ ҳосил бўлади. Бу тўғри чизиқ кесиб ўтган ордината чизиғининг узунлиги RT/M га тенг бўлишидан фойдаланиб M ҳисоблаб чиқарилади.

Полимерлар молекуляр массасини топишнинг иккинчи усули полимер эритмаларининг қовушоқлигини ўлчашга асосланган.

9-§. Юқори молекуляр электролитлар

Кўпчилик табиий ва сунъий полимерлар таркибида диссоциацияга қобил группалар бўлади. Ана шундай ЮМБ лар эритмада ионларга ажралади; шу сабабли уларни юқори молекуляр электролитлар деб аташ мумкин.

Таркибида аминокислоталар қолдиғи бўладиган оқсиллар юқори молекуляр электролитларга мисол бўла олади. Аминокислоталар таркибидаги карбоксил группа — COOH кислота хоссаларини, аминогруппа NH_2 эса асос хоссаларини намоён қилади. Шу сабабли аминокислоталар ва демак, оқсиллар ҳам амфотер хоссаларга эга.

Аминокислоталарнинг кислотали функциясини қуйидагича тушунтириш мумкин. Аминокислота молекуласи сувдаги эритмада диссоциланади:

$$RNH_2—COOH \rightleftarrows RNH_2—COO^- + H^+ \qquad \text{(I)}$$

бу ерда R — углеводород радикал. Диссоциланиш натижасида водород иони ва катта ўлчамли анион RNH_2COO ҳосил бўлади.

Аминокислоталарнинг асос хоссалари қуйидагича тушунтирилади: аминокислота таркибига кирувчи аминогруппа сувдаги водород ионлари билан бирикиб, эритмада гидроксил ионларини ҳосил қилади:

$$RNH_2—COOH + H_2O \rightleftarrows H_3N^+—R—COOH + OH^- \qquad \text{(II)}$$

Текширишлар кўрсатишича, аминокислоталарнинг кислота хоссалари асос хоссаларидан кучлидир. (I) ва (II) мувозанат ҳолатлари эритманинг pH қийматига боғлиқ. Тоза сувга солинганда оқсил иони манфий зарядга эга бўлади. Бунинг сабаби шундаки, оқсил сувда кислота тарзида кўпроқ диссоциланганлиги учун водород ионлари кўп ҳосил бўлади. Водород ионлари билан бирга оқсилнинг манфий зарядли ионлари ҳам ҳосил бўлади.

Аммо кислотали муҳитда, яъни водород ионлари кўп бўлган шароитда оқсилнинг водород ионлари ҳосил қилиш билан борадиган диссоциланиши заифлашади: (I) мувозанат чапга силжийди ва аминокислоталарнинг водород ионларини бириктириб олиш процесси кучаяди, (II) мувозанат ўнгга силжийди, эритмадаги водород ионларининг концентрацияси маълум бир қийматга етганда бу икки процесс ўзаро мувозанатга келади, яъни оқсил молекулалари бириктириб оладиган водород ионлари сонига тенг бўлади. Шунинг учун оқсил заррачалари сиртида мусбат зарядларнинг миқдори манфий зарядларнинг миқдори билан бараварлашади, яъни оқсил нейтрал ҳолатга келади. Барча зарядларнинг йиғиндиси нолга тенг бўлиб, система изоэлектрик ҳолатга келади. Изоэлектрик нуқтада оқсил молекуласи RNH_2COOH ёки $OOC—R—NH^{+3}$ таркибли бўлади. Системанинг изоэлектрик ҳолатга келган вақтидаги pH қиймати айни юқори молекуляр модданинг изоэлектрик нуқтаси дейилади. Масалан, тухум альбумининнинг изоэлектрик нуқтаси 4,8 га, гемоглобинники эса 6,7 га тенг.

Оқсиллар водород ионларини ҳам, гидроксил ионларини ҳам бириктириб олиш хоссасига эга бўлганлигидан уларнинг эритмалари буфер эритмалар вазифасини ўтайди. Қоннинг буферлик хоссаси асосан оқсил — гемоглобин борлигидан келиб чиқади, қондаги анорганик буферлар, яъни карбонат ва фосфат ионлар иккинчи ўринда туради.

10-§. Дисперс системаларнинг структур-механик хоссалари ва эритмада структуралар ҳосил бўлиши

Дисперс системаларнинг структур-механик хоссалари айни системани ҳосил қилувчи моддаларнинг химиявий табиатига, агрегат ҳолатига, заррачалар концентрациясига, уларнинг шаклига, дисперс муҳит заррачаси билан дисперс фаза заррачаси орасидаги молекуляр ва электростатик ўзаро таъсир кучларига боғлиқ. Агар дисперс фаза заррачалари бир-бири билан бўшгина боғланган бўлса, дисперс муҳитнинг механик хоссалари дисперс фаза иштирок этишидан кам ўзгаради. Шунга кўра барча дисперс системалар: 1) *структураланган* ва 2) *структураланмаган системалар* деб икки туркумга бўлинади. Структураланган системалар жумласига одатдаги суюлтирилган золлар, суспензия ва эмульсиялар киради. Бу системалар механик мустаҳкам эмас. Лекин уларнинг қовушоқлиги тоза дисперс муҳит моддасининг қовушоқлигидан бироз ортиқ, уни Эйнштейн тенгламаси асосида ҳисоблаб топиш мумкин:

$$\eta = \eta_0(1 + k\varphi)$$

бу ерда: φ — дисперс фазанинг ҳажмий концентрацияси: $\varphi = \frac{v}{v_0}$, бунда: v — дисперс фаза заррачаларининг ҳажми, v_0 — дисперс муҳит ҳажми, η_0 — муҳит қовушоқлиги, k — заррача шаклига боғлиқ бўлган коэффициент. Сферик заррачалар учун k нинг қиймати 2,5 га

тенг. Дисперс система қовушоқлигининг дисперс фаза концентрациясига пропорционал эканлиги тенглама (XV,3) дан кўриниб турибди.

Структураланган системалар (масалан, концентрланган суспензия, конц. золь, конц. эмульсия, узунчоқ макромолекулалар эритмалари) эластиклик ва пластиклик хоссалар намоён қилади. Бу системаларда дисперс фаза заррачалари молекулалараро кучлар ҳисобига, сольват қаватлар орқали фазаларнинг ўзаро ёндашиши орқали бир-бири билан боғланиб, бутун система ҳажмига тарқаладиган ягона умумий структура ҳосил қилади. Полимерларнинг эритмалари Эйнштейн қонунига бўйсунмайди.

П. А. Ребиндер таълимотига кўра, тутиниш кучлари табиатига қараб, барча структуралар икки туркумга бўлинади: 1) коагуляцион структуралар ва 2) конденсацион — кристаллизацион структуралар. Коагуляцион структуралар коагуляция процесси вақтида заррачаларнинг суюқ қаватлар орқали Вандер-Ваальс кучлари ҳисобига бир-бири билан тортишуви натижасида вужудга келади. Коагуляцион структуралар ҳосил бўлишининг асосий шарти — сиртнинг бир жинсли эмаслиги, заррачаларнинг лиофиллашган сиртларида нисбатан лиофоб соҳаларнинг бўлишидир. Ана шундай соҳаларда структуранинг дастлабки звенолари, яъни нуқтавий контактлар пайдо бўла бошлайди. Нуқтавий контактлар заррачанинг чеккаларида пайдо бўлади (чунки заррача чеккаларида қаттиқ фазанинг куч майдони заифлашган бўлади). Нуқтавий контактларнинг пайдо бўлишига айниқса, анизометрик шаклдаги узунчоқ ёки занжирсимон заррачалар (V_2O_5 золи, узунчоқ полимерлар эритмалари) яхши шароит яратади. Нуқтавий контактлар ўзаро бирлашиб, структуралар ҳосил қилади. Бундай процесс ҳатто 0,1% дисперс фазаси бўлган системаларда ҳам амалга ошади.

Системага сиртни модификация қилувчи моддалар (сиртактив моддалар ёки электролитлар) қўшиш йўли билан системанинг хоссаларини ўзгартириб, структуралар ҳосил бўлишини кучайтириш ёки сусайтириш мумкин. Масалан, сувда ҳосил қилинган дисперс системага электролит қўшилганда заррача сирти қисман дегидратланиб, структураланиш кучаяди. Электролитдан яна ортиқча миқдорда қўшилганда заррачалар сирти батамом дегидратланади, натижада золь коагуляцияга учрайди ва структуралар ҳосил бўлмай қолади. Электролит миқдорининг кескин кўпайиши баъзан структуралар ҳосил бўлишига ёрдам беради.

Агар дастлабки системадаги заррачалар аморф тузилишга эга бўлса, бундай дисперс системаларда (метастабил эритма ёки қотишмаларда) конденсация туфайли янги фаза ажралиб чиқиши ҳисобига ҳосил бўладиган структуралар *конденсацион структуралар* деб аталади. Кристалл заррачалардан иборат дисперс системаларда содир бўладиган структуралар кристаллизацион структуралар дейилади.

Турмушда ишлатиладиган кўпгина қаттиқ материаллар конденсацион-кристаллизацион структураларга эга. Булар жумласига металлар, қотишмалар, кулоллик буюмлари, бетон ва ҳоказолар киради. Саноатнинг хом ашё ва оралиқ маҳсулотлари кўпинча суюқ ва қуюқ моддалардан иборат бўлиб, улар коагуляцион структурага эга. Хом ашё ва оралиқ моддалардан асосий буюм тайёрлаш процессида коагуляцион структуралар конденсацион-кристаллизацион структураларга айланади.

11-§. Дисперс системаларнинг қовушоқлиги

Кўпгина лиофоб коллоидларнинг қовушоқлиги дисперс муҳит қовушоқлигидан кам фарқ қилади. Лекин ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги тоза эритувчиникидан кескин фарқ қилади ва бир неча марта катта бўлади.

Дисперс системаларнинг қовушоқлиги дисперс муҳит қовушоқлигига қараганда ортиқ бўлишининг сабаби шундаки, бундай системаларда дисперс фаза заррачалари суюқликнинг оқимига ҳалал беради. Шунинг учун ҳам дисперс фаза концентрациясининг ортиши билан дисперс системанинг қовушоқлиги ортади.

37-жадвалда баъзи эритмаларнинг қовушоқлиги кўрсатилган, таққослаш мақсадида ош тузи эритмаси билан қамиш шакари эритмасининг қовушоқлиги ҳам келтирилган.

37-жадвал

Баъзи эритмаларнинг сувга нисбатан қовушоқлиги

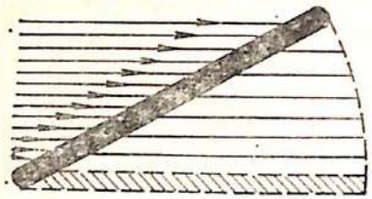
Эритма	Температура, C°	Концентрация, %	H_2O
Ош тузи	20	20	1,5
Қамиш шакари	20	20	1,9
Тухум альбумини	20	28	10,6
Гуммиарабик	18	20	23,2
Псевдоглобулин	20	20	38,7

Эйнштейн 1906 йилда гидродинамик мулоҳазалар асосида ва эриган модда молекулалари шарсимон тузилган деб фараз қилиб, эритмаларнинг қовушоқлиги (η) билан тоза эритувчининг қовушоқлиги (η_0) ўртасида қуйидагича боғланиш борлигини топди:

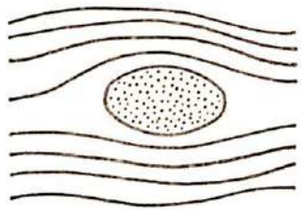
$$\eta = \eta_0(1 + k\varphi) \qquad \text{(XV, 5)}$$

Структур қовушоқлик. Одатдаги нормал суюқликларнинг қовушоқлиги босимга боғлиқ эмас, яъни босим ошганда ҳам суюқликнинг қовушоқлиги ўзгармай қолаверади. Ag, Au, Pt ва бошқа типик лиофоб коллоид золлари кичик босимларда Пуазель қонунига бўйсунади ва ламинар ҳаракатда бўлади

$$\eta = \frac{\pi \cdot P \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot v \cdot l}$$



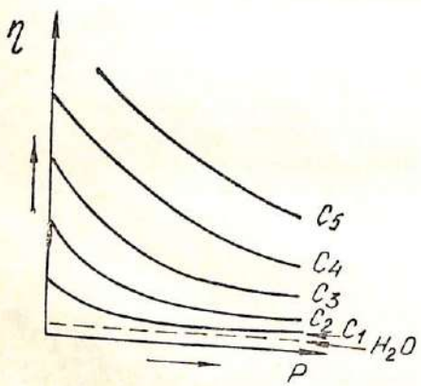
58- расм. Чўзиқроқ заррача суюқликнинг оқишига кўндаланг жойлашганида суюқлик ҳаракатига ҳалал беради.



59- расм. Босим ортганда заррачалар суюқликнинг оқиш йўлига параллел вазиятни эгаллайди.

(бу ерда l — капилляр узунлиги, r — радиуси, t — вақт, $\pi = 3{,}14$, v — капиллярдан t вақт ичида оқиб чиққан суюқлик ҳажми, P — босим). Босим оширилганида ламинар ҳаракат трубулент ҳаракатга айланади. Аммо кўпчилик юқори молекуляр моддаларнинг эритмалари (қисман баъзи лиофоб коллоидларнинг эритмалари ҳатто паст босимда ҳам) Пуазель қонунига бўйсунмайди. Пуазель қонунига мувофиқ, босимнинг вақтга кўпайтмаси $P \cdot t$ ўзгармас қиймат бўлиши керак. ЮМБ эритмаларида босим ортиши билан суюқликнинг оқиш вақти шу қадар камаядики, бунинг натижасида Pt нинг қиймати ўзгариб кетади.

