

M.A. Tursunov, H.T. Avezov,  
Sh.Sh. Xudoyberdiyev, S.A. Karomatov

# FIZIKAVIY VA KOLLOID KIMYO

Darslik

54410751  
24.6 ya 73  
55

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

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI

M.A. Tursunov, H.T. Avezov,  
Sh.Sh. Xudoyberdiyev, S.A. Karomatov

## FIZIKAVIY VA KOLLOID KIMYO

60710100 – Kimyoviy texnologiya ta'lim yo'nalishi  
talabalari uchun darslik

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI  
AXBOROT-RESURS MARKAZI

INV No C/534511

BuxDU ARM  
ABONEMENT No \_\_\_\_\_

“Durdona” nashriyoti  
Buxoro – 2022

UO'K 544(075) ✓

24.5ya7 24.6yo 83

F 58 53

Fizikaviy va kolloid kimyo [Matn] : darslik / Sh.Sh. Xudoyberdiyev [va boshq.] -Buxoro: "Sadridin Salim Buxoriy" Durdona, 2022.-260 b.

KBK 24.5ya7

Ushbu darslik amaldagi fan dasturi asosida tayyorlangan bo'lib, unda kimyoviy termodinamika, termokimyo, kimyoviy muvozanat, statistik termodinamika muammolari, qaytmas jarayonlar termodinamikasi, fazaviy muvozanat, bir-, ikki- va uch komponentli sistemalar va ularning holat diagrammalari to'g'risida batafsil ma'lumot berilgan.

Har bir mavzu reja asosida yozilgan bo'lib, mavzular so'nggida takrorlash uchun savol, masala va mashqlar keltirilgan.

Darslik 60710100 – Kimyoviy texnologiya yo'nalishi talabalari uchun mo'ljallangan. Undan nafaqat kimyoviy texnologiya ta'lim yo'nalishi talabalari balki, kimyo, biologiya, ekologiya va tabiatdan foydalanish, agronomiya va tuproqshunoslik ta'lim yo'nalishlari talabalari ham foydalanishlari mumkin.

**Taqrizchilar:** *BuxMTI "Neft-gaz ishi" kafedrası professori, kimyo fanlari doktori, prof. Do'stov H.B.*  
*BuxDU "Organik va fizkolloid kimyo" kafedrası katta o'qituvchisi, kimyo fanlari falsafa doktori PhD Sulaymonova Z.A.*

**O'quv qo'llanma Buxoro davlat universitetining 2022-yil 5-dekabrda 544-sonli buyrug'iga asosan nashr etishga ruxsat berilgan. Ro'yxatga olish raqami 544-06.**

ISBN 978-9943-9046-4-4

## KIRISH. FIZIKAVIY KIMYO VA UNING MUAMMOLARI. FIZIKAVIY KIMYONING RIVOJLANISH TARIXI

**Tayanch iboralar:** *kvant-mexanikaviy uslub, statistik uslub, termodinamik uslub, moddalar tuzilishi, termodinamika, kimyoviy muvozanat, fazaviy muvozanat, eritmalar, elektrokimyo, fotokimyo, sirt hodisalar fizikaviy kimyosi, fizikaviy kimyoning rivojlanish tarixi.*

### **Fizikaviy kimyoning ta'rifi.**

Kimyoviy hodisalar turli-tuman bo'lsada, ularning barchasi umumiy qonu-niyalarga bo'ysunadi. Bu qonuniyatlarni esa fizikaviy kimyo fani o'rganadi.

Kimyoviy hodisalar fizikaviy jarayonlar bilan birgalikda sodir bo'ladi. Issiqlik berilishi, elektromagnit tebranishlarning chiqarilishi yoki yutilishi, elektr tokining paydo bo'lishi shular jumlasidandir. Ikkinchi tomondan, fizikaviy jarayonlar ta'sirida kimyoviy hodisalar sodir bo'ladi. Masalan, qizdirish ta'sirida harorat ko'tariladi, molekula ichidagi tebranma harakat oshib atomlar orasidagi bog'lar zaiflashadi va kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi. Ko'pgina reaksiyalar esa ultratovush yoki yorug'lik ta'sirida inisirlanadi.

Bundan 250 yil oldin Fizikaviy kimyoning asoschisi M.V. Lomonosov bu fanga quyidagicha ta'rif bergan edi: "Fizikaviy kimyo-fizikaviy ko'rsatma va tajribalarga asoslanib murakkab jismlarda kimyoviy reaksiyalar orqali qanday jarayonlar sodir bo'lishini tushuntiradigan fandir". Oradan ikki yarim asrdan ko'proq vaqt o'tgan bo'lsa hamki, bu ta'rif o'z kuchini yo'qotgani yo'q.

Fizikaviy kimyoning hozirgi zamon ta'rifi esa quyidagicha: Fizikaviy kimyo kimyoviy jarayonlar bilan fizikaviy hodisalar orasidagi o'zaro bog'liqlikni o'rganadi. Kimyoviy tarkib bilan moddalarning tuzilishi va xossalari orasidagi qonuniyatlarni aniqlaydi. Reaksiya tezligi va mexanizmini, ularning borish sharoitiga qarab o'rganadi.

Fizikaviy kimyoni fizika va kimyo orasidagi fan deb atash mumkin. Chunki u materiya harakatining fizikaviy va kimyoviy aylanish qonunlarini o'rganadi. Fizikaviy kimyo har ikki fanning nazariy va amaliy uslublaridan hamda o'zining xususiy uslublaridan

foydalanib kimyoviy jarayonlarning borish qonunlarini hamda kimyoviy muvozanat hosil bo'lish sharoitlarini o'rganadi.

**Fizikaviy kimyoviy tadqiqot uslublari.** Fizikaviy kimyoda fizika kimyoviy tadqiqot uslublari sifatida nazariy fizikaning uch uslubidan foydalaniladi:

**Kvant-mexanikaviy uslub** - materiya tuzilishining korpuskulyar - to'liq tasavvurlariga, energiyaning diskretligiga asoslangan va atom - molekular tuzilishini, kimyoviy bog'lanishlarni, moddalarning reaksiyon qobiliyatini o'rganishda keng qo'llaniladi.

**Statistik uslub** - yordamida alohida molekularlarning xossalriga asoslangan holda moddaning umumiy (makroskopik) xossalari haqida xulosa chiqarishga imkon beradi. Statistik uslub moddani o'rganishda ehtimollik nazariyasini qo'llaydi.

**Termodinamik uslub** - moddalarning umumiy xossalarini qonuniyat asosida bog'laydi va ular asosida bu xossalardan birini boshqa bir xossalarning eksperimental ko'rsatkichlaridan foydalangan holda hisoblaydi. Bunda reaksiya mexanizmi ko'rib chiqilmaydi.

Nazariy fizikaning bu uslublari va moddalar haqida turli fizik-kimyoviy usullar bilan olingan eksperimental ma'lumotlar Fizikaviy kimyoning asosiy maqsadi-kimyoviy reaksiyalar yo'nalishi va chegarasining tashqi ta'sirlar hamda reaksiyada ishtirok etgan moddalarning tuzilishiga bog'liqligini aniqlashda qo'llaniladi.

#### **Fizikaviy kimyoning asosiy bo'limlari**

Materiya harakatining fizik va kimyoviy shakllari bir-biri bilan uzviy bog'liq. Shuning uchun fizikaviy kimyoning bo'limlarini fizikadan ajratib olish ancha mushkul va qaysidir darajada shartli hisoblanadi. Shunga qaramay fizikaviy kimyoning quyidagi bo'limlarini ajratish qabul qilingan.

**Moddalar tuzilishi** - bu bo'limda atom va molekular tuzilishi, shuningdek moddalarning agregat holatlari o'rganiladi. Moddalar tuzilishini eksperimental o'rganishda molekulyar spektroskopiya uslubi keng qo'llaniladi. Moddaning agregat holatlarini o'rganishda molekularlarning gazlarda, suyuqliklarda va kristallardagi o'zaro ta'siri ko'rib chiqiladi.

**Kimyoviy termodinamika** - umumiy qonunlar asosida termodinamika kimyoviy muvozanat qonunlarini o'rganadi. Kimyoviy termodinamikaning bir qismi termokimy bo'lib, unda kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlari ko'rib chiqiladi. Kimyoviy

termodinamika kimyoviy tarkibning fundamental ahamiyatini belgilaydi. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarini, shuningdek reaksiyaga kirishayotgan moddalarning termik xarakteristikalarini o'rganish reaksiyaning o'z-o'zidan borish kriteriyasini hamda muvozanat kriteriyasini aniqlashga imkon beradi. Natijada kimyoning muhim qonunlaridan biri - massalar ta'siri qonuni haqida xulosa chiqariladi.

*Fazoviy muvozanat* - turli sondagi fazalar va moddalardan tashkil topgan geterogen sistemalar bo'ysunadigan umumiy qonuniyatlar Gibbsning fazalar qoidasi yordamida aniqlanadi. Fazalar qoidasidan foydalanib diagrammalar tuziladi va ular yordamida sistemaning qizdirilgandagi, sovutilgandagi, konsentrasiya o'zgartirilgan holatlari kuzatib boriladi.

*Eritmalar* - bo'limida elektrolit va elektrolitmaslar eritmalarining xossalari, bu xossalarning konsentrasiyaga, moddalar tabiatiga bog'liqligi ko'rib chiqiladi. Eritmalar bo'limi Fizikaviy kimyoning eng muhim bo'limlaridan biri bo'lib hisoblanadi. Chunki kimyoviy, biokimyoviy va biologik jarayonlarning eng ko'p qismi suyuq fazada sodir bo'ladi.

*Elektrokimyo* - bo'limi konduktometriya, potensimetriya, polyarografiya, amperometriya, elektrokimyoviy taxlil usullarining poydevori bo'lib hisoblanadi. Bu bo'limda elektrolit eritmalarining ba'zi xususiyatlari, eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi, elektrokimyoviy elementlar va elektr yurituvchi kuchlar o'rganiladi.

*Fotokimyo* - bu bo'limning asosiy vazifasi kimyoviy jarayonlar bilan yoritilayotgan yorug'lik energiyasi orasidagi bog'liqlikni o'rganishdan iboratdir. Fotokimyoviy jarayonlarni tadqiqot qilish fotosintez jarayonining mexanizmini tushunish uchun juda zarur. Chunki u yer yuzasidagi eng katta masshtabdagi sintetik jarayondir.

*Sirt hodisalar fizikaviy kimyosi* - bo'limida geterogen sistemalar fazalari chegarasida bo'ladigan hodisalar ko'rib chiqiladi. Asosan adsorbsion-desorbsion muvozanatlar bilan bog'liq jarayonlar muhim rol o'ynaydi.

### **Fizikaviy kimyoning rivojlanish tarixi**

Fizikaviy - kimyoning fan sifatida paydo bo'lishi XVIII asrning o'rtalariga to'g'ri keladi. Dunyoda birinchi marta fizik-kimyo kursini M.V. Lomonosov tashkil etgan (1752-1754 y). O'zining fizik-kimyoviy tadqiqotlari asosida Lomonosov kimyoga o'zgacha ta'rif

berdi. U moddalarning xossalarini tabiatdagi barcha o'zgarishlar materiya harakati bilan bog'liq deb ifodalaydi. U birinchi marta moddalar massasining saqlanish qonunini ta'rifladi va bu qonun tabiatning umumiy qonuni sifatida e'tirof etildi.

Lomonosov ta'limoti uning materialistik qarashlari bilan belgilanadi. U o'zining ishlarida atomistik nuqtai-nazardan yondashib issiqlikning sintetik tabiatga ega ekanligi haqida xulosa chiqardi. Bu xulosa Lomonosovga absolyut 0 harorat mavjudligini isbotlashga imkon berdi. Qaysikim, bu haroratda zarrachalarning tebranma harakati to'xtaydi. Shunga bog'liq ravishda issiqlikning o'z-o'zidan sovuq jismdan issiq jisimga o'tishi mumkin emasligi aniqlandi. Bu xulosa termodinamika ikkinchi qonunining ta'riflaridan biridir.

Eritmalarning xossalarini tekshirib turib Lomonosov birinchi marta eritma konsentrasiyasining oshishi uning muzlash haroratining pasayishiga olib kelishini aniqladi.

XVIII asrning oxirida fizik-kimyoning keyingi rivojlanishida Lavuaze, Laplas (1779-1784 y) lar tomonidan issiqlik sig'imi va reaksiyalarning issiqlik effektini o'rganish tadqiqotlari katta ahamiyatga ega bo'ldi.

1800 yilda kimyoviy muvozanat va unga reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentrasiyaga ta'siri tushunchalari fanga kiritildi (M. Bertlo).

XIX asrning birinchi yarmida Lomonosovning atomistik tushunchalari J. Dalton, Gey-Lyussak, A. Avogadro ishlarida rivojlantirildi.

G. Devi, M. Faradey, I.Ya. Berselius tadqiqotlari natijasida elektroliz qonunlari (Faradey qonunlari, 1830 y) yaratildi. Rus olimi Gess tomonidan kashf etilgan (1840 y) termokimyoning asosiy qonuni ham shu vaqtlarga to'g'ri keladi.

Fizikaviy kimyo kursini o'qitish birinchi marta (1865 y) Xarkov universitetida tashkil qilindi. Shu davrdan buyon fizik-kimyo kursi barcha oliy o'quv yurtlarida doimo o'qitilib kelinmoqda.

Fizik-kimyoning rivojlanishida D.I. Mendeleevning ishlari, 1-navbatda u yaratgan davriy qonun (1869 y) katta ahamiyatga ega bo'ldi. Davriy qonun turli kimyoviy elementlarning yagona tabiatga ega ekanligini isbotlab berdi.

D.I. Mendellevning davriy qonuni hozirgi davrda ham kimyoviy elementlar va ular birikmalarining xossalarini sistemalashtirishda asos bo'lib xizmat qilmoqda.

D.I. Mendeleev ishlari eritmalar hosil bo'lishida kimyoviy o'zaro ta'sirlarning rolini ko'rsatib beradi. Uning gazlar bosimini tadqiqot qilish ishlari esa ideal gazlarning holat tenglamasi yaratilishiga sabab bo'ldi.

1867 yilda N.N. Beketov ishlardan so'ng shved olimlari K. Guldberg hamda P.Vaage lar tomonidan massalar ta'siri qonuni ta'riflandi. So'ngra Ya.Vant-Goff tomonidan kinetik qonunlarning matematik ifodasi ishlab chiqildi. N.A. Menshutkin tomonidan (1887 y) eritmalaridagi kimyoviy reaksiyalar kinetikasi o'rganildi va erituvchining roli aniqlandi.

S. Arrenius tomonidan (1887 y) elektrolitik dissosilanish nazariyasi yaratildi hamda kimyoviy reaksiya tezligiga haroratning ta'siri o'rganildi (1889 y).

Muvozanatning termodinamik nazariyasi rivojlanishiga J. Gibbsning roli beqiyos bo'ldi. U termodinamik funksiyalarning umumiy nazariyasini yaratdi va fazalar qoidasini keltirib chiqardi. Shuningdek, Gibbs statistik termodinamikaga asos soldi (1873-1878 y).

1881 - 1885 yillarda A. Le-Shatele prinsipi ta'riflandi. Shuningdek, elektrolitik dissosilanishning mikdoriy nazariyasi yaratildi.

XX asr boshlarida moddalar tuzilishi haqidagi ta'limot to'g'risida qator kashfiyotlar qilindi (V. Tomson, M. Plank, P.N. Lebedev, A. Bekkerel, P. Kyuri, M. Skladovskaya-Kyuri ishlari). Shunday qilib, XX asr boshlarida fizik-kimyoning fan sifatidagi asosiy yo'nalishlari belgilandi.

XX asrda fizik-kimyoning rivojlanishi statistik va kvant mexanikasining paydo bo'lishi, spektrlarning o'rganishni yangi eksperimental usullarning yaratilishi, chuqur vakuum, yuqori bosim va past haroratlarning olinishi tufayli jadallashdi. Bu davrning ulkan yutuqlaridan biri E. Rezerford (1991 y) tomonidan atomning yadro modeli yaratilishi bo'ldi.

### **O'rta Osiyoda fizik va kolloid kimyo sohasidagi eng muhim izlanishlar va yaratilgan qonuniyatlar**

O'zbekistonda fizik kimyo Beruniy, Ibn-Sino, Amir Temur,

Ulug'bek davrlarida taraqqiy etgan deyish mumkin.

Xorazmlik Abu Rayhon Muhammad ibn Ahmad al-Beruniy (973-1048yy) «Qimmatbaho toshlarni bilib olish bo'yicha ma'lumotlar» («Mineralogiya») kitobida yoqut, la'l, olmos, zumrad, aqiq, marvarid, lojuvard, billur, feruza, marjon, zabarjad kabi minerallar hamda oltin, kumush, simob, temir, mis, qalay, qo'rg'oshin kabi metallar to'g'risida ma'lumotlar berdi. U dunyoda birinchi bo'lib toshlarning solishtirma og'irliklarini o'lchadi (aniqladi); minerallarni, metallarni qanday vujudga kelishini, ranglari, xossalari, xususiyatlari, metallarni rudadan ajratish yo'llarini (texnologiyasini) ilmiy asoslab berdi. Minerallarni turlarga ajratdi, toshlarning qattiqligi, tiniqligi, og'irlik va magnitga tortilish xususiyatlari haqida fikr yuritdi.

Buxorolik Abu Ali ibn Sino (980 – 1037yy) birinchi bo'lib distillangan suv oldi; siydik (peshob)ni rangi, hidi, tiniqligi bo'yicha tahlil qildi; 1200ta mineral dorilar ustida ishladi.

U tabiatda mutloqlik yo'q, har qanday jism harakatda bo'ladi degan fikrni olg'a surdi. «Ma'dan va oliy jinslar» nomli risolasida minerallarni – toshlar, oltingugurtli ma'danlar, yonar toshlar va tuzlar guruhiga bo'ldi (*1956-yilda uning sharafiga yangi topilgan mineralga «Avitsenit» deb nom qo'yildi*).

Suvni zararsizlantirish uchun filtrlash, haydash, qaynatish kabi fizik-kimyoviy usullarni taklif etdi. Turli xil gilmoyalarning xossalarni o'rganib, ularni insondagi yoqimsiz hidlarni yo'qotishda (ya'ni adsorbsiyada) qo'lladi. Ularni qizdirib, sirka kislota bilan ishlov berib, faollash mumkinligini ko'rsatdi. Gilmoyalarni dorishunoslikda qo'llashda ularning dispersligigi, g'ovakligiga katta e'tibor berdi.

Yurtimizda 1927-yil O'zbekiston Milliy universiteti (o'sha vaqtdagi Turkiston Milliy universiteti)da birinchi bo'lib fizik kimyo kafedrasini tashkil etildi. Professor Alekseyev kafedraga rahbarlik qildi. 1932-yil Samarqand Davlat Universitetida ham professor N.A. Kolosovskiy rahbarligida ana shunday kafedra tashkil etildi. O'zbekistonda fizik kimyoning rivojlanishida N.A. Kolosovskiy, Usanovich, A.M. Murtazayev, V.V.Udovenko, YE.I. Pozner, B.G. Zaprometov, X.U. Usmanov, K.S. Axmedov, R.S. Tillayev, E.O. Oripov, S.S. Xamrayev, A.Y. Yo'lchiboyev, A.A. Agzamxo'jayev, S.N.Aminov, S.Z. Mo'minov, G'U. Raxmatqoriyev va boshqalar muhim hissa qo'shdilar.

# I BOB. IDEAL GAZ QONUNLARI

## 1.1. Gaz qonunlari.

**Tayanch iboralar:** *ideal gazlar, holati, , izotermik, izobarik, izoxorik jarayonlar, intensiv va ekstensiv parametrlar, harorat, issiqlik, bosim, hajm, parsial bosim, nisbiy zichlik.*

Ideal gaz holat tenglamasi yordamida gazning massasi va bosimi, hajmi yoki harorat kabi uchta parametrlardan bittasi o'zgarmas bo'lgan bo'ladigan jarayonlarni tadqiq etish mumkin. Gaz holatining bitta parametri o'zgarmas bo'lgan holdagi qolgan ikki parametrlarning o'rtasidagi miqdoriy bog'lanishlarga gaz qonunlari deyiladi.

Parametrlarning bittasi o'zgarmas bo'lgan holatda kechadigan jarayonlar *izojarayonlar* deb ataladi. Aslida hech bir jarayon parametrlardan birining qiymati qat'iy bir xil bo'lgan holda yuz bera olmaydi. Hamisha harorat, bosim yoki hajmning doimiy bo'lib turishini buzadigan ta'sir albatta bo'ladi. Laboratoriya sharoitidagina biror parametрни yaxshi aniqlik bilan saqlab turish mumkin, ishlab turgan texnik qurilmalarda va tabiatda buni amalga oshirish mumkin emas. Izojarayonlar real jarayonlarning voqelikni taxminan xos ettiradigan ideallashtirilgan modeldir.

Sistemaning barcha fizikaviy va kimyoviy xossalarini yaxlit tarzda uning *holati* deyiladi. Sistemaning holati termodinamik parametrlar bilan xarakterlanadi. Termodinamik parametrlar ikki xil *intensiv* va *ekstensiv* bo'ladi. Massaga bog'liq bo'lmagan parametrlarga **intensiv parametrlar** deyiladi. Intensiv parametrlarga harorat, *bosim, zichlik, konstantrasiya va kimyoviy potentsiallar* kiradi. Bu parametrlarni bevosita eksperimental usulda o'lchash mumkin.

**Harorat** - termodinamik parametrlarning eng muhimlaridan biri bo'lib, sistema yoki jismning issiqlik holatini xarakterlaydi. Turli haroratga ega bo'lgan ikki jism bir-biriga tutashtirilganda issiqlikning yuqori haroratga ega bo'lgan jismdan past haroratga ega bo'lgan jisimga o'tishi eksperimental usulda aniqlangan.

**Issiqlik** - issiqlik almashinuvi jarayonining energetik xarakteristikasi bo'lib, bu jarayonda sistema oladigan yoki beradigan energiya miqdori bilan o'lchanadi. Haroratning birligi Kelvin (K)

bo'lib, termodinamik harorat shkalasi bo'yicha o'lchanadi. Uning Selsiy shkalasi bo'yicha nisbati quyidagicha:

$$T(K) = t^{\circ}C + 273,15 K$$

**Bosim** - sistema holatining muhim parametrlaridan biri bo'lib, faqat sistemaning ichki xossalariga bog'liq bo'ladi. Bosim sistemaning tashqi muhit bilan o'zaro ta'sirini xarakterlaydi. Bosimning birligi Paskal (Pa).

**Hajm** - hajm ham sistema holatining parametri bo'lib, sistemaning makroskopik xossalarini xarakterlaydi. Jismlarning xossalari solishtirma (massa birligining hajmi) yoki molyar (bir mol moddaning hajmi) hajm bilan xarakterlanadi. Hajmning birligi  $m^3$ .

Massaga bog'liq bo'lgan parametrlarga **ekstensiv parametrlar** deyiladi. Ekstensiv parametrlarga *hajm, massa, issiqlik sig'imi, ichki energiya, entalpiya, entropiya va termodinamik potentsiallar* kiradi.

Sistemaning yaxlit olgandagi ekstensiv xossasi uni tashkil etuvchilar ekstensiv xossalari yig'indisidan iborat bo'ladi. Aksincha, intensiv xossalar sistemaning tabiati bilan belgilanadi.

Bevosita o'lchash mumkin bo'lgan parametrlar (intensiv) ga sistema holatining *asosiy parametrlari* deyiladi.

Bevosita o'lchash mumkin bo'lmagan parametrlar (ichki energiya, entalpiya, entropiya, termodinamik potentsiallar)ga sistema holati asosiy parametrlarining funkstiyasi (holat funkstiyasi) deb qaraladi.

Shuni qayd etib o'tish joizki, sistemaning termodinamik parametrlari uning ayni holatini xarakterlaydi. Shuning uchun sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda uning xossalarining o'zgarishi sistema bosib o'tgan yo'lga bog'liq bo'lmasdan, uning dastlabki va oxirgi holati bilan, ya'ni ikki holatdagi termodinamik parametrlar qiymati bilan belgilanadi.

Atrof-muhit ham sistema singari tegishli xossalar, ya'ni parametrlarga ega bo'lib ularga *tashqi parametrlar* deyiladi. Odatda tashqi parametrlardan bosim (P) va harorat (T) inobatga olinadi. Bosim sistema bajargan yoki sistema ustidan bajarilgan ish bilan, harorat esa issiqlik almashinuvi bilan bog'liq.

## 1.2. Boyle - Mariott qonuni

Makroskopik jismlar holatining harorat o'zgarmay turadigan sharoitidagi o'zgarish jarayoniga **izotermik** jarayon deb ataladi. Gaz haroratini o'zgartirmay saqlab turish uchun gaz termostat deb ataluvchi katta sistema bilan issiqlik almashinib turishi kerak. Aks holda siqilganda yoki kengayganda gazning harorati o'zgaradi. Agar atmosfera havosining harorati manna shu jarayon yuz beradigan vaqt davomida sezilarli ravishda o'zgarmasa, atmosfera havosini termostat deyish mumkin.

*Agar ma'lum bir massali gazning harorati o'zgarmasa, gaz bosimi bilan hajmining ko'paytmasi o'zgarmas bo'ladi.*

$T = \text{const}$  bo'lganda  $PV = \text{const}$  (1), ya'ni  $P$  qancha ortsa,  $V$  shuncha kamayadi.

Bu qonunni ingliz olimi R. Boyle (1627-1691 yy) va undan keyin fransuz olimi E. Mariott (1620-1684 yy) tajribada isbotlab berganlar. Shu sababli bu qonun Boyle - Mariott qonuni deb yuritiladi.

*Boyle - Mariott qonuni - o'zgarmas haroratda gazning bosimi hajmiga teskari proporsional bo'ladi.*

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

## 1.3. Gey - Lyussak qonuni

Termodinamik sistema holatining bosimi o'zgarmay turadigan sharoitdagi o'zgarish jarayoniga **izobarik** jarayon deyiladi.

$P = \text{const}$  bo'lganda  $\frac{V}{T} = \text{const}$  (2), ya'ni ( $T$ ) harorat ortsa, ( $V$ ) hajm ham ortadi.

Agar ma'lum bir massali gazning bosimi o'zgarmasa, gazning hajmining haroratga nisbati o'zgarmaydi. Bu qonunni fransuz olimi J. Gey-Lyussak (1778-1850 yy) 1802 yilda tajriba yo'li bilan aniqlagan va bu qonunni Gey-Lyussak qonuni deb ataymiz.