Дисперс системаларнинг босим ўзгариши билан ўзгарадиган қовушоқлиги уларнинг структур қовушоқлиги деб аталади. Структур қовушоқликнинг келиб чиқиш сабаби шундаки, эритмада ҳосил бўладиган ички структуралар суюқликнинг оқишини қийинлаштиради. Дисперс фаза заррачалари суюқлик қаватларининг йўлини тўсиб, бу ҳаракатни сусайтиради; агар суюқликнинг оқишига чўзиқроқ шаклдаги заррачалар кўндаланг жойлашиб қолса, суюқликнинг ҳаракатига айниқса, катта ҳалал беради (58-расм).



60- расм. Турли концентрациядаги золь қовушоқлигининг босимга кўра ўзгариш диаграммаси.

Босим ортган вақтда заррачалар суюқликнинг оқиш йўлига параллел вазиятни олади (59-расм), шу сабабли босим ортганда дастлаб, золнинг қовушоқлиги Пуазель қонунида кўрсатилгандан кўпроқ камаяди.

60-расмда турли концентрациядаги золлар қовушоқлигининг босимга қараб ўзгариш диаграммаси кўрсатилган.

Бу диаграммада C_1 чизиғи суюлтирилган золь қовушоқлигининг босимга қараб ўзгаришини кўрсатади.

Диаграммадан кўриниб турибдики, золнинг қовушоқлиги аввал тез камаяди; босим яна оширилса, золнинг қовушоқлиги кам ўзгаради, чизиқ абсциссалар ўқига параллел бўлиб қолади. Бу соҳада золнинг қовушоқлиги Пуазель қонунига бўйсунади, чунки суюлтирилган ҳолда ҳосил бўлган структуралар бузилиб, золь озгина босим таъсиридан барқарор ҳолатга ўтади. Лекин золнинг концентрацияси ортган сари золда бўладиган структуралар мустаҳкамлаша боради; шу сабабдан бундай структураларни бузиш учун концентрация ошган сари кўпроқ босим керак бўлади.

Коллоидларнинг структур қовушоқлиги золнинг қачон тайёрланганига ҳам боғлиқ. Золнинг қовушоқлигини ўлчаш орқали золда бўладиган структураларнинг ўзгариши ҳақида фикр юритиш мумкин. Механик таъсир остида ҳам (масалан, силкитилганда ёки чайқатилганда) золнинг ички структуралари бузилиб кетиши мумкин.

ЮМБ эритмаларига Эйнштейн формуласи тўғри келмайди, чунки полимер макромолекулаларининг шакли шарсимон эмас, балки ипсимондир. Улар ҳатто суюлтирилган эритмаларда ҳам бир-бири билан бирлашиб, структура агрегатлари ҳосил қилади. Полимер эритмаларининг тажрибада топилган қовушоқлиги уларнинг Эйнштейн формуласи бўйича ҳисоблаб чиқарилган қовушоқлигидан катта бўлади. Бундан ташқари, полимер эритмасининг концентрацияси ортиши билан унинг қовушоқлиги тез ортиб кетади. Бунинг сабаби ҳам структураларнинг ҳосил бўлишидадир. Полимернинг молекуляр массаси ортганида макромолекуланинг узунлиги ортиб, у кўпроқ эгилувчан бўлиб қолади.

Штаудингер[1] полимер эритмасининг концентрацияси билан қовушоқлиги орасида қуйидаги боғланиш борлигини кўрсатади:

$$\eta = \eta_0(1 + K \cdot M \cdot C) \qquad \text{(XV, 6)}$$

бу ерда M — полимернинг молекуляр массаси, C — полимер эритмасининг оғирлик концентрацияси, K — доимий катталик, у эритувчи табиатига боғлиқ эмас. Штаудингер формуласидан фойдаланиб, полимерларнинг молекуляр массасини топиш мумкин.

ЮМБ эритмаларининг қовушоқлиги температура кўтарилиши билан ҳақиқий эритмаларнинг қовушоқлигига қараганда тезроқ пасаяди, чунки температура кўтарилганда эритмада ички структураларнинг мустаҳкамлиги заифлашади. ЮМБ эритмаларининг қовушоқлигини характерлаш учун қуйидаги катталиклардан фойдаланилади:

[1] Герман Штаудингер (1881 — 1965) немис химиги, Нобель мукофоти лауреати (1953 й).

$\eta_{нисб.}$ — полимер эритмасининг нисбий қовушоқлиги; уни ҳисоблаш учун полимер эритмасининг қовушоқлиги η ни соф эритувчи қовушоқлиги η_0 га бўлиш керак:

$$\eta_{0нисб.} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

η — солиштирма қовушоқлик:

$$\eta_{сол.} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = KMC$$

$\eta_{келт.}$ — «келтирилган» қовушоқлик—солиштирма қовушоқликнинг эритма концентрациясига нисбати:

$$\eta_{келт.} = \frac{\eta_{сол.}}{C}$$

$[\eta]$ — характеристик қовушоқлик — полимер эритмасининг концентрацияси нолга интилаётган шароитдаги «келтирилган» қовушоқлиги полимер эритмасининг характеристик қовушоқлиги деб аталади:

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} \frac{\eta_{сол.}}{C}$$

Полимер эритмасининг характеристик қовушоқлиги билан унинг молекуляр массаси (M) орасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha} \qquad (XV, 7)$$

Бу ерда K — айни полимер — гомологик қаторнинг ҳамма аъзоларига хос константа; K ни аниқлаш учун айни гомологик қаторнинг паст молекуляр массага эга бўлган аъзолари эритмаларида олиб бориладиган криоскопик ўлчашлардан фойдаланилади. α — полимер гомологик қатори учун доимий константа: унинг қиймати 0,55 — 0,85.

Полимер эритмасининг характеристик қовушоқлигини топиш учун аввало эритманинг солиштирма қовушоқлиги $\eta_{сол.}$ топилади, сўнгра $\eta_{келт.}$ ҳисобланади.

Шундан кейин абсциссалар ўқига эритма концентрациясини, ординаталар ўқига $\eta_{келт.}$ қийматларини қўйиб, диаграмма ҳосил қилинади. Бу диаграммадаги чизиқ $C = 0$ га қадар экстраполяция қилиш натижасида $[\eta]$ топилади.

Юқорида келтирилган $[\eta] = KM^{\alpha}$ тенглама $\alpha = 1$ бўлганда Штаудингер тенгламасига ўхшайди:

$$\eta_{сол.} = KM \qquad (XV, 8)$$

$\alpha = 0$ бўлганида Эйнштейннинг сферик заррачалардан иборат системалар учун чиқарган тенгламасига айланади; бундай эритмалар учун қовушоқлик заррача радиуси катталигига боғлиқ бўлмайди.

Қуйидаги 38-жадвалда баъзи полимерларнинг эритмалари учун K ва α нинг 25°С даги қийматлари келтирилган.

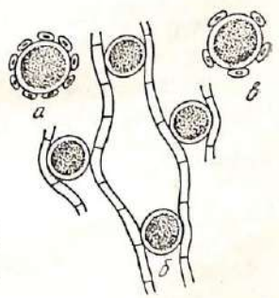
38-жадвал

Баъзи полимерлар эритмалари учун K ва α қийматлари (25°С да)

Полимер	Эритувчи	$K \cdot 10^4$	α	$[\eta]$ — ҚМ қўлланиладиган молекуляр массалар соҳаси
Целлюлоза	Мис-аммиак эритмаси	0,85	0,81	—
Целлюлоза ацетати	Ацетон	1,49	0,82	$3 \cdot 10^4 - 3,9 \cdot 10^5$
Полистирол	Бензол	3,7	0,62	$5,5 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$
Пиливинил спирт ...	Сув	5,9	0,67	$4,4 \cdot 10^4 - 1,1 \cdot 10^5$
Табиий каучук	Толуол	5,02	0,67	—
Найлон	Чумоли кислота	11	0,72	$5,0 \cdot 10^3 \cdot 2,5 \cdot 10^4$
Полибутадиен	Толуол	2,6	0,64	

12-§. Юқори молекуляр моддаларнинг ҳимоявий таъсири

Лиофоб коллоид эритмаларга кам миқдорда электролит қўшилганда ҳам уларнинг барқарорлиги камайиб, коллоид коагуляцияланади. Коллоидларнинг барқарорлигини ошириш ҳодисаси *стабилланиш* дейилади. Коллоидларнинг стабиллигини оширувчи омиллар қуйидагилардир: а) золь концентрациясининг камайиши, б) температурани пасайтириш, в) дисперс муҳит қовушоқлигини ошириш, г) коллоид заррача атрофида сольват қобиқ ҳосил бўлиши ва ЮМБ қўшиш кабилар. *ЮМБ қўшиши билан лиофоб золлар барқарорлигининг оширилиши ҳимоявий таъсир* деб аталади, чунки ЮМБ макромолекуласи коллоид заррача сиртида адсорбцион (ва сольватацион) қават ҳосил қилиб, системанинг барқарорлигини оширади. Бундай моддалар қаторига желатина, оқсил, углевод, пектин, елим, альбумин, сапонин (етмак, декстрин, ширач) эритмалари, тупроқдаги гумус, коллоид моддалар ва ҳоказолар киради. Зигмонди назарияси мувофиқ. ЮМБ ҳимоявий таъсир этишининг сабаби шундаки, лиофоб золь заррачаси сиртига ЮМБ макромолекуласи (сольват қавати билан биргаликда) адсорбланади. Натижада лиофоб золь заррачалари ўзаро бирлашиш хоссасини йўқотиб, золнинг барқарорлигини таъминлайди. Бу ерда уч ҳол кузатилиши мумкин: а) ЮМБ нинг кичик макромолекулалари лиофоб коллоиднинг йирик заррачаси сиртига адсорбланиб, ҳимоявий таъсир кўрсатади (61-расм, *а*), б) бир макромолекула ўзининг айрим звенолари билан бир неча заррачаларга таъсир этиб, структураланган тўрлар ҳосил қилиши мумкин (61-расм, *б*).



61-расм. ЮМБ нинг ҳимоявий таъсири:

а — лиофоб коллоиднинг йирик заррачаси ўз сиртига ЮМБ нинг кичик макромолекулаларини адсорблайди, *б* — бир неча лиофоб золь заррачаларининг ЮМБ молекуласи звенолари қуршовида структур тўрлар билан ўралиши, *в* — астабилизация.

Баъзан лифоб золга оз миқдорда лиофиль золь қўшилганида лиофоб золнинг

барқарорлиги кескин камаяди. Бу ҳодиса коллоид эритманинг сенсибилизацияси ёки астабилизацияси дейилади. Н. П. Песков ва Л. Д. Ландау фикрича астабилизациянинг сабаби қўшилган ЮМБ миқдорининг лиофоб коллоид заррачалар сиртларини батамом қоплаш учун етишмаслигидир (61-расм, *в*).

ЮМБ ларнинг ҳимоявий таъсири ҳимоя қилинадиган золда бу моддалар маълум концентрацияда бўлганидагина амалга ошади. Тадқиқотлар кўрсатишича, бу концентрация система ҳажмининг ҳаммасида адсорбланиш ва ички структураланиш ҳодисаларининг вужудга келиши учун етарли бўлиши керак.

Ҳимоя қилинган золь ҳимоя қилинмаган золдан ўз барқарорлиги билангина эмас, балки юқорироқ концентрацияда олиниши мумкинлиги билан ҳам фарқ қилади. Ҳимоя қилинган золь қайтар коллоид бўлиб қолади (яъни буғлатилгандан сўнг қолган коллоид эритувчига солинса яна золь ҳосил бўлади).

Ҳимоя қилиш ҳодисаси турли моддаларнинг золларини сунъий йўл билан ҳосил қилишда ҳам кенг қўлланилади. Кумуш, олтин ва платина металларнинг золлари кичик концентрациядагина бироз барқарор бўла олади. Агар бу золларга ҳимоя қилувчи моддалар қўшилса, уларнинг барқарорлиги ортади; бу металларнинг концентрланган золларини ана шу йўл билан ҳосил қилиш мумкин. Б. Г. Запрометов ва Ф. Н. Нурмуҳамедов коллоидларни ва турли суспензияларни ҳимоя қилиш учун мева дарахтларининг танасидан чиқадиган елимдан фойдаланиш мумкинлигини кўрсатганлар.

ЮМБ нинг ҳимоя қилиш қобилияти ҳар хил; желатина энг яхши ҳимоя қилувчи модда бўлгани ҳолда крахмалнинг ҳимоя қилиш хусусияти энг паст. Анорганик коллоидлардан станнат кислота энг кучли ҳимоя қилувчи модда ҳисобланади, силикат кислота золи эса ҳимоя қилиш хусусиятига эга эмас.

ЮМБ нинг ҳимоявий таъсирини миқдорий жиҳатдан характерлаш учун олтиннинг 10 мл стандарт золига NaCl нинг 10% ли эритмасидан 1 мл қўшилган эритмани коагуляциядан сақлайдиган қуруқ ҳолатдаги ЮМБ нинг мг ҳисобидаги энг кичик миқдори қабул қилинган; бу миқдор Р. Зигмонди таклифи бўйича *«олтин сони»* деб аталган.

ЮМБ нинг «олтин сони» қанча катта бўлса, унинг ҳимоя таъсири шунча паст бўлади. Шу сабабдан проф. Песков моддаларнинг ҳимоя таъсирини характерлаш учун «олтин сони»нинг тескари қийматидан фойдаланишни таклиф қилди. Агар модданинг «олтин сони» *а* га тенг бўлса, унинг ҳимоя таъсири 1/а билан ўлчанади. Қуйидаги 39-жадвалда баъзи ЮМБ учун *а* ва 1/а нинг қийматлари кўрсатилган.

Моддаларнинг ҳимоя таъсирини ўлчашда олтин золидан фойдаланишнинг сабаби шундаки, олтин золи монодисперс ҳолатда тайёрланиши мумкин; бундан ташқари олтин золи жуда тез коагуляцияланади ва коагуляция бошланиши билан золнинг ранги турланади, масалан, қизил ранги бинафша тусга, сўнгра эса кўк тусга ўтади.

10 мл 0,01% ли қизил конго (конгорубин) эритмасининг 1 мл 10% ли NaCl эритмасини барқарор қилиш учун керак бўладиган ЮМБ нинг миллиграмм ҳисобидаги минимал миқдори «рубин сони» деб аталади.

Кейинчалик олтин ва рубин сонлари ўрнига оддийроқ «темир сони» кўпроқ қўлланиладиган бўлди.

13-§. ЮМБ эритмаларининг коллоид эритмаларга ўхшашлиги ва фарқлари

Агар ЮМБ айни эритувчида чексиз эрувчан бўлса, эриганида барқарор эритма ҳосил қилади. ЮМБ эритмаси билан лиофоб коллоид эритма орасида ўхшашлик борлигининг асосий сабаби ЮМБ молекулаларининг диаметрлари лиофоб коллоид заррача диаметрига катталик жиҳатидан яқин. Кўпинча, ЮМБ молекуласи чўзиқ шаклга эга, унинг узунлиги энига нисбатан анча катта бўлади. Бу молекула эритмада ўралиб, чўзиқ айланма эллипсоид шаклини олади, у кўриниишдан лиофоб коллоид заррачага ўхшаш. Ана шунинг учун ҳам уларнинг хоссаларида ўхшашлик кузатилади. Чунончи, худди лиофоб эритмалардаги каби ЮМБ эритмалардаги заррачалар ҳам суст диффузияланади, ярим ўтказгич пардалардан ўтмайди. Шу сабабли илгари ЮМБ эритмаларини коллоид эритмалар жумласига киритишган. Лекин бир қатор хусусиятлари билан ЮМБ эритмалари коллоидлардан кескин фарқ қилади. Қуйида уларнинг хоссалари таққосланади (39—40-жадваллар).

39-жадвал

Баъзи ЮМБ нинг «олтин сони»

Полимер нинг номи	*а*	1/*а*
Желатина	0,008	125
Натрий казеинат	0,01	100
Гемоглобин	0,05	20
Альбумин	0,15	6,7
Гуммиарабик	0,15—0,5	6,7—2,0
Крахмал	25	0,04

40-жадвал

Баъзи ЮМБ нинг «рубин сони» ва «темир сони»

ЮМБ	Рубин сони, мг	Темир сони, мг
Желатина	2,50	5,00
Гемоглобин	0,80	—
Натрий казеинат	0,40	—
Тухум альбумини	2,00	15,00
Гуммиарабик	—	25,00
Крахмал	20,00	20,00

1. ЮМБ нинг эриш процесси худди қуйи молекуляр моддалардагидек ўз-ўзича содир бўлади. Лекин типик коллоид эритма ҳосил қилиш учун кўп ҳолларда махсус методларга мурожаат қилишга тўғри келади.

2. ЮМБ эритмалари (у қадар юқори бўлмаган концентрацияларда) гомоген системаларни ташкил этади. Коллоид эритма эса ҳар доим гетероген (микрогетероген) системадир.

3. Полимерларнинг эритмалари етарли даражада барқарор, вақт ўтиши билан ўзгармайди. Лекин лиофоб коллоид эритмалар беқарор; коллоид зарачалар бир-бири билан бирлашиб, йириклашишга интилади, яъни улар ўзининг сирт энергиясини камайтириб, оқибатда барқарорроқ ҳолатга ўтади. Бинобарин, ЮМБ эритмалари барқарор термодинамик ҳолатда мавжуд бўлиб, коллоид эритмалар термодинамик жиҳатдан беқарор системалардир.

4. ЮМБ нинг барқарор эритмасини ҳосил қилиш учун ҳеч қандай стабилизаторнинг ҳожати йўқ, лекин лиофоб золь ҳосил қилиш ва уни барқарор ҳолатда сақлаш учун, албатта, стабилизатор зарур.

5. Лиофоб коллоид системада дисперс фаза моддаси кичик концентрацияда бўлади; бу эритманинг осмотик босими ҳам катта бўлмайди; унинг қовушоқлиги сувнинг қовушоқлигидан кам фарқ қилади. Лекин ЮМБ эритмасини жуда юқори концентрацияда тайёрлаш мумкин; у каттагина осмотик босимга эга бўла олади. Полимер эритмасининг қовушоқлиги эритувчининг қовушоқлигидан анча катта бўлади.

XV БОБГА ДОИР МАСАЛАЛАР ЕЧИШ

1-масала. Синтетик каучук хлороформда эритилиб, унинг молекуляр массаси ($M=3\cdot10^5$) топилган. Каучук намунасининг характеристик қовушоқлиги топилсин.

Ечиш. Масалани ечиш учун $[\eta]=KM^{\alpha}$ тенгламадан фойдаланамиз. Масала шартига кўра $M=3\cdot10^5$. Жадвалдан синтетик каучукнинг хлороформдаги эритмаси учун $\alpha=0{,}56$, $K=1{,}85\cdot10^{-5}$ ни топамиз:

$$[\eta]=KM^{\alpha}=1{,}85\cdot10^{-5}\cdot(3\cdot10^5)^{0{,}56}=0{,}0215$$

$$[\eta]=0{,}0215$$

2-масала. Поливинил спиртнинг сувдаги эритмаси учун топилган $[\eta]=0{,}15=4{,}53\cdot10^{-5}\cdot M^{0{,}74}$ тенгламадан фойдаланиб, поливинил спиртнинг молекуляр массаси топилсин.

Ечиш. Масалани ечиш учун $[\eta]=0{,}15=4{,}53\cdot10^{-5}\cdot M^{0{,}74}$ ни логарифлаймиз:

$$\lg 0{,}15=\lg 4{,}53-5+0{,}74\ \lg M$$

бундан $\lg M=4{,}7567$ ва $M=5{,}7\cdot10^4$ эканлигини топамиз.

САВОЛ ВА ТОПШИРИҚЛАР

1. Полимерланиш, сополимерланиш, поликонденсатланиш тушунчаларига таъриф беринг. Полимерланишнинг занжир механизми нимадан иборат?
2. Полимерлар эритмаларининг барқарорлиги ҳақида нималар айта оласиз? Полимерлар эритмалари барқарорлиги билан қуйи молекуляр, лиофоб коллоид эритмаларининг барқарорлиги орасида қандай фарқ бор?
3. Полимер эритилганида у билан эритувчи орасида қандай ўзаро таъсир содир бўлади?
4. Полимерларнинг эриш термодинамикаси ҳақида нималар биласиз?

5. Қандай шароитда полимер ўз-ўзича эрий олади?
6. ЮМБ эритмаларига электролитлар қандай таъсир кўрсатади? Бу ерда қандай лиотроп қаторлар учрайди?
7. Коацервация нима? Унинг юзага чиқиш шартларини айтиб беринг.
8. ЮМБ эритмаларининг осмотик босими қандай ҳисоблаб топилади?
9. Оқсилларнинг эритмаларига электролитлар қандай таъсир кўрсатади?
10. Полимерларнинг молекуляр массаларини қандай методлар билан аниқлаш мумкин?
11. Структур қовушоқлик, характеристик қовушоқлик нима?
12. Штаудингер тенгламасини ёзинг.
13. ЮМБнинг ҳимоявий таъсири нимадан иборат?
14. ЮМБнинг «олтин сони», «рубин сони», «темир сони» ибораларини тушунтиринг.
15. Полимерларнинг агрегат ҳолатлари ҳақида нималар биласиз?
16. Эйнштейн формуласи нимадан иборат?

XVI БОБ. ГЕЛЛЕР ВА ИВИҚЛАР

1-§. Ивиш процесси, ивиқларнинг хоссалари

Структуралар ҳосил қилиш процесси дисперс системанинг барча ҳажмига тарқалса, система чексиз катта қовушоқликка эга бўлади, бунда қаттиқ жисмнинг ҳам, суюқликнинг ҳам хоссалари бўлади. Коллоид заррачалараро (ёки полимерларнинг макромолекулалари орасида) молекуляр тутиниш кучлари таъсир этиши туфайли ички структуралар ҳосил қилиш натижасида ўз оқувчанлигини батамом йўқотган ва ички қисмига суюқлик тарқалган қаттиқсимон (қуюқ) дисперс система ивиқ ёки гель деб аталади (латинча gelatus — музлаган сўзидан келиб чиққан).

Гель ҳосил бўлганида системадаги дисперс фаза ва дисперс муҳит миқдорлари орасидаги нисбат ўзгармай қолади. Кўпинча «гель» термини коллоид системаларда ишлатилади, «ивиқ» эса полимер эритмаларининг ички структуралар ҳосил бўлиши натижасида ўз оқувчанлигини йўқотган маҳсулотлардир. Коллоид системаларда гелга айланиш ва полимер эритмаларининг ивиш процессларига: 1) коллоид заррача ёки полимер макромолекуласининг шакли ва катта-кичиклиги; 2) дисперс фаза ва дисперс муҳит миқдорлари орасидаги нисбат (яъни дисперс фазанинг концентрацияси); 3) температура; 4) вақт ва 5) электролит қўшилиши катта таъсир кўрсатади.

Дисперс фазасининг заррачалари асимметрик шаклда бўлган системалардагина ивиш процесси вужудга келади. Бундай системалар қаторига баъзи коллоидлар, суспензиялар ва кўпинча ЮМБ эритмалари киради. Бу системаларда бир заррачанинг айрим қисмлари бошқа заррачанинг айрим қисмлари билан бирлашиб, ивишни вужудга келтирувчи тўрсимон ёппа структура ҳосил қилади.

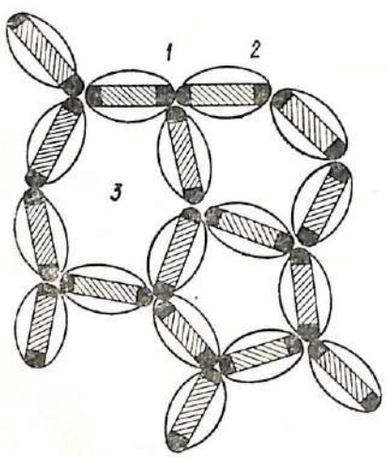
Бутун суюқликни ивитиш мақсадида етарли тўрсимон структура ҳосил қилиш учун системада эриган модданинг концентрацияси етарли даражада бўлиши лозим. Масалан, жела-

тина эритмасининг хона температурасида ивиши учун унинг энг паст концентрацияси тахминан 1% га тенг бўлиши керак. Агар эритманинг концентрацияси ундан кам бўлса ивиш процесси содир бўлмайди.

Системадаги заррачаларнинг асимметрия даражаси ивиш процесссида асосий роль ўйнайди. Макромолекула қанча чўзиқ бўлса, эритманинг ивиш концентрацияси шунча паст бўлади.

Эритманинг концентрацияси ивиш тезлигига ҳам таъсир этади. Концентрация ортиши билан ивиш тезлашади. Температура кўтарилганида молекулаларнинг ҳаракат тезлиги ортади ва молекулалар орасидаги боғланиш заифлашади. Шу сабабдан ҳар қандай гелнинг ҳосил бўлиши учун ўзига хос энг паст температура керак. Бу температурадан юқорида ивиш процесси содир бўлмайди. Масалан, желатиннинг 5% ли эритмаси 15°С да, 15% ли эритмаси 4°С да ивиққа айланади.

Геллар ва ивиқлар ҳосил бўлишида гақтнинг аҳамияти катта. Ивиш ва гелга айланиш процесслари ҳатто етарли концентрацияга эга бўлган системаларда ҳам бир онда содир бўлмайди. Коллоид эритмаларда дисперс фаза заррачаларининг ва полимер эритмаларида макромолекулаларнинг қайта группаланиши ҳамда тўрсимон говак структуралар ҳосил бўлиши учун маълум вақт талаб қилинади. Структураларнинг ҳосил бўлиши баъзи системаларда бир неча ҳафта ва ойлар давом этади. Баъзан гель ёки ивиқ тайёр бўлганидан кейин ҳам системада структуралар ҳосил бўлиши давом этаверади. Бунинг натижасида гель ва ивиқнинг мустаҳкамлиги ҳамда эластиклиги ортиб боради. Ивиқнинг тўрсимон тузилиши 62- расмда тасвирланган.



62- расм. Гелнинг (ивиқнинг) ультрамикроскопик тузилиш схемаси:

1 — гидрофоб (қутбсиз соҳалари); 2 — сольват қобиқ (лиосфера); *3* — ҳаракатчанлигини йўқотган эритувчи.

Гелга айланиш ва ивиш процессларига электролитлар катта таъсир кўрсатади. Баъзи электролитлар, аниқроқ айтганда, уларнинг ионлари ивиш процессини тезлатади, баъзилари сусайтиради, айримлари золнинг гелга айланишини ёки полимер эритманинг ивишини тамомила тўхтатади.

Текширишлар натижасида маълум бўлишича, ивиш ва гелга айланиш процессларига катионлар кам таъсир этади. Натрийнинг сульфат, карбонат, хлорид, йодид ва роданид тузлари билан ўтказилган тажрибалар сульфат ва карбонат тузлари желатина эритмасининг ивишини тезлатишини, хлорид ва йодидлар эса ивишни сусайтиришини кўрсатди; роданид қўшилганда желатина эритмаси мутлақо ивимайди.