*Gey - Lyussak qonuni - o'zgarmas bosimda gazlarning hajmi haroratga tug'ri proporsional bo'ladi. Qo'zg'aluvchan porshenli stilindr ichida gazning kengayishini izobarik jarayon deb hisoblash mumkin. Bu qonun asosida quyidagi tenglamani keltirib chiqaramiz:*

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2)$$

## 1.4. Sharl qonuni

Termodinamik sistema holatining hajm o'zgarmay turadigan sharoitdagi o'zgarish jarayoniga **izoxorik** jarayon deyiladi.

Ideal gazning holat tenglamasiga asosan gazning hajmi o'zgarmas bo'lgan har qanday holatda bosimning haroratga nisbati o'zgarmaydi:

$$V = \text{const} \text{ bo'lganda } \frac{P}{T} = \text{const} \quad (3), \text{ ya'ni } (T) \text{ harorat ortsa, } (P)$$

bosim ham ortadi.

*Agar ma'lum bir massali gazning hajmi o'zgarmasa, gazning bosimining haroratga nisbati ham o'zgarmaydi.*

Bu qonunni fransuz fizigi J. Sharl (1746-1823 yy) 1787 yilda tajribada isbotlagan va u hozirda Sharl qonuni deb ataladi.

*Sharl qonuni - hajm o'zgarmas bo'lganda harorat bosimga to'g'ri proporsional.  $V = \text{const}$ ;*

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (3)$$

Gey – Lyussak va Sharl qonunlari Klapeyron tenglamasida o'z aksini topadi:

$$\frac{V_0 P_0}{T_0} = \frac{V_1 P_1}{T_1} \quad (4)$$

Bu ifoda orqali bir gazning biror bir berilgan sharoitdan, uning normal sharoitdagi hajmini hisoblab topishga bag'ishlangan.

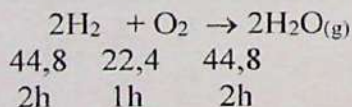
$$V_0 = \frac{P_1 V_1 T_0}{T_1 P_0} \quad (5)$$

## 1.5. Hajmiy nisbatlar qonuni

Fransuz olimi Gey-Lyussak (1778-1850) ta'riflagan hajmiy nisbatlar qonuni atom va molekulyar massalar haqidagi masalani echishga katta yordam beradi.

Hajmiy nisbatlar qonuni (1808 yil, Gey-Lyussak) – kimyoviy reaksiyaga kirishuvchi va reaksiya natijasida xosil bo'lgan gaz moddalarning hajmlari nisbati o'zaro kichik butun sonlar kabi bo'ladi.

Masalan,



Demak: 2 hajm vodorod 1 hajm kislorod bilan yuqori haroratda reaksiyaga kirishganda 2 hajm suv bug'i hosil bo'ladi. Albatta bunday reaksiyada ishtirok etgan gazlarning hajmlari bir xil bosim va bir xil haroratda o'lchanishi lozim.

Shved olimi Bertselius Gey-Lyussak qonuniga asoslanib, bir xil haroratda va bir xil bosimda baravar hajmda olingan barcha oddiy gazlarning molekulari emas, atomlar soni o'zaro teng bo'ladi degan noto'g'ri xulosaga keldi. Bertseliusning bu fikri to'g'ri bo'lganda edi, 2 hajm vodorod 1 hajm kislorod bilan reaksiyaga kirishganda 1 hajm suv bug'i hosil bo'lishi kerak edi. Vaholanki, tajribada 2 hajm suv bug'i hosil bo'ldi.

Bertselius 1 hajm kislorod 1 hajm vodorodga qaraganda 16 marta og'irligiga asoslanib, kislorodning atom massasini 16 deb topdi. Bundan tashqari 1 hajm kislorod bilan 2 hajm vodorod reaksiyaga kirishishidan foydalanib, suvning formulasi  $H_2O$  ekanligini aniqladi, lekin nima uchun 1 hajm kislorod 2 hajm vodorod bilan reaksiyaga kirishganida 2 hajm suv bug'i hosil bo'lishini tushuntira olmadi. Buni Avogadro gipotezasigina izohlay oladi.

#### 1.6. Avogadro qonuni va undan kelib chiqadigan xulosalar

Atom va molekula, ularning o'lchamlari Italyan fizigi Amedeo Avogadro (1776-1806) moddaning eng kichik zarrachalari molekularlar, elementlarning eng kichik zarrachalari esa atomlar degan fikrni aytdi. Uning ta'limotiga ko'ra oddiy moddalarning molekulari bir element atomlaridan, murakkab moddalarning molekulari turli element atomlaridan tuziladi. Bu bilan Avogadro Lomonosov-ning moddalarning tuzilishi haqidagi ta'limotni qo'llab quvvatladi va 1811 yilda quyidagi qonunini kashf etdi.

*Bir xil harorat va bir xil bosimda olingan teng hajmdagi har qanday gazlar-ning molekulari soni teng bo'ladi.*

Avogadro qonunidan uchta xulosa kelib chiqadi:

1) oddiy gazlarning kislorod, vodorod, xlor molekulari ikki atomdan iborat.

2) Har qanday gazsimon moddaning 1 moli normal sharoit ( $P=101,325$  kPa,  $T=273$  K,  $t=0^{\circ}C$ ) da 22,4 l hajmni egallaydi. Bu hajm gazlarning *molyar hajmi* deyiladi.

$$V_0 = V_{\text{molyar}} = 22,4 \text{ l/mol}$$

3) Bir xil sharoitda baravar hajmda ikkala gaz massalari orasidagi nisbatga teng. Turli agregat holatdagi (qattiq, suyuq, gaz)

moddalarning bir moli tarkibida  $6,02 \cdot 10^{23}$  dona zarracha (atom, molekula yoki ion) bo'lishi mumkin. Bu son Avogadro soni deb ataladi va quyidagicha belgilanadi:  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

Bertselius va uning tarafdorlari Avogadro topgan qonuniyatni e'tirof etmadilar. 1840 yildagi kimyogarlar xalqaro sezdidan keyin bu gipoteza **Avogadro qonuni** deb tan olindi. Molekula va atomga quyidagicha ta'rif berildi.

Molekula - moddaning mustaqil mavjud bo'la oladigan va moddaning kimyoviy xossalriga ega bo'lgan eng kichik zarrachasidir.

Atom - elementning kimyoviy xossalarini o'zida saqlovchi eng kichik zarrachasidir. Har bir elementning barcha atomlari bir xil xossalarga egadir. Bir elementning atomlari o'zaro birikkanda oddiy modda hosil bo'ladi. Masalan:  $H_2, N_2, O_2, Cl_2$ .

Demak, oddiy modda bo'lgan vodorod ikkita vodorod atomlaridan tuzilgan.

Turli element atomlarining birikishidan murakkab modda hosil bo'ladi, masalan; suv  $H_2O$  modda vodorod bilan kislorod atomlaridan iborat, shakar  $C_{12}H_{22}O_{11}$  esa uglerod, vodorod va kislorod atomlaridan iboratdir.

Atom va molekular nihoyatda mayda zarrachalardir. Atom va molekularni kichik doira shaklidagi zarrachalar deb hisoblasak, ularning radiusi santimetrning yuz milliondan bir ulushlari bilan, ya'ni  $\text{\AA}$  (angstrum) bilan ifodalanadi. ( $1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}, 10^{-10} \text{ m}$ ). Alyuminiy atomining radiusi  $1,43 \text{\AA}$  ga, oltin atomining radiusi  $1,44 \text{\AA}$  ga, temir atomining radiusi esa  $1,27 \text{\AA}$  ga tengdir. Hozirgi vaqtda elektron mikroskoplar yordami bilan ba'zi moddalar molekulasini ko'rish mumkin.

*Mendeleev - Klapeyron qonuni* istalgan sharoit uchun gazlarning parametrini va miqdori, massasi va molekulyar massasini topishga bag'ishlangan.

$$PV = nRT \quad \text{yoki} \quad PV = \frac{m}{M} RT \quad (6)$$

Bu erda P- gazning bosimi (kPa, mm.sim. ust),

V- uning hajmi (litrd),

n- modda miqdori (mol),

R- universal gaz doimiyligi,

T- absolyut harorat (Kelvin),

m- gazning massasi (gramm),

M- molyar massa (gramm/mol).

R ning qiymati bosim birligiga bog'liq bo'lib, (hajm litrlarda ifoda-langanda) u quyidagicha qiymatlarga ega bo'ladi:  $R = PV/T$

[P]=kPa bo'lsa,  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  bo'ladi;

[P]=atm bo'lsa,  $R = 0,0821 \text{ atm}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;

bosimni millimetr simob ustunida olinsa  $R = 62,4$  ga teng bo'ladi.

1.7. Gazsimon moddalarning atom va molekulyar massalarini aniqlash

Vodorod, kislorod, xlor, azot, fluor va ba'zi oddiy moddalarning molekulasida 2 atomdan iborat. Shu sababli, bu gazlarning molekulyar og'irligi 2 ga bo'linsa, uning atom og'irligi chiqadi. Masalan, azotning molekulasida og'irligi 28, uning atom og'irligi esa 14 ga teng bo'ladi.

1858 yilda italyan olimi Kannistaro (1826-1910 yy) atom massalarni topishning quyidagi usulini taklif qildi. Atom massasi topilishi kerak bo'lgan elementning gaz holdidagi yoki bug'ga oson aylanuvchi uchuvchan bir necha birikma olinadi. Ularning zichligi asosida molekulyar massalari aniqlanadi. Kimyoviy analiz yordamida bu elementning foiz bilan ifodalangan miqdori topiladi. So'ngra tekshirilgan birikmalarning bir molekulasidagi bu elementning uglerod birligida ifodalangan qancha miqdori borligi hisoblab chiqariladi. Masalan, uglerod (II)-oksidning havoga nisbatan zichligi  $D_h = 0,965$ , demak, uning molekulyar og'irligi  $M_{CO} = 0,965 \cdot 29 = 28$  bo'ladi. Bu birikmada kislorodning miqdori 57,14%. Binobarin, CO molekulasida:

100 ---- 57,14

28 ---- x                      x=16 uglerod birligi bilan ifodalangan kislorod bor.

Elementning birikmalardagi eng kam miqdori yoki ikki qiymati orasida eng kichik farq shu elementning atom og'irligi bo'ladi. 1-jadvalda kislorodning atom og'irligini topish ko'rsatilgan.

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, eng kichik miqdor 16, eng kichik farq ham 16 dir. Demak, kislorodning atom og'irligi 16 ga teng. Bu usulda faqat gaz holdidagi yoki oson bug'lanuvchi birikmalar hosil qiladigan elementlarnigina atom og'irligini topish mumkin. Bu usulda atom og'irliklarni aniq topib bo'lmaydi - xato 1% dan ortiq bo'ladi.

## Kislородning atom og'irligini topish

| Uglerodnin<br>g<br>birikmalari                               | Havoga<br>nisbatan<br>zichligi | Gazning<br>molekulya<br>r og'irligi | Gazdagi<br>kislородning<br>% miqdori | Kislород<br>miqdori |
|--|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|
| CO   | 0,965                          | 28                                  | 57,14                                | 16                  |
| CO <sub>2</sub>  | 1,515                          | 44                                  | 72,73                                | 32                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 2,55                           | 74                                  | 21,61                                | 16                  |
| CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>                            | 2,00                           | 58                                  | 27,60                                | 16                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                             | 1,59                           | 46                                  | 34,80                                | 16                  |

## b) V. Meyer usuli

Gaz holdidagi yoki oson bug'lanuvchi birikmalar hosil qilmaydigan elementlarning, masalan, metallarning atom og'irliklarini ularning solishtirma issiqlik sig'imidan foydalanib topish mumkin. 1 g moddani 1°C isitish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdori shu moddani solishtirma issiqlik sig'imi deb ataladi. Qattiq holatdagi oddiy moddaning solishtirma issiqlik sig'imi bilan atom og'irligining ko'paytmasi taxminan o'zgarmas son bo'lib 6,3 ga teng (Dyulong-Pti qoidasi):

$$A \cdot C = 6,3$$

Bu yerda: A-atom og'irlik, C - solishtirma issiqlik sig'imi. Bu miqdorning ko'paytmasi 6,3 - 1 g-atom (1 mol) moddani 1°C isitish uchun sarflangan issiqlik miqdoridir (SI sistemasida berilgan moddaning 1 kilogramini 1 gradusga isitish uchun kerak bo'ladigan va Joul hisobida ifodalangan issiqlik miqdori nisbiy issiqlik sig'imi deyiladi). Yuqoridagi formuladan atom massani quyidagicha topamiz:

$$A = 6,3/C$$

Bu usul bilan topilgan atom og'irlik aniq bo'lmaydi, chunki Dyulong-Pti qoidasi faqat 10-20°C haroratdagina to'g'ridir. Harorat pasayishi bilan A·C ko'paytmasi qiymati kamayib boradi. Uglerod, bor, berilliy singari yengil elementlar uchun ham bu qiymat 6,3 dan kam bo'ladi. Biz gazlarning molekula va atom massalarini hisoblashimiz lozimligi uchun Dyulong-Pti qoidasi (bu hisoblash asosan metallarning atom massasini aniqlashga asoslangan)dan foydalanmaymiz.

Avogadro soni massa birliklari, gramm va uglerod birligi orasidagi bog'liqlikni ko'rsatib beradi. Uglerod  $^{12}\text{C}$  izotopining massasi 12 g va  $6,02 \cdot 10^{23}$  ta atom saqlaydi. Uglerodning bitta atomining massasi  $12/6,02 \cdot 10^{23} = 1,99 \cdot 10^{-23}$  g ga teng, uglerod birligining massasi (yoki 1961 yil qabul qilingan 1 massa atom birligi)  $12/6,02 \cdot 10^{23} = 1/6,02 \cdot 10^{23} = 1,66 \cdot 10^{-24}$  ga teng kattalikdir.

Gazsimon moddalarning molekulyar massalarini aniqlash Avogadro qonunidan kelib chiqadigan ikkinchi xulosaga asoslangan.

1) Avogadro qonunining ikkinchi xulosasiga muvofiq, bir mol gaz normal sharoitda 22,4 l hajmni egallaydi. Agar biz ma'lum hajmdagi gazning ma'lum haroratda va ma'lum bosimda necha gramm kelishini bilsak, uning molekulyar massasini hisoblab chiqara olamiz. Buning uchun avval Mendeleev-Klapeyron tenglamasidan foydalanib, gazning normal sharoitdagi hajmini hisoblaymiz.

$$V_0 = PV \cdot 273,15 / P_0 T$$

Agar  $V_0$  litr gaz  $m$  gramm bo'lsa, 22,4 litr gaz  $M$  gramm bo'ladi:

$$M = 22,4 \text{ g} / V_0$$

Ma'lum hajmdagi gazning massasini aniqlash uchun maxsus gaz piknometridan foydalaniladi.

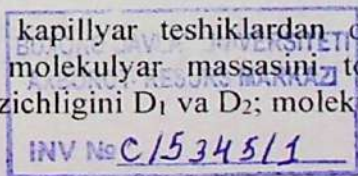
2) Avogadro qonunining uchinchi xulosasiga muvofiq teng hajmda olingan ikki xil gazning massasi qanday nisbatda bo'lsa, ularning molekulyar massasi ham xuddi shunday nisbatda bo'ladi. Masalan, hajmi 1 litr bo'lgan ikki xil gazda  $N$  tadan molekula bo'lsin. Birinchi gazning massasini  $m_1$  bilan, ikkinchi gazning massasini  $m_2$  bilan molekulyar massasini esa  $M_1$  va  $M_2$  bilan belgilaymiz. 1 litr gazning massasi undagi molekulyar massasining yig'indisiga teng bo'lgani uchun:  $m_1 = M_1 N$ ;  $m_2 = M_2 N$  bo'ladi. Birinchi tenglikni ikkinchisiga bo'lsak,  $m_1 : m_2 = M_1 : M_2$  kelib chiqadi.

Molekulyar massani topishning yana bir necha usullari bor:

a) *gazning molekulyar massasini diffuziya tezligi asosida topish*

Grem qonuniga muvofiq o'zgarmas harorat va o'zgarmas bosimda gaz molekulalarining o'rtacha tezligi gaz zichligining kvadrat ildiziga teskari proporsional bo'ladi. Shu bilan birga  $M_1 = D M_2$  dan ko'rinishicha, gazlar zichligi bilan ular molekulyar massalari nisbati ma'lum bog'lanishga ega.

Amalda Grem qonuni gazlarni kapillyar teshiklardan o'tish tezligini aniqlash orqali gazlarning molekulyar massasini topish imkonini beradi. Agar ikki xil gazning zichligini  $D_1$  va  $D_2$ ; molekulyar



massasini  $M_1$  va  $M_2$ ; molekularning tezligini  $U_1$  va  $U_2$  bilan belgilasak, o'zgarmas harorat va o'zgarmas bosim uchun quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$U_1/U_2 = \sqrt{D_1/D_2} \text{ yoki } U_1/U_2 = \sqrt{M_1/M_2}$$

Ikkala gazning teng hajmdagi miqdorini kichik teshikdan o'tib ketish vaqtlari gaz molekularining tezligiga teskari proporsional bo'ladi:

$t_1 : t_2 = U_1 : U_2$  yoki  $t_1/t_2 = \sqrt{M_1/M_2}$  bundan  $M_2 = M_1 t_2^2 / t_1^2$  kelib chiqadi. Bu tenglamadan foydalanib, gazlarning molekulyar massasini aniqlash usuli topilgan (effuziometriya). Buning uchun molekulyar massasi ma'lum gaz bilan molekulyar massasi noma'lum gaz teng hajmda olinib, ularning qaysisi bir xil kapillyar teshikdan o'tish vaqti aniqlanib, yuqoridagi formulaga ko'ra noma'lum gazning molekulyar massasi topiladi. Masalan, 1910 yilda Deb'eri o'z ixtiyoridagi  $1 \text{ mm}^3$  radonning molekulyar massasini effuziometrik usulda aniqladi.

#### b) V. Meyer usuli

Tarkibiy qismlarga ajralmay qaynaydigan suyuqliklarning molekulyar massasini aniqlash uchun V. Meyer usulidan foydalanamiz. Bunda modda bug'lari rezervuardan havoning bir qismini siqib chiqaradi, siqib chiqarilgan havoning hajmi modda bug'ining hajmiga teng bo'ladi. Haydab chiqarilgan havo silindrga yoki byuretka suv ustida yig'iladi. Hisoblash Mendeleev-Klapeyron tenglamasi:  $PV = m/MRT$  yordamida olib boriladi.  $P$  o'rniga  $(B-h)$  qo'yiladi:

$$(B-h)V = m/MRT \text{ yoki } RTM = mRT(B-h)$$

Bu yerda  $m$  - suyuqlikning (suyuqlik maxsus shisha sharchada olinadi) massasi,  $V$  - modda bug'lari siqib chiqargan hajmi,  $T$  - havo yig'ilgan idishdagi harorat,  $B$  - atmosfera,  $h$  - ayni haroratdagi suv bug'i bosimi.

Kimyoviy birikmalarning foiz tarkibi shu birikma molekulasini tashkil qiladigan atomlar sonining nisbatini ko'rsatishi mumkin. Lekin haqiqiy sonini ko'rsata olmaydi. Masalan, tarkibida 2,24% vodorod, 26,68% uglerod va 71,08% (massa jihatidan) kislorod saqlagan birikmada H, C va O atomlari sonining nisbati quyidagicha ekanligini aniqlashimiz mumkin:

$2,24/1,008 : 26,68/12,01 : 71,08/16 = 2 : 2 : 4$  yoki  $1 : 1 : 2$  nisbatga to'g'ri keladi. Bu nisbat  $\text{HCO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_3\text{C}_3\text{O}_6$  va hokozo

formulalarga to'g'ri kelishi mumkin. Shuning uchun kimyoviy birikmaning haqiqiy formulasini keltirib chiqarish uchun, uning molekulyar massasini bilishimiz lozim. Agar u 90 g/molga tengligi aniqlansa, bu birikmaning oddiy formulasi  $H_2C_2O_4$  ekanligi kelib chiqadi. Gaz yoki bug' holatidagi kimyoviy birikmaning molekulyar massasini uning zichligiga qarab aniqlashimiz ham mumkin.

#### 1.8. Gazlarning nisbiy zichligi

*Gazlarning nisbiy zichligi - biror gazning boshqa gazdan necha marta og'ir ekanligini ko'rsatadi.*

Ma'lum hajmda olingan gazning shuncha hajmda olingan biror boshqa gaz massasining o'zgarmas harorat va bosimda, xuddi shunday hajmda olingan boshqa gaz massasiga nisbati birinchi gazning ikkinchi gazga nisbatan zichligi deb ataladi. Masalan, 1 l  $CO_2$  1,98 g, 1 l  $H_2$  0,09 ga teng bo'lsa,  $CO_2$  ning vodorodga nisbatan zichligi  $1,98:0,09=22$  ga teng. Gaz zichligini  $D$  harfi bilan belgilab,  $g_1:g_2=D$  bo'lgani uchun  $M_1:M_2=D$  ko'rinishida ko'chirib yozamiz, bundan:  $M_1=DM_2$  kelib chiqadi. Demak, biror gazning molekulyar massasi, shu gazning ikkinchi bir gazga nisbatan zichligini ikkinchi gaz molekulyar massasiga ko'paytmasiga teng.

Ko'pincha, turli gazlarning zichligi vodorodga nisbatan aniqlanadi. Vodorodning nisbiy molekulyar massasi 2.016 ga teng bo'lgani uchun moddalarning molekulyar massalarini hisoblash formulasi:  $M=2,016D_{H_2}$  ko'rinishida yoziladi.

Yuqorida aytilganidek, Avogadro qonuni bo'yicha teng hajmda olingan turli gazlarning bir xil sharoitda o'lchangan massalarining nisbati ularning molekulyar massalarining nisbati kabi bo'ladi yoki birinchi gazning ikkinchi gazga nisbatan zichligi deyiladi. Demak, biror gazning molekulyar massasi, shu gazning ikkinchi bir gazga nisbatan zichligini ikkinchi gaz molekulyar massasiga ko'paytmasiga teng.

Gazning molekulyar massasi uning havoga nisbatan zichligiga qarab ham topiladi. Havo garchi bir qancha gazlar aralashmasidan iborat bo'lsa ham, uning tarkibi doimiy bo'lgani uchun o'rtacha molekulyar massasi ham doimiy bo'lib, 29 g/mol ga teng. Tekshirilayotgan gazning havoga nisbatan zichligini  $D_h$  bilan belgilasak, molekulyar massasini hisoblab topish uchun quyidagi formulaga ega bo'lamiz:  $M=29 D_h$

1.9. Partzial bosimlar qonuni. Gazlar aralashmasining tarkibiy qismlari kontsentratsiyasini turli xil ifodalash usullari

Bir-biri bilan kimyoviy reaksiyaga kirishmaydigan gazlar o'zaro istalgan nisbatda aralasha oladi. Natijada gazlarning gomogen aralashmasi hosil bo'ladi. Bunday aralashmadagi har qaysi gaz o'zining mustaqilligini yo'qotmaydi, shuning uchun aralashmaning fizikaviy xossalari (solishtirma og'irligi, issiqlik sig'imi va boshqa xossalari) additiv (lotincha additio- qo'shilmoq so'zidan olingan) bo'ladi. Bu xossalarni komponentlarning xossalaridan hisoblab chiqarish mumkin. Masalan, gazlar aralashmasining umumiy bosimi ayrim-ayrim gazlarning partzial bosimi yig'indisiga teng:  $P = P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + \dots + P_n$

$P$  – gazlar aralashmasining bosimi;  $P_1, P_2, P_3, P_4 \dots + P_n$  – ayrim gazlarning partzial bosimi. Bu qonun Daltonning partzial bosimlar qonuni deb ataladi.

Aralashmadagi gazning partzial bosimi aralashma egallagan hajmda shu gazning faqat o'zi ko'rsatadigan bosimiga teng.

Umumiy bosimi 760 mm. sim. ust. ga teng bo'lgan gazlar aralashmasi 40% kislorod saqlasa, kislorodning partzial bosimi  $760 \cdot 0,4 = 304$  mm. sim. ust. ga teng bo'ladi. Bu aralashma egallagan hajmda kislorodning yolg'iz o'zi bo'lganda ko'rsatadigan bosimidir.

### Savol va topshiriqlar

1. Boyle-Mariott va Gey-Lyussak qonunini ta'riflang.
2. Avogadro qonuni va undan kelib chiqadigan xulosalar.
3. Gaz moddalarning atom va molekulyar massalarini aniqlash usullari.
4.  $23^{\circ}\text{C}$  va 775 mm. sm. ust. bosimda gazning hajmi 250 l ni tashkil qiladi. Shu gazning  $0^{\circ}\text{C}$  va 760 mm. sm. ust bosim (n.sh) dagi hajmini hisoblab toping.
5. Kislorodli ballonning  $15^{\circ}\text{C}$  dagi bosimi  $91,2 \cdot 10^2$  kPa. Qanday haroratda ballon bosimi  $101,33 \cdot 10^2$  kPa ga teng bo'ladi?
6.  $26^{\circ}\text{C}$  va 736 mm. sim. ust. bosimda 5,25 g azot egallagan hajmni toping.

## II BOB. KIMYOVIY TERMODINAMIKA ASOSLARI

### 2.1. Termodinamik sistemalar va o'zgaruvchilar. Qaytar va qaytmas jarayonlar

**Tayanch iboralar:** *termodinamika, sistema, atrof - muhit fenemonologik, ochiq, yopiq, izolyatsiyalangan sistemalar, parameter, intensive va ekstensiv parametrlar, gomogen va geterogen sistemalar, faza, holat funksiyasi, termodinamik jarayon, qaytar va qaytmas jarayonlar, Karno sikli.*

#### **Termodinamika haqida ma'lumot.**

Termodinamika XIX asrning birinchi yarmida endi rivojlanayotgan issiqlik texnikasi asosida vujudga keldi. Termodinamika so'zi grekchadan olingan bo'lib, "termos"-issiqlik, "dinos"-kuch, quvvat degan ma'noni anglatadi.

Termodinamikaning ilk vazifasi issiqlik mashinalarida issiqlikning ishga aylanish qonuniyatlarini va bu aylanishning optimal sharoitlarini o'rganishga qaratilgan edi.

Termodinamikaga asos solgan Karno (1792-1832 yy) aynan shu maqsadni ko'zlagan. Keyinchalik termodinamika bu texnik vazifa chegarasidan ancha chiqib ketdi. Endi uning diqqat markazi fizik hodisalarni o'rganishga qaratildi va fizikaviy termodinamika vujudga keldi. Uning vazifasi materiya harakatining issiqlik shakllari qonuniyatlarini o'rganishdan iborat edi. Klassik (fenemonologik) termodinamika makroskopik sistemalarda issiqlik bilan ishni o'rganadi. U harorat, bosim va hajm singari sistemaning umumiy xossalarini qarab chiqadi. U individual zarrachalarning harakati, ularga ta'sir etuvchi kuchlar va zarrachalarning o'zaro ta'sirini qarab chiqmaydi.