Турли анионларнинг ивиш тезлигига таъсирини текшириш натижасида анионларнинг қуйидаги лиотроп қатори тузилган:

$$SO_4^{2-} > C_6H_5O_7^{3-} > C_4H_4O_6^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > ClO_3^- > NO_3^- > Br^- > J^- > CNS^-$$

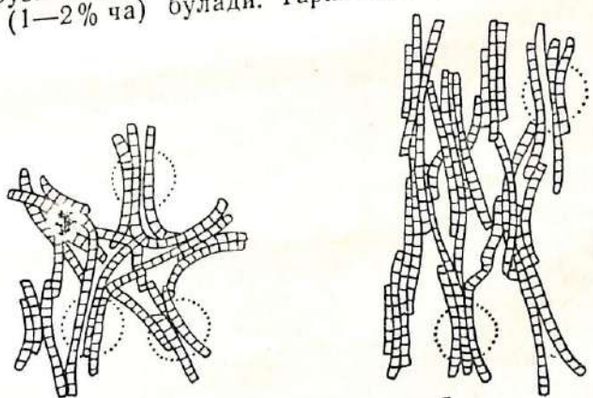
Хлор ва ундан кейинги анионлар ивиш процессини сусайтиради.

Ивиш процессига анионларнинг таъсир этиш тартиби электролит концентрацияси оширилиши билан ўзгармайди.

Анионларнинг юқорида келтирилган лиотроп қатори — юқори молекуляр моддалар эритмаларининг «тузланиш» процесидаги анионлар қаторини эслатади.

Қац ва Ф. Г. Геригросс желатина ивиғини рентген нурлари ёрдамида текшириш натижасида макромолекуланинг айрим занжирлари ўзаро бирикиб тутам ҳосил қилади, деган фикрга келдилар. Молекулаларнинг ана шундай тутамларида фақат занжирнинг ўрта қисмлари ўзаро бирлашиб, унинг уч томонлари бошқа занжирга ўзининг уч томонлари билан бирлашади (63-расм, *а*). Эластик ивиқлар занжирларининг ўрта қисмлари ҳаракатсиз нуқталар бўлиб, занжирнинг уч томонлари ҳаракатчандир. Шунинг учун бундай ивиқлар эластик ва қаттиқ бўлади. Агар ивиқ чўзилса, занжирлар бир-бирига нисбатан параллел ҳолатга келади (63-расм, *б*).

Гель оқувчан бўлмаслиги билан золдан фарқ қилса-да, гель билан золь ўртасида катта фарқ йўқ, деса бўлади. Масалан, золь гелга айланганида система қотади, лекин унинг кўп физикавий хоссалари кам ўзгаради. Маълум бир модда золи ва гелининг электр ўтказувчанлиги бир хил бўлади; шунингдек, бирор эриган модда гелда ҳам, золда ҳам бир хил тезлик билан диффузияланади. Баъзи геллар таркибида дисперс фаза жуда оз (1—2% ча) бўлади. Таркибида суюқлик кўп бўлган



а *б*

63- расм. Эластик ивиқ

а — чўзилмаган ҳолати; *б* — чўзилган ҳолати.

ана шундай геллар *лиогеллар* деб аталади. Улар ЮМБ эритмаларининг ивишидан ҳосил бўлади. Булар қаторига кисель, қатиқ ва бошқалар киради. Қуруқ ҳолатда олинган ЮМБ ҳам ивиқлар (геллар) жумласига киради, улар таркибида суюқлик жуда оз бўлади; дурадгорлик елими, крахмал, каучук ва бошқалар ивиқларга мисол бўла олади. Таркибида суюқлик оз бўладиган ана шундай қуруқ геллар *ксерогеллар* деб аталади (латинча «ксеро»— қуруқ сўзидан келиб чиққан). Ун, қуриган елим ва бошқа моддалар ксерогеллардир.

Кўпинча, тузланиш ёки коагуляция ҳодисалари натижасида ҳам геллар ҳосил бўлади. Коагуляция натижасида ҳосил бўлган геллар коагеллар дейилади. Агар ксерогель суюқликка солинса, суюқликни ютиб, ўз ҳажмини оширa боради, яъни бўкади. Қуруқ желатина бўкиб, секин-аста ивиққа ва сўнгра золга айланади.

Бўкканда ўз ҳажмини оширадиган ксерогеллар *эластик геллар*, бўкмайдиган геллар эса *мўрт геллар* деб аталади. Баъзи геллар бу икки группа ўртасидаги оралиқ вазиятни эгаллайди. Желатина, каучук эластик геллар қаторига киради, желатина сувни шимганида ҳажми 12—13 марта катталашади. Силикат кислота, темир (III)-гидроксид, алюминий гидроксид геллари мўрт геллардир.

Мўрт геллар суюқлик буғларини ютади, бунинг натижасида гель адсорбцион сольват қават билан қопланади ва унда капилляр конденсация содир бўлади.

Эластик гелларнинг ўзи ҳам икки группачага: маълум чегарагача бўкадиган геллар ва чексиз бўкадиган геллар группачаларига бўлинади. Маълум чегарагача бўкадиган қуруқ геллар дисперсион муҳитни маълум миқдордагина шимади. Бу геллар шу температурада суюқликни бошқа шима олмайди, лекин температура кўтарилганда суюқликни яна шимиши мумкин. Масалан, желатина гелини 40° дан юқорида чексиз бўкадиган гель деса бўлади.

Гуммиарабик (елим) чексиз бўкадиган гел. У сувни жуда кўп шимиб охири золга айланади. Хом каучук ҳам бензолда чексиз бўкадиган гель. Эластик геллар қуриганда уларнинг ҳажми жуда кичрайиб, зич қаттиқ модда ҳосил бўлади, лекин улар ўз эластиклигини сақлаб қолади.

2-§. Тиксотропия

Темир (III)-гидроксид золига тўлиқ коагуляция содир бўлиши учун оз миқдорда коагулятор (масалан, ош тузи) қўшилса, золнинг қовушоқлиги ортади. Бирмунча вақт ўтгандан кейин золнинг ҳаммаси гелга айланиб қолади. У қаттиқ силкитилса гелнинг қовушоқлиги камайиб, яна қайтадан дастлабки ҳолатига (яъни золга) ўтади. Тинч қолдирилса, бир оздан кейин яна гелга айланади. Башарти, желатина, елим геллари ҳамда бошқа геллар ёки баъзи полимерларнинг ивиқлари чайқатилса, улар суюлади ва золга айланади; ҳосил бўлган золь

тинч қўйилса, яна гелга айланади, яна чайқатилса яна суюлиб золга айланади. Бу процесс вақтида температура ўзгармайди. Структуралар ҳосил қилган системанинг (гелнинг) структуралар ҳосил қилмаган системага (золга) изотермик айланиши *тиксотропия* дейилади.

Тиксотропияни схема тарзида қуйидагича кўрсатиш мумкин:

золь ⇌ гель гель ⇌ эритма (золь)

Тиксотропия ҳодисаси жуда кўп учрайди. Тиксотропия ҳодисаси кузатиладиган геллар тиксотроп геллар дейилади. Булар қаторига алюминий гидроксид, хром гидроксид, ванадат ангидрид геллари, лой, тирик ҳужайранинг протоплазмалари ва бошқалар киради.

Текширишлар кўрсатишича, тиксотропия ҳодисаси заррачалари шар шаклида бўлмай, балки узунчоқ ва пластинкалардан иборат (асимметрик тузилишдаги) гелларда кўп учрайди; бундан ташқари, тиксотропия ҳодисасида идишнинг шакли ҳам катта аҳамиятга эга. Масалан, золь тор цилиндрда кенг идишдагига қараганда тез гелга айланади.

Заррачалари чўзиқ ва пластинкасимон шаклдаги системаларда тиксотропиянинг келиб чиқиш сабаби шундаки, бундай системаларда ички структуралар Ван-дер-Ваальс кучлари (ёки водород боғланиш энергияси) ҳисобига ҳосил бўлади. Гелларда тиксотропик ўзгариш бўлишининг сабаби шундаки, гель⇌золь процессининг активланиш энергияси (потенциал ғови) жуда кичик қийматга эга бўлиб, унинг амалга ошиши учун силкитиш вақтида берилган энергия етарлидир. Химиявий системаларнинг активланиш энергияси (яъни потенциал ғови) катта қийматга эга. Шу сабабли химиявий боғланишлар иштирок этадиган системаларда тиксотропия амалга ошмайди, силкитишда берилган энергия потенциал ғовни енгиб ўтиш учун етарли бўлмайди.

Ҳар бир тиксотроп система ўзининг золь⇌гель мувозанатини маълум вақт ичида амалга оширади. Ҳар бир тиксотроник коллоид системанинг золи фақат маълум вақт ўтганидан кейингина гелга айланади. Бу вақт *гелга айланиш даври* дейилади.

Тиксотропик ўзгаришлар вақтида дисперс фаза заррачалари ўзаро бирикмайди, йириклашмайди, яъни системанинг дисперслик даражаси тиксотропик ўзгаришлар вақтида ўзгармайди. Тиксотропияни миқдор жиҳатидан характерлаш учун системанинг қотиш тезлиги ва ҳосил бўлган гелнинг маҳкамлиги тушунчаларидан фойдаланилади. Системага pH, температуранинг таъсири ва электролит қўшиш тиксотропияга таъсир этади.

Тиксотропия ҳодисасининг аҳамияти катта. Масалан, ернинг чуқур қатламларидан нефть қидириш ишларида кўпдан бери тиксотропия ҳодисаларидан фойдаланилади.

3-§. Синерезис

Баъзи геллар бир қанча вақт тургандан кейин ҳажмини кичрайтириб, дисперсион муҳитни сиқиб чиқара бошлайди. Гелнинг ўз-ўзича икки қаватга (суюқ эритма ва зич гель қаватларига) ажралиш процесси *синерезис* дейилади. Синерезис натижасида гель қайси идишда турган бўлса, ўша идиш шаклини олади (65-расм).

Синерезис ҳодисасини, масалан, силикат кислота, ванадий (V)-оксид гелларида, бензолпурпурин бўёқ гелида ва бошқаларда кузатиш мумкин. Синерезис вақтида ажралиб чиқадиган суюқлик миқдори кўп сабабларга боғлиқ ва турли системалар учун турлича бўлади. Баъзи гелларда (масалан, силикат кислота гелида) концентрациянинг ортиши синерезисни кучайтиради; айримларида (масалан, крахмал, елим, ацетилцеллюлоза гелларида) концентрация ортиши билан синерезис сусаяди. Синерезис тезлиги ҳам турлича бўлади; у одатда концентрация ва температура ортиши билан ортади. Оқсил ивиқларида синерезис тезлиги pH га боғлиқ. Кўпинча бошқа моддаларнинг қўшилиши ва механик таъсир натижасида синерезис кучаяди.

Синерезис вақтида ажралиб чиқадиган суюқ фаза (экссудат) тоза эритувчи эмас, балки ўша гелнинг ёки полимер ивиғининг пастроқ концентрацияли эритмасидир. Юқори молекуляр модданинг гели синерезисга учраганида ажралиб чиққан суюқ фаза—полимернинг эритувчидаги эритмасидан иборат бўлиб, қаттиқ фаза эритувчининг юқори молекуляр моддадаги эритмасидир.

ЮМБ ивиқларининг синерезис процесси кўпинча қайтар тарзда содир бўлади. Баъзан температурани салгина кўтариш билан синерезисга йўлиққан гелни ўзининг дастлабки ҳолига қайтариш мумкин. Агар гель ёки ивиқ сақланганда унинг ичида бирор химиявий процесс юзага чиқса, бундай ҳолларда синерезис мураккаблашади ва ўзининг қайтарлигини йўқотади.

Синерезис ҳодисаси саноат моллар ва озиқ-овқат маҳсулотлари ишлаб чиқариш технологиясида кўп учрайди. Синерезис ҳодисасининг келиб чиқиш сабаби шундаки, заррачаларнинг ўзаро тортишув кучи гелда тўрсимон структуралар ҳосил бўлгандан кейин ҳам таъсир этаверади.

Синерезис ҳодисасини С. М. Липатов мукаммал текширган; унинг фикрича, желатиналаниш (ивиш) ва синерезис процесслари бир хил процесслар бўлиб, улар коллоидларнинг «эскириш» ҳодисасида айрим-айрим босқичлардир. Агар дисперс фазасининг заррачалари асимметрик тузилишга эга бўлган геллар ўзгармас температурада сақланса, уларнинг қовушоқлиги ўз-ўзидан ортади. Золларнинг вақт ўтиши билан ўз-ўзича ўзгариши золнинг «эскириши» (қариши) деб аталади. Эскириш процесси фақат золлардаги эмас, гелларда ҳам юз

беради. Гель эскирганда унинг тиксотропик хоссаси йўқола бошлайди.

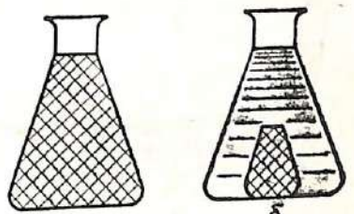
Золнинг эскиришида унга ташқаридан ҳеч қандай модда қўшилмайди. Золь эскириш процессида гелга айланади; кўпгина геллар синерезис ҳодисаси натижасида ўз ҳажмини кичрайтириб, ксерогелларга айланади. Шунинг учун золларнинг эскириш процесси қуйидаги схема билан кўрсатилади:

$$\text{золь} \xrightarrow{\text{желатинланиш}} \text{гель} \xrightarrow{\text{синерезис}} \text{ксерогель}$$

Агар қуруқ ксерогель эритувчига солинса, суюқликни шимиб олиб гелга, гель эса пептизация процесси натижасида золга айланиши мумкин. Шунинг учун ксерогелдан золь ҳосил бўлиш цроцеси қуйидаги схема билан тасвирлай оламиз:

$$\text{ксерогель} \xrightarrow{\text{бўкиш}} \text{гель} \xrightarrow{\text{пептизация}} \text{золь}$$

ЮМБ гелларида синерезис процесси қайтар тарзда содир бўлади. Баъзан синерезисга учраган системани салгина қиздириш билан эски ҳолатига қайтариш мумкин. Коллоидларнинг эскириш процессида баъзан химиявий ўзгаришлар рўй беради. Бундай ҳолларда синерезис процесси қайтар тарзда содир бўлмайди.