Zarrachalar katta guruhining energetik holatini statistik termodinamika o'rganadi. Termodinamikaning bu sohasi makroskopik zarrachalar uchun statistika qonunlarini tadbiq etadi. Unda kvant nazariyasining matematik uslublari keng qo'llaniladi.

Kimyoviy termodinamika kimyoviy reaksiyalarda energiyaning o'zgarishini va kimyoviy sistemalar bajara oladigan foydali ish qobiliyatini o'rganadi. U kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektini, individual moddalar va aralashmalarning fazoviy aylanishini, kimyoviy muvozanatni qarab chiqadi.

Kimyoviy muvozanat qonuniyatlarini bilish, ishlab chiqarish amaliyotidagi va ilmiy tadqiqot ishlaridagi ko'pgina masalalarni tajriba o'tkazmay turib Yechishga imkon beradi. Ulardan asosiysi kimyoviy reaksiyani amalga oshirish sharoitini belgilash hamda u yoki bu yo'nalishda borish-bormasligini aniqlashdan iborat. Shuningdek, kimyoviy termodinamika reaksiyalarining borish darajasini, uning optimal sharoitini hamda reaksiya mahsuloti unumini oshirish yo'llarini izlaydi va o'rganadi.

### *Termodinamik sistema va atrof-muhit.*

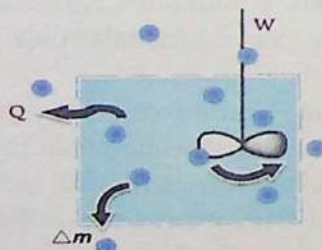
Termodinamikaning tadqiqot ob'ekti termodinamik sistema bo'lib hisoblanadi. Atrof-muhitdan xayolan yoki, amalda ajratib olingan jism yoki jismlar guruhiga sistema deb ataladi.

Reaksiyon idish, galvanik element va hokazolarni sistema deb atash mumkin. Sistemani tashkil etuvchi jismlar orasida issiqlik, modda almashinuvi sodir bo'lsa, hamda sistema termodinamik parametrlar orqali ifodalansa, bunday sistemani termodinamik sistema deb atash mumkin.

Sistema bilan bevosita yoki bilvosita aloqada bo'ladigan barcha narsalarga atrof-muhit deb qaraladi. Shu narsa qabul qilinganki, atrof-muhit shunchalik katta o'lchamga egaki, unga beriladigan yoki undan olinadigan issiqlik uning haroratini o'zgartirmaydi.

Atrof-muhit bilan o'zaro ta'sir xarakteriga qarab: ochiq, yopiq va izolyatsiyalangan sistemalar farqlanadi.

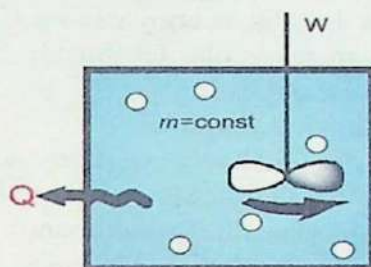
**Ochiq sistemalar** atrof-muhit bilan modda va energiya almashina oladi. Masalan, eritma solingan chinni kosacha. Undan erituvchi bug'lanishi va u atrof-muhit tomonidan isitilishi yoki sovitilishi mumkin.



**2.1-rasm. Ochiq sistema**

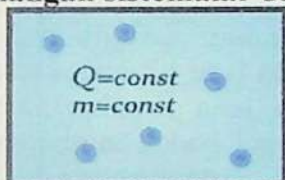
Atrof-muhit bilan modda almashina olmaydigan, ammo energiya almashina oladigan sistemalar **yopiq sistemalar** deyiladi. Masalan, og'zi mahkam yopilgan eritma solingan kolba. Undan erituvchi

bug'lanmaydi, lekin atrof-muhit tomonidan isitilishi yoki sovitilishi mumkin.



2.2-rasm.Yopiq sistema

Atrof-muhit bilan modda ham, energiya ham almashinmaydigan sistemalarga **izolyatsiyalangan sistemalar** deyiladi.



2.3-rasm.Izolyatsiyalangan sistema

Sistema ichida issiqlik uning issiqroq qismidan sovuqroq qismiga berilishi, energiyaning bir turdan ikkinchi turga aylanishi, konsentrasiyaning tenglashishi sodir bo'lishi mumkin. Ammo, sistemaning ichki energiyasi doimiy bo'lib qolaveradi. Izolyatsiyalangan sistemaga termostatda sodir bo'layotgan kimyoviy reaksiyani misol keltirishimiz mumkin. Kimyoviy reaksiyaning borishida energiyaning o'zgarishi termostatdagi isitgichni ulash yoki uzib qo'yish bilan kompensasiyalanadi. Bunda sistema energiyasi o'zgarishsiz qoladi.

Sistemalar gomogen va geterogen bo'lishi mumkin. Bir fazadan iborat sistemalarga gomogen sistemalar deyiladi. Geterogen sistemalar bir necha fazadan tashkil topadi (masalan, muz-suv, suv-xloroform, suv-geksan va h.k.).

Faza- bu o'zining barcha nuqtalarida bir xil fizikaviy xossalari bilan xarakterlanadigan hamda chegara sirti bilan ajratilgan geterogen sistemalarning bir qismidir.

Sistema bilan tashqi muhit orasida energiya almashinuvi turli shakllarda nomoyon bo'lishi mumkin. Mexanik energiya, issiqlik energiyasi, elektr va nurlanish energiyalari bevosita va bilvosita bir-

biriga aylanishi mumkin. 1843 yilda Joul birinchi marta issiqlik energiyasining mexanik energiyaga ekvivalentligini miqdoriy tekshirdi. Bunda faqat issiqlik energiyasining (Q) mexanik energiya (ish) ga (A) aylanadigan jarayonlar tekshirildi. Bunday aylanishlarga termomexanik aylanishlar deyiladi.

#### **Intensiv va ekstensiv kattaliklar.**

Sistemaning barcha fizikaviy va kimyoviy xossalarini yaxlit tarzda uning holati deyiladi. Sistemaning holati termodinamik parametrlar bilan xarakterlanadi. Termodinamik parametrlar ikki xil: intensiv va ekstensiv bo'ladi. Massaga bog'liq bo'lmagan parametrlarga **intensiv** parametrlar deyiladi. Intensiv parametrlarga harorat, bosim, zichlik, konsentrasiya va kimyoviy potentsiallar kiradi. Bu parametrlarni bevosita eksperimental usulda o'lchash mumkin.

**Harorat-** termodinamik parametrlarning eng muhimlaridan biri bo'lib, sistema yoki jismning issiqlik holatini xarakterlaydi. Turli haroratga ega bo'lgan ikki jism bir-biriga tutashtirilganda issiqlikning yuqori haroratga ega bo'lgan jismdan past haroratga ega bo'lgan jisimga o'tishi eksperimental usulda aniqlangan.

**Issiqlik-** issiqlik almashinuvi jarayonining energetik xarakteristikasi bo'lib, bu jarayonda sistema oladigan yoki beradigan energiya miqdori bilan o'lchanadi. Haroratning birligi Kelvin (K) bo'lib, termodinamik harorat shkalasi bo'yicha o'lchanadi. Uning Selsiy shkalasi bo'yicha nisbati quyidagicha:

$$T(K) = t^{\circ}C + 273,15 K$$

**Bosim-** sistema holatining muhim parametrlaridan biri bo'lib, faqat sistemaning ichki xossalariga bog'liq bo'ladi. Bosim sistemaning tashqi muhit bilan o'zaro ta'sirini xarakterlaydi. Bosimning birligi Paskal (Pa).

**Hajm-** hajm ham sistema holatining parametri bo'lib, sistemaning makroskopik xossalarini xarakterlaydi. Jismlarning xossalari solishtirma (massa birligining hajmi) yoki molyar (bir mol moddaning hajmi) hajm bilan xarakterlanadi. Hajmning birligi  $m^3$ .

Massaga bog'liq bo'lgan parametrlarga **ekstensiv parametrlar** deyiladi. Ekstensiv parametrlarga hajm, massa, issiqlik sig'imi, ichki energiya, entalpiya, entropiya va termodinamik potentsiallar kiradi.

Sistemaning yaxlit olgandagi ekstensiv xossasi uni tashkil etuvchilar ekstensiv xossalari yig'indisidan iborat bo'ladi. Aksincha, intensiv xossalar sistemaning tabiati bilan belgilanadi.

Bevosita o'lchash mumkin bo'lgan parametrlar (intensiv) ga sistema holatining asosiy parametrlari deyiladi.

Bevosita o'lchash mumkin bo'lmagan parametrlar (ichki energiya, entalpiya, entropiya, termodinamik potentsiallar) ga sistema holati asosiy parametrlarining funksiyasi (holat funksiyasi) deb qaraladi.

Shuni qayd etib o'tish joizki, sistemaning termodinamik parametrlari uning ayni holatini xarakterlaydi. Shuning uchun sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda uning xossalari o'zgarishi sistema bosib o'tgan yo'lga bog'liq bo'lmasdan, uning dastlabki va oxirgi holati bilan, ya'ni ikki holatdagi termodinamik parametrlar qiymati bilan belgilanadi.

Atrof-muhit ham sistema singari tegishli xossalar, ya'ni parametrlarga ega bo'lib ularga **tashqi parametrlar** deyiladi. Odatda tashqi parametrlardan bosim ( $R$ ) va harorat ( $T$ ) inobatga olinadi. Bosim sistema bajargan yoki sistema ustidan bajarilgan ish bilan, harorat esa issiqlik almashinuvi bilan bog'liq.

Sistema holati parametrlarining har qanday o'zgarishiga jarayon deyiladi Jarayonning xarakteri tashqi parametrlarga bog'liq ravishda turlicha bo'lishi mumkin.

#### *Termodinamik jarayonlar*

Agar sistemada muayyan davr ichida termodinamik parametrlardan biri o'zgarsa, termodinamik jarayonlar sodir bo'lganligidan dalolat beradi. Agar termodinamik jarayonda sistemaning kimyoviy tarkibi o'zgarsa, u holda bu jarayonga kimyoviy reaksiya deyiladi.

Tabiatda uchraydigan barcha jarayonlarni ikkiga bo'lish mumkin.

1. O'z-o'zidan boradigan jarayonlar.
2. O'z-o'zidan bormaydigan jarayonlar.

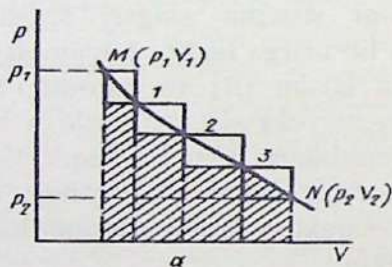
O'z-o'zidan boradigan jarayonlar deb shunday jarayonlarga aytiladiki, ularning borishi uchun tashqaridan energiya talab etilmaydi (masalan, gazlarning kengayishi).

O'z-o'zidan bormaydigan jarayonlarning sodir bo'lishi uchun energiya talab etiladi (masalan, gaz aralashmasini komponentlarga ajratish).

O'z-o'zidan boradigan jarayon izolyasiyalangan sistemada borsa, bu jarayon oqibatda muvozanat holatigacha boradi.

Muvozanat holatidagi sistemada vaqt o'tishi bilan o'zgarish sodir bo'lmaydi.

Kimyoviy termodinamikada muvozanatdagi va muvozanatda bo'lmagan qaytar va qaytmas jarayonlar katta ahamiyatga ega. Bu tushunchalarning mohiyatini tushunish uchun porshenli silindrdagi gazning kengayishini qarab chiqaylik. Aytaylik, porshen ustiga bir xil massadagi to'rtta tarozi toshchasi qo'yilgan. Toshchalarning umumiy massasi  $R_{tashqi}$  ga teng. Agar silindrdagi gaz bosimi ( $R_{ichki}$ ) tashqi bosim ( $R_{tashqi}$ ) ga teng bo'lsa, porshen harakatlanmaydi. Bu boshlang'ich muvozanat holati bo'lib 1-rasmda M nuqta bilan belgilangan. Porshen ustidan bitta tosh olinsa  $R_{tashqi}$  kamayadi va gazning hajmi kengayadi. Yangi muvozanat holati qaror topadi (rasmdagi 1-nuqta).



2.4- rasm.

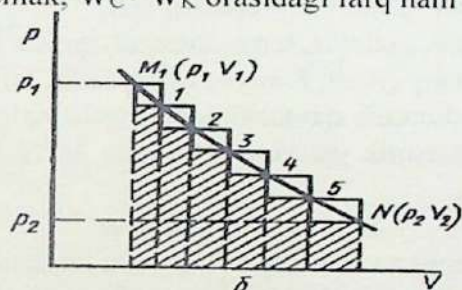
Ikkinchi, uchinchi va to'rtinchi toshlar ham birin-ketin olib qo'yilganda tashqi bosim bilan silindr ichidagi gaz hajmining o'zgarishi yuqoridagidek o'zgaradi. Bu holatlardagi muvozanatlar tegishli 2, 3, N bilan belgilangan. Gazning M nuqtadan N nuqttagacha bosimi va hajmi o'zgarishi pastki MN siniq chiziq bilan ifodalangan. Bu chiziq bilan absissalar o'qi orasidagi maydon gazning kengayishi natijasida olingan ish  $W_K$  ga teng.

$$W_K = \sum R_{tashqi} \cdot \Delta V_i$$

bunda  $\Delta V_i$  – bitta tosh olib qo'yilganda hajmning o'zgarishi. Endi toshlar birin-ketin porshen ustiga qo'yilsa, gaz siqila boshlaydi. Gazning siqilish jarayoni yuqoridagi egri chiziq bilan absissalar orasidagi maydon siqilish ishi  $W_C$  ga teng. Rasmdan ko'rinib turibdiki,  $W_C > W_K$ . Bular orasidagi farq yuqorigi va pastki egri chiziq orasidagi maydonga teng bo'lib, sistemani boshlang'ich holatiga qaytarish uchun bajarilgan ishni ko'rsatadi. Agar jarayonning to'g'ri yoki teskari yo'nalishda borishida tashqi muhitda yoki sistemada qandaydir o'zgarish bizni misolimizda  $W_C$  ning  $W_K$  ga

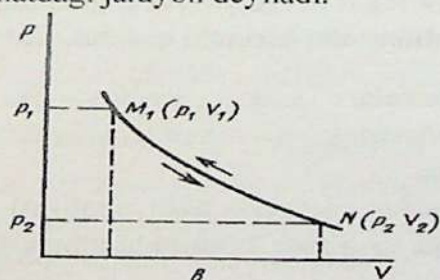
nisbatan o'zgarishi) sodir bo'lsa, u holda jarayonni muvozanatda emas deb hisoblash mumkin.

Agar to'rtala toshni massalari ularnikidan ikki marta kichik bo'lgan sakkizta toshcha bilan almashtirilsa  $R_{\text{tashqi}}$  o'zgarmaydi. Toshchalarni birin-ketin porshen ustidan olinsa, bosim va hajmning o'zgarishi pastki siniq chiziq (2-rasm) bilan belgilanadi. Ammo, bunda muvozanat holatiga muvofiq keladigan nuqtalar soni oshadi (M, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, N). Bunda kengayish ishi oshadi, siqilish ishi esa kamayadi. Demak,  $W_C - W_K$  orasidagi farq ham kamayadi.



2.5- rasm.

Agar porshen ustiga cheksiz kichik massadagi toshchalar quyilsa, u holda MN chizig'ida cheksiz ko'p sondagi nuqtalar hosil bo'ladi. Bunda yuqorigi va pastki siniq chiziqlar bitta yaxlit tekis chiziqqa aylanadi (3-rasm). Bunda  $W_C - W_K = 0$  bo'ladi. Bu vaziyatda siqilish va kengayish jarayonlari cheksiz sekin kechadi. Bunday jarayonga muvozanatdagi jarayon deyiladi.



2.6- rasm.

Muvozanatdagi jarayon uchun maksimal ish, ikki tomonlama yo'nalish va qaytarlik xosdir.

Qaytar jarayon deb muvozanatdagi shunday jarayonga aytiladikim, sistemada yoki atrof-muhitda energetik o'zgarish sodir

bo'lmagan sistemani cheksiz kichik kuch ta'sirida boshlang'ich holatga keltirish mumkin.

Aytaylik, gaz porshen ostida saqlanmoqda. Tashqi bosim cheksiz kichik miqdorda ichki bosimdan kichik bo'lsa, gaz kengayadi. Agar tashqi bosim cheksiz kichik miqdorda oshirilsa gaz siqiladi. Ana shunday jarayonga termodinamik qaytar jarayon deyiladi.

Qaytmas jarayon deb muvozanatda bo'lmagan jarayonga aytiladi. Bunday jarayonga cheksiz kichik miqdor kuch ta'sir ettirilganda o'zgarish sodir bo'lmaydi. Qaytmas jarayon uchun bir tomonlama yo'nalish va kam ish bajarish xos.

Shuni ta'kidlash lozimki, termodinamik qaytar jarayon kimyoviy qaytar jarayondan farq qiladi. Kimyoviy qaytarlik jarayon yo'nalishini xarakterlasa, termodinamik qaytarlik jarayonni amalga oshirish usulini ifodalaydi. Termodinamik jarayon sistemada energetik o'zgarishlarni keltirib chiqaradi.

#### *Savol va topshiriqlar*

1. «Termodinamika» so'zi nima ma'noni anglatadi va o'rganadi?
2. Sistema va uning turlari haqida ma'lumot bering.
3. Termodinamik parametrlar va atrof-muhit haqida ma'lumot bering.
4. Termodinamik jarayonlar qanday bo'ladi?
5. Muvozanat va nomuvozanat jarayonlarga misollar keltiring.

### **2.2. Issiqlik, ish va ichki energiya. Ideal gazning kengayish ishi. Termodinamika birinchi qonuni. Entalpiya**

**Tayanch iboralar:** *ichki energiya, kinetik va potensial energiya, issiqlik, ish, entalpiya, termodinamika birinchi qonuni.*

#### **Ichki energiya.**

Energiya (grekcha. energia – ta'sir, faoliyat) – materiya barcha ko'rinishlari harakati va o'zaro ta'sirining umumiy sifat ko'rsatkichi bo'lib hisoblanadi.

Energiya sistema xossasining ajralmas qismidir. Kinetik va potensial energiyalar farqlanadi. Kinetik energiya harakat energiyasi bo'lsa, potensial energiya esa sistema zarrachalarining holat va o'zaro ta'sir energiyasi hisoblanadi. Sistema ikkita holatining potensial energiyalari farqi ishga teng bo'ladi. Demak, ish tushunchasining

fizikaviy ma'nosi sistema ikki xil holati yoki ikki xil darajasi potensial energiyalari farqidan iborat ekan.

Sistemada bajariladigan ish sistemani tashkil etuvchilar energiyasi o'zgarishi hisobidan amalga oshadi. Bu energiyaga ichki energiya deyiladi.

Ichki energiya. U sistema energiyasining umumiy zahirasini xarakterlaydi.

Ichki energiyaga quyidagilar kiradi:

1) barcha zarrachalarning aylanma, tebranma va ilgari lanma harakati energiyasi;

2) zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir (tortilish, itarilish) potensial energiyasi;

3) ichki molekulyar kinetik energiya;

4) atomlarning ichki energiyasi;

5) yadro ichidagi energiya;

6) gravitatsion energiya;

7) yorug'lik energiyasi. Ichki energiyaning qiymati modda tabiatiga, uning massasiga va sistema holatining parametrlariga bog'liq bo'ladi. Odatda ichki energiyani 1 mol moddaga nisbatan hisoblanadi va unga molyar ichki energiya deyiladi. Molyar ichki energiya joul/mol da ifodalanadi. Moddaning ichki energiya zahirasini to'liq aniqlab bo'lmaydi. Chunki sistemani ichki energiyasidan to'liq ayrilgan holatga o'tkazish mumkin emas. Shuning uchun termodinamikada ichki energiyaning o'zgarishi ( $\Delta U$ ) ko'rib chiqiladi. Sistema ichki energiyasining o'zgarishi uning oxirgi va boshlang'ich holatidagi ichki energiyalari farqidan iborat bo'ladi:

$$\Delta U = U_{\text{oxir}} - U_{\text{dast}}$$

Ichki energiyaning cheksiz kichik o'zgarishi  $dU$  bilan belgilanadi. Ichki energiya holat funksiyasi bo'lganligi sababli uning o'zgarishi jarayon yo'liga bog'liq bo'lmasdan faqat sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun  $dU$  to'liq differensial bo'ladi.

Ichki energiyaning holat funksiyasi ekanligini quyidagicha isbotlash mumkin. Aytaylik, ichki energiya holat funksiyasi bo'lmasin va uning qiymati jarayon yo'liga bog'liq bo'lsin. Unda sistema dastlabki holatdan ( $U_{\text{dast}}$ ) oxirgi holatga o'tsin ( $U_{\text{oxir}}$ ). Oxirgi holatdan boshlang'ich holatga esa boshqa yo'l bilan kelsin va uning ichki energiyasi  $U_{\text{bosh}}$  bo'lsin.  $U_{\text{bosh}} - U_{\text{bosh}}$  orasidagi farq shundan dalolat

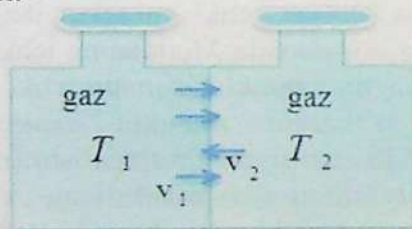
beradiki, sistema holatini  $P_1V_1$  dan  $P_2V_2$  gacha va aksincha o'zgartirib ortiqcha energiyaga ega bo'lish mumkin, hamda bu energiyani foydali ishga aylantirish mumkin. Ya'ni, birinchi turdagi abadiy dvigatel yasash mumkin bo'lar edi. Bu esa termodinamika birinchi qonuniga zid bo'lib hisoblanadi.

Jarayon sodir bo'lganda ichki energiya oshsa  $\Delta U$  va  $dU$  ning qiymati musbat, kamayganda esa manfiy deb hisoblanadi.

### ***Issiqlik va ish.***

a) Issiqlik: Sistemadan atrof-muhitga va aksincha atrof-muhitdan sistemaga energiyaning berilishi issiqlik ( $Q$ ) va ish ( $W$ ) ko'rinishida amalga oshiriladi.

Issiqlikning mohiyatini aniqlash uchun issiqlik o'tkazuvchi to'siq bilan ikki qismga ajratilgan idishni tasavvur qilaylik (II.7-rasm). Idishning chap qismida harorat  $T_1$ , o'ng qismida  $T_2$  bo'lsin.  $T_1 > T_2$  bo'lganda idishning chap qismidagi molekulalar katta tezlikda to'xtovsiz kelib to'siqqa uriladi. Molekulalarni to'siqqa urilishidan chiqadigan issiqlik o'ng tomondagi molekulalarga beriladi. Natijada idishning chap tarafidagi molekulalarning energiyasi kamayib boradi, o'ng tarafdagi molekulalar energiyasi esa oshib boradi. Haroratlar esa tenglashishga intiladi.



$$T_1 > T_2 \quad v_1 > v_2$$

### **2.7-rasm.**

Sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga molekulalarning tartibsiz harakati tufayli energiyaning berilish shakliga issiqlik deyiladi.

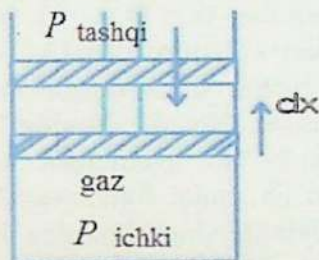
Ko'rinib turibdiki, issiqlik sistema holati bilan emas, balki jarayon bilan bog'liq. Shuning uchun issiqlik holat funksiyasi bo'la olmaydi va jarayon yo'liga bog'liq bo'ladi.

Issiqlikning to'liq miqdorini  $Q$  orqali, cheksiz kichik miqdorini esa  $dQ$  orqali belgilaymiz.

Sistema atrof–muhitdan issiqlikni qabul qilsa, issiqlik miqdori musbat, issiqlik bersa issiqlik miqdori manfiy bo'ladi. Issiqlik miqdori joullarda (J) ifodalanadi.

b) Ish.

Ishning mohiyatini tushunish uchun silindr ichida ishqalanishsiz harakatlanadigan porshenni tasavvur qilaylik (II.8- rasm).



II.8- rasm. Porshen.

Porshenga bunday xossa bo'lganda faqat porshen ostidagi gazning xossalari inobatga olinadi. Gazning bosimini  $P_{ichki}$ , tashqi bosimni  $P_{tashqi}$  bilan belgilaymiz. Porshen ichki yuzasidagi gaz bosimining kuchini musbat deb qabul qilamiz va u  $+P_{ichki} \cdot A_{tashqi}$  ga teng bo'lsin.  $A$  – porshenning ichki yuzasi. Porshenning tashqi yuzasidagi bosim kuchi –  $P_{tashqi} \cdot A$  bo'lsin.

Aytaylik,  $P_{tashqi} < P_{ichki}$  bo'lsin. Bunday holatda porshenni tashqariga harakatlantiradigan kuch katta bo'ladi. Agar porshen -  $P_{tashqi} \cdot A$  kuchga qarshi  $dx$  masofaga siljisa, u holda porshen tomonidan bajarilgan ish teskari ishora bilan olingan  $P_{tashqi} \cdot A$  ning  $dx$  ga ko'paytmasiga teng bo'ladi. Chunki elementar fizikada ish quyidagicha ifodalanadi:  $dW = -Fdx$

bunda  $F$  – kuch,  $dx$  – masofa.

Demak, gazning bajargan ishi  $dW = P_{tashqi} \cdot Adx$  bo'ladi.  $Adx$  - bu hajm ( $dV$ ) demakdir. Shuning uchun sistema tomonidan bajarilgan ish:

$$dW = P_{tashqi} \cdot dV \text{ ga teng bo'ladi.}$$

Atrof – muhitning sistema ustidan bajarilgan ish ( $dW^1$ ) kattaligi ham xuddi shunday, ammo ishorasi teskari bo'ladi:

$$dW^1 = - P_{tashqi} \cdot dV$$

Agar  $P_{tashqi} = 0$  bo'lsa gaz kengayishida ish bajarmaydi. Chunki porshenni teskari tomonga suradigan kuch yo'q. Agar porshenning

tashqi tomonida atmosfera bo'lsa,  $P_{\text{tashqi}}$  doimiy bo'ladi. Agar gaz  $V_1$  hajmdan  $V_2$  hajmgacha kengaysa, u holda sistema ustidan bajarilgan ish quyidagicha bo'ladi;

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{tashqi}} dV = -P_{\text{tashqi}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{\text{tashqi}}(V_2 - V_1)$$

Shunday qilib, sistema ustidan bajarilgan ish:  $W = -P_{\text{tashqi}} \cdot \Delta V$

Sistema bajargan ish esa:  $W = P_{\text{tashqi}} \cdot \Delta V$  bo'ladi.

Keltirilgan misoldan ko'rinib turibdiki, ish sistema tomonidan atrof-muhitga va aksincha atrof-muhitdan sistemaga energiya berilishining bir shaklidir. Ya'ni, ishning qiymati energiyaning miqdoriy xarakteristikasi bo'lib hisoblanadi. Ish ham issiqlik singari jarayon bilan bog'liq bo'lib, holat funksiyasi bo'la olmaydi. Ishning qiymati ham issiqlik qiymati singari joulida ifodalanadi. Issiqlik va ishning o'xshash xossalari bilan birga bu tushunchalar orasida farq ham mavjud.

Issiqlik bilan ish orasidagi farq shundan iboratki, issiqlik molekullarning xaotik harakati tufayli berilsa, ish bajarishda energiyaning berilishi molekullarning tartibli harakati natijasida amalga oshiriladi. Masalan, porshen gazni siqqanda molekullar porshen harakati yo'nalishiga qarab harakatlanadi. Ish issiqlikka aylanganda molekullarning tartibli harakati xaotik harakatga aylanadi.

### ***Entalpiya.***

Termodinamikada ichki energiya bilan birga entalpiya  $N$  ham keng qo'llaniladi.

Entalpiya – bu sistemaning o'zgarish bosimdagi energiyasidir. Entalpiya son jihatdan ichki energiya  $U$  bilan potensial energiya  $PV$  yig'indisidan iborat:

$$H = U + PV$$

Ichki energiya singari entalpiya ham holat funksiyasi hisoblanadi. Chunki yuqoridagi tenglamaning o'ng tomonidagi  $U$ ,  $P$  va  $V$  sistema xossasi bo'lib hisoblanadi. Entalpiyaning o'zgarishi jarayon yo'liga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq bo'ladi. Kimyoda entalpiya juda muhim ahamiyatga ega. Chunki kimyoviy reaksiyalarda issiqlikning berilishi doimiy bosimda amalga oshiriladi. Shuning uchun kimyoviy jarayonlarda ichki energiya ( $U$ ) ni emas balki, entalpiyani bilish juda

zarur. Bunda ichki energiya sistema hajmining o'zgarishi uchun sarflangan energiyani inobatga olmaydi. Suyuqliklar va qattiq moddalar qizdirilganda ularning hajmlari uncha o'zgarmaydi. Shuning uchun  $H$  va  $U$  o'rtasidagi farq gazlarda katta bo'ladi. Entalpiya holat funksiyasi bo'lgani uchun  $dH$  to'liq differensial bo'ladi.

Ichki energiya singari termodinamikada entalpiyaning ham o'zgarishi aniqlanadi:

$$\Delta H = H_{\text{ox}} - H_{\text{dast}}$$

Entalpiyaning birligi  $\text{J/mol}$ . Agar jarayon borishida entalpiya oshsa, uning ( $\Delta H$ ) ishorasi musbat, kamaysa esa manfiy bo'ladi.

### *Termodinamika birinchi qonuni.*

Termodinamika birinchi qonunini qarab chiqishdan oldin nolinch qonuniga to'xtalib o'tsak.

Termodinamika nolinch qonuni haroratni termometr orqali o'lchashga asoslangan.

Agar ikki jism harorati bir-biridan keskin farq qilsa (masalan, cho'g'langan metall va sovuq suv), ular o'zaro tutashtirilganda bir jism qiziy boshlasa, ikkinchi jism soviydi. Bu holat sistemada har qanday makroskopik o'zgarishlar to'xtamaguncha davom etadi. Bunday paytda ikki jism bir-biri bilan termodinamik muvozanatda turibdi va ularning harorati bir xil deb aytish mumkin. Termodinamik muvozanat nafaqat ikki jism tutashtirilganda, balki bir nechta jism tutashtirilganda ham qaror topadi.

1931 yil R. Fauler termodinamik muvozanat qonunini ta'rifladi:

Agar A va B sistemalarning har biri C sistema bilan o'zaro issiqlik muvozanatida bo'lsa, u holda A va B sistemalar ham o'zaro issiqlik muvozanatida bo'ladi. Ya'ni,  $T_1 = T_2$ ,  $T_2 = T_3$  bo'lsa, u holda  $T_1 = T_3$  bo'ladi.

Bu ta'rif termodinamika nolinch qonuni deb nom oldi va tabiatning asosiy qonunlaridan biri bo'lib hisoblanadi.

Bundan ko'rinadiki, haroratni faqat muvozanat holati uchun aniqlash mumkin.

### Termodinamikani birinchi qonunining ta'rif.

Termodinamika birinchi qonunining bir necha ta'rif mavjud:

Izolyatsiyalangan sistemaning energiyasi doimiy bo'ladi.

Agar izolyatsiyalangan sistema energiyasi atrof-muhit bilan ta'sirlash-masdan oshsa, u holda birinchi turdagi abadiy dvigatel

yasash mumkin bo'lar edi. Birinchi turdagi abadiy dvigatel deganda energiya olmasdan ish bajara oladigan dvigatel tushuniladi.

Ammo birinchi qonunning ikkinchi ta'rifiga asosan,  
birinchi turdagi abadiy dvigatel yasash mumkin emas.

Izolyatsiyalangan sistemadagi energiyaning doimiyligi energiyaning bir turdan ikkinchi turga aylanishini inkor etmaydi. Bunday aylanishlarda energiya yo'q bo'lmaydi va yangidan paydo bo'lmaydi ham. Energiyaning saqlanish qonuniga asoslanib birinchi qonunning yana bir ta'rifini keltiramiz.

Energiya izsiz yo'q bo'lmaydi va yo'qdan bor bo'lmaydi. Uning bir turdan ikkinchi turga aylanishi qat'iy ekvivalent miqdorida bo'ladi.

Energiyaning saqlanish qonunidan quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$Q = \Delta U + W$$

bunda  $Q$  – sistemaga berilgan issiqlik miqdori;  $\Delta U$  – ichki energiyaning oshishi;  $W$  – sistema tomonidan bajarilgan ish.

Shuni qayd etib o'tish lozimki,  $Q$  va  $W$  – issiqlik va ishning absolyut qiymatlari bo'lib, ularning o'zgarishi emas. Chunki issiqlik va ish holat funksiyasi hisoblanmaydi hamda ularni  $\Delta Q$  va  $\Delta W$  ko'rinishida ifodalash mumkin emas.

Cheksiz kichik elementar jarayonlar uchun tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + pdV + \delta W^1$$

bunda  $pdV$  – sistemaning tashqi bosimga qarshi bajargan ishi (kengayish ishi),  $\delta W^1$  – qolgan barcha turdagi elementar ish.  $\delta W^1$  ning kattaligini foydali ish deb yuritiladi. Kimyoviy termodinamikada faqat kengayish ishi inobatga olinib,  $\delta W^1$  ning ishi nolga teng deb hisoblanadi. Shuning uchun  $\delta W = pdV$ ,

$$\text{bundan } \delta Q = dU + pdV$$

Birinchi va oxirgi tenglamalar termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasi hisoblanadi. Bu tenglamalardan shunday xulosa kelib chiqadiki, sistemaga berilgan yoki sistemadan olingan issiqlik miqdori sistema ichki energiyasining o'zgarishiga hamda sistema tomonidan yoki sistema ustidan bajarilgan ishga teng bo'ladi.

Termodinamika birinchi qonunining izotermik, izoxorik va izobarik jarayonlar uchun ifodasi.

Izotermik jarayonda bir jismdan ikkinchi jismga issiqlikning berilishi doimiy haroratda amalga oshiriladi. Agar gaz ideal bo'lsa, u holda 1 mol gazning ichki energiyasi gaz egallagan hajmga va bosimga bog'liq bo'lmasdan faqat haroratga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun  $U = \text{const}$  bo'lganda termodinamika birinchi qonuni tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\delta Q_T = \delta W = p dV$$

Ifodani integrallaganimizdan so'ng u quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$Q_T = W = p dV$$

Demak, izotermik jarayonda sistemaga berilgan issiqlik miqdori to'la-to'kis kengayish ishiga aylanadi. 1 mol gaz uchun  $p = RT/V$  bo'ladi. Bu ifodani yuqoridagi ifodaga qo'yib integrallasak, 1 mol ideal gazning izotermik kengayishi uchun quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\delta Q_T = RT dV/V; \quad Q_T = RT \ln(V_2/V_1) = RT \ln(p_1/p_2)$$

Izoxorik jarayonda sistemaning hajmi doimiy bo'ladi.  $dV = 0$  bo'lganda sistemaning kengayish ishi ham  $dW = p dV = 0$  bo'ladi. U holda

$$\delta Q_V = dU$$

$$Q_V = \int_{\text{bosh}}^{\text{ox}} dU = \Delta U$$

Demak,  $V = \text{const}$  bo'lganda sistemaga berilgan issiqlikning hammasi ichki energiyaning oshishi uchun sarf bo'ladi.

Izobarik jarayonda  $p = \text{const}$  bo'ladi. U holda birinchi qonunning matematik ifodasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH$$

$$Q_p = \int_{\text{bosh}}^{\text{ox}} dH = H_{\text{ox}} - H_{\text{bosh}} = \Delta H$$

Izobar jarayonning issiqlik miqdori entalpiya o'zgarishining o'lchovi hisoblanadi.

### ***Savol va topshiriqlar***

1. Ichki energiyaga qanday energiyalar misol bo'ladi?
2. Issiqlik bilan ish orasida farqni tushuntiring?
3. Entalpiya, termodinamikaning birinchi qonuni haqida ma'lumot bering va misollar keltiring.

4. Biologik material tarkibida mishyak borligini aniqlash reaksiyasi bajaradigan ish qiymatini toping.



Javobi: 2,5 kJ

5. Metallga kislota ta'sir ettirib bir atmosfera bosimda 35 litr vodorod olindi. Gazning atmosfera bosimiga qarshi bajargan ishini hisoblang.

a) 1-atm. da, b) kalloriyada, v) joul

Javobi: a) 35 l·atm. b) 847 kal. v) 3540 joul.

6. 3 mol suv bug'ining 330 K da  $0,5 \cdot 10^5$  Pa dan  $0,2 \cdot 10^5$  Pa gacha izotermik qaytar kengayish ishini hisoblang.

Javobi:  $7,54 \cdot 10^3$  joul.

### 2.3. Termokimyo. Gess qonuni va undan kelib chiqadigan xulosalar

**Tayanch iboralar:** *termokimyo, issiqlik effekti, Gess qonuni, standart hosil bo'lish issiqligi, standart yonish issiqligi, Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalar, gidratlanish issiqligi, erish issiqligi, neytrallanish issiqligi.*

#### Termokimyo. Gess qonuni.

Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarini o'rganadigan kimyoviy termodinamika bo'limiga *termokimyo* deyiladi. Amaliyotda termokimyoning roli beqiyos. Chunki turli jarayonlarning issiqlik balansini tuzishda va kimyoviy muvozanatni o'rganishda issiqlik effektlari hisoblanadi.

Ko'pchilik kimyoviy reaksiyalar o'zgarmas hajmda yoki o'zgarmas bosimda amalga oshiriladi. Termodinamika birinchi qonuniga muvofiq,

$$Q_V = \Delta U, \text{ o'zgarmas bosimda esa}$$

$$Q_P = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$$

Bu tenglamalar reaksiyaning boshidan oxirigacha hajm va bosim o'zgarmagan taqdirda qo'l keladi.

$Q_V$  va  $Q_P$  issiqlik miqdorlarini ko'pincha reaksiyalarning izoxorik va izobarik issiqlik effektlari deyiladi.

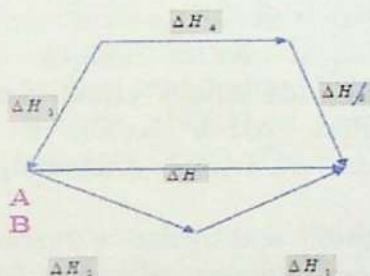
O'zgarmas bosim yoki hajmda qaytmas jarayonda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlikning maksimal miqdoriga kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi.

$Q_V$  va  $Q_P$  sistema holatining funksiyasi bo'lganidan kelib chiqqan holda 1936 yilda rus olimi Gess tomonidan eksperimental aniqlangan qonun termodinamik asoslandi.

Gess qonuni.

Reaksiyaning issiqlik effekti sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq bo'lib, jarayon yo'liga bog'liq emas.

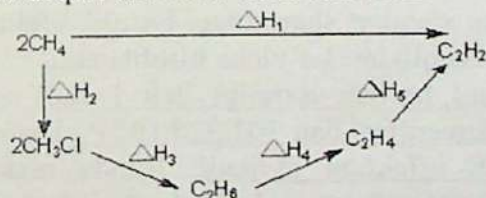
Dastlabki moddalarning reaksiya mahsulotlariga turlicha yo'l bilan aylanish jarayonini tasavvur etaylik:



Gess qonuni ta'kidlaganidek ko'rsatilgan issiqlik effektlari o'zaro quyidagi nisbatda bog'langan:  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$

Ya'ni, reaksiya mahsuloti qaysi yo'l bilan olinmasin, har qaysi yo'l uchun issiqlik effektining yig'indisi bir xil bo'ladi.

Masalan, metandan atsetilen olish jarayonini qarab chiqaylik. Metandan to'g'ridan-to'g'ri atsetilen olinishi mumkin. Yoki bir necha oraliq mahsulotlar orqali atsetilen olish mumkin:



Gess qonuniga ko'ra  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$  bo'ladi.

Gess qonuni termokimyoning asosiy qonuni bo'lib hisoblanadi. Izoxorik va izobarik issiqlik effektlari farqini chiqaradigan bo'lsak,

$$Q_P - Q_V = P\Delta V$$

O'zgarmas bosim va o'zgarmas hajmdagi reaksiyalar issiqlik effektlari orasidagi farq kengayish ishiga teng bo'ladi. Mendeleyev-Klapeyronning ideal gaz holat tenglamasiga muvofiq  $PV = nRT$  bo'ladi.

Bundan  $PV = nRT$  kelib chiqadi. Bu yerda  $n$ - reaksiyada ishtirok etayotgan gazsimon moddalar miqdorining o'zgarishi.

Demak,  $Q_p - Q = \Delta nRT$  yoki  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ . Agar  $\Delta n = 0$  bo'lsa  $\Delta H = \Delta U$  Reaksiyada qattiq yoki suyuq moddalar ishtirok etgan taqdirda  $n$  ni hisoblashda ular inobatga olinmaydi. Kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lishida mollar sonining o'zgarishi ( $n$ ) tenglamadagi stexiometrik koeffitsientlar farqiga teng.

Shuning uchun  $\Delta n = \Delta v$ .

Agar  $H_{\text{oxir}} > H_{\text{bosh}}$  bo'lsa issiqlik yutiladi (endotermik reaksiyalar). Bunday paytda issiqlik effekti musbat deb hisoblanadi. Agar  $H_{\text{ox}} < H_{\text{bosh}}$  bo'lsa,  $\Delta H < 0$  bo'lib, issiqlik ajralib chiqadi (ekzotermik reaksiyalar) va issiqlik effektining ishorasi manfiy deb olinadi.

Aksariyat hollarda reaksiyalar o'zgarmas bosimda amalga oshiriladi. Hisoblashlarni amalga oshirishda bunday reaksiyalarning issiqlik effektini yozishda  $\Delta H_r$  belgisi quyiladi.

#### ***Hosil bo'lish va yonish issiqlik effektlari.***

Turli reaksiyalarning issiqlik effektlarini taqqoslash va termokimyoviy hisoblashlarni amalga oshirish uchun standart sharoitdagi issiqlik effekti tushunchasi kiritilgan.

Standart sharoitdagi issiqlik effekti ( $\Delta H_r$ ) deb standart bosim ( $P^0 = 101,325 \cdot 10^3$  Pa) va standart harorat ( $T^0 = 298\text{K}$ ) dagi issiqlik effektiga aytiladi.

Reaksiyaning standart sharoitdagi issiqlik efektini standart hosil bo'lish va yonish issiqliklari bo'yicha hisoblanadi.

Standart hosil bo'lish issiqligi deb 1 mol moddaning oddiy moddalar (yoki elementlar) dan  $101,325 \cdot 10^3$  Pa bosimda hosil bo'lish reaksiyasi issiqlik effektiga aytiladi. Bunda reaksiyaning barcha ishtirokchilari barqaror agregat holatida bo'lishi kerak.

Taqqoslash qulay bo'lsin uchun standart hosil bo'lish issiqligini 298 K haroratga nisbatan olinadi. Standart hosil bo'lish issiqliklari  $\Delta H_{f,298}^0$  bilan belgilanadi. Yuqorigi  $^0$  indeksi standart holatni bildirsa, pastki  $f$  indeksi inglizcha formation (hosil bo'lish) so'zining birinchi harfini bildiradi.

Toza holdagi suyuq yoki kristall (qattiq) moddaning standart holati deb uning ayni harorat va normal bosimdagi barqaror fizik holati inobatga olinadi. Gazlar uchun standart holat sifatida uning shunday holati inobatga olinadiki, gaz  $r^0 = 101,325 \cdot 10^3$  Pa bosimda ideal gazlar qonunlariga bo'ysunishi va uning entalpiyasi esa real gazlarnikiga teng bo'lishi kerak.

Oddiy moddalar (elementlar) barqaror agregat holatdagi standart hosil bo'lish issiqligi nolga teng deb olingan. Hosil bo'lish issiqligi moddaning agregat holatini ko'rsatgan holda 1 mol moddaga nisbatan olinadi.

Standart yonish issiqligi deb 1 mol moddaning standart bosim  $101,325 \cdot 10^3$  Pa da kislorod atmosferasida oddiy oksidlargacha yonishidan ajraladigan issiqlikka aytiladi. Bunda reaksiyaning barcha ishtirokchilari barqaror agregat holatida bo'lishi kerak.

Standart hosil bo'lish issiqliklari singari standart yonish issiqliklari ham bazis harorat  $-298$  K ga nisbatan olinadi. Bunday sharoitda yonish mahsulotlari  $\text{CO}_{2(g)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ,  $\text{SO}_{2(g)}$ ,  $\text{N}_{2(g)}$  va h.k. bo'lishi mumkin.

Eng oddiy oksidlarning barqaror holatdagi standart yonish issiqliklari nolga teng deb olinadi. Yonish issiqligi  $\Delta H^0_{C298}$  bilan belgilanadi. Pastki indeks c- combustion so'zining birinchi harfi bo'lib, yonish degan ma'noni anglatadi.

1-jadval.

**Ayrim moddalarning gaz holatidagi standart hosil bo'lish va yonish issiqliklari qiymati.**

| Moddaning formulasi | $\Delta H^0_{f298}$<br>kJ/mol | $\Delta H^0_{C298}$<br>kJ/mol | Moddaning formulasi           | $\Delta H^0_{f298}$<br>kJ/mol | $\Delta H^0_{C298}$<br>kJ/mol |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Hl                  | 26,04                         | -                             | H <sub>2</sub> O              | -242,76                       | 0                             |
| CH <sub>4</sub>     | -74,85                        | 802,32                        | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 83,76                         | 3298,4                        |
| CO <sub>2</sub>     | -393,51                       | 0                             | Cl <sub>2</sub>               | 0                             | -                             |
| CO                  | -110,5                        | 283,00                        | CHCl <sub>3</sub>             | 100,4                         | -                             |
| H <sub>2</sub>      | 0                             | 241,84                        | HCl                           | 92,3                          | -                             |

1-jadvaldagi  $\Delta H^0_{f298}$  va  $\Delta H^0_{C298}$  ma'lumotlardan foydalanib reaksiyalarning standart sharoitdagi issiqlik effektlarini hisoblash mumkin.

Bunda Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalarga amal

qilinadi.

**Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalar.**

Termokimyoviy hisoblashlarda muhim amaliy ahamiyatga ega bo'lgan xulosalarni Gess qonunidan keltirib chiqarish mumkin.

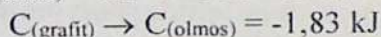
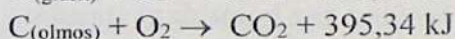
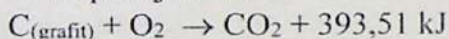
1-Xulosa. Qandaydir kimyoviy moddaning parchalanish issiqlik effekti uning teskari ishora bilan olingan hosil bo'lish issiqlik effektiga teng bo'ladi (Lavuaze–Laplas qonuni). Bu tasdiq bevosita shundan kelib chiqadiki, aylanma jarayonning issiqlik effekti nolga teng bo'lishi kerak.

2-Xulosa. Agar dastlabki turli holatdan oxirgi bitta holatga oib keladigan ikki reaksiya amalga oshirilsa, bu reaksiyalar issiqlik effektlari orasidagi farq dastlabki bir holatdan ikkinchi holatga o'tish issiqlik effekti bo'lib hisoblanadi.

Gess qonunining ikkinchi xulosasi amalda bajarib bo'lmaydigan reaksiyalarning ham issiqlik effektini aniq hisoblashga imkon beradi. Grafitning olmosga aylanish issiqlik effektini ularni yonish reaksiyalaridan Gess qonuni bo'yicha hisoblashni namuna sifatida qarab chiqaylik.

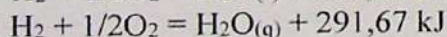
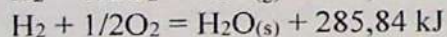
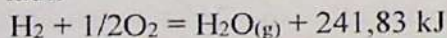


Grafit va olmosning yonishida uglerod(IV) oksid hosil bo'ladi va tegishli miqdorda issiqlik ajraladi:

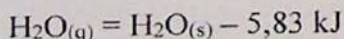


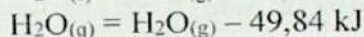
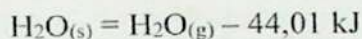
Shunday qilib, grafitning olmosga aylanish jarayonida atigi 1,83 kJ issiqlik yutilar ekan.

3-Xulosa. Agar bir xil dastlabki holatdan turli oxirgi holatga olib keluvchi ikki reaksiya amalga oshirilsa, u holda bu reaksiyalar issiqlik effektlari orasidagi farq oxirgi bir holatdan ikkinchi holatga o'tish jarayoni issiqligiga teng bo'ladi. Masalan, vodorodning yonishidan 1 mol suvning hosil bo'lishi uning oxirgi fizik holatiga qarab quyidagi effektlarga ega bo'ladi:



Demak:

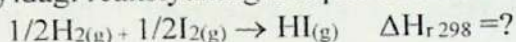




4-Xulosa. Standart sharoitdagi reaksiyaning issiqlik effekti reaksiya mahsulotlarining tegishli stexiometrik koeffitsientlariga ko'paytirilgan hosil bo'lish issiqlik effektlari yig'indisi bilan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqlik effektlari yig'indisi orasidagi farqqa teng bo'ladi:

$$\Delta H^0_{r,298} = \sum \nu_i \Delta H^0_{f,298(\text{mah})} - \sum \nu_i \Delta H^0_{f,298(\text{dast})}$$

Misol. Quyidagi reaksiyaning issiqlik effektini aniqlang.



Yechish. Bu reaksiyaning issiqlik effekti HI ning hosil bo'lish issiqligiga teng bo'ladi.

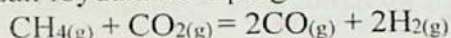
Chunki, oddiy moddalar -  $H_2$  va  $I_2$  ning hosil bo'lish issiqliklari nolga teng. Ya'ni:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{r,298} &= \Delta H^0_{f,298(HI)} - 1/2\Delta H^0_{f,298(H_2)} - 1/2\Delta H^0_{f,298(I_2)} = \Delta H^0_{f,298(HI)} \\ &= 26,04 \text{ j/mol} \end{aligned}$$

5-Xulosa. Reaksiyaning standart sharoitdagi issiqlik effekti dastlabki moddalarning tegishli stexiometrik koeffitsientlariga ko'paytirilgan yonish issiqliklari yig'indisi bilan reaksiya mahsulotlarining yonish issiqliklari yig'indisi orasidagi farqqa teng bo'ladi:

$$\Delta H^0_{r,298} = \sum \nu_i \Delta H^0_{C,298(\text{dast})} - \sum \nu_i \Delta H^0_{C,298(\text{maxs})}$$

Misol. Quyidagi reaksiyaning standart issiqlik effekti standart yonish issiqliklaridan foydalanib toping:



Yechish.

$$\Delta H^0_{r,298} = \Delta H^0_{C,298(CH_4)} + \Delta H^0_{C,298(CO_2)} - 2\Delta H^0_{C,298(CO)} - \Delta H^0_{C,298(H_2)}$$

Jadvaldan moddalarning standart yonish issiqliklarini (kJ/mol) topamiz:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{C,298}(CH_4) &= -802,32; & \Delta H^0_{C,298}(CO_2) &= 0 \\ \Delta H^0_{C,298}(CO) &= 283; & \Delta H^0_{C,298}(H_2) &= -241,84 \end{aligned}$$

Bundan:

$$\Delta H^0_{r,298} = -802,32 - (-2 \cdot 283,0) + (-2 \cdot 241,84) = +247,3 \text{ kJ/mol.}$$

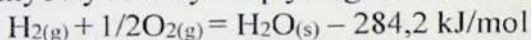
Demak, reaksiya endotermik hisoblanadi.

***Issiqlik effektlarini hisoblashda Gess qonunining qo'llanilishi.***

Termokimyoda termokimyoviy reaksiyalardan foydalaniladi.

Termokimyoviy reaksiyalar deb deb shunday reaksiyalarga aytiladiki,

ularda issiqlik effektlari hamda reagentlarning molyar miqdorlari keltirilgan. Reaksiyaning issiqlik effekti reagentlarning tabiatiga va ularning agregat holatiga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun termokimyoviy tenglamalarda moddalarning agregat holati (g), (s), (q) simvollarini bilan belgilash qabul qilingan. Masalan, suvning hosil bo'lish termokimyoviy reaksiyasi quyidagi ko'rinishda yoziladi.



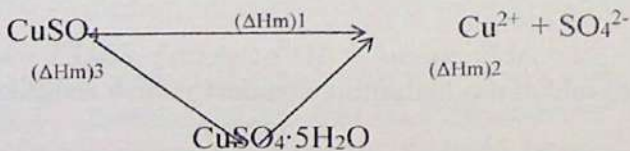
Issiqlik effektini kJ/mol da reaksiyaning istalgan ishtirokchisiga nisbatan (1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , 1 mol  $\text{H}_2(\text{g})$  yoki 1 mol  $1/2\text{O}_2(\text{g})$  ga) olish mumkin.