а *б*

64-расм. Синерезис ҳодисаси

а — гелнинг синерезисдан аввалги ҳолати; *б* — гелнинг синерезисдан кейинги ҳолати.

4-§. Бўкиш

Ксерогелни бўктириш учун унинг бир бўлагини суюқлик буғига тутиш ёки суюқликка ботириб қўйиш керак. Ҳар бир ксерогель турли эритувчиларда турлича бўкади. Масалан, желатина сувда яхши бўккани ҳолда, органик эритувчиларда сира бўкмайди. Каучук эса эфир, бензол ва хлороформда яхши бўкади, аммо сув ва спиртда бўкмайди. Бўкиш процессининг интенсивлиги ҳақида фикр юритиш учун ксерогелнинг массаси ёки ҳажми ўлчанади.

Бўкиш вақтида ксерогель массасининг ортишидан фойдаланиб 1 г ксерогель бўкканда қанча суюқлик шимилганлигини топиш мумкин. 1 *г* ксерогел бўкканда шимиладиган суюқлик миқдори бўкиш даражаси (бўкиш коэффициенти) дейилади ва *i* ҳарфи билан ишораланади:

$$i = \frac{\text{шимилган суюқлик миқдори (г)}}{\text{қуруқ модда миқдори (г)}}$$

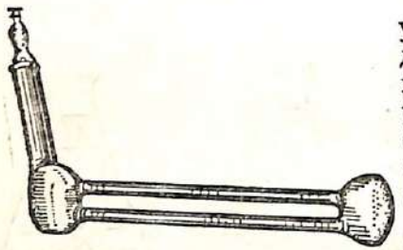
Агар полимернинг бўкишга қадар (яъни қуруқ модда) массасини m_0 билан, бўккандан кейинги массасини m билан белгиласак, бўкиш даражаси $i = \frac{m - m_0}{m_0}$ бўлади.

Қаучукнинг турли органик суюқликларда бўкиши 41-жадвалда келтирилган.

41-жадвал

1 г каучукнинг турли органик эритувчиларда бўкиши

Суюқлик	Каучукнинг массаси		
	1 соатдан кейин	2 соатдан кейин	3 соатдан кейин
Хлороформ	4,217	5,556	6,48
Толуол	2,637	3,432	3,936
Этил эфир	1,189	2,118	2,284
Этил спирт (96% ли)	1,00	1,000	1,000



65-расм. Бўкишни ўлчаш учун ишлатиладиган асбоб.

Ксерогелнинг бўкишини ҳажмий усул билан аниқлаш учун бўкишдан аввал ҳам, бўкишдан кейин ҳам гелнинг ҳажми ўлчанади. Бунинг учун 1949 йилда Қ. С. Аҳмедов ва С. Н. Набихўжаев жуда қулай асбоб таклиф қилдилар (65-расм). (Бўкиш даражасини ўлчашда яна Б. А. Догадкин ва Ленинград университети таклиф қилган асбоблар ҳам кўп ишлатилади). Бу асбоб бир-бири билан ўзаро туташтирилган икки найдан иборат. Қисмларни бирлаштирувчи шиша найлар даражаларга бўлинган. Бўкадиган модданинг ҳажмини ўлчаш учун асбобга шу ксерогелни бўктира олмайдиган суюқлик солиниб, асбоб тик ҳолатга келтирилади ва суюқликнинг ҳажми ўлчанади; сўнгра унинг устига маълум миқдорда ксерогель солиниб, ҳажмнинг қанча ортганлигидан қараб, айни модданинг ҳажми топилади. Шундан кейин суюқлик тўкиб ташланади ва унинг ўрнига бўктирадиган суюқлик солиниб, ксерогелнинг бўкиш даражаси аниқланади:

$$i = \frac{v - v_0}{v_0} \qquad \text{(XVI, 2)}$$

Бўкиш, кўпинча, экзотермик процесс (иссиқлик ажралади). Масалан, 1 г желатина бўктирилганда 23,85 Жоуль, 1 г крахмал бўктирилса 27,61 Жоуль иссиқлик ажралади.

Бўкиш иссиқлиги, биринчидан, модданинг сольватация иссиқлик эффектига ва иккинчидан, қаттиқ модда структураларининг парчаланиш иссиқлик эффектига боғлиқ:

$$Q = q + (-q_1) \qquad \text{(XVI, 3)}$$

бу ерда Q — бўкиш иссиқлиги, q — сольватация иссиқлиги, q — қаттиқ жисм структураларининг парчаланиш иссиқлиги (бу процесда иссиқлик ютилгани учун q_1 нинг олдига минус ишораси қўйилган).

Полимернинг бўкиш процесси умуман икки босқич билан боради. Биринчи босқичда озроқ суюқлик ютилиб, иссиқлик ажралади. Бўккан полимернинг ҳажми ўзининг аввалги ҳажми билан ютилган эритувчи ҳажми йиғиндисидан кичик бўлади. Бўкиш вақтида қаттиқ модда ва суюқлик умумий ҳажмининг камайиш ҳодисаси *контракция* ёки *киришим* дейилади. Киришим процесси фақат бўкишнинг биринчи босқичидагина юз беради.

Бўкишнинг биринчи босқичида ютилган суюқлик полимердаги қутбли группаларнинг сольватланиши учун сарф бўлади. Текширишлар шуни кўрсатадики, полимер билан энергетик жиҳатдан маҳкам бирикадиган эритувчи миқдори у қадар катта эмас, полимердаги 1 моль қутбли группага 1 моль эритувчи тўғри келади. Бинобарин, эритмада полимерларнинг макромолекулалари сиртидаги сольват қаватнинг қалинлиги эритувчининг бир молекуласи катталиги билан ўлчанади, яъни сольват қават мономолекулярдир. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, полимерларнинг сольватланиши ҳақида узоқ вақт ягона фикрга келинмаган эди. Илгари нотўғри қилинган тажрибаларнинг натижаларини нотўғри талқин қилиб, ЮМБ жуда кўп миқдордаги эритувчи билан сольватланади, яъни ЮМБ заррачаси атрофида бир неча молекуляр қаватлардан иборат сольват қобиқлар ҳосил бўлади деб нотўғри хулоса чиқарилган эди. Эндиликда эса полимернинг сольват қавати мономолекуляр қават, деган хулосага келинди.

Бўкишнинг иккинчи босқичида иссиқлик ажралмайди, жуда кўп эритувчи ютилади. Лекин ютилган эритувчи полимернинг макромолекулалари билан бирикмайди, фақат чигалланган макромолекулалар ўртасидаги бўш жойларига шимилади, холос.

Бўкаётган модда ўз ҳажмининг ортишига ҳалал берувчи жисмга қарши катта босим кўрсатади. Масалан, бир идишга нўхат солиниб, унинг устига сув қуйилгандан кейин идишнинг оғзи маҳкам бекитиб қўйилса, бўкаётган нўхат идишни ёриб юбориши ҳам мумкин. Бўкаётган гелнинг гель билан суюқлик чегарасига қўйилган ғовак пардага кўрсатган босими бўкиш босими дейилади.

Бўкиш босими эмпирик формулалар ёрдамида ёки билвосита усуллар билан аниқланади. Масалан, Қац гель устидаги буғ босими билан гелнинг бўкиш босими ўртасидаги боғланишдан фойдаланиб, казеиннинг бўкиш босимини ҳисоблаб, бу босим бўкишнинг дастлабки босқичида 1000 атм дан ортиқ эканлигини аниқлаган.

5- §. Гелларда содир бўладиган диффузия ҳодисаси

Гель ва ивиқлар тўрсимон тузилганидан уларни ташкил қилган модда кўпинча жуда кичик ҳажмни эгаллайди, чунки ҳажмининг асосий қисмини дисперс муҳит олади. Шунинг учун гелларда молекула ва ионлар (масалан, K^+ ва Cl^- ионлари) худди дисперс муҳитдаги каби диффузияланади. Бу ҳодисадан фойдаланиб, электр химияда KCl ли сифонлар тайёрлашда KCl қўшилган агар-агар эритмаси ишлатилади. Гелларда диффузия тезлиги гелнинг концентрациясига, заррачаларнинг катта-кичиклигига, диффузияланувчи модда табиатига ва гелнинг янги-эскилигига боғлиқ. Агар гелда (ёки ивиқда бораётган диффузия бирор бошқа ҳодиса (масалан, диффузияланувчи модда билан гель орасидаги ўзаро таъсир ёки адсорбция) туфайли мураккаблашмаса, гелдаги диффузия тезлиги (яъни вақт бирлиги ичида системанинг сирт бирлиги орқали ўтадиган модда миқдори) концентрациялар градиентига (яъни диффузия содир бўлаётган йўналишнинг узунлик бирлигида концентрациянинг ўзгаришига) пропорционалдир:

$$\frac{1}{S}\cdot\frac{dm}{dt} = -D\frac{dC}{dx} \qquad \text{(XVI, 4)}$$

бу ерда $\frac{1}{S}\cdot\frac{dm}{dt}$ — диффузия тезлиги, $\frac{dC}{dx}$ — концентрациялар градиенти, D — диффузия коэффициенти, S — сирт юзи. Бундай шароитда диффузияланувчи модданинг концентрацияси гель ичида аста-секин ўзгариб боради.

Агар гелда бораётган диффузия адсорбция ёки химиявий реакциялар туфайли мураккаблашса, бунда диффузияланувчи модданинг концентрацияси гелда кескин ўзгаради. Масалан, желатина ивиғида хлорид кислота диффузияланганида ивиқ билан кислота орасида химиявий реакция юзага чиқиб, желатинанинг хлорли тузи ҳосил бўлади .

Гель концентрациясининг ортиши билан заррачаларнинг гелда диффузияланиш тезлиги пасаяди. Масалан, 10% ли желатина ивиғида электролитларнинг диффузия тезлиги сувдагига қараганда 50% кам, 30% ли вақтида 90% кам бўлади.

Гелларда бўладиган диффузия ҳодисаси бўёқчилик ва тери ошлаш саноатида аҳамиятга эга.

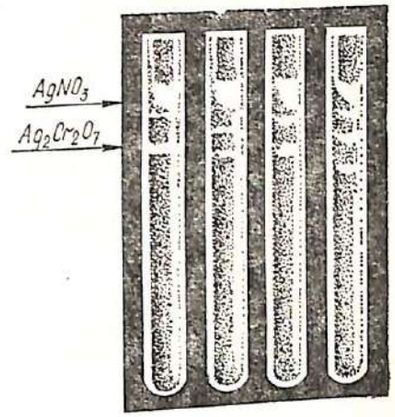
6-§. Гелларда содир бўладиган химиявий реакпиялар. Лизеганг ҳодисаси

Маълумки электролитларнинг сувдаги эритмаларида содир бўладиган реакциялар жуда тез, лекин гелларда реакциялар суст боради. Баъзан гелнинг турли қисмларида бошқа-бошқа реакциялар содир бўлади.

Гель ва ивиқларда борадиган реакцияларнинг характери реакция маҳсулотининг эрувчан-эримаслигига ҳам боғлиқ. Агар маҳсулот

эрувчан бўлса, унинг диффузияси икки тарафлама бўлади. Масалан. таркибида мис сульфат бўлган елим гелида аммиак эритмаси диффузияланганида аммиак гелга, мис сульфат эса аммиак эритмасига ўтади, улар орасидаги реакция маҳсулоти $Cu(NO_3)_4SO_4$ яхши эрувчан комплекс туз бўлгани учун иккала томонга ҳам диффузияланади.

Агар гелда ёки ивиқда бораётган реакция натижасида эримайдиган модда ҳосил бўлса, у модда гелнинг ёки ивиқнинг сиртида ёки унинг ички қисмларида чўкиши мумкин. Эримайдиган маҳсулот гелнинг ҳамма ҳажмида бир текисда чўкмайди, балки ҳалқалар шаклида тарқалади; бу ҳалқалар орасида тиниқ гель (ёки ивиқ) ҳалқалари ётади. Мисол тариқасида қуйидаги реакцияни кўрсатиб ўтамиз. $K_2Cr_2O_7$ эритмасига желатина қўшиб, желатинанинг суюқ ивиғи тайёрланади. Бу ивиқ иссиқ ҳолда пробиркага қуйилади. Унинг устига $AgNO_3$ нинг концентрланган эритмасидан озгина қўшилади. Ивиқ қаватида $AgNO_3$ секин-аста диффузияланади ва $K_2Cr_2O_7$ билан реакцияга киришади:



66- расм. Лизеганг ҳодисасининг пробиркада кўриниши.

$$2AgNO_3 + K_2Cr_2O_7 = Ag_2Cr_2O_7 + 2KNO_3$$

Бу вақтда қизил тусли $Ag_2Cr_2O_7$ чўкмаси ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган чўкма ивиқда қаватма-қават жойлашади (66-расм). Бу ҳодиса Лизеганг ҳодисаси дейилади.



67- расм. Лизеганг ҳалқалари.