Gess qonunidan foydalanib eksperimental usulda aniqlash imkoni bo'lmagan reaksiyalarning issiqlik effektlarini aniqlash mumkin.

Misol tariqasida mis(II) sulfatning gidratlanish reaksiyasi issikligini aniklashni ko'rib chiqaylik:  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Gidratlanish issiqligi deb 1 mol suvsiz qattiq tuzga tegishli miqdordagi kristallizatsiya suvning birlitirib barqaror kristallogidrat hosil qilish jarayonida ajralib chiqqan issiqlikka aytiladi.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kristallogidratining hosil bo'lish issiqligini eksperimental usulda aniqlash qiyin. Chunki bu jarayonda turli tarkibdagi kristallogidratlar hosil bo'ladi. Agar dastlabki holat sifatida suvsiz  $\text{CuSO}_4$  tuzini olsak, u holda  $\text{Cu}^{2+}$  va  $\text{SO}_4^{2-}$  gidratlangan ionlarini eritmada 2 xil yo'l bilan hosil qilish mumkin. Bevosita  $\text{CuSO}_4$  ni eritish va kristallogidrat hosil qilib so'ngra uni eritish yo'li bilan:



Gess qonuniga ko'ra:

$$(\Delta H_m)_1 = (\Delta H_m)_2 + (\Delta H_m)_3$$

bunda  $(\Delta H_m)_1$ ;  $(\Delta H_m)_2$ ;  $(\Delta H_m)_3$  tegishli suvsiz tuzning, kristallogidratning erish issiqliklari hamda gidratlanish issiqligi.

Gidratlanish issiqligini quyidagicha aniqlaymiz:

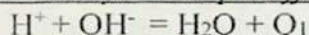
$$(\Delta H_m)_3 = (\Delta H_m)_1 - (\Delta H_m)_2$$

Integral erish issiqligi  $(\Delta H_m)$  deb 1 mol moddani muayyan miqdordagi erituvchida eritishda entalpiya o'zgarishi tushuniladi. Integral erish issiqliklari erituvchining mollar soniga bog'liq bo'lib,

odatda uning qiymatlari ma'lumotlarda keltiriladi. Erish issiqligining ishorasi manfiy ham, musbat ham bo'lishi mumkin. Yuqoridagi misolimizda keltirilgan  $(\Delta H_m)_1$ ;  $(\Delta H_m)_2$ ;  $(\Delta H_m)_3$  larning ishoralarini aniqlaylik. Qattiq moddaning erish issiqligi modda kristall panjarasining buzilishi uchun yutiladigan hamda ionlarning solvatlanishi uchun ajralib chiqadigan issiqlikdan iborat. Issiqlik effektining ishorasi bu issiqliklarning qaysi biri katta ekanligiga bog'liq. Suvsiz tuz eriganda solvatlanish effekti katta  $(\Delta H_m)_1 < 0$  bo'lsa, aksincha kristallogidrat eritilganda kristall panjaraning buzilish effekti katta  $(\Delta H_m)_2 > 0$  bo'ladi. Bularni inobatga olib  $\text{CuSO}_4$  ning gidratlanish issiqligi ishorasi manfiy ekanligini aniqlash mumkin. Demak jarayon ekzotermik ekan.

Shuningdek, Gess qonuni kuchli kislota va kuchli ishqorlarning neytrallanish issiqligini aniqlashga imkon beradi.

*Neytrallanish issiqligi deb vodorod va gidroksil ionlaridan bir mol suvning hosil bo'lish reaksiyasi issiqlik effektiga aytiladi:*



Kuchli kislota va kuchli asoslarning neytrallanishida neytrallanish issiqligi deyarli bir xil bo'ladi. Reagentlar suyultirilganda neytrallanish issiqligi oxirgi qiymatga, ya'ni 298 K da  $-55,9 \text{ kJ/mol}$  ga yaqinlashadi.

Kuchli kislota (HCl) ning kuchli asos (NaOH) bilan reaksiyasini quyidagicha yozish mumkin:



$\text{Na}_{\text{suyp}}^+$  va  $\text{Cl}_{\text{suyp}}^-$  ionlar o'zgarishsiz qolganligi uchun neytrallanish issiqligi gidratlangan vodorod va gidroksil ionlaridan suv hosil bo'lish reaksiyasi issiqligiga teng bo'ladi.

Neytrallanish issiqligini quyidagicha topish mumkin:

$$Q = Q_1 + (Q_{\text{erish}} + Q_{\text{suyult}})$$

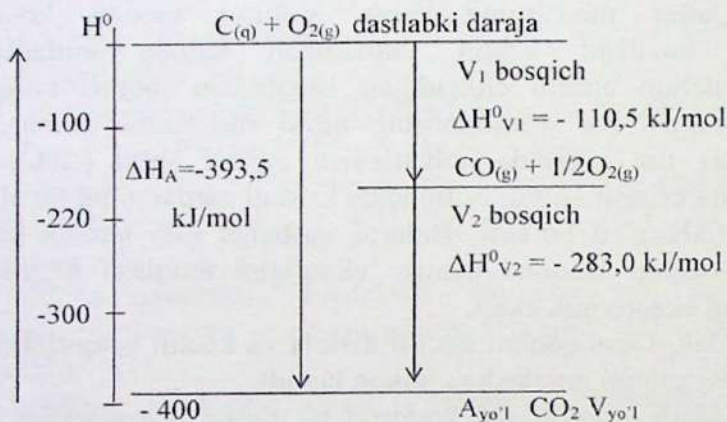
Q eksperimental usulda aniqlanib  $(Q_{\text{erish}} + Q_{\text{suyult}})$  yig'indini ma'lumotnomalardan olib neytrallanish issiqligi hisoblab topiladi:

$$Q_1 = Q - (Q_{\text{erish}} + Q_{\text{suyult}})$$

### ***Entalpiya diagrammalari.***

Reaksiyalarning issiqlik effektlarini entalpiya diagrammalari ko'rinishida ham ifodalash mumkin. Diagrammaning yuqorigi qismi dastlabki daraja deyilib, unda entalpiya qiymati  $N^0 = 0$  bo'ladi va

shartli ravishda barcha erkin elementlar standart holatida deb shartli hisoblanadi.



CO<sub>2</sub> hosil boʻlishining entalpiya diagrammasi

Endotermik reaksiyalarda dastlabki daraja diagrammaning pastki qismiga joylashtiriladi.

#### Savol va topshiriqlar.

1. Termodinamika boʻlimi nimani oʻrganadi?
2. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti qanday parametrlarga bogʻliq?
3. Gess qonunidan kelib chiqadigan xulosalarni va termokimyoviy hisoblashlarda Gess qonunidan kelib chiqadigan qoidalarni tushintirib bering.

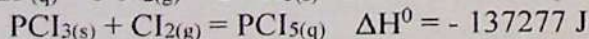
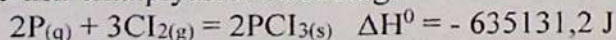
4. 100 g benzol 80,2 °C va 101,325 kPa bosimda bugʻga aylantirildi. Benzolning bugʻlanish issiqligi 395 joul/g ga teng boʻlsa, quyidagilarni hisoblang. a)  $W_{qayt}$ , b)  $q$ , v)  $\Delta H$ , g)  $\Delta U$ .

Javobi: a) -898, b) 9440, v) 9440, g) 35739 joul

5.  $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$  reaksiyaning issiqlik effektini toping.  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  larning hosil boʻlish issiqliklari quyidagicha:

- 6300, - 286400, - 990400, + 227400 kJ/kmol Javobi: - 127000 kJ.

6. Quyidagi termokimyoviy reaksiyalar asosida  $\text{PCl}_5$  (q) 25 °S dagi hosil boʻlish entalpiyasini hisoblang:



Javobi: 454,84 kJ

7. Aseton uchun 25 °C da  $\Delta H_f^\circ = -256,89$  J/mol ga teng bo'lsa,

a) o'zgarma bosimda asetonning yonish issiqligini;

b) 2 g asetonning 25 °C da yopiq kalorimetrik bombada bosim ostida yonishidan ajralib chiqadigan issiqlik miqdorini hisoblang.

Javobi: a) – 1781,13 kJ/mol; b) 61,42 kJ

8. 16,34 g ruxning 0,5 l 1 M li sulfat kislota eritmasi bilan reaksiyasi natijasida 41,425 kJ issiqlik (o'zgarma bosimda) ajralib chiqdi.  $Q_v$ ,  $Q_p$  ni hisoblang (kJ/molda).

Javobi: - 165,7 kJ/mol, - 163,2 kJ/mol

9. Standart sharoitda aminobenzoy kislota etil efirini olish reaksiya-sining issiqlik effektini hisoblang.

$\Delta H_f^\circ(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}) = -463,2$  kJ/mol;  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -273,2$  kJ/mol

$\Delta H_f^\circ(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}) = -1759,0$  kJ/mol;  $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -1068,0$  kJ/mol

#### 2.4. Issiqlik sig'imi. Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqligi

**Tayanch iboralar:** *issiqlik sig'imi, chin issiqlik sig'imi, solishtirma issiqlik sig'imi, molyar issiqlik sig'imi, izoxorik, izobarik issiqlik sig'imi, Kirxgoff tenglamasi, issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi, kalorimetriya, kalorimetr, kalorimetrik bomba.*

##### Issiqlik sig'imi.

Muayyan birlikdagi modda miqdorining haroratini 1K ga oshirish uchun sarflanadigan issiqlik miqdoriga issiqlik sig'imi deyiladi.

Chin issiqlik sig'imi (C) deganda jism cheksiz kichik miqdorda olgan issiqlik ( $\delta Q$ ) ning uning tegishli oshgan haroratiga bo'lgan nisbati tushiniladi:

$$C = \delta Q/dT$$

1 g moddani 1 K ga isitish uchun sarflanadigan issiqlik miqdoriga solishtirma ( $C_{sol}$ ), 1 mol moddani 1 K ga isitish uchun sarflanadigan issiqlik miqdoriga esa molyar issiqlik sig'imi deyiladi ( $C_{mol}$ ). Ular orasidagi bog'liqlik quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$C_{mol} = C_{sol} \cdot M$$

Bunda M – molyar massa.

Ba'zan o'rtacha issiqlik sig'imi  $\bar{C}$  qo'llaniladi.  $T_1$  dan  $T_2$  gacha haroratlar intervalidagi o'rtacha issiqlik sig'imi deb 1 mol modda

olgan issiqlik (Q) ning jism haroratining o'zgarishi ( $\Delta T$ ) ga bo'lgan nisbatiga aytiladi.

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}$$

Ayni haroratlar intervalida bu nisbat doimiy bo'ladi.

Molyar issiqlik sig'imi J/(mol·K) da, solishtirma issiqlik sig'imi J/(g·K) da ifodalanadi. Chin issiqlik sig'imi modda tabiatiga, haroratga va jarayon o'tkaziladigan sharoitga bog'liq. Agar sistemada hajm o'zgarmas bo'lsa, u holda uning haroratini bir birlikka oshirish uchun sarflanadigan issiqlik miqdorini quyidagi tenglama ifodalaydi:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}$$

Bunda  $C_V$  – izoxorik issiqlik sig'imi.

Agar sistema siqilsa yoki kengaysa, ammo bosim doimiy bo'lib qolsa,

$$\text{u holda } C_P = \frac{\delta Q_P}{dT}$$

Bunda  $C_P$  – izobarik issiqlik sig'imi.

Termodinamika birinchi qonuniga binoan:

$$\delta Q_V = dU \qquad \delta Q_P = dH \text{ bo'ladi.}$$

Agar bir yoki bir necha o'zgaruvchilar doimiy bo'lgani holda boshqalari o'zgarsa, u holda:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \text{ bo'ladi.}$$

Doimiy hajmdagi va doimiy bosimdagi issiqlik sig'imlari xuddi H va U singari sistema hajmini o'zgartirish uchun kerak bo'ladigan ish kattaligi bilan farq qiladi.  $P = \text{const}$  bo'lgan jarayonda ish bajariladi. Shuning uchun sistema haroratini bir birlikka oshirish uchun ko'proq issiqlik miqdori talab etiladi. Shu sababdan  $C_P > C_V$ :

$$C_P = C_V + R$$

Bunda R – universal gaz doimiysi.

Ular orasidagi farq  $C_P - C_V = R$  – harorat bir birlikka oshirilganda bir mol ideal gazning izobarik kengayish ishiga teng. Suyuqliklar va qattiq moddalar isitilganda hajmning o'zgarishi juda kichik bo'lgani uchun  $C_P \approx C_V$  bo'ladi.

***Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqligi. Kirxgoff tenglamasi***

Gess qonunidan foydalanib reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning standart hosil bo'lish issiqliklari yoki standart yonish issiqliklarini bilgan holda reaksiyalarning issiqlik effektlarini standart sharoitda hisoblash mumkin.

Aksariyat hollarda reaksiyalarning turli haroratlardagi issiqlik effektini bilishga to'g'ri keladi.



Reaksiyani qarab chiqaylik. Reaksiya kirishayotgan 1 mol moddaga nisbatan olingan entalpiyasini  $H$  orqali belgilaymiz. Reaksiyada entalpiyaning umumiy o'zgarishi  $\Delta H$  (T) quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\Delta H_{r,T} = (\nu_c H_{c,T} + \nu_d H_{d,T}) - (\nu_a H_{a,T} + \nu_b H_{b,T})$$

Agar reaksiya doimiy bosimda amalga oshirilsa, sistemada entalpiyaning o'zgarishi issiqlik effektiga teng bo'ladi. Bu tenglamani harorat bo'yicha differensiallasak:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = \nu_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_p + \nu_d \left(\frac{\partial H_d}{\partial T}\right)_p - \nu_a \left(\frac{\partial H_a}{\partial T}\right)_p - \nu_b \left(\frac{\partial H_b}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = C_p \text{ bo'lgani uchun } \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = \nu_c C_{pC} + \nu_d C_{pD} - \nu_a C_{pA} - \nu_b C_{pB}$$

bo'ladi. Yoki  $\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = \sum (\nu_i C_{p,i})_{mah} - \sum (\nu_i C_{p,i})_{dast} = \Delta C_p$

Izobarik va izoxorik jarayonlar uchun  $\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$ ;

$$\left(\frac{\partial \Delta U_r}{\partial T}\right)_p = \Delta C_v$$

tenglamalarini Kirxgoffning differensial tenglamalari deyiladi. Bu tenglamalar issiqlik effektining haroratga bog'liqligini sifat jihatdan aniqlashga imkon beradi. Issiqlik effektiga haroratning ta'siri  $\Delta C_p$  (yoki  $\Delta C_v$ ) kattaligining ishorasiga bog'liq:

1)  $\Delta C_p > 0$  bo'lganda  $\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p > 0$  ya'ni, harorat oshib borishi bilan reaksiyaning issiqlik effekti ham oshadi;

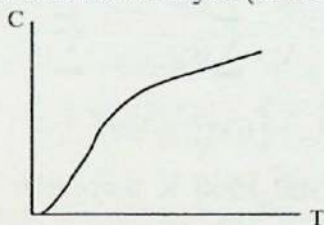
2)  $\Delta C_p < 0$  bo'lsa,  $\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p < 0$  bo'ladi, ya'ni harorat oshib borishi bilan reaksiyaning issiqlik effekti kamayadi;

3)  $\Delta C_p = 0$  bo'lganda  $\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = 0$  bo'lib, reaksiyaning issiqlik effekti haroratga bog'liq bo'lmaydi (II.9- rasm).



### *Issiqlik sig'imini haroratga bog'liqligi.*

Issiqlik sig'imi muayyan darajada haroratga bog'liq bo'ladi. Bu bog'liqlik ancha murakkab funksiya bilan xarakterlanadi. Masalan, absolyut nol haroratga yaqin haroratda issiqlik sig'imi harorat o'zgarishiga qarab keskin o'zgaradi. Shu vaqtda 273-773 K oralig'ida bu o'zgarishlar unchalik katta bo'lmaydi (II.10- rasm).



2.10 - rasm. Issiqlik sig'imini haroratga bog'liqligi.

2- Jadval.

$C = aT + bT^2 + cT^3$  tenglamasidagi haroratga bog'liqlik

koeffitsientlar

| t/r | Modda   | a, J/(mol·K) | b, 10 <sup>-3</sup><br>J/(mol·K) | s, 10 <sup>-5</sup><br>J/(mol·K) |
|-----|---|--------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1   | Gazlar (298-2000)   | 20,78        | 0                                | 0                                |
| 2   | Inert gazlar  | 27,28        | 3,26                             | 0,50                             |
| 3   | H <sub>2</sub>  | 29,96        | 4,18                             | -1,67                            |
| 4   | O <sub>2</sub>  | 28,58        | 3,77                             | -0,50                            |
| 5   | N <sub>2</sub>  | 37,03        | 0,67                             | -2,82                            |
| 6   | Cl <sub>2</sub>   | 44,23        | 8,79                             | -8,62                            |
| 7   | CO <sub>2</sub>   | 30,54        | 10,29                            | 0                                |
| 8   | H <sub>2</sub> O  | 29,75        | 25,10                            | -1,55                            |
| 9   | NH <sub>3</sub><br>CH <sub>4</sub>  | 23,64        | 46,86                            | 1,92                             |
| 10  | Suyuqliklar<br>(T <sub>suyuq</sub> →T <sub>qayn</sub> )<br>H <sub>2</sub> O | 75,48        | 0                                | 0                                |
| 11  | Qattiq moddalar   | 16,86        | 4,77                             | -8,54                            |
| 12  | S (grafit)  | 22,64        | 6,28                             | 0                                |
| 13  | Cu  | 20,67        | 12,38                            | 0                                |
| 14  | Al<br>Pb  | 22,13        | 11,72                            | 0,96                             |

Bu bog'liqlik aksariyat moddalar uchun quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$C = aT + bT^2 + cT^3 \text{ bunga muvofiq, } \Delta C_p = \Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta cT^3,$$

Bunda

$$\Delta a = \sum (v_i a_i)_{mahs} - \sum (v_i a_i)_{bosh}$$

$$\Delta b = \sum (v_i b_i)_{mahs} - \sum (v_i b_i)_{bosh}$$

$$\Delta c = \sum (v_i c_i)_{mahs} - \sum (v_i c_i)_{bosh}$$

$$\Delta H_{rT} = \Delta H_0 + \int_0^T (\Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta cT^3 + \dots) dT$$

Bu tenglamadan 300-1500 K haroratlar intervalida foydalanish mumkin.

O'zgarmas bosimda moddalarning harorati oshganda 1 mol modda tomonidan yutiladigan issiqlik miqdorini hisoblash uchun issiqlik miqdorini hisoblash uchun  $d\bar{H} = \bar{C}_p dT$  ni tegishli haroratlar chegarasida integrallanadi:

$$\Delta \bar{H} = \bar{H}_{T_2} - \bar{H}_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (aT + bT^2 + cT^3) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

a, b, c—doimiy koeffisientlar bo'lib, spektroskopik usulda eksperimental topiladi (2- jadval).

### ***Qattiq moddalarning issiqlik sig'ini.***

Qattiq moddaning eng oddiy tipi sifatida kimyoviy element kristallini olish mumkin. Unda panjaraning har bir tuguni atom bilan band. Agar har bir atom uchta erkinlik darajasiga (x, y, z o'qlari bo'ylab) ega deb hisoblansa, u holda  $C_v = 3R$  bo'ladi.

R — har bir erkinlik darajasining qo'shadigan hissasi. Xona haroratida kaliydan og'ir metallar uchun  $C_v$  qiymati bu tenglamani qanoatlantiradi. Dyulong va Pti ning qonuni ham shunga asoslangan (1819 y):

Xona haroratida o'zgarmas bosimda solishtirma issiqlik sig'imining qattiq holatda bo'lgan elementning atom massasiga ko'paytmasi doimiy kattalik ( $S_p$ ) bo'lib, taxminan 6,4 kal/(mol·K) ga teng.

Bu qonun atom og'irliklarini aniqlashda muhim ahamiyatga ega bo'ladi.

Ammo davriy sistemaning boshida joylashgan elementlarning qattiq holatda issiqlik sig'implari juda kichik bo'ladi. Shuningdek,

harorat absolyut nolga yaqinlashgan sari barcha qattiq jismlarning issiqlik sig'imi ham nolga intiladi. Bu hodisani klassik fizika doirasida tushintirib bo'lmaydi. Uni kvant mexanikasi yordamidagina tushintirish mumkin.

1907 yilda Eynshteyn ideal kristallning issiqlik sig'imi haqida kvant-mexanikaviy ta'rif berdi.

Eynshteyn nazariyasiga ko'ra  $\overline{C}_v$  ning T ga bog'liqlik grafidida T muayyan  $\theta$  kattalikka bo'linsagina to'g'ri chiziq hosil qilish mumkin.  $\theta$  kattalik moddaning harorat xarakteristikasi bo'lib, turli atom kristallarida uning qiymati ham turlicha bo'ladi. Ko'pincha u 100-400 K atrofida bo'ladi. Faqat yuqori haroratda issiqlik sig'imi 6 kal/(K·mol) ga etadigan moddalar uchun  $\theta$  ning qiymati katta bo'ladi. Masalan, olmos uchun bu qiymat 1860 K ga teng.

Eynshteyn nazariyasi harorat o'zgarishi bilan issiqlik sig'imining o'zgarishini taxminiy izohlay oldi xolos. Undan aniqroq nazariyani Debay yaratdi.

Debay juda past haroratlarda issiqlik sig'imi absolyut harorat kubiga proporsional ekanligini ko'rsatdi:

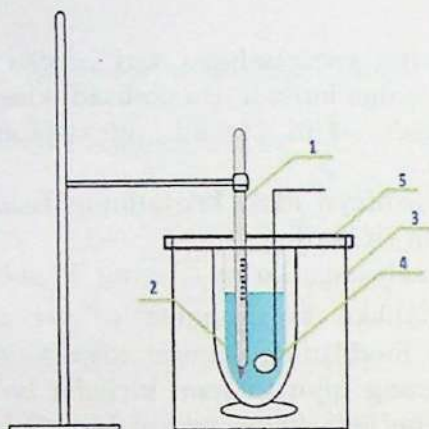
$$\overline{C}_v = \frac{12}{5} \pi^4 R \left( \frac{T}{\theta} \right)^3$$

bunda  $\theta$  - Debay nazariyasi bo'yicha xarakteristik harorat. Bu tenglama 15 K dan past haroratlarda issiqlik sig'imini hisoblash uchun juda qulay hisoblanadi. Chunki bunday sharoitda eksperimental ma'lumotlar olish juda qiyin.

### *Kalorimetriya*

Kimyoviy reaksiyalarda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori kalorimetr yordamida o'lchanadi. Eng ko'p tarqalgan kalorimetrlarda reaksiya ma'lum miqdor suv to'ldirilgan izolyasiyalangan idish ichiga joylashtirilgan kameralarda (II.11 - rasm.) boradi.

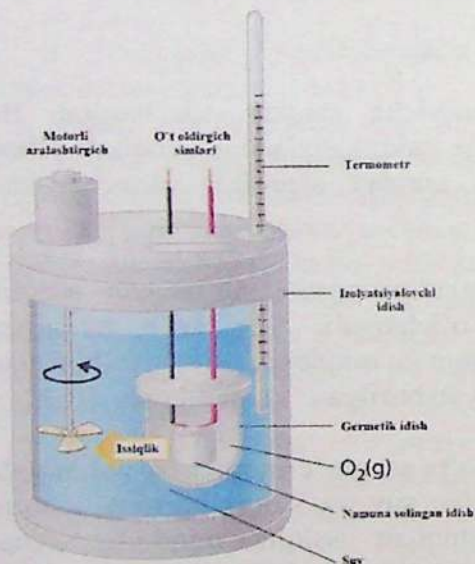
Suv haroratining ko'tarilishi o'ta sezgir termometrlar yordamida o'lchanadi. Ko'tarilgan harorat bilan suv va kalorimetrning issiqlik sig'implari ko'paytmasi ajralib chiqqan issiqlik miqdoriga teng. Reaksion kamerani o'rab turgan suvning issiqlik sig'imini topish uchun uning massasini suvning solishtirma issiqlik sig'imiga ko'paytiriladi. Kalorimetrning issiqlik sig'imini topish uchun esa unga issiqlik effekti aniq bo'lgan reaksiya amalga oshiriladi yoki elektr isitgich yordamida muayyan miqdorda issiqlik yuboriladi.



**2.11 - rasm.. Kalorimetr asbobining ko'rinishi** (1- Bekman termometri, 2- tekshirilayotgan modda solingan probirka, 3- qalin devorli stakan, 4- sovitgich aralashmani aralashtirgich, 5 –qopqoq).

Kalorimetr ikki qavatli ichki idish (2), tashqi stakan (3), teshiklari bo'lgan qopqoq (5), Bekman termometri (1) va aralashtirgich (4) dan iborat. Ichki va tashqi stakanlar orasidagi havo issiqlik almashinuvini saqlash uchun xizmat qiladi.

Termokimyoviy o'lchashlar uchun tez va oxirigacha boradigan reaksiyalar yaroqli bo'lgani uchun termokimyoda yonish issiqliklarini o'lchash katta ahamiyatga ega. Moddalarning yonish issiqliklarini aniqlash kalorimetrik bomba larda amalga oshiriladi (2.12 - rasm.).



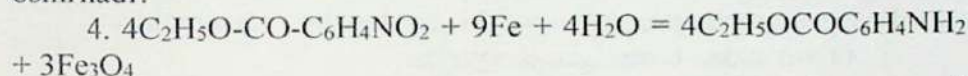
**2.12 - rasm. Kalorimetrik bombaning tuzilishi.**

Kalorimetrik bomba – qalin po'latdan yasalgan va germetik mahkamlanadigan idish. Modda to'liq yonganiga aniq ishonch hosil qilish maqsadida namuna 25 atm bosimga ega bo'lgan kislorod muhitida elektr uchquni yordamida

yondiriladi. Yonish natijasida ajralgan issiqlik kamerani o'rab turgan suvga beriladi. Tadqiqot davrida shu suv haroratining ko'tarilishi o'lchanadi.

### Savol va topshiriqlar

1. Issiqlik sig'imini tushintiring va u qanday aniqlanadi?
2. Reaksiyaning issiqlik effektini va issiqlik sig'imi haroratga qanday bog'liq? Kirxgoff tenglamasini haqida nimalarni bilasiz.
3. Moddalarni yonish issiqliklarini aniqlash qanday amalga oshiriladi?



n-butanning molyar issiqlik sig'imi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\bar{c}_p = 4,64 + 0,0558 T$$

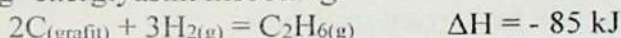
Bir mol butanning normal bosimdagi haroratini 25° dan 300 °C gacha oshirish uchun qancha issiqlik kerak?