Худди шу тажрибанинг ўзини шиша пластинкада ҳам ўтказиш мумкин. Бунинг учун желатинанинг $K_2Cr_2O_7$ эритмасида тайёрланган ивиқ иссиқ ҳолда шиша пластинкага солинади ва қотгунча кутиб турилади; қотгандан кейин унинг устига $AgNO_3$ нинг концентрланган эритмасидан бир неча томчи томизилади. $AgNO_3$ томчиси тушган ерда ва унинг яқинида дарҳол $Ag_2Cr_2O_7$ нинг қизил тусли қават-қават ҳалқасимон чўкмалари пайдо бўлади. $Ag_2Cr_2O_7$ чўкмасининг ҳалқалари шундай тарқаладики, ҳар бир шундай қалқадан кейин желатина ҳалқаси келади, унинг кетидан яна $Ag_2Cr_2O_7$ ҳалқаси ундан кейин эса яна желатина ҳалқаси келади ва ҳоказо. $Ag_2Cr_2O_7$ ҳалқалари марказда зич бўлиб, марказдан узоқлашган сари сийраклаша боради; ҳалқаларнинг қалинлиги ортиб, ранги оч бўла боради; (67-расм). Бу ҳалқалар Лизеганг ҳалқалари дейилади. Лизеганг ҳалқалари гелларда бошқа моддалар чўкканда ҳам пайдо бўлади.

XVI бобга доир савол ва топшириқлар

1. Гель (ёки ивиқ) тушунчасига таъриф беринг.
2. Мўрт гель билан эластик гелнинг фарқи нимада?
3. Чекли ва чексиз бўкиш орасида қандай фарқ бор?
4. Коллоид системаларда гелга айланиш, полимер эритмаларнинг ивиқ ҳосил қилиш процесслари нималарга боғлиқ?
5. Анионлар ивиқ ҳосил бўлишига қандай таъсир кўрсатади? Бу борада анионлар қандай лиотроп қаторга жойлашади?
6. Тузланиш нима?
7. Тиксотропия ҳодисаси нима? Қандай геллар тиксотропик геллар дейилади?
8. Синерезис ҳодисаси нима? Золнинг гелга ва ксерогелга айланишида синерезис қандай роль ўйнайди?
9. Пептизация нима?
10. Бўкиш даражаси нимадан иборат? Бўкиш иссиқлиги ва бўкиш босими нима? Бўкиш кинетикасига таъриф беринг.
11. Контракция учун мисол келтиринг.
12. Анионлар полимерларнинг бўкишига қандай таъсир кўрсатади? Бу ерда қандай лиотроп қатор мавжуд?
13. Гелларда содир бўладиган диффузия ҳақида нималар биласиз?
14. Гелларда содир бўладиган химиявий реакцияларга мисол келтиринг.

XVII БОБ. МИКРОГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАР. КЎПИКЛАР. СУСПЕНЗИЯЛАР. АЭРОЗОЛЛАР. ЭМУЛЬСИЯЛАР. КУКУНЛАР

1- §. Суспензиялар

Дисперс системаларнинг учинчи хили дағал дисперс системалардир. Дағал дисперс системаларда дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 100 нм дан катта бўлади. Дисперс фаза ва дисперс муҳитнинг агрегат ҳолатига қараб дағал дисперс системалар бир неча хил бўлиши мумкин. Турмуш ва техникада энг кўп учрайдиган дағал дисперс системалар қуйидагилардир:

1. Қаттиқ дисперс фаза ва суюқ дисперс муҳитдан иборат дағал дисперс системалар суспензиялар деб аталади. Масалан, сувга тупроқ солиб чайқатилганда суспензия ҳосил бўлади.

2. Суюқ дисперс фаза ва суюқ дисперс муҳитдан иборат системалар; булар эмульсиялар дейилади. Сут эмульсияга мисол бўла олади, чунки майда ёғ заррачалари сув ичига тарқалган бўлади. Агар дисперс фаза газ бўлса, бундай системалар газсимон эмульсиялар, бошқача айтганда *кўпиклар* деб аталади.

3. Бир неча хил қаттиқ жисмлардан иборат системалар тўғридан-тўғри *аралашмалар* дейилади.

Суспензия ва эмульсиялар каллоид эритмалардан қуйидаги хоссалари билан фарқ қилади:

1) суспензия билан эмульсия оптик жиҳатдан бир жинсли эмас; улар ёруғлик нурини тарқатади, ҳаммавақт лойқа ва полидисперс бўлади, седиментацион жиҳатдан барқарор эмас;

2) суспензия билан эмульсия икки ва уч қаватга бўлиниши ва уларнинг таркибий қисмлари бир-биридан ажралиши мумкин, дисперс системаларнинг бу хоссаларидан фойдаланиб техникада бир модда бошқа моддалардан ажратиб олинади.

Агар система эмульсиядан иборат бўлса, бу ҳолда дисперс фазани дисперс муҳитдан ажратиш учун система узоқ вақт тиндирилади ёки центрифугаланади. Бунда ўзаро бир-бири билан аралашмайдиган иккита суюқлик қавати ҳосил бўлади ва улар бир-биридан ажратиб олинади.

Агар система суспензиядан иборат бўлса, бу система тиндирилганда оғир модда идиш тубига чўкади.

2- §. Микрогетероген системалар

Коллоид химияда заррачаларнинг катта-кичиклиги фақат 1—100 нм (10^{-9}—10^{-7} м) бўлган дисперс (ультрамикрогетероген) системаларгина ўрганилмай, анча йирикроқ заррачалардан тузилган системалар ҳам ўрганилади. Дисперс фазаси заррачаларининг ўлчами оддий микроскопда кўринадиган дисперс системалар *микрогетероген системалар* деб аталади. Кукунлар, суспензиялар, эмульсиялар, кўпиклар ва аэрозоллар микрогетероген системалардир.

Микрогетероген системаларнинг заррачалари нисбатан тез чўкиши (ёки суюқлик юзасига қалқиб чиқиши) мумкин. Улар, кўпинча, тиниқ бўлмайди. Микрогетероген системалар табиатда, қишлоқ хўжалигида, озиқ-овқат саноатида ва бошқа соҳаларда кенг тарқалган.

3- §. Эмульсиялар

Эмульсиялар дағал дисперс системалар қаторига киради. Ўзаро аралашмайдиган икки суюқликдан иборат суюқ микрогетероген дисперс система *эмульсия* деб аталади.

Демак эмульсия ҳосил бўлиши учун суюқликлар бир-бирида жуда оз эриши керак. Масалан, эмульсия ҳосил қилувчи суюқликлардан бири сифатида сув олинса, сувда оз эрийдиган суюқлик шартли равишда «мой» («ёг») деб аталади. Суюқликларнинг қайси бири дисперс фаза бўлишига қараб эмульсиялар икки турга бўлинади. Агар «мой» томчилари сув ичига тарқалган бўлса (яъни «мой» дисперс фаза бўлса), бундай эмульсия мойнинг сувдаги эмульсияси дейилади; агар аксинча, сув томчилари «мой» ичига тарқалган бўлса, у ҳолда сувнинг мойдаги эмульсияси деб аталади. Биринчи тур эмульсиялар М/С билан, иккинчи тур эмульсиялар эса С/М билан ишораланади.

Эмульсияда дисперс фаза томчиларининг диаметри ҳар хил (0,1 микрондан 50 микронгача) бўлиши мумкин.

Агар эмульсияда дисперс фаза миқдори 0,1% ни ташкил этса, бу эмульсия *суюлтирилган эмульсия* деб аталади. Дисперс фаза миқдори (ҳажм жиҳатидан) 74% гача бўлса *концентрланган,* 74% дан ортиқ бўлса *ўта концентрланган* эмульсияга эга бўламиз (баъзан 99% га етади). Микроскоп ёрдамида қарасак бундай эмульсия худди асалари уясига ўхшайди.

Икки тоза суюқликдан ҳосил қилинган эмульсияда дисперс фазанинг энг кўп миқдори (ҳажм жиҳатидан) 2% дан ортиқ бўлмайди. Бундай эмульсия бир оз вақт тургандан кейин дисперс фаза томчилари бир-бири билан бирлашиб (коалесценция), натижада икки қаватга ажралади. Эмульсиялар олиш учун биринчидан эмульсия таркибига кирувчи суюқликларни етарли даражада дисперс ҳолатга ўтказиш ва иккинчидан, ҳосил қилинган дисперс системани барқарор қилиш керак. Суюқликларнинг етарли даражада дисперсланиши учун уларни механик чайқатиш, махсус куракчали аралаштиргичлар билан аралаштириш, майда тешиклардан ўтказиш, ультратовуш таъсирида аралаштириш каби методлардан фойдаланилади.

Шу тариқа ҳосил қилинган дисперс система термодинамик жиҳатдан барқарор эмас, чунки унинг эркин сирт энергияси жуда катта. Бундай системани барқарор ҳолатга ўтказишнинг икки йўли бор: биринчиси заррачаларнинг сиртларини камайтириш ва иккинчиси сирт таранглиқни камайтириш йўли билан сирт энергиясини камайтиршдир. Ўз-ўзича қолдирилган системада заррачалар ўзаро бирлашиб, йириклашади ва юқорида баён этилган коалесценция содир бўлади.

Концентрланган (суюқликларнинг ҳажм концентрациялари 50% га яқин) барқарор эмульсиялар ҳосил қилиш учун системага суюқликларнинг сирт таранглигини камайтирадиган, суюқликлар сиртида мустаҳкам парда ҳосил қилиб дисперс фаза томчиларининг бир-бири билан ёпишиб кетишига йўл қўймайдиган учинчи модда — эмульгатор қўшиш керак. Академик П. А. Ребиндер текширишларига кўра, эмульгаторнинг

сирт таранглиқни камайтириш
Балки, асосан, эмульсия томчилари сиртида механик жиҳатдан мустаҳкам, коалесценцияга қаршилик кўрсата оладиган ҳимоя пардалар ҳосил қилишдан иборат. Эмульгатор бу ерда стабилизатор вазифасини бажаради. Эмульгаторларни уларнинг дисперс даражасига қараб уч группага бўлиш мумкин: 1) дағал дисперс эмульгаторлар, масалан, лой, темир (III) -гидроксид ва бошқалар; 2) коллоид дисперс эмульгаторлар, масалан, желатина, казеин, альбумин, декстрин, елим ва бошқалар; 3) молекуляр дисперс эмульгаторлар, масалан, совун, бўёқлар, электролитлар ва шу кабилар. Коллоид дисперс эмульгаторлар айниқса катта аҳамиятга эга, чунки улар жуда яхши ҳимоя пардалар ҳосил қила олади.

Совун энг кўп қўлланиладиган эмульгатор. Ишқорий металларнинг совунлари кўпроқ гидрофиль хоссага эга бўлганидан, М/С типдаги эмульсиялар олишда эмульгатор сифатида ишлатилади. Кўп валентли металларнинг совунлари кўпроқ гидрофоб хоссага эга бўлганлиги учун С/М типдаги эмульсиялар олишда ишлатилади.

Эмульгаторларни мукаммал текшириш натижасида қуйидаги қоидага келинган: *эмульсияни ташкил қилувчи суюқликлардан қайси бири эмульгаторни яхши эритса, ўша суюқлик дисперс муҳит вазифасини ўтайди.*

Агар М/С типдаги эмульсияда гидрофиль эмульгатор (масалан, натрий олеат) гидрофоб эмульгаторга (масалан, кальций олеатга) алмаштирилса, С/М типдаги эмульсия ҳосил бўлиши мумкин. Бир типдаги эмульсиянинг иккинчи типдаги эмульсияга ўтиш ҳодисаси *эмульсия фазаларининг алмашинуви* деб аталади.

Эмульсия қайси типга оид эканлиги бир неча метод ёрдамида аниқланади. Масалан, эмульсияларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаб, унинг типини аниқлаш мумкин (фақат М/С типдаги эмульсияларгина сезиларли электр ўтказувчанликка эга). Эмульсиянинг рангига асосланиб ҳам унинг типини аниқласа бўлади. Бунинг учун эмульсияни ташкил қилган суюқликлардан фақат бирида эрийдиган бўёқ олиниб, бу бўёқ эмульсияга қўшилади ва эмульсиянинг бир томчиси микроскоп остида қаралади. Агар олинган томчида бўёқ эриса, ўша суюқлик дисперс фаза, иккинчи суюқлик эса дисперс муҳит бўлади. Эмульсияларнинг типини аниқлашнинг яна бир усули эмульсияни суюлтиришга асосланган. Агар М/С типдаги эмульсияни микроскоп остига қўйиб, унга сув қўшсак, эмульсияда мой томчиларининг бир-биридан узоқлашуви кўринади.

4- §. Кукунлар

Кукунлар табиатига ва заррачаларининг катта-кичиклигига қараб кўп соҳаларда қўлланилади.

Кукунлар жумласига чанг ҳолатига қадар майдаланган

кўмир (чанг ҳолатидаги ёқилғи), қурум, турли қурилиш, абразив материаллар ва дисперс моддалар киради. Агар бирор модда коллоид ҳолатгача майдаланган бўлса, у чанг ҳолатда бўлса ҳам коллоид система ҳисобланади, чунки бу ҳолда дисперс муҳит ролини ҳаво бажаради. Яна шуни айтиш керакки, модда, масалан, кўмир кукун ҳолатига ўтганида унинг ғоваклиги ортиб, адсорбловчи хоссаси кучаяди. Кукун бир-бирига ёпишиб, муштлашиб қолиши ҳам мумкин, бу ҳодиса коллоидларнинг коагуляциясини эслатади. Баъзан кукун муштлашиб, шар кўринишига эга бўлиб қолади, бунда кукундан доначалар (гранулалар) ҳосил бўлади. Саноатда ишлаб чиқариладиган баъзи моддалар (масалан, фойдали қазилмалар, минерал ўғитлар, оҳак ва бошқа моддалар) гранула ҳолатига ўтказиб ишлатилади.

Кукунлар гранулалар ҳолатига ўтганида системанинг сирт энергияси камаяди, шу сабабли грануляция ҳодисаси ўз-ўзича содир бўладиган ҳодисалар жумласига киради. Лекин кукун ҳўлланганида бу процесс активлашади, чунки бунинг натижасида, катта қовушоқликка эга бўлган чегара қават пайдо бўлиб, заррачалар орасидаги ўзаро адгезион таъсир кучайиб, заррачалар бир-бири билан бирлашиб кетади. Бунинг учун жуда оз суюқлик талаб қилинади. Агар суюқлик кўп қўшилса, турли катталикка эга бўлган хилма-хил доначалар ҳосил бўлади.