Javobi: 33308,8 J

5.  $CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(g)$  1000 K da reaksiyaning  $\Delta H^0$  ni hisoblang.

Javobi: 800,641 kJ

6. Quyidagi ma'lumotlardan foydalanib etan molekulasidagi C – C bog' energiyasini hisoblang:



## 2.5. Termodinamika ikkinchi qonuni. Entropiya. Karno sikli

**Tayanch iboralar:** O'z-o'zidan boradigan jarayonlar, o'z-o'zidan bormaydigan jarayonlar, foydali ish koeffitsienti, Karno – Klauzius teoremasi, entropiya, Karno sikli, ikkinchi turdagi abadiy dvigatel, sistemaning tartibsizlik darajasi.

### Termodinamika ikkinchi qonuni.

Termodinamika birinchi qonuni jarayonning yo'nalishi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi. Masalan, bu qonun haroratning sovuq jismdan issiq jismga o'tishini inkor etmaydi. Yoki termodinamika birinchi qonuni atrofidagi havoning sovishi hisobiga toshning ko'tarilishi yoki gazning o'z-o'zidan siqilishini ham inkor etmaydi. Boshqacha qilib aytadigan bo'lsak, termodinamika birinchi

qonuni u yoki bu jarayonning yo'nalishi, uning o'z-o'zidan borishi haqida hech narsa demaydi.

Shu vaqtda tabiatdagi kuzatishlar shuni ko'rsatdiki, fizikaviy va kimyoviy aylanishlar muayyan yo'nalishda amalga oshiriladi. Gaz o'z-o'zidan kengayadi, harorat issiq jismdan sovuqroq jismga beriladi.

Bu aylanishlarning barchasi o'z-o'zidan boradi. Aksincha, teskari jarayonlar o'z-o'zidan bormaydi. Gaz siqilmaydi, harorat sovuq jismdan issiq jismga o'tmaydi.

Shuning uchun tabiatdagi va inson tomonidan amalga oshiriladigan barcha jarayonlarni ikki guruhga bo'lish mumkin.

1. O'z-o'zidan boradigan jarayonlar.

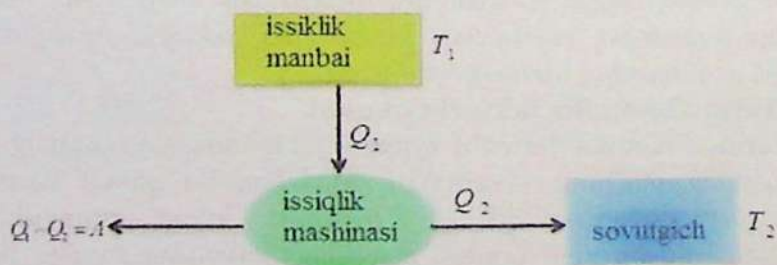
2. O'z-o'zidan bormaydigan jarayonlar. Oxirgi jarayonlarni amalga oshirish uchun ish bajarish kerak.

Ko'p sonli eksperimental tadqiqotlar shundan dalolat beradiki, kimyoviy reaksiyalarning borish jarayonidagi entalpiya yoki ichki energiyaning o'zgarishi reaksiya yo'nalishini ko'ra bilish uchun mezon bo'la olmaydi.

O'z-o'zidan boradigan jarayonlar endotermik bo'lishi ham mumkin, ekzotermik bo'lishi ham mumkin. Reaksiya o'z-o'zidan boradimi, mabodo borsa reaksiya mahsulotlarining miqdori qanday bo'lishini oldindan ko'ra bilish uchun mezon juda ham kerak. Bu narsa yangi termodinamik funksiyani talab etadi.

Termodinamika ikkinchi qonunining dastlabki kashfiyotchisi S.Karno bo'lib hisoblanadi. U issiqlikning ishga aylanish sharoitlarini o'rganib (1824 y) shunday xulosaga keldi:

Issiqlik mashinalarida manbadan olingan issiqlik miqdori to'la-to'kis ishga aylanmaydi. Uning bir qismi sovutgichga beriladi (II.13 – rasm).



2.13 – rasm. Issiqlik mashinasining foydali ish ko'effitsiyenti.

Agar manbadan olingan issiqlikni  $Q_1$  bilan, sovutgichga berilgan issiqlikni  $Q_2$  bilan belgilasak, ular orasidagi farq  $Q_1 - Q_2$  ish (A) ga aylangan issiqlik miqdori bo'ladi. Mashinaning foydali ish koeffitsientini quyidagi tenglama orqali ifodalasak bo'ladi:

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

Issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsienti ishchi jismning tabiatiga bog'liq bo'lmay, faqat haroratlar farqi bilan belgilanadi (Karno – Klauzius teoremasi). Bu teorema termodinamika ikkinchi qonuni bilan matematik quyidagicha ifodalanadi:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

bunda  $T_1$  – issiqlik manbaining harorati.

$T_2$  – sovutgichning harorati.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga bir necha ta'riflar berilgan. Ular quyidagilar:

1. Issiqlik hech qachon sovuq jismdan issiq jismga o'z-o'zidan o'tmaydi (R. Klauzius 1850 y).

2. Ikkinchi turdagi abadiy dvigatel yasash mumkin emas (V.Ostvald). Ikkinchi turdagi abadiy dvigatel deganda barcha issiqlikni to'la-to'kis ishga aylantira oladigan mashina tasavvur qilinadi.

3. Hech bir qurilma o'zi bilan bir xil energetik darajada bo'lgan sistemadan issiqlik olib ish bajara olmaydi.

4. Issiqlik idishning sovishi hisobidan mexanik ish bajara oladigan davriy ravishda ishlaydigan mashina qurib bo'lmaydi (Kelvin, Plank).

Bularga o'xshash ta'riflar juda ko'p. Ammo ularning barchasi mohiyati jihatdan bir xil, ya'ni har qanday izolyasiyalangan sistemada vaqt o'tishi bilan tartibsizlik oshib boradi.

### **Entropiya.**

Termodinamika ikkinchi qonunining ta'riflari shuni ko'rsatadiki, ularning barchasi o'z-o'zidan boradigan jarayonlar masalan, gazning kengayishi, issiq jism atrof haroratigacha sovishi va h.k. ning yo'nalishini xarakterlaydi. O'z-o'zidan boradigan jarayonlarning borish sharoitini yoki muvozanat qaror topishini aniqlash nazariy va amaliy jihatdan katta ahamiyatga ega.

Ikkinchi qonunda ta'kidlanganidek, aylanma jarayonda issiqlikni to'liq ishga aylantirib bo'lmaydi. Molekulalar tartibsiz harakatining tartibli harakatda kelish ehtimoli juda kam. Aksincha, molekulalarning tartibli harakati to'liq tartibsiz harakatga kelishi mumkin yoki boshqacha qilib aytganda ish to'liq issiqlikka aylana oladi. Gaz o'z-o'zidan kengayadi, ammo o'z-o'zidan siqilmaydi. Chunki siqilgan paytda molekulalarning tartibsiz harakati tartibga kelishi kerak. Molekulalarning tabiiy tartibsiz harakati shunga sabab bo'ladiki, energiyaning har qanday turlari issiqlikka aylanishga harakat qiladi. Issiqlik esa sovuqroq jismga beriladi. Bu jarayonlar tabiiy bo'lib, o'z-o'zidan boradi va reaksiya qaytmasdir. Energiya sochilish jarayonining miqdoriy xarakteristikasi sifatida termodinamik funksiyaga ehtiyoj tug'ildi. Bu funksiya sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tishida energiyaning qanday qismi tartibsizlikka aylanishini aniqlashi kerak.

Bu funksiyaning R. Klauzius (1865) fanga kiritib entropiya deb nom berdi va C harfi bilan belgiladi.

Entropiyaning matematik ifodasi uning tomonidan Karno siklidan olindi. Bu sikl asosida issiqlik mashinasi ishlaydi.

#### ***Karno sikli.***

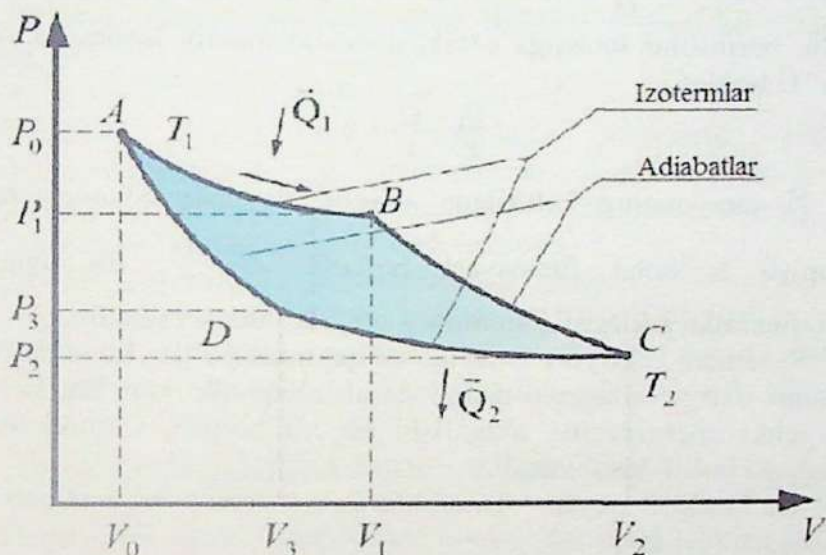
Ishchi jism (1 mol ideal gaz)  $T_1$  haroratga ega bo'lgan issiqlik manbaidan  $Q_1$  miqdorda issiqlik olib izotermik kengayadi (II.14 - rasmdagi AB egri chiziq) va  $A_1$  ish bajaradi. Keyinchalik gaz issiqlik olmasdan adiabatik kengayib (BC egri chiziq) harorati  $T_2$  gacha pasayadi. Uning bu paytdagi bajargan ishi  $A_2$  bo'ladi. So'ngra gazning siqilishi bilan bog'liq ikki jarayon sodir bo'ladi.  $T_2$  haroratdagi izotermik siqilish (CD egri chiziq), bunda gaz  $Q_2$  miqdorda issiqlik beradi va gazning adiabatik siqilishi. Bunda uning harorati  $T_1$  gacha oshadi.

Siqilish jarayonlarida gaz ustidan  $A_3$  va  $A_4$  ish bajariladi. Bu jarayonlarning barchasi qaytardir.

Barcha siklik jarayonlarga o'xshab Karno siklida ham  $A = 0$  bo'ladi. Siklni amalga oshirishda ishchi jism (1 mol ideal gaz)  $Q_1 - Q_2$  miqdorda issiqlik olib  $A = A_1 - A_3$  ish bajaradi (Chunki  $A_2 = A_4$ ). Siklning samaradorligi foydali ish koeffisienti qiymati bilan belgilanadi.

$V_2$  dan  $V_3$  gacha,  $V_4$  dan  $V_1$  gacha bo'lgan har ikkala adiabatik jarayonlar uchun adiabat tenglamasini qo'llash mumkin:  $P_2V_2 = P_3V_3$  va  $P_1V_1 = P_4V_4$

Karno tomonidan o'rganilgan sikl eng tejamkor bo'lib, ikki izoterm va ikkita adiabatdan iborat aylana jarayondir



2.14 - rasm. Karno sikli.

$V_1$  dan  $V_2$  gacha,  $V_3$  dan  $V_4$  gacha har ikkala izotermik jarayonlar uchun Boyl qonunini qo'llash mumkin:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \text{ va } P_3V_3 = P_4V_4$$

Bu to'rtala tenglamani birgalikda yechib quyidagi tenglamani olamiz:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_3}{V_4}$$

Ma'lumki, izotermik kengayish ishi:  $A = RT \ln \left( \frac{V_{ax}}{V_{dast}} \right)$

u holda:  $A_1 = Q_1 = RT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$      $A_2 = Q_2 = RT_2 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right)$

Umumiy tenglamani inobatga olsak;  $A = A_1 - A_2 = R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)$   
va foydali ish koeffisienti uchun

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Bundan:  $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$  gaz tomonidan sovitgichga Q miqdor issiqlik berilishini inobatga olsak, u uchun manfiy ishora qo'yilishi kerak. U holda:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$\frac{Q}{T}$  jarayonning keltirilgan issiqlik deyiladi. Shuning uchun entropiya S holat funksiyasi bo'ladi.  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ . Bu tenglama termodinamika ikkinchi qonunining analitik ifodasi bo'ladi.

Sistemani ikki yo'l - qaytar va qaytmas yo'llar bilan dastlabki holatdan oxirgi holatga o'tishini qarab chiqaylik. Har ikkala holda ham ichki energiyaning o'zgarishi bir xil bo'ladi. Chunki  $\eta$ -holat funksiyasi bo'lib hisoblanadi.

Ma'lumki, qaytar jarayonlarda sistema bajaradigan ish quyidagicha bo'ladi:

$$A_{\text{qaytar}} > A_{\text{qaytmas}}$$

Demak,  $SQ_{\text{qaytar}} > SQ_{\text{qaytmas}}$  va  $\frac{\delta Q_{\text{qaytar}}}{T} = \frac{\delta Q_{\text{qaytmas}}}{T}$  hamda  $dS > \frac{\delta Q_{\text{qaytmas}}}{T}$  bo'ladi.

U holda entropiyaning matematik ifodasi umumiy kurinishda quyidagicha bo'ladi:  $dS \geq \frac{Q}{T}$

Bunda tengsizlik alomati qaytmas jarayonlar uchun tenglik alomati qaytar jarayonlar uchun tegishli bo'ladi. Chunki energiyaning tarqalishi sistema holatiga bog'liq. Entropiya holat funksiyasi bo'lgani uchun uning o'zgarishi jarayon yo'liga emas, balki sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq bo'ladi.

$$\Delta S = S_{\text{ox}} - S_{\text{dast}} = \int_{\text{dast}}^{\text{ox}} \frac{\delta Q}{T}$$

Entropiya sistemaning ekstensiv xossasi bo'lgani uchun sistemaning ayni haroratdagi massasi  $n$  marta oshirilganda sistemaga berilgan issiqlik miqdori ham  $n$  marta oshadi.

Shunday qilib, moddaning entropiyasi uning tabiatiga, massasiga va haroratiga bog'liq.

Q ning tabiati termodinamika birinchi qonunidan oladigan bo'lsak:

$$TdS = dU + pdV \quad \text{yoki} \quad TdS = dU + A$$

tenglamalarni olamiz. Bu tenglamalar matematik jihatdan termodinamikaning I, II- qonunlarini umumlashtiradi va termodinamikaning fundamental tenglamasi hisoblanadi. Undan  $S$ ,  $U$  va  $V$  ning funksiyasi ekanligini bilish mumkin.

### ***Ayrim jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi.***

Holat funksiyasi sifatida entropiyaning o'zgarishi jarayon qaytar yoki qaytmas yo'l bilan sodir bo'lishiga bog'liq emas. Demak, istalgan real jarayon uchun entropiyaning o'zgarishini hisoblash mumkin.

### **Fazoviy aylanishlarida entropiyaning o'zgarishi.**

Fazoviy aylanishlariga suyuqlanish, kristallanish, bug'lanish, kondensatlanish singari jarayonlar kiradi. Bu jarayonlar o'zgarmas bosim va o'zgarmas haroratda sodir bo'ladi. Ulardagi entropiyaning o'zgarishini quyidagi tenglamadan foydalanib topish mumkin.

$$\Delta S = S_{ox} - S_{dast} = \int_{dast}^{ox} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{dast}^{ox} d(\Delta H) = \frac{\Delta H}{T}$$

$\Delta H$  – molyar issiqlik.

Misol:  $25^{\circ}\text{S}$  va  $3,16 \cdot 10^3$  Pa bosimda 1 mol suvning bug'lanish jarayoni entropiyasi o'zgarishini hisoblang.

Yechish:  $\Delta S = S_{ox} - S_{dast} = 44/298 = 0,15 \text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

### **Kimyoviy jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi.**

Kimyoviy reaksiyalarning borishida entropiyaning o'zgarishini reaksiya ish-tirokchilarining standart entropiyalari qiymatidan foydalanib topish mumkin:

$$\Delta S_{r298} = \sum (v_i S_i^0)_{ox} - \sum (v_i S_i^0)_{dast}$$

Misol: Standart sharoitda suvning hosil bo'lish reaksiyasi

$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ning entropiyasi o'zgarishini hisoblang.

Yechish.  $S_{298}^0(\text{H}_2) = 130,6$ ;  $S_{298}^0(\text{O}_2) = 205,0$ ;  $S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = 69,7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

$$\Delta S_{r298} = 69,7 - 130,6 - 1/(2 \cdot 205) = -163,1 \text{ j/mol} \cdot \text{K}$$

### Fizik-kimyoviy masalalarni yechishda entropiyaning qo'llanishi.

Entropiya izolyasiyalangan sistemalarda jarayonlarning yo'nalishi, borish-bormasligi va borish chegarasining kriteriyasi (mezoni) sifatida.

Izolyasiyalangan sistemalarda  $\delta Q = 0$ . Shuning uchun ichki energiya va hajm o'zgarmas. U holda:

$$(dS)_{U,V} \geq 0 \quad (\Delta S)_{U,V} \geq 0$$

Bundan shu xulosa kelib chiqadiki, izolyasiyalangan sistemalarda tashqaridan energiya berilmaganda faqat entropiya oshishi bilan boradigan jarayonlar sodir bo'ladi. Jarayon muvozanat qaror topguncha sodir bo'ladi. Muvozanat holatida entropiyaning qiymati maksimal darajaga etadi. Demak, jarayonning borish chegarasi:  $S_{U,V} = S_{\max}$

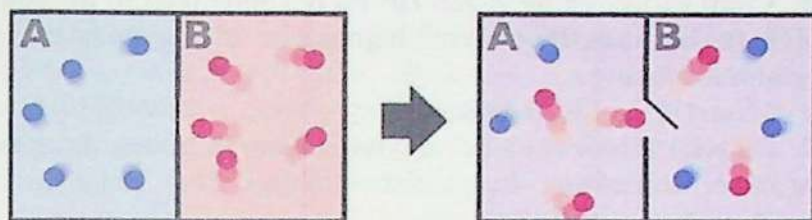
2. Entropiya – sistemaning tartibsizlik darajasi ko'rsatgichi sifatida. Fazoviy aylanishlar misolida ko'rsatildiki, entropiya  $\Delta S$  qiymatining ishorasi fazoviy aylanish issiqligi ishorasi bilan belgilanadi.

Agar  $\Delta H > 0$  bo'lsa  $\Delta S > 0$  bo'ladi. Molekulalarning xaotik harakati oshishi bilan entropiya ham oshadi. Demak, entropiyaning oshishi sistemada tartibsizlikning oshishi bilan bog'liq. Tartibsizlik qancha katta bo'lsa, entropiya ham shuncha katta bo'ladi. Masalan, II.15.- rasmda ko'rsatilganidek, jo'mrak ochilsa gazlar diffuziya natijasida o'z-o'zidan aralashadi.

Aralashish tugagandan so'ng gazlar dastlabkiga nisbatan ko'proq darajada tartibsizlikka ega bo'ladi, demak, aralashirilgandan so'ng gazlarning entropiyasi kattalashadi. Ammo bu jarayonda energiyaning o'zgarishi sodir bo'lmaydi. Xulosa shuki, kimyoviy reaksiyalarda har doim entropiyaning o'zgarishi sodir bo'ladi.

Misol: 1 mol suvning bug' holatiga o'tishiga entropiya o'zgarishi qanday bo'ladi?

$$\Delta S = S_d - S_c = 188 - 69,8 = 118,7 \text{ j/(K} \cdot \text{mol)}$$



2.15 - rasm. Gazlarning diffuziyasi.

3. Entropiya bog'langan energiya o'lchovi sifatida:

$$\Delta H = H_{\text{ox}} - H_{\text{dast}} \text{ bo'lgani uchun, } \Delta H = TS_{\text{ox}} - TS_{\text{dast}}$$

$$\text{Demak: } \Delta H = H_{\text{ox}} - H_{\text{dast}} = TS_{\text{ox}} - TS_{\text{dast}}$$

Oxirgi formuladan ko'rinib turibdiki,  $TS$  energiyani beradi.  $S$  qancha katta bo'lsa  $TS$  ham shuncha katta bo'ladi.  $H$  qancha katta bo'lsa, tartibsizlik ham shuncha katta bo'ladi, sistemaning esa ish qobiliyati shuncha kichik bo'ladi.

Demak, entropiya ishga aylanmaydigan energiyani bildiradi. Bu energiyaga bog'langan energiya deyiladi.

#### Savol va topshiriqlar

1. Termodinamikaning ikkinchi qonuni haqida ma'lumotlar bering. Izolyasiyalangan sistemalarda vaqt o'tishi bilan qanday jarayonlar kuzatiladi?

2. Entropiya nima? Uning matematik ifodasini tushintirib bering.

3. Fazoviy aylanishlarga misllar keltiring. Karno siklini izohlang.

4. Entropiyaning absolyut qiymatini aniqlab bo'ladimi? Uning o'zgarish qiymatinichi?

5.  $27^{\circ}\text{C}$  va  $1,013 \cdot 10^5$  Pa bosimda hajmi  $0,001 \text{ m}^3$  bo'lgan azot hajmi  $0,002 \text{ m}^3$  bo'lgan kislorod bilan aralashtirildi. Sistemada entropiyaning umumiy o'zgarishini toping.  
Javobi:  $0,645 \text{ J}$

6.  $25^{\circ}\text{C}$  va  $3,16 \cdot 10^3$  Pa bosimda  $1 \text{ mol}$  suvning bug'lanishi jarayonida entropiya o'zgarishini hisoblang. Shunday jarayonda suvning molyar bug'lanish issiqligi  $44 \text{ kJ/mol}$ ga teng.  
Javobi:  $0,15 \text{ kJ/mol}$

7.  $1 \text{ mol}$  suv bug'i  $100^{\circ}\text{C}$  da kondensatlanadi. Suv  $0^{\circ}\text{C}$  da sovutilganda muzga aylanadi. Suvning entropiyasi o'zgarishini toping. Suyuq holdagi suvning o'rtacha issiqlik sig'imi  $4,18 \text{ J/kg}$ . Suvning bug'lanish va suyuqlanish issiqliklari tegishli  $539,7$  va  $79,7 \text{ kal/g}$ ga teng.  
Javobi:  $\Delta \bar{s} = -154,38 \text{ J/k}\cdot\text{mol}$

8. 3 mol kislorodning  $2,026 \cdot 10^5$  Pa bosimda  $0,0336 \text{ m}^3$  hajmdan  $1,013 \cdot 10^5$  Pa bosimda  $0,0672 \text{ m}^3$  hajmgacha o'zgarishida entropiya o'zgarishini hisoblang.

$$T = \text{const. } C_p = 29,37 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)} \quad \text{Javobi: } 17 \text{ J}$$

9. Bir mol toluol ( $111 \text{ }^\circ\text{C}$ ) qaynash haroratida bug'ga aylanadi. Bu haroratda toluolning bug'lanish issiqligi  $86,5 \text{ kal/g}$  ga teng. Quyidagilarni hisoblang:

a) atmosfera bosimiga qarshi bajarilgan ishni; b)  $q$ , v)  $\Delta \bar{H}$ , g)  $\Delta \bar{U}$ , d)  $\Delta \bar{G}$ , e)  $\Delta \bar{S}$  Javobi: a) 3192,4; b) 33342,3; v) 33342,3; g) 30150;

d) 0 Joul/mol; e)  $86,61 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$

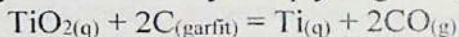
10. Bir mol ideal gazning  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  da  $1,0 \text{ atm.}$  dan  $0,1 \text{ atm.}$  gacha kengayishi uchun izobarik potensial o'zgarishini hisoblang.

11. Quyidagi reaksiyalar uchun  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  da  $\Delta G^0$  qiymatini hisoblang:

a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{q}) + \text{Fe}(\text{q}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{q})$  b)  $\text{n-C}_6\text{H}_{14}(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$

v)  $\text{NaCl}(\text{q}) + \text{KF}(\text{q}) = \text{NaF}(\text{q}) + \text{KCl}(\text{q})$

12. Titan oksidining qaytarilish reaksiyasi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:



Shu reaksiya  $298$  va  $2500 \text{ K}$  haroratlarda borishi mumkinmi?

$$\Delta H_{f(298)}^0(\text{TiO}_2) = 888,6 \text{ kJ}, \quad \Delta H_{f(298)}^0(\text{CO}) = -137,1 \text{ kJ}$$

## 2.6. Xarakteristik funksiyalar

**Tayanch iboralar:** *energiya, maksimal tartibsizlik, qaytar jarayon, qaytmas jarayon, Gibbs energiyasi, Gelmgols energiyasi, izobarik-izotermik jarayon, izoxorik-izotermik jarayon, erkin energiya, kimyoviy potensial, faollik va uchuvchanlik.*

### Gibbs va Gelmgols energiyalari.

Ma'lumki, reaksiyaning o'z-o'zidan borishi mumkinligi to'g'risida xulosa chiqarish uchun ikki omil-energiya va entropiyani inobatga olish kerak.

a) Energiya. Barcha sistemalar o'zining potensial energiyasini minimumga keltirishga intiladi. Kimyoviy sistemalarda o'zgarish bosimda reaksiya amalga oshirilsa energiyaning o'zgarishi entalpiyaning o'zgarishi bilan belgilanadi. Ekzotermik reaksiyalarda sistema entalpiyasi minimumga kelguncha energiya yo'qotadi.

b) Barcha sistemalar maksimal tartibsizlik tomon intiladi. Misol tariqasida metanning yonishini olsak, bu reaksiyada entalpiyaning o'zgarishi entropiya o'zgarishiga nisbatan ancha yuqori.

Demak, bu reaksiyaning harakatlantiruvchi kuchi bo'lib, entalpiyaning o'zgarishi hisoblanadi. Ammo endotermik reaksiyalarda harakatlantiruvchi kuch sifatida entropiyaning o'zgarishi xizmat qiladi. Bu reaksiyalar energiya yutilishi yoki chiqishidan qat'iy nazar o'z-o'zidan sodir bo'ladi.

Qanday qilib bu ikki omilni muvofiqlashtirish mumkin? Ya'ni, qanday qilib bu ikki omilning ta'sirini bir vaqtning o'zida inobatga olish mumkin? Bu vazifani termodinamik potentsiallar: Gelmgoles (A) energiyasi (izoxorik-izotermik potentsial) va Gibbs (G) energiyasi (izobarik-izotermik potentsial) bajaradi.

O'zgarmas haroratda yopiq sistemada boradigan jarayonni qarab chiqaylik.

Termodinamika ikkinchi qonuniga muvofiq quyidagi o'zgarishlar sodir bo'lishi mumkin:

Qaytar jarayon

$$\Delta S = \frac{Q_{qaytar}}{T}$$

$$Q_{qaytar} - T\Delta S = 0$$

Agar jarayon o'zgarmas bosimda sodir bo'lsa, u holda:

Qaytar jarayon

$$Q_p - T\Delta S = 0 \text{ yoki}$$

$$\Delta H - T\Delta S = 0$$

Qaytmas jarayon

$$\Delta S > \frac{Q_{qaytmas}}{T}$$

$$Q_{qaytmas} - T\Delta S < 0$$

Qaytmas jarayon

$$Q_p - T\Delta S < 0 \text{ yoki}$$

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

$H - TS$  funksiya G harfi bilan belgilanib Gibbs energiyasi deb ataladi:

$$G = H - TS$$

Bu funksiyaning izobarik-izotermik yoki izobarik potentsial ham deyiladi.

Gibbs energiyasi (G) holat funksiyasi bo'lib hisoblanadi. Shuning uchun uning o'zgarishi ( $\Delta G$ ) quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \quad \Delta T = 0 \text{ bo'lganda}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ bo'ladi.}$$

Demak, bu tenglamani yuqoridagi tenglamalarga qo'yadigan bo'lsak,

Qaytar jarayon

$$\Delta G = 0$$

Qaytmas jarayon

$$\Delta G < 0$$

$\Delta G = 0$  muvozanat mezoni bo'lsa,  $\Delta G < 0$  qaytmas jarayon mezoni bo'ladi.

Agar jarayon o'zgarmas harorat va o'zgarmas hajmda sodir bo'lsa, ya'ni

$\Delta U = Q_v$ , unda:

Qaytar jarayon

$$\Delta U - T \Delta S = 0$$

Qaytmas jarayon

$$\Delta U - T \Delta S < 0$$

$U - TS$  funksiya A harfi bilan belgilab Gelmgols energiyasi deb ataladi.

$$A = U - TS$$

Bu funksiyani izoxorik-izotermik yoki izoxorik potensial ham deyiladi.

Gibbs va Gelmgols energiyalarining kamayishi jarayonning foydali ishiga ( $W'$ ) teng yoki undan katta bo'ladi:

$$T dS \geq dU + p dV + \delta W'$$

$$G = U + pV - TS = A + pV$$

$$- \Delta G = - \Delta A - p \Delta V$$

$$- \Delta G \geq W' - p \Delta V \geq W'$$

Gibbs va Gelmgols energiyalari sistemaning ish bajarish qobiliyatini xarakterlaydi. Ya'ni, ular izobarik-izotermik ( $\Delta G$ ) yoki izoxorik-izotermik ( $\Delta A$ ) jarayonlarda energiyaning ishga aylanadigan qismini belgilaydi. Gibbs va Gelmgols energiyalarini erkin energiya deb ham yuritiladi.

Har ikkala termodinamik potensial holat funksiyasi bo'lib, reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar tabiatiga, ularning massasiga va haroratga bog'liq bo'ladi. Bundan tashqari Gibbs energiyasi bosimga, Gelmgols energiyasi sistema hajmiga ham bog'liq. Termodinamik potentsiallarning absolyut qiymatlari noma'lum. Hisoblashlar uchun odatda ularning o'zgarishi ( $\Delta A$  va  $\Delta G$ , kJ/mol) inobatga olinadi.

Yopiq sistemalarda termodinamik potentsiallarning to'liq va xususiy differensiallari. Jarayonlarning borish kriteriyalari.

Gelmgolsning tenglamasi ( $A = U + TS$ ) ni differensiallasak quyidagi ifodaga ega bo'lamiz:

$$dA = dU - T dS - S dT$$

$$T dS \geq dU + p dV; T dS \geq dU + \delta W \text{ tenglamaga muvofiq:}$$

$dU - T dS \leq - p dV$  bo'ladi. Shuning uchun Gelmgols funksiyasining differensialiy quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$dA \leq -pdV - SdT$$

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, Gelmgols energiyasi sistema holatining parametrlari  $-V$  va  $T$  ga bog'liq. Gelmgols energiyasining  $V$  va  $T$  bo'yicha xususiy differensial tenglamasi:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT$$

holat parametrlari o'zgarganda  $A$  ning qanday o'zgarishini ko'rsatadi.

Agar  $T = \text{const}$  bo'lsa,  $dA = -pdV$ ,  $dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$  bo'ladi.

Shuning uchun  $-pdV = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$  e'ku  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$  kelib chiqadi.

Agar  $V = \text{const}$  bo'lsa,  $-SdT = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT$  e'ku  $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$

Bu tenglamalar shuni ko'rsatadiki, hajm bir birlikka o'zgarganda Gelmgols energiyasining zahirasi  $p$  birlikka kamayadi. Buni shu bilan izohlash mumkinki, o'zgarmas haroratda hajm oshishi bilan sistemaning ish bajarish qobiliyati kamayadi. Harorat bir birlikka o'zgarganda esa Gelmgols energiyasining zahirasi  $S$  birlikka kamayadi. O'zgarmas hajmda haroratning oshishi ham zarrachalarning tartibsiz harakatini oshirib, sistemaning ish bajarish qobiliyatini kamaytiradi.

Gibbs funksiyasini differensiallaganda quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$dG = dA + pdV + Vdp$$

Bu tenglamaga  $dA \leq -pdV - SdT$  formuladagi  $dA$  ning qiymatini qo'ysak:

$$dG \leq Vdp - SdT \text{ ga ega bo'lamiz.}$$

Gibbs energiyasi sistema holatining parametrlari  $p$  va  $T$  ga bog'liq. Shuning uchun uni,  $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$  tenglama orqali ifodalanadi.

$p = \text{const}$  va  $T = \text{const}$  bo'lganda oxirgi ikki tenglamadan qo'yidagilarni hosil qilamiz:  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = V$ ,  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = -S$

Bu tenglamalar shuni ko'rsatadiki, bosim bir birlikka oshganda Gibbs energiyasining zaxirasi  $V$  birlikka oshadi. Harorat bir birlikka oshganda esa Gibbs energiyasining zahirasi  $S$  birlikka kamayadi.

Agar jarayon izoxorik va izotermik bo'lsa,  $dA \leq 0$  bo'ladi.

Bunday sharoitda Gelmgols energiyasi qaytar jarayonlarda o'zgaraydi va qaytmas jarayonlarda kamayadi.

Izobarik va izotermik jarayonda esa  $dG \leq 0$  bo'ladi.

Izobarik-izotermik sharoitda qaytar jarayonlar Gibbs energiyasi o'zgaraydi, qaytmas jarayonlarda esa kamayadi. Bundan shu xulosa kelib chiqadiki, A va G qiymatlarining T va V yoki T va P o'zgarish bo'lgan sharoitdagi o'zgarish qiymatlariga qarab o'z-o'zidan boradigan jarayonlarning yo'nalishi haqida fikr yuritish mumkin.

**Gibbs-Gelmgols tenglamalari.**  $A = U - TS$ ,  $G = H - TS$  tenglamalari bilan  $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$ ,  $dG = dA + pdV + Vdp$  tenglamalarini birlashtirib, izotermik sharoitlarda sistemaning erkin energiya zahirasini harakterlaydigan Gibbs-Gelmgols tenglamalarini hosil qilamiz:

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

Bu tenglamalar asosida termodinamik potentsiallar o'zgarishi uchun ifodalar olamiz:  $\Delta A_r = \Delta U_r + T\left(\frac{\partial \Delta A_r}{\partial T}\right)_V$   $\Delta G = \Delta H_r + T\left(\frac{\partial \Delta G_r}{\partial T}\right)_p$

Bu tenglamalar ham Gibbs-Gelmgols tenglamalari deb yuritiladi. Ular izotermik jarayonlarda  $\Delta G_r$  yoki  $\Delta A_r$  ni  $\Delta H_r$  yoki  $\Delta U_r$  bilan entropiyani qo'llamasdan bog'lashga imkon beradi.

$\left(\frac{\partial \Delta A_r}{\partial T}\right)_V = -\Delta S_r$   $\left(\frac{\partial \Delta G_r}{\partial T}\right)_p = -\Delta S_r$  bo'lgani uchun Gibbs-Gelmgols tenglama-larini quyidagicha ifodalash mumkin:  
 $\Delta A_r = \Delta U_r - T\Delta S_r$   $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$

Ko'pincha reaksiyalar borishi jarayonida Gibbs-Gelmgols funksiyalari o'zgarishini hisoblashda oxirgi tenglamalardan foydalaniladi.

#### **Kimyoviy potentsial.**

Umumiy ko'rinishda sistema ichki energiyasining o'zgarishi nafaqat issiqlik berish yoki issiqlik olish yoki ish bajarish natijasida, balki sistema komponentlari massasi o'zgarishi natijasida ham sodir bo'ladi.

Sistemadagi moddalar massasining o'zgarishi sistema ichki energiyasining o'zgarishiga olib keladi:

$$U = f(V, S, m_1, m_2, \dots, m_i)$$

Agar massaning muayyan birligi sistema ichki energiyasini  $\mu$  ga o'zgartirsa, u holda  $dm$  massa o'zgarishi sistema ichki energiyasini  $\mu dm$  ga o'zgartiradi. Unda ichki energiyaning umumiy o'zgarishi quyidagicha bo'ladi:

$$dU = TdS - pdV - \mu dm$$

Agar  $V$  va  $T$  o'zgarmas bo'lsa:

$$-(TdS - dU) = \mu dm$$

$$-(TdS - dU) = dA$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial m}\right)_{p,T} = \mu \text{ bo'ladi.}$$

Demak, o'zgarmas hajm va o'zgarmas haroratda sistema massasi bir birlikka o'zgaranda  $\mu$  Gelmgols energiyasining o'zgarishi bo'ladi. O'zgarmas bosim va haroratda esa  $\left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_{p,T} = \mu$  Bu erda  $\mu$  - sistema massasi bir birlikka o'zgarandagi Gibbs energiyasining o'zgarishi.  $dU = TdS - pdV - \mu dm$  tenglamaga muvofiq  $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{S,p}$

$\mu$  - kimyoviy potensial bo'lib, sistema komponentlari massasi o'zgarishi bilan sistema ichki energiyasining o'zgarishini belgilaydigan kattalikdir.

Kimyoviy potensial sistema holatining funksiyasi bo'lib, uning qiymati harorat, bosim (yoki hajm) va konsentrasiyaga bog'liq.

Agar komponentlar massasi grammlarda ifodalansa, kimyoviy potensial solishtirma deyilib  $\mu_{\text{sol}}$  bilan, mollarda ifodalansa molyar kimyoviy potensial deyilib,  $\mu_M$  bilan belgilanadi.

#### **Faollik va uchuvchanlik.**

Ideal gazning individual holatidagi kimyoviy potensialini quyidagicha hosil qilish mumkin:

$$dG = d\mu = \frac{RTdp_i}{p_i}$$

bu tenglamani o'zgarmas haroratda integrallasak,

$$\mu = RT \ln p_i + \text{const}$$

const - integrallash doimiysi bo'lib, tanlangan standart holatga bog'liq.  $p = 1,033 \cdot 10^5$  Pa standart bosim deb qabul qilingani uchun Const =  $\mu_i^0$  bo'ladi.

$$\text{unda } \mu = \mu^0 + RT \ln p_i$$

Bu erda  $p_i$  - individual gaz bosim,  $\mu_i$  - standart kimyoviy potensial.

Individual holatdagi real gaz uchun kimyoviy potensial ifodasi quyidagicha bo'ladi:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$

bu erda  $f_i$  - uchuvchanlik (bosim o'rnida).

Uchuvchanlik ideal gazlar tenglamadagi real gazning bosimi bo'lib hisoblanadi.

$$f = vp$$

Proporsionallik koeffisienti  $v$  ni uchuvchanlik koeffisienti deb yuritiladi.

$$p \rightarrow 0 \quad v \rightarrow 1 \text{ bo'lganda}$$

Gaz aralashmalarida uchuvchanlik o'rniga konsentrasiyaga bog'liq bo'lgan faollik  $a_i$  qo'llaniladi.

$$a = v \cdot c$$

$v$  - faollik koeffisienti.

U holda real eritmalarda kimyoviy potensial uchun ifoda quyidagicha bo'ladi:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Bu erda  $\mu_i^0 - a_i = 1$  bo'lgandagi standart kimyoviy potensial.

### ***Savol va topshiriqlar.***

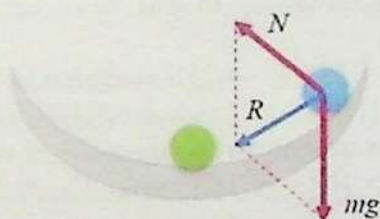
1. Izoxorik-izotermik va izobarik-izotermik potensiallar qanday vazifani bajaradi?
2. Gelmgols energiyasi qaytar va qaytmasi jarayonlarda qanday o'zgaradi?
3. Gibbs-Gelmgols tenglamalarini tushuntiring.
4. Faollik va uchuvchanlik koeffisient hakida ma'lumot bering.

### III BOB. KIMYOVIY MUVOZANAT

#### 3.1. Massalar ta'siri qonuni. Kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasi

**Tayanch iboralar:** muvozanat, barqaror va beqaror muvozanat, dinamik muvozanat, muvozanat konstantasi, massalar ta'siri qonuni, termodinamik konstanta, Le-Shatele prinsipi, kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasi.

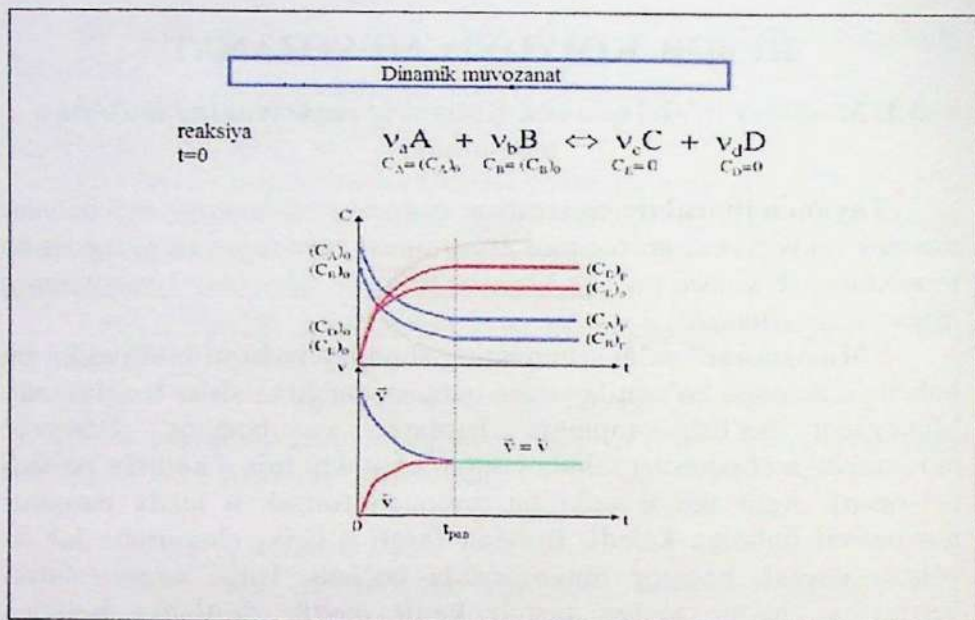
“**Muvozanat**” so'zi sistemaning shunday holatini bildiradiki, bu holatda sistemaga ko'rsatilayotgan qarama-qarshi ta'sirlar tenglashadi. Muvozanat bo'lishi mumkin barqaror va beqaror. Barqaror muvozanatga chuqurcha tubida yotgan koptokni misol keltirsa bo'ladi (11-rasm). Agar uni u yoki bu tomonga turtsak u tezda barqaror muvozanat holatiga keladi. Bundan farqli o'laroq chuqurcha labida yotgan koptok beqaror muvozanatda bo'ladi. Unga ozgina turtki berilsa u chuqur ichiga tushib ketib qaytib dastlabki holatiga kelmaydi. Har ikkala holatda ham muvozanat statik xarakterga ega. Ya'ni, bunday muvozanat harakatsiz (3.1- rasm).



#### 3.1.- rasm. Statik muvozanat.

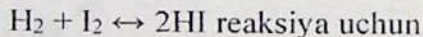
Kimyoda ko'pincha dinamik muvozanatga duch kelamiz. Barcha kimyoviy reaksiyalar bir vaqtning o'zida ikki yo'nalishda-reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lishi (to'g'ri reaksiya) hamda mahsulotlarning dastlabki moddalarga aylanishi (teskari reaksiya) boradi.

Kimyoviy qaytarligi uchun reaksiyalar oxirigacha bormaydi. Reaksiya tezligi konsentrasiyaga to'g'ri proporsional bo'lgani uchun vaqt o'tishi bilan to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezliklari tenglashadi va muvozanat qaror topadi. Bu muvozanat dinamik xarakterga ega (3.2. - rasm).



3.2. - rasm. Dinamik muvozanat.

Kimyoviy muvozanatda to'g'ri va teskari reaksiyalar tezliklari tenglashadi: Masalan,



$$v_{\text{to'g'ri}} = K[H_2] \cdot [I_2] \quad v_{\text{teskari}} = K[HI]^2 \text{ bo'ladi.}$$

Muvozanat qaror topgandan so'ng  $v_{\text{to'g'ri}} = v_{\text{teskari}}$ .

U holda  $K[H_2] \cdot [I_2] = K[HI]^2$  yoki  $K_{\text{to'g'ri}}/K_{\text{teskari}} = [HI]^2 / ([H_2] \cdot [I_2])$

Bu erda  $K_{\text{to'g'ri}}$  va  $K_{\text{teskari}}$  to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantalari bo'lib, ular konsentrasiyaga bog'liq bo'lmay o'zgarmas haroratda doimiydir. Shuning uchun ularning nisbatlari ham doimiy bo'lib, unga ( $K_M$ ) muvozanat konstantasi deyiladi.

$$K_M = \frac{K_{\text{to'g'ri}}}{K_{\text{teskari}}} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Umumiy ko'rinishda:  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

$$K_M = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Muvozanat konstantalarining doimiyligini 1942 yilda Teylar va Krist isbot qilishgan.

$K_M$  ni klassik konstanta deb ataladi. Real sistemalar uchun moddalarning konsentrasiyalari ularning muvozanatdagi aktivliklari bilan almashtiriladi.

$$K_a = \frac{(a_C)^{xc} \cdot (a_D)^{xd}}{(a_A)^{xm} \cdot (a_B)^{xb}}$$

$K_a$  – termodinamik konstanta.

Bu tenglamalar massalar ta'siri qonuning matematik ifodasi bo'ladi.

Bu qonun 1865 yilda Beketov tomonidan kashf etilib, 1867 yilda Gulberg va Vaage tomonlaridan quyidagicha ta'riflangan:

Reaksiya mahsulotlarining muvozanatdagi aktivlik koeffisientlari (konsentrasiyalari) ning ularning stexiometrik koeffisientlariga teng darajalari ko'paytmasining reaksiya mahsulotlarining xuddi shunday ko'paytmalariga bo'lgan nisbati doimiy bo'lib, kimyoviy muvozanat konstantasi deyiladi.

Muvozanat konstantalari reagentlar tabiatiga va haroratga bog'liq bo'lib, konsentrsiyaga, aktivlikka, bosimga bog'liq emas.

Gaz moddalar mollar soni o'zgarmaydigan reaksiyalar uchun  $K_M$  o'lhovsiz bo'lib, qolgan reaksiyalarda  $K_M$  konsentrsiya o'lhoviga ega bo'ladi.

Gaz moddalar ishtirok etadigan reaksiyalar uchun muvozanat konstantasi gazlarning konsentrsiyasi bilan emas, balki ularning parsial bosimlari orqali ifodalanadi. Bunday hollarda muvozanat konstantasi  $K_P$  bilan belgilanadi. Gazning konsentrsiyasini uning bosimi orqali ideal gaz holat tenglamasidan foydalanib ifodalash mumkin:

$$pV = nRT \quad n/V = p/RT = (1/RT)p$$

Masalan,  $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$  tenglamaning muvozanat konstantasi quyidagicha bo'ladi:

$$K_p = (p_{HI}^2 / p_{H_2} \cdot p_{I_2})_{\text{muv}}$$

### ***Muvozanatga ta'sir etuvchi omillar.***

1884 yilda Le-Shatele muvozanat holatiga ta'sir etuvchi omillar sifat jihatdan aks ettiradigan umumiy prinsipni ta'rifladi:

#### Le-Shatele prinsipi:

Agar barqaror holatda muvozanatda turgan sistemaga shu muvozanatni belgilaydigan omillardan birini o'zgartirgan holda ta'sir

ettirilsa sistemaga shu ta'sir kamayadigan jarayon tezlashadi va muvozanat o'sha yo'nalishga qarab siljiydi.

Kimyoviy muvozanatga konsentrasiya, bosim va harorat ta'sir etadi. Bularning ta'sirini birma-bir qarab chiqaylik.

#### Konsentrasiya.

Muvozanat konstantasining kattaligi reaksiyaning tugallanganlik darajasini bildiradi. Agar muvozanat konstantasi katta bo'lsa, demak reaksiya mahsulotlarining konsentrasiyasi reagentlar konsentrasiyasiga nisbatan kattaligidan dalolat beradi. Bunday paytda reaksiya muvozanati o'ngga siljigan deyiladi. Aksincha, muvozanat konstantasi kichik bo'lsa, muvozanat chapga siljigan bo'ladi.

Agar muvozanatda turgan sistemaga konsentrationlar o'zgartirilsa, muvozanat ham o'zgaradi. Faqat muvozanat konstantasi o'zgarmay qoladi.

#### Bosim.

Gazlar ishtirok etmaydigan sistemalardagi muvozanatga bosimning ta'siri unchalik sezilarli emas. Shuning uchun biz gaz moddalari ishtirokidagi sistemalarga bosimning ta'sirini qarab chiqamiz.

Bosimning o'zgarishi muvozanat konstantasiga ta'sir etmaydi. Ammo bosimning o'zgarishi muvozanat holatiga ta'sir ko'rsatadi.

$N_2O_4(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$  sistemadagi muvozanatga bosimning ta'sirini ko'rib chiqaylik. Bu reaksiyaning muvozanat konstantasi quyidagicha:

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}$$

Bu erda  $p_{NO_2}$  va  $p_{N_2O_4}$  gazlarning parsial bosimlari.

Ular sistemadagi umumiy bosim bilan quyidagicha bog'langan:

$$p_{NO_2} = x_{NO_2} * p \quad p_{N_2O_4} = x_{N_2O_4} * p$$

$x$  – har qaysi gazning molyar ulushlari. Bu ifodani muvozanat konstantasi tenglamaga qo'ysak:

$$K_p = \left( \frac{x_{NO_2}^2 * p^2}{x_{N_2O_4} * p} \right)_{muv} = \left( \frac{x_{NO_2}^2 * p}{x_{N_2O_4}} \right)_{muv}$$

O'zgarimas haroratda bu tenglamaning o'ng tomoni ham o'zgarimas bo'lishi kerak. Demak, sistemada umumiy bosim o'sha  $\frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}}$  nisbat kamayishi kerak. Bu demak,  $x_{NO_2}$  ning ulushi kamayib

$x_{N_2O_4}$  ning ulushi oshadi. Boshqacha qilib aytganda teskari reaksiya tezlashadi.

#### Harorat.

Konsentrasiya va bosimdan farq qilib, haroratning o'zgarishi muvozanat konstantasiga ta'sir ko'rsatadi. Yana shuni qayd etamizki, haroratning oshishi reaksiya tezligini ham oshiradi.

3- jadvalda ammiak sintezining to'rt xil haroratdagi muvozanat konstantalari keltirilgan. Bu muvozanat konstantasi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$K_p = \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 * P_{N_2}} \right)_{muv}$$

shuni qayd etib o'tish lozimki, bu muvozanat konstantasining birligi  $atm^{-2}$ . Jadvalda keltirilgan qiymatlar shuni ko'rsatadiki, harorat oshib borishi bilan ekzotermik reaksiyaning muvozanat konstantasi kamayadi.

3- jadval.

#### Ammiak sintezi jarayonida muvozanatdagi aralashma tarkibining harorat va bosimga bog'liqligi

| T, K | Muayyan bosim (mPa) da ammiakning miqdori (%) |      |      |      |
|------|---|------|------|------|
|      | 0,1   | 10,0 | 30,0 | 100  |
| 573  | -   | 52,0 | 71,0 | 92,0 |
| 673  | 0,44  | 25,1 | 47,0 | 79,8 |
| 723  | 0,23  | 16,4 | 35,8 | 69,8 |
| 773  | 0,13  | 10,6 | 26,4 | 57,5 |
| 823  | 0,08  | 6,8  | 19,1 | 41,2 |
| 873  | 0,05  | 4,5  | 13,8 | 31,4 |

Shunday qilib, muvozanatga konsentraciya, bosim va harorat ta'sir etib, uni u yoki bu tomonga siljitadi.

Katalizator esa muvozanatga ta'sir etmaydi. Qaytar reaksiyalarda u to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezliklarini bir xilda oshiradi. Bundan tashqari katalizator reagentlar va reaksiya mahsulotlarining konsentraciyasiga ta'sir etmaydi. Shu sababdan u muvozanat konstantasiga va muvozanat holatiga ta'sir ko'rsatmaydi. Katalizator faqatgina muvozanat qaror topishini tezlashtiradi, xolos.

### *Kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasi.*

Yuqorida ko'rib o'tilganidek, kimyoviy reaksiya muvozanat qaror topganicha davom etadi. Reagentlarning dastlabki tarkibiga bog'liq ravishda yoki to'g'ri reaksiya yoki teskari reaksiya o'z-o'zidan boradi. Reaksiyaning mumkin bo'lgan yo'nalishini reagentlar dastlabki tarkibi bilan bog'lashga izoterma tenglamasi imkon beradi.