5-§. Ярим коллоидлар

Совун ҳамда кир ювиш воситалари эритмалари шунингдек, баъзи бўёқ ва таннидларнинг эритмалари *ярим коллоидлар* жумласига киради. Ярим коллоидларнинг асосий хусусияти шундаки, бу системалар кўп суюлтириш натижасида чин эритма хоссаларига эга бўлиб қолади; лекин моддани нинг концентрацияси ортиб температура пасайса, эритмада мицеллалар ҳосил бўлади. Бу мицеллалар «қайтар мицеллалар» ҳисобланади, чунки эритма суюлтирилиб температура оширилса, яна чин (молекуляр) эритма ҳосил бўлади.

Ярим коллоидлар шундай кўп компонентли системаки, улардаги дисперс фаза моддаси — молекуляр эритма⇄коллоид эритма⇄гель мувозанат ҳолатида туради.

Демак ярим коллоидларни аралаш эритмалар деб тушуниш керак. Дисперс фаза моддасининг молекулалари бир томондан ионлар билан, иккинчи томондан коллоид заррачалар билан мувозанатда бўлади. Шунинг учун ярим коллоидлар чин эритмалар билан коллоид эритмалар ўртасидаги оралиқ ҳолатни эгаллайди.

Ярим коллоидларда эриган модда молекулаларидан мицеллаларнинг ҳосил бўлиш сабаби шундаки, молекула таркибидаги қутбсиз радикаллар (масалан, углеводород радикаллари) ўзаро молекуляр тутиниш кучлари орқали бирикади,

[illegible] радикалларнинг бир-бирига тортилиш кучи уларнинг сувга тортилиш кучидан ортиқ. Шундай қилиб, ярим коллоид мицеллаларнинг ядролари углеводородлардан ҳосил бўлади. Бу ядролар углеводород радикаллари ва сувда эрувчан ёки эримайдиган моддаларнинг қутбли группаларини ҳам тортиб олади. Шу тариқа ҳосил бўлган коллоид заррачаларнинг ташқари сирти қутбли ва гидрофиль группалар билан қопланади. Бу группалар сувда гидролизланиб, мицелларнинг ўз-ўзича ҳосил бўлишини таъминлайди.

Ярим коллоидларда ионлар, молекулалар ва турли дисперс даражасига эга мицеллалар борлиги учун улар полидисперс системалар ҳисобланади.

Кўпгина ярим коллоидлар электролитлар бўлиб, улар якка ионларга ва ассоциланган (мураккаб) ионларга ажрала олади. Агар ярим коллоидларнинг ассоциланган иони анион бўлса, бундай ярим коллоид *анион-актив ярим коллоид* дейилади; агар ассоциланган ион катион бўлса, у ҳолда катион-актив ярим коллоидга эга бўламиз. Масалан, совун эритмаси анион-актив ярим коллоид, алкалоидларнинг эритмалари эса катион-актив ярим коллоидлардир. Ярим коллоидлар ниҳоятда яхши эмульгаторлар ҳисобланади.

6-§. Кўпиклар

Агар эмульсиядаги бир суюқлик ўрнига газ олинса, кўпик ҳосил бўлади. Кўпикда дисперс муҳит сифатида ҳамма вақт суюқлик хизмат қилади, лекин суюқлик кўпик ҳажмининг жуда оз қисмини ташкил этади. *Кўпик — газ ва суюқликдан иборат юқори концентрациядаги микрогетероген система.* Кўпикнинг дисперс даражаси жуда паст бўлгани учун кўпиклар дағал дисперс системалар жумласига киради.

Концентрланган кўпиклар ҳосил қилиш учун худди эмульсиялардаги каби стабилизаторлар керак бўлади. Масалан, сув ва ҳаводан иборат барқарор кўпик олиш учун совун, етмак ва оқсиллар стабилизатор сифатида ишлатилади. Худди эмульсиялардаги каби бу ерда ҳам стабилизаторлик вазифасини сирт-актив моддалар бажаради. Стабилизатор суюқликнинг сирт таранглигини камайтириб, механик жиҳатдан мустаҳкам пардалар ҳосил бўлишини таъминлайди. Кўпик пардаси пишиқ бўлгандагина кўпик барқарор бўлади. Фақат эластик пардалардан иборат кўпиклар узоқ тура олади.

Ҳар қандай кўпикни миқдорий жиҳатдан характерлаш учун кўпикнинг кўпаювчанлиги (карралилиги) номли катталик «К» киритилган:

$$K = \frac{v_к}{v_с} \qquad \text{(XVII, I)}$$

бу ерда $v_к$ — кўпик ҳажми, $v_с$ — суюқлик (парда ҳолатидаги суюқлик) ҳажми.

Кўпикларни характерлашда яна дисперслик (яъни кўпик пуфакчаларининг ўртача диаметри), суюқлик пардаларининг ўртача қалинлиги, кўпикнинг мустаҳкамлиги (ўз-ўзича емирилиши вақти), кўпик пардаларининг юпқаланиш тезлиги каби кўрсаткичлардан ҳам фойдаланилади. Албатта, амалий жиҳатдан қараганда кўпикнинг икки кўрсаткичи, яъни стабилланиши ва емирилиш вақти катта аҳамиятга эга. Кўпикка турли моддалар қўшиш билан бу икки процесс тезлигига катта таъсир кўрсатиш мумкин. Масалан, Дьюар совун эритмасига турли моддалар қўшиш ва тайёрлаш усулини танлаш натижасида совун кўпиги умрини 3 йилга етказа олган (ваҳоланки совун кўпиги одатда бир неча секунддан кейин йўқолади). Кўпик умрининг узоқ-қисқалигига температура ва эритмадаги pH қиймати ҳам катта таъсир кўрсатади.

Кўпиклар турмуш ва техникада катта аҳамиятга эга. Масалан, рудаларни бойитишда ишлатиладиган флотация усули кўпик ҳосил қилиш процессига асосланган.

Ҳозирги вақтда қаттиқ кўпиклар (аэрозоллар) катта аҳамиятга эга. Улардан изоляцион материаллар, микрофовак чармлар, пенопласт, кўпик шиша ва бошқа материаллар тайёрланади. Қаттиқ кўпик (масалан, пенопласт) ҳосил қилиш учун пластмассаларга баъзи моддалар (масалан, аммоний бикарбонат, мочевина ва бошқалар) қўшиб, аралашма 150—180° да парчаланади; бу вақтда газ маҳсулотлар (азот, карбонат ангдрид, сув буғи ва бошқалар) ажралиб чиқиб, системада микрофовакли структура ҳосил бўлади.

Қандолатчилик кўпиклари (торт ва бошқа ноз-неъматлар) ҳам қаттиқ кўпиклар жумласига киради.

7- §. Аэрозоллар

Суюқлик ёки қаттиқ жисм заррачаларининг газ муҳитда (масалан, ҳавода) тарқалиши натижасида ҳосил бўлган микрогетероген дисперс системалар *аэрозоллар* деб аталади. Барча аэрозоллар икки группага бўлинади—табиий аэрозоллар ва техник аэрозоллар. Табиий аэрозоллар Ер атмосферасида содир бўладиган турли процесслар натижасида келиб чиқади. Техник аэрозоллар инсоннинг ишлаб чиқариш фаолияти (руда қазиш ва уни қайта ишлаш, кўмир қазиш, турли материалларни майдалаш, цемент ишлаб чиқариш ва ҳоказолар) туфайли пайдо бўлади. Саноатда пайдо бўладиган аэрозоллар, кўпинча, инсон саломатлигига салбий таъсир кўрсатади. Улар табиатга ҳам зарар етказади. Шу сабабли техник аэрозолларни йўқотиш жамият олдида турган актуал масалалардан бири ҳисобланади.

Лекин қишлоқ хўжалигида (масалан, экинларга сепиладиган инсектицидлар), саноатда (бўёқ сифатида) ишлатиладиган сунъий аэрозоллар кўп ҳолаларда меҳнат унумдорлигини оширади.

Аэрозоллар ҳам худди бошқа дисперс системалар каби диспергация ва конденсация усуллари билан ҳосил қилинади. Энг кўп қўлланиладиган диспергация усуллари билан танишиб ўтамиз.

1. Моддани электр майдонида сачратиш усули. Бу усулда аэрозол ҳосил қилиш учун электр кучланиш манба қутбларининг бирга уланган пульверизатор (пуркагич) ёрдамида сачратилади. Бу усул билан деярли барқарор аэрозоль олиш мумкин.

2. Эритмани босим остида ҳаво ёрдамида сачратиш усули. Бу усулда аэрозоль ҳосил қилиш учун турли конструкциядаги пульверизаторлар ишлатилади.

3. Моддани ультратовуш ёрдамида майдалаш. Бу метод деярли юқори концентрациядаги дисперс фазага эга бўлган аэрозоль тайёрлашга имкон беради. Бу методдан антибиотикларнинг сувдаги эритмаларини ҳосил қилишда фойдаланилади.

4. Суюқ моддани ультрацентрифуга ёрдамида сачратиш. Дисперс фаза моддасининг сувдаги эритмасидан кўп миқдорда тайёрлаш керак бўлган ҳолларда бу усулдан кенг фойдаланилади.

Аэрозолларнинг электр хоссалари. Қутбли суюқлик ҳавода сачратилганида унинг майда томчилари ҳавода мусбат ёки манфий ионларни ўзига қамраб олиб томчи мусбат ёки манфий зарядли бўлиб қолади.

Лекин атмосферадаги ионлар миқдори саноат мақсадларида зарур бўлган зарядли аэрозоллар ҳосил қилиш учун етарли концентрацияда эмас. Бундай ҳолларда ҳавони турли методлар ёрдамида ионлашга тўғри келади. Масалан, бирор газни аэрозоль заррачаларидан тозалаш мақсадида аэрозол электр ёрдамида сунъий йўл билан зарядланади, чунки зарядли заррачалар қарама-қарши зарядли қутбга осон чўкади.

Аэрозоллар оптик хоссаларга эга. Уларда ёруғлик кучли ёйилади. Шунга асосланиб, аэрозоллардан тутун пардалар сифатида кенг фойдаланилади. Барча аэрозоллар ичида фосфат ангидрид (P_2O_5) аэрозоли ёруғликни энг кўп ёйиш ва қайтариш хоссасига эга, P_2O_5 нинг ниқоблаш таъсири бирга тенг деб қабул қилинган.

8-§. Тупроқ коллоидлари

Тупроқ коллоидлари ернинг сирт қаватида учрайдиган коллоидлар бўлиб, уларда дисперс фаза ролини диаметри 1 нм дан 100—200 нм гача бўлган жуда майда тупроқ заррачалари, дисперс муҳит ролини эса тупроқ эритмаси бажаради. Тупроқ коллоидлари ҳосил бўлишида тупроқ эритмасининг роли катта. Тупроқ эритмаси тупроқнинг суюқ фазаси бўлиб, у ўзида турли моддаларни эритган сувдан иборат. Тупроқ эритмасининг таркиби тупроқ ҳосил қилувчи тоғ жинс-

ларининг хоссаларига, тупроқнинг типига, ерга ўғит солинган-солинмаганлигига боғлиқ.

Тупроқ эритмасидаги коллоид заррачаларнинг умумий миқдори турли хил тупроқларда турлича бўлади. Енгил тупроқларда коллоидлар кам, оғир тупроқларда кўп учрайди.

Тупроқ коллоидлари қуйидаги уч группага бўлинади: 1) минерал коллоидлар (тупроқнинг коллоид-дисперс ҳолатдаги минераллари), 2) органик коллоидлар (чириш натижасида ҳосил бўладиган гумус кислоталар) ва 3) органик-минерал коллоидлар (минерал-органик моддалардан иборат мураккаб дисперс системалар). Тупроқ коллоидларининг агрономик аҳамияти катта. Тупроқ коллоидларининг миқдори ва таркиби тупроқнинг шимиш қобилиятига, тупроқда қумоқ-қумоқ зарурий структуралар ҳосил бўлишига ҳамда тупроқнинг бошқа хоссаларига катта таъсир кўрсатади.

Тупроқнинг шимиш хусусияти деганда тупроқнинг газларни, суюқликларни, эриган моддаларни ва тупроқ орқали ўтган сувдаги қаттиқ заррачаларни ушлаб қолиш хусусияти тушунилади. Совет олими академик К. К. Гедройц таълимотига кўра тупроқнинг шимиш хусусияти биологик, химиявий, физик-химиявий, физик ва механик шимишдан иборат.

Тупроқнинг биологик шимиш хусусияти тупроқдаги микроорганизмлар фаолиятидан келиб чиқади. Химиявий шимилишда эриган модда тупроқдаги турли компонентлар билан реакцияларга киришиб, ёмон эрувчан моддалар ҳосил қилади, ҳосил бўлган моддалар эса тупроқнинг қаттиқ фазаси таркибига ўтади.

Физик-химиявий шимиш тупроқ коллоидлари иштирокида содир бўлади. Тупроқ коллоидлари ўз катионларини бошқа катионларга алмаштира олади. Тупроқ коллоидига бирор эрувчан туз таъсир этганида катионларнинг алмашиниши қуйидаги схема бўйича боради:

$$[ТК]\,M_1 + M_2 \rightleftarrows ТК\,[M_2] + M_1$$

бу ерда *ТК* — тупроқ коллоид заррачаси, M_1 ва M_2 — катионлар. Шу тариқа алмашина оладиган катионлар алмашинувчан ёки шимилувчан катионлар дейилади. Таркибида шимилувчан катиони бор майда тупроқ заррачаларининг жами тупроқнинг *шимилувчан комплекси* деб аталади. Қальций ва қисман магний иони тупроққа энг кўп шимиладиган катионлардир. Шўр тупроқларда кальций ва магний ионларидан ташқари, натрий ионлари ҳам анча миқдорда бўлади. Кислотали тупроқларда кальций ва магний ионларидан ташқари алюминий ҳамда водород ионлари бўлади. Маълум миқдор, масалан, 100 г тупроққа шимилган катионларнинг милли-эквивалентлар билан ифодаланган умумий миқдори *тупроқнинг шимиш* (алмаштириш) *сиғими* дейилади. Масалан, қора тупроқнинг шимиш сиғими 100 г тупроқ учун 25—50 миллиэквивалентни ташкил қилади.

Табиатда тупроқ коллоидлари фақат тоғ жинслар ва минералларнинг емирилишидангина эмас, балки тупроқдаги мавжуд органик ва анорганик моддалар орасида амалга ошадиган химиявий реакциялар натижасида ҳам ҳосил бўлади. Тупроқнинг юқори дисперс қисми сифат ва миқдор жиҳатидан ҳамма ерда бирдек эмас: баъзиларида кўп ва баъзиларида кам бўлиши мумкин. Масалан, «семиз» ерларда коллоид-дисперс заррачалар 50%ни, созтупроқда 30%, қумли тупроқларда 3% ни ташкил қилади.

Баъзан шўрхок ерларга гипс солиш, яъни натрий ионларини кальций ионлари билан алмаштириш тупроқнинг сифатини оширади. Бунда ионларнинг коллоидларни коагуляциялаш қобилияти ортади, тупроқнинг структураси мустаҳкамланади.

Бу жиҳатдан академик К. С. Аҳмедов таклиф қилган сувда эрувчан юқори полимер моддалар (масалан, К-4 препарат) катта аҳамиятга эга. Тупроқ коллоидга адсорбланган катионлар тупроқнинг физик-химиявий хоссаларини ўзгартиради ва ўсимликка бевосита таъсир кўрсатади. Масалан, тупроқда оз миқдорда Na^+, K^+ ва NH_4^+ ионлари бўлса, ўсимлик яхши ривожланади. Агар тупроқнинг ютувчи комплекси бу ионларга батамом тўйинган бўлса, бундай тупроқда ўсимлик нобуд бўлади. Шу сабабли ерга нормадан ортиқ минерал ўғит солиш тупроққа катта зарар келтиради.

Катионларнинг тупроқ коллоидларига адсорбланиш процесси қайтар процессдир, шу сабабли катион алмаштириш орқали тупроқни керакли катионлар билан таъминлаш ва тупроқдаги ютувчи комплекслар таркибини ўзгартириш мумкин.

Анионларнинг тупроқ коллоидларига адсорбланиш характери катионларникидан тамомила фарқ қилади. Масалан, NO^-_3, Cl^- каби анионлар тупроқ коллоидларига ютилмайди. Улар тупроқ эритмасида эркин ҳаракат қилади. Лекин фосфат PO^{3-}_4 анионлар тупроқ коллоид заррачаларининг бевосита сиртига адсорбланади. Қам кислотали, нейтрал ва ишқорий тупроқларда эса PO^{3-}_4 анионлар тупроқ коллоидларига чуқурроқ адсорбланади. Тупроқ коллоидларида Ca^{2+}, Al^{3+} ва Fe^{3+} катионлари билан PO^{3-}_4 ионлар реакцияларга киришиб, сувда кам эрувчан кальций, алюминий ва темир фосфат чўкмаларини ҳосил қилади. Демак, PO^{3-}_4 анионларининг тупроқ коллоидларига адсорбланиши қайтмас процесс тарзида боради.

Тупроқда коллоидларнинг мавжудлиги туфайли тупроқ буферлик хусусиятига эга; тупроққа бир оз кислота ёки ишқор қўшилса, тупроқ ўзининг pH қийматини ўзгартирмай сақлаб қолишга интилади. Фараз қилайлик, тупроқда органик модда емирилиши натижасида ёки унга кислотали ўғит солиш орқали тупроқ эритмасида водород ионлар (H^+) концентрацияси ошириб юборилган бўлсин. Бунда тупроқнинг ютувчи комплекси тупроқ эритмасидаги водород ионларини ўзидаги бошқа катионларга (масалан, Ca^{+2} ионларига) алмаштиришга интилади, у ҳолда ютувчи комплекс билан водород ионлар ораси-

да алмашиниш реакция содир бўлади. Тупроқ эритмасидаги водород ионлар концентрацияси камайиб, тупроқ аввалги pH қийматига эришади. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, ҳамма тупроқлар ҳам бирдек буферликка эга эмас. Минерал ва органик коллоидларга бой «семиз» тупроқларнинг буферлик кучи катта бўлгани ҳолда, қумли «озғин» ерларнинг буферлиги жуда кичик. Шу жиҳатдан ҳам «озғин» ерларни (алмашлаб экиш ёки етарли миқдорда ўғитлаш йўли билан) «семиртириш» катта аҳамиятга эга.

XVII бобга оид савол ва топшириқлар

1. Микрогетероген системалар, кўпиклар, суспензия, аэрозоль ва эмульсия тушунчаларига аниқ таъриф беринг.
2. Суспензия ва эмульсиянинг бир-биридан фарқи нима? Улар қайси хоссалари билан бир-бирига ўхшайди?
3. Микрогетероген ва ультрамикрогетероген системаларга мисоллар келтиринг.
4. Эмульсияларнинг типлари, эмульсия фазаларининг ўзгариши, коалесценция тушунчаларини таърифлаб беринг. Эмульсиялар қандай ҳосил қилинади?
5. Эмульгатор ва унинг роли ҳақида академик П. А. Ребиндер таълимотини айтиб беринг. Мисоллар келтиринг.
6. Эмульсияларнинг молекуляр-кинетик хоссалари ҳақида нималар биласиз?
7. Эмульсияларнинг емириш усулларини бирма-бир айтиб беринг.
8. Ярим коллоидлар ва уларнинг аҳамияти ҳақида нималар биласиз?
9. Концентрланган кўпиклар қандай ҳосил қилинади? Кўпикларнинг аҳамияти ҳақида нималар биласиз?
10. Аэрозолларнинг фойда ва зарари ҳақида сўзлаб беринг.
11. Аэрозолларнинг молекуляр-кинетик хоссалари асосида икки синфга бўлиниши ҳақида нималар биласиз? Стокс қонуни нима?
12. Аэрозолларнинг электр, оптик хоссалари ҳақида сўзлаб беринг.
13. Тупроқ коллоидлари нимадан иборат ва уларнинг қандай аҳамияти бор?

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. **А. И. Болдырев.** Физическая и коллоидная химия. 1983, М
2. **Ҳ. Р. Раҳимов.** Физик ва коллоид химия, 1974, Тошкент.
3. **Х. Р. Рустамов.** Физик химия, 1983, Тошкент.
4. **К. С. Ахмедов, Ҳ. Р. Рахимов.** Коллоид химия, 1984, Тошкент.
5. **А. Абдусаматов, А. Раҳимов, С. Мусаев.** Физик ва коллоид химия, 1982, Тошкент.
6. **Д. В. Фридрихсберг.** Курс коллоидной химии. 1984, Ленинград.

МУНДАРИЖА

Сўз боши 3

Биринчи қисм. ФИЗИК ХИМИЯ 4
I боб. Модданинг тузилиши 6
Савол ва топшириқлар 19
II боб. Химиявий термодинамика ва термохимия асослари 19
Гесс қонунининг амалда қўлланилиши 26
Модда бир фазадан бошқа фазага ўтганда энтропиянинг ўзгариши . . . 34
Хотима 39
Савол ва топшириқлар 40
III боб. Эритмалар 41
III бобга доир масалалар ечиш 95
Савол ва топшириқлар 97
IV боб. Химиявий кинетика 98
Савол ва топшириқлар 124
V боб. Катализ 125
Савол ва топшириқлар 132
VI боб. Фотохимиявий реакциялар 132
Савол ва топшириқлар 136
VII боб. Химиявий мувозанат 136
VII бобга доир савол ва топшириқлар 154
VIII боб. Электр химия. Электр юритувчи кучлар 155
Контрол савол ва топшириқлар 176
IX боб. Коллоид химия 177
Савол ва топшириқлар 186
X боб. Коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик ва оптик хоссалари 187
Савол ва машқлар 197
XI боб. Сирт ҳодисалар 197
Савол ва масалалар 207
XII боб. Адсорбция 207
Савол ва топшириқлар 233
XIII боб. Коллоид системаларнинг электр хоссалари 234
XIII бобга доир мисол ва масалалар 241
XIII бобга доир савол ва машқлар 242
XIV боб. Лиофоб золларнинг барқарорлиги ва коагуляцияси 243
Савол ва масалалар 252
XV боб. Юқори молекуляр моддаларнинг эритмалари ҳақидаги таълимот 252
Савол ва топшириқлар 274
XVI боб. Геллар ва ивиқлар 275
XVI бобга доир савол ва топшириқлар 286
XVII боб. Микрогетероген системалар. Кўпиклар. Суспензиялар. Аэрозоллар. Эмульсиялар. Кукунлар 286
XVII бобга оид савол ва топшириқлар 296
Фойдаланилган адабиётлар 297

На узбекском языке

ШАРИФ НАЗАРОВ

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие для студентов сельскохозяйственных институтов

Ташкент «Мехнат» 1988

Махсус редактор *Ҳ.Р.Раҳимов*
Бўлим мудири *А.Абдурасулов*
Редактор *К. Турдиева*
Кичик редактор *Н.Каримова*
Муқова рассоми *Г.Просвиров*
Бадиий редактор *И.Кученкова*
Техредактор *Т.Грешникова*
Корректор *М. Саидбоева*

ИБ № 260

Теришга берилди 27.04.88. Босишга рухсат этилди 06.09.88. Формат 60×90¹/₁₆ № 1 босма қоғозга «Литературная» гарнитурада юқори босма усулида босилди, Шартли босма 19,0. Шартли кр.-отт. 19,21. Нашр л. 20,43. Тиражи 6000. Баҳоси 1 с. 10. Зак. № 3070.

«Мехнат» нашриёти, 700129. Тошкент, Навоий, 30. Нашр. 216—87.

Ўзбекистон ССР Нашриётлар, полиграфия ва китоб савдоси ишлари Давлат комитети. Тошкент «Матбуот» полиграфия ишлаб чиқариш бирлашмасининг Бош корхонасида терилиб, 1-босмахонасида босилди. Тошкент, Ҳамза кўчаси, 21.

Назаров Ш.

Н18 Физик ва коллоид химия: Қ. ҳ. ин-ти студ. учун ўқув қўлланма.— Т.: Меҳнат, 1988.—304 б.

Ушбу қўлланмада физик ва коллоид химиянинг асосий бўлимлари, модданинг тузилиши, кимиявий термодинамика ва термохимия асослари, кимиявий кинетика, коллоид эритмаларнинг молекуляр-кинетик хоссалари ёритилган.

Қўлланмада физик ва коллоид химия бўйича бериладиган маълумотларни умумий биология ва ветеринария, агрономиядан олинган мисоллар билан тушунтиришга аҳамият берилган.

Қўлланма қишлоқ хўжалик институтларининг студентлари учун мўлжалланган, ундан қишлоқ хўжалик техникумларининг ўқувчилари ҳам фойдаланишлари мумкин.

Назаров Ш. Физическая и коллоидная химия.

ББК 24.5я73+24.6я73

КИТОБХОНЛАР ДИҚҚАТИГА!

«Меҳнат» нашриёти 1988 йилда китобхонларга ўзбек тилида қуйидаги китобларни тақдим этади:

1. Қ. Аҳмеров, П. Турсунхўжаев. **Химия халқ хўжалигида.**

Ҳозирги вақтда саноат, техника, қишлоқ хўжалиги ва бошқа кўпгина соҳаларда химия фани ютуқларидан самарали фойдаланилмоқда.

Мазкур китобчада химиянинг озиқ-овқат ва балиқчилик саноатида, қишлоқ хўжалигининг деҳқончилик, чорвачилик тармоқларида, шунингдек маиший турмушдаги роли қизиқарли мисоллар орқали очиб берилган.

Китоб кенг китобхонлар оммасига мўлжалланган.

2. З. Эгамбердиев, З. Эгамбердиева. **Табиат бағрида.**

Ушбу рисолада фасллар фазилати, одамлар саломатлиги, табиат инъомлари ва унинг мўъжизаларидан намуналар келтирилган.

Оммабоп тилда ёзилган ушбу рисола кенг китобхонларга мўлжалланган.

3. Ш. Қ. Қурбонов ва б. **Қишлоқ хўжалик ишлаб чиқаришини бошқариш.**

Қишлоқ хўжалик техникумларининг ўқувчилари ва ўрта звено раҳбар ва мутахассисларига мўлжаллаб ёзилган мазкур қўлланмада социалистик қишлоқ хўжалик ишлаб чиқаришини бошқаришнинг ҳозирги актуал масалалари ёритилган.

Авторлар қўлланмани ёзишда марксизм-ленинизм классиклари асарларидан, КПСС ва Совет ҳукумати қарорларидан, шунингдек қишлоқ хўжалик ишлаб чиқаришга оид материаллардан фойдаланганлар.

4. Н. И. Акимов, В. Г. Ильин ва б. Қишлоқ хўжалик ишлаб чиқариш объектларида граждан мудофааси.

Қишлоқ хўжалик олий ўқув юртларининг студентлари учун мўлжалланган. Китобда аҳолини, чорва молларини, ўсимликларни, қишлоқ хўжалик маҳсулотларини ялпи қирғин қуролидан сақлаш; радиацион, химиявий ва биологик разведка ва дозиметрик контрол қиладиган асбоблар; кучли радиация билан зарарланган ерларда қишлоқ хўжалигини юритиш масалалари кўрилади.