Izoterma tenglamasini keltirib chiqarish uchun quyidagi reaksiyani qarab chiqamiz:



Reaksiya gaz fazada o'zgarmas bosim va haroratda hamda muvozanat bo'lmagan sharoitda borsin. Aytaylik, aralashtirish paytida reaksiyaning barcha ishtirokchilari shunday miqdorda bo'lsinki,  $\nu_A$  va  $\nu_B$  mol dastlabki moddalar kamayganda  $\nu_C$  va  $\nu_D$  mol mahsulotlar hosil bo'lsin. Sistemaning umumiy bosimi va tarkibi o'zgarmasin. Reaksiya jarayonida Gibbs energiyasining o'zgarishi quyidagicha ifodalanadi:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum (\mu_i \cdot \nu_i)_{mahsulot} - \sum (\mu_i \cdot \nu_i)_{dast} = (\nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B) = \\ &= (\nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - \nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0) + RT(\nu_C \ln p_C + \nu_D \ln p_D - \nu_A \ln p_A + \nu_B \ln p_B) \end{aligned}$$

Agar sistemada muvozanat qaror topsa u holda  $\Delta G = 0$  bo'lib, yuqoridagi tenglamamiz quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - \nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0 = RT(\nu_C \ln p_C + \nu_D \ln p_D - \nu_A \ln p_A + \nu_B \ln p_B)$$

tenglamaning o'ng tomoni  $-RT \ln K_p$  ni bildiradi. Uni birinchi tenglamaga qo'yadigan bo'lsak,

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} - \ln K_p \right)$$

Xuddi shunday tartibda Gelmgols energiyasining o'zgarishi uchun tenglama keltirib chiqaramiz:

$$\Delta A = RT \left( \ln \frac{C_C^{\nu_C} \cdot C_D^{\nu_D}}{C_A^{\nu_A} \cdot C_B^{\nu_B}} - \ln K_C \right)$$

Bu tenglamalar kimyoviy reaksiyalarning izoterma tenglamalari yoki Ya.Vant Goff (1886) tenglamalari deyiladi. Bu tenglamalar termodinamik potensial ( $\Delta G_r$  yoki  $\Delta A_r$ ) o'zgarishi bilan muvozanat konstantasi va reaksiyani o'tkazish sharoiti orasidagi bog'liqlikni ko'rsatadi. Qavs ichidagi birinchi a'zo moddalarning dastlabki parsial bosimi va konsentratsiyasi bo'lib hisoblanadi.

Izoterma tenglamasidan foydalanib tegishli sharoitdagi Gibbs va Gelmgols energiyalarini hisoblash, ya'ni o'z-o'zidan boradigan jarayonning yo'nalishini aniqlash mumkin bo'ladi.

To'g'ri reaksiya o'z-o'zidan borishi uchun termodinamik potentsialning o'zgarishi manfiy bo'lishi kerak. Bu esa quyidagi sharoitda boradi:

$$\ln \frac{P_C^{v_c} \cdot P_D^{v_d}}{P_A^{v_a} \cdot P_B^{v_b}} < \ln K_p \text{ agar } \ln \frac{P_C^{v_c} \cdot P_D^{v_d}}{P_A^{v_a} \cdot P_B^{v_b}} > \ln K_p \text{ bo'lsa teskari reaksiya o'z-}$$

o'zidan boradi. Muvozanat qaror topgan paytda esa

$$\ln \frac{P_C^{v_c} \cdot P_D^{v_d}}{P_A^{v_a} \cdot P_B^{v_b}} = \ln K_p \text{ bo'ladi.}$$

Misol. 1 mol dan xlor, kislorod, vodorod xlorid va 2 mol suv bug'lari 1000K va  $1,033 \cdot 10^5$  Pa bosimda aralashtirilganda  $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_2$  reaksiyasi qaysi yo'nalishda boradi.  $\lg K_p = 7,8$

Dalton qonuni bo'yicha,  $p_i = p(n_i / \sum n_i)$   $\sum n_i = 1 + 1 + 1 + 2 = 5$

$$\Delta G = 2,3RT \left( \lg \frac{P_{\text{HCl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{Cl}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2} - \ln K_p \right) = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \left( \lg \frac{(1/5)^4 \cdot (1/5)}{(1/5)^2 \cdot (2/5)^2} - 7,8 \right) = -996,2 \text{ kJ/mol}$$

Demak reaksiya to'g'ri yo'nalishda boradi.

### Savol va topshiriqlar.

1. Massalar ta'siri qonunining kinetik xulosasi nimadan iborat?
2. Kimyoviy reaksiya sharoitida muvozanatning dinamik ekanligini eksperimental yo'l bilan qanday isbotlash mumkin?
3. Kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasiga qanday kattaliklar kiradi?
4. Standart erkin energiyaning o'zgarishi bilan muvozanat konstantasi qanday bog'langan?
5. Kimyoviy reaksiya izotermasi yordamida qanday masalalar Yechish mumkin?
6. Standart sharoitda metil spirtining hosil bo'lishi reaksiyasi muvozanat konstantasini hisoblang.

$$\Delta H_{f(298)}^0(\text{CO}) = -105,6; \quad \Delta H_{f(298)}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = -192,4 \text{ kJ/mol};$$

$$S_{298}^0(\text{CO}) = 189,2 \quad S_{298}^0(\text{H}_2) = 124,8; \quad S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = 227,2 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}.$$

Javobi: 4,38.

7.  $2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$  Agar reaksiyaning 298-400 K haroratlar intervalidagi o'rtacha issiqlik effekti qiymati  $\Delta H_r = 51,3 \text{ kJ/mol}$  bo'lsa, 400 K da reaksiyaning muvozanat konstantasi qiymatini toping.

Javobi:  $\ln K_p(400)=3,28$

8. Quyidagi reaksiya tenglamasi bo'yicha toluolning unumini toping:



600 K harorat va atmosfera bosimida 1 mol dastlabki modda olinganda

$K_r = 18,62$  ga teng.  
0,976 mol.

Javobi:

9. O'zgarmas haroratda yopiq idishda 2 mol azot bilan 6 mol vodorod aralashtirildi. Muvozanat qaror topgan paytda reaksiya natijasida dastlabki olingan azotning 10% miqdori sarf bo'ldi. Bunda bosimning o'zgarishi qanday bo'ladi.  
Javobi:  $1/20$  ga kamayadi.

10.  $2Cl_2 + 2H_2O(g) = 4HCl(g) + O_2$  reaksiyada 1 moldan xlor, kislorod va vodorod xloridi hamda 2 mol suv bug'lari 1000 K va  $1,033 \cdot 10^5$  Pa bosimda aralashtirildi. Agar  $\ln K_p=7,8$  bo'lsa reaksiya qaysi yo'nalishda borishini aniqlang.

Javobi:  $\Delta G = -996,2$  kJ/mol, to'g'ri yo'nalishda boradi.

11.  $FeO + CO \leftrightarrow Fe + CO_2$  reaksiyaning 1000 K va  $1,013 \cdot 10^5$  Pa bosimdagi muvozanat konstantasini hisoblang. Muvozanatdagi aralashmada  $CO_2$  ning massa ulushi 39% ni tashkil etadi.  
Javobi: 0,64.

12.  $2CO_2(g) \leftrightarrow 2CO(g) + O_2(g)$  reaksiyaning 1000 K dagi muvozanat konstantasi  $3,7 \cdot 10^{-16}$  Pa ga teng. Agar  $\Delta H_{1500}^0 = 561,9$  kJ/mol bo'lsa, 2000 K dagi muvozanat konstantasini hisoblang.

### 3.2. Reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari.

**Kimyoviy muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi**

**Tayanch iboralar:** kimyoviy reaksiyaning izoxora va izobara tenglamasi, standart sharoitlardagi Gibbs va Gelmgols energiyalari, standart energiya, reaksiya mahsulotining unumi.

Tashqi sharoit o'zgarigan paytda kimyoviy muvozanat ham o'zgaradi, ya'ni u dinamik xarakterga ega bo'lib, kimyoviy muvozanat konstantasining haroratga bog'liqlik tenglamasini Vant-Goff va Gibbs-Gelmgols izoterma tenglamalaridan foydalanib keltirib chiqarish mumkin. Aralashtirish paytida har qaysi gazning parsial

bosimi haroratga bog'liq emas deb olib izoterma tenglamasini harorat bo'yicha differensiallasak:

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p = R \ln \frac{P_C^{c_c} * P_D^{d_d}}{P_A^{a_a} * P_B^{b_b}} - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Gibbs-Gelmgols tenglamasiga qo'ysak,

$$RT \ln \frac{P_C^{c_c} * P_D^{d_d}}{P_A^{a_a} * P_B^{b_b}} - R \ln K_p = \Delta H + RT \ln \frac{P_C^{c_c} * P_D^{d_d}}{P_A^{a_a} * P_B^{b_b}} - R \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Tenglamani qisqartirsak,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{Bu tenglama kimyoviy reaksiyaning izobar}$$

tenglamasi deyiladi. Shunga o'xshash ravishda izoxorik jarayonlar uchun izoxora tenglamasi keltirib chiqariladi:  $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$

Tenglamalardagi  $\frac{d \ln K_p}{dT}$  va  $\frac{d \ln K_c}{dT}$  kattaliklar kimyoviy muvozanat konstantasi logarifmining harorat koeffisientlari bo'lib hisoblanadi. Ya'ni harorat bir birlikka o'zgarganda  $\ln K_p$  va  $\ln K_c$  ning o'zgarishi tushuniladi. Tenglamaning o'ng tomoniga kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti kiradi. Bundan shu xulosa kelib chiqadiki, muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi reaksiya issiqlik effektining ishorasi va kattaligi bilan belgilanadi. Agar reaksiya issiqlik effektiga bog'liq bo'lmasa, u holda  $\Delta H=0$ ,  $\frac{\Delta H}{RT^2}=0$  bo'lib  $K_p$  haroratga bog'liq bo'lmaydi. Agar reaksiya issiqlik yutilishi bilan (endotermik) borsa,  $\Delta H>0$ ,  $\frac{\Delta H}{RT^2}>0$  bo'ladi. Qizig'i shundaki, harorat oshishi bilan muvozanat konstantasi ham oshib boradi. Ekzotermik reaksiyalar issiqlik chiqishi bilan boradi: ular uchun  $\Delta H<0$ ,  $\frac{\Delta H}{RT^2}<0$  va  $K_p$  harorat oshishi bilan kamayadi. Shunday qilib, reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligini sifat jihatdan aniqlashga imkon beradi.

Muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligini miqdoriy belgilash uchun esa izobara va izoxora tenglamalarni kerakli haroratlar intervalida integrallash kerak. Bu intervalda issiqlik effekti o'zgarmas deb olinadi:

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r}{RT^2} dT; \quad \ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = \frac{\Delta H_r}{R} \left[ -\frac{1}{T_2} - \left( -\frac{1}{T_1} \right) \right] \text{ bundan,}$$

$$\ln \frac{K_{P(T_2)}}{K_{P(T_1)}} = \frac{\Delta H_r (T_2 - T_1)}{2,3RT_2 T_1}$$

Bunda  $K_{P(T_2)}$  va  $K_{P(T_1)}$   $T_2$  va  $T_1$  haroratlardagi muvozanat konstantalari.

Oxirgi tenglamadan foydalanib bir haroratdagi muvozanat konstantasi va issiqlik effekti ma'lum bo'lsa, ikkinchi haroratdagi muvozanat konstantasini hisoblash mumkin.

Misol. 298 K da asetonning hosil bo'lish reaksiyasi muvozanat konstantasi logarfmasi 2,13, issiqlik effekti esa 24688 kJ/mol bo'lsa, shu reaksiyaning 400 K dagi muvozanat konstantasini hisoblang.

Yechish. Tenglamadan foydalanib

$$\ln K_{P(T_2)} = \frac{\Delta H_r (T_2 - T_1)}{2,3RT_2 T_1} + \ln K_{P(T_1)} = \frac{24688(400 - 298)}{2,3 * 8,3 * 298 * 400} + 2,13 = 3,23$$

$\ln K_{P(400)}$  esa  $1,7 \cdot 10^3$  ga teng bo'ladi.

### **Standart sharoitlardagi Gibbs va Gelmgols energiyalari**

Agar aralashtirish paytida  $\bar{c}aA + \bar{c}bB \leftrightarrow \bar{c}cC + \bar{c}dD$  sistemadagi barcha gazlarning parsial bosimlari (konsentrasiyasi) birga teng bo'lsa (barcha moddalar o'zining standart holatida reaksiyaga kirishadi), u holda Gibbs va Gelmgols energiyalari uchun tenglamalar quyidagicha yoziladi:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad \text{va} \quad \Delta A^0 = -RT \ln K_c$$

Bu tenglamalar turli moddalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatini va uning jarayon yo'liga bog'liq bo'lmasdan, moddaning tabiatiga bog'liqligini ko'rsatadi.

$\Delta G^0$  va  $\Delta A^0$  ning ishorasi o'z-o'zidan boradigan jarayonning yo'nalishini ko'rsatadi. Kattalik qancha manfiy bo'lsa,  $K_p$  yoki  $K_s$  shuncha katta bo'ladi va jarayon shunchalik chuqur boradi.

Reaksiyalarning Gibbs energiyasi ( $\Delta G^0$ ) ni hisoblash usullari.

Gibbs va Gelmgols energiyalarining reaksiya borish jarayonida istalgan haroratda o'zgarishini izoterma tenglamalari ko'rsatib bergan edi. Gibbs va Gelmgols tenglamalari esa standart sharoitda va turli haroratda termodinamik potentsiallarining o'zgarishini ko'rsatadi.  $\Delta G$  va  $\Delta A$  dan farq qilib  $\Delta G^0$  va  $\Delta A^0$  298 K da boradigan reaksiyalarning termodinamik potentsiallari o'zgarishini ko'rsatadi va quyidagi formulalar bilan ifodalanadi:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum (\nu_i \Delta G_{f,i}^0)_{mah} - \sum (\nu_i \Delta G_{f,i}^0)_{dast} \quad (1)$$

$$\Delta G_{298}^0 = \sum (\nu_i \Delta A_{f,i}^0)_{mah} - \sum (\nu_i \Delta A_{f,i}^0)_{dast} \quad (2)$$

Standart energiya deb 1 mol i-moddaning standart bosim ( $P^0=1,013 \cdot 10^5$  Pa) da oddiy moddalardan hosil bo'lishida Gibbs va Gelmngols energiyalarining o'zgarishiga aytiladi.  $\Delta G_{f,i}^0$  va  $\Delta A_{f,i}^0$  ning qiymatlari odatda 298 K da ma'lumotnoma kitoblarida beriladi. Oddiy moddalar uchun standart energiyalar nolga teng. 298 K da reaksiyaning standart sharoitdagi Gibbs energiyasini Gibbs-Gelmngols tenglamasidan ham hisoblash mumkin:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298} - 298 \Delta S_{298} \quad (3)$$

***Kimyoviy muvozanat konstantasini standart termodinamik kattaliklar yordamida hisoblash.***

Standart sharoitda va 298 K da kimyoviy muvozanat konstantasini standart sharoitdagi Gibbs energiyasi tenglamasidan foydalanib hisoblash mumkin:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{298}^0}{2,3R298}$$

$\Delta G^0$  ning qiymatini 1 yoki 3 tenglamadan foydalanib topish mumkin.

Standart sharoitdan farq qiladigan sharoitda Gibbs energiyasini hisoblash uchun jadvallardagi harorat bog'liqlik qiymatlaridan

$$\int_{298}^T \delta \Delta H = \int_{298}^T \Delta C_p \delta T, \quad \Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T}$$

tenglama-larga muvofiq ravishda hisobga olish kerak.

Misol. Standart sharoitda  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$  metil spirtning hosil bo'lish reaksiyasi muvozanat konstantasini hisoblang.

$$\Delta H_{f,298(\text{CO})}^0 = -105,6, \quad \Delta H_{f,298(\text{CH}_3\text{OH})}^0 = -192,4 \quad \text{kJ/mol};$$

$$S_{298(\text{CO})}^0 = 189,2, \quad S_{298(\text{CH}_3\text{OH})}^0 = -227,2 \quad S_{298(\text{H}_2)}^0 = -124,8 \quad \text{J/mol} \cdot \text{grad}$$

**Yechish.**

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{f,298(\text{CH}_3\text{OH})}^0 - \Delta H_{f,298(\text{CO})}^0 = -192,4 + 105,6 = -86,80 \text{ kJ/mol}$$

$$S_{298} = S_{298(\text{CH}_3\text{OH})}^0 - S_{298(\text{CO})}^0 - 2S_{298(\text{H}_2)}^0 = 227,2 - 189,2 - 2 \cdot 124,8 = -207,6 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -86800 + 298 \cdot 207,6 = -24936,2 \quad \text{J/mol}$$

$$\ln K_p = \frac{24936,2}{2,3 \cdot 8,3 \cdot 298} = 4,38$$

Muvozanatdagi aralashma tarkibini dastlabki tarkib va muvozanat konstan-tasi bo'yicha hisoblash. Reaksiya mahsulotining unumini (muvozanatdagi) nazariy topish.

Aytaylik,  $A + 4B \leftrightarrow C$  reaksiya  $P = \text{const}$  bo'lganda borsin. Dastlabki aralashmaning tarkibi 1 mol A modda va 5 mol B modda bo'lsin. Taxmin qilamizki muvozanat qaror topgandan so'ng X mol A modda reaksiyaga kirishgan bo'lsin. Dastlabki aralashmada A moddaning miqdori 1 mol bo'lgani uchun uning muvozanatdagi miqdori  $1-X$  mol bo'ladi. Reaksiya tenglamasiga ko'ra B modda 4 marta ko'p sarflanadi. Demak, uning muvozanat paytidagi tarkibi  $5-4X$  mol bo'ladi. Chunki  $n_A = n_C$ .

Agar  $X=1$  bo'lsa, summa  $6-4=2$  ga teng bo'ladi. Dastlabki tarkibda 1,1 mol B modda ortiqcha olingan va muvozanat paytida 0,975 mol S modda hosil bo'ladi. So'ngra aralashma komponentlarining molyar ulushlari  $X_i = n_i / \sum n_i$  va komponentlar-ning parsial bosimlari  $p_i = X_i p$  topiladi.  $K_p$  uchun ifoda tuziladi va quyidagi tipda jadval tuziladi

4-jadval

**Muvozanatdagi aralashma tarkibini dastlabki tarkib va muvozanat konstan-tasi bo'yicha hisoblash**

| Modda | Dastlabki tarkib | Muvozanat paytida reaksiyaga kirishdi | Muvozanatdagi tarkibi | $P_i^p$               |
|-------|------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| A     | 1                | X                                     | $1-X$                 | $\frac{1-X}{6-4X} p$  |
| B     | 5                | $4X$                                  | $5-4X$                | $\frac{5-4X}{6-4X} p$ |
| C     | 0                | X                                     | X                     | $\frac{X}{6-4X} p$    |
|       | $\sum = 6$       |                                       | $\sum = 6-4X$         |                       |

Unda faqat gazsimon moddalarning parsial bosimlari inobatga olinadi:

$$K_p = \frac{p_c^p}{p_a^p (p_b^p)^4} = \frac{x p (6-4x) * (6-4x)^4}{(6-4x)(1-x) p (5-4x)^4 * p^4} = 65$$

Agar tenglamaning echimi 0,975 bo'lsa, bu demak muvozanat paytida 0,975 mol A modda reaksiyaga kirishgan va 0,975 mol S modda hosil bo'lgan. Muvozanat paytida reaksiyaga  $1-0,975$  mol A modda va  $5-4 \cdot 0,975 = 1,1$  mol B modda reaksiyaga kirishmay qolgan.

### 3.3. Termodinamikaning uchinchi qonuni. Mutloq entropiya

**Tayanch iboralar:** *absolyut nol harorat, kristall panjara, absolyut entropiya, adiabatik magnitsizlantirish.*

#### Termodinamikaning uchinchi qonuni.

1902 yil Richards ayrim kimyoviy reaksiyalarda harorat pasayishi bilan  $\Delta S$  ning qiymati nolga yaqinlashib borishini kuzatdi. Keyinchalik Nernst (1906 y) turli haroratlarda moddalarning entropiyasini aniqlab shunday xulosaga keldiki, absolyut nolga yaqin haroratda ko'pgina jarayonlarning entropiyasi e'tiborga olinmas darajada kichik bo'ladi. Keyinchalik Plank (1912), Lyuis va Rendal (1923) o'zlarining postulatlarini ilgari surdilar. Ya'ni, absolyut nol haroratda kristall panjarasida hech qanday nuqsoni bo'lmagan toza kristall moddalarning entropiyasi ham nolga teng bo'ladi:  
 $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, \dots) = 0$

Plankning bu postulati shunday muhim ahamiyatga egaki, u termodinamika uchinchi qonuni deb nom oladi.

Lyuis va Rendalning ta'rifi bo'yicha: agar absolyut nol haroratda kristall holatdagi har bir elementning entropiyasi ham nolga teng bo'ladigan bo'lsa, u holda istalgan moddaning entropiyasi oxirgi qiymatga ega va u musbat bo'ladi. ammo, absolyut nol haroratda modda ideal kristall holatda bo'lgandagina uning entropiyasi nolga teng bo'ladi.

Ideal bo'lmagan kristallarning entropiyasi noldan katta bo'ladi.

Masalan, uglerod(II) oksid kristallarining absolyut noldagi (hisoblashlarga asosan) entropiyasi  $4,6 \text{ j}/(\text{K}\cdot\text{mol})$  ga teng. Absolyut nol haroratda nolga teng bo'lmagan bu holat, ehtimolki, kristall panjaraning tartibsiz tuzilganligiga bog'liqdir.

Qattiq CO da molekularning orientasiyasi CO, CO, CO, CO, CO ko'rinishda emas, balki CO, OC, CO, CO, OC ko'rinishda bo'ladi. Agar molekular orientasiyasi mana shunday tasodifiy bo'lsa, bunday kristallni CO va OC molekularining teng ulushlaridan tashkil topgan aralash kristall deb hisoblash mumkin. Aralashish entropiyasi formulasidan foydalanib hisoblasak,

$$\Delta \bar{S}_{\text{aralash}} = -R \left( \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) = 8,314 * 2,303 * 0,301 = 5,77 \text{ Дж/моль} * K$$

Jismlarning harorati pasaygan sari ularning relaksasiya davri oshib boradi va absolyut nolga yaqinlashgan sari kuchayadi. Shuning uchun jismni muvozanatda sovitish orqali absolyut nolga yaqinlashish

mumkin. Ammo unga erishib bo'lmaydi. Bunga absolyut nolga erishib bo'lmalik prinsipi deyiladi.

Shuni qayd etib o'tish lozimki, absolyut nolga erishib bo'lmalik prinsipi termodinamika uchinchi qonunining xulosasi hisoblanadi.

Adiabatik magnitsizlantirish usuli bilan hozirgi paytgacha  $10^{-6}$  K harorat olingan. Bu rekord natija balkim yana yangilanishi mumkin. Ammo hech qachon absolyut nolga erishib bo'lmaydi.

Termodinamika uchinchi qonunining muhim xulosalaridan yana biri absolyut nolga yaqin haroratda issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligidir.

$$\text{Ma'lumki, } \left(\frac{dS}{dT}\right)_V = \frac{C_V}{T}; \quad \left(\frac{dS}{dT}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad \text{bo'ladi.}$$

Termodinamika uchinchi qonuniga muvofiq absolyut nol haroratga yaqin haroratda sistema entropiyasining o'zgarmas hajm  $S(T_1, V = V_0)$  va o'zgarmas bosim  $S(T_1, P = P_0)$  da haroratga bog'liqligi quyidagicha bo'ladi:

$$S(T_1, V_0) = \int_0^{T_1} \frac{C_V(T_1, V_0)}{T} dT \quad S(T_1, P_0) = \int_0^{T_1} \frac{C_P(T_1, P_0)}{T} dT$$

$T = 0$  ga yaqin haroratda bir jinsli sistema issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligini quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin:

$$S_V(T) = AT^n$$

bunda  $A$  – musbat doimiylik,  $n$  – muayyan son. Termodinamika uchinchi qonuniga muvofiq  $n$  musbat son bo'lishi ( $n > 0$ ) kerak. Chunki barcha bir jinsli sistemalar absolyut nolga yaqinlashgan sari issiqlik sig'implari  $S_V$  va  $C_P$  chegarasiz kamayib boradi:

$T \rightarrow 0$  da  $C_V(T) \rightarrow 0$ ,  $C_P(T) \rightarrow 0$  bo'ladi.

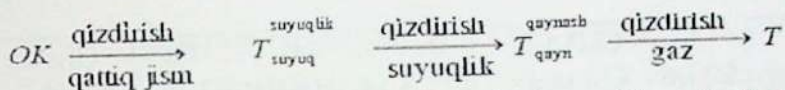
Kristall jismlar uchun  $n$  uchga teng (Debayning kublar qonuni). Qatlamli kristallar (masalan, grafit) uchun Tarasovning ko'rsatishicha  $n = 1$  bo'ladi.

### **Mutloq (absolyut) entropiya.**

Termodinamika uchinchi qonuni barcha toza moddalar uchun absolyut entropiyani istalgan haroratda aniqlashga imkon beradi.

$S_0 = 0$  ga nisbatan aniqlangan entropiyaga absolyut entropiya deyiladi.

Masalan, 1 mol moddaning o'zgarmas bosimdagi harorati absolyut noldan (modda «ideal kristall» holatida)  $T$  haroratgacha (modda gaz holatida) oshsin. Unda quyidagi jarayonlar sodir bo'ladi:



Entropiyaning o'zgarishi bu jarayonlarda quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_{OK}^{T_{\text{qayn}}} \frac{C_p(\text{qattiq})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{suyuq}}}{T_{\text{suyuq}}} + \int_{T_{\text{suyuq}}}^{T_K} \frac{C_p(\text{suyuq})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{qaynash}}}{T_{\text{qayn}}} + \int_{T_K}^T \frac{C_p(\text{gaz})}{T} dT$$

Absolyut nolga toza kristall moddaning entropiyasi ham nol bo'lgani uchun,

$$S_T = \int_{OK}^{T_{\text{suyuq}}} \frac{C_p(q)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{suyuq}}}{T_{\text{suyuq}}} + \int_{T_{\text{suyuq}}}^{T_{\text{qayn}}} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{qayn}}}{T_{\text{qayn}}} + \int_{T_{\text{qayn}}}^T \frac{C_p(g)}{T} dT$$

bunda  $S_T$  – toza moddaning atmosfera bosimi va  $T$  haroratdagi absolyut entropiyasi.

5- jadval.

### 25 °C dagi absolyut (mutloq) entropiyalar [ $S^0$ joul/(k·mol)]

#### Noorganik moddalar

|                     |          |                     |        |                       |        |                                    |        |
|---------------------|----------|---------------------|--------|-----------------------|--------|------------------------------------|--------|
| O <sub>2</sub> (g)  | 205,02   | S(mon)              | 32,55  | PCl <sub>3</sub> (g)  | 311,66 | Ag(q)                              | 42,70  |
| O <sub>3</sub> (g)  | 237,65   | SO <sub>2</sub> (g) | 248,53 | PCl <sub>5</sub> (g)  | 352,7  | AgCl(q)                            | 96,10  |
| H <sub>2</sub> (g)  | 130,58   | SO <sub>3</sub> (g) | 256,23 | C(olm.)               | 2,44   | Fe(q)                              | 27,15  |
| H <sub>2</sub> O(g) | 188,72   | H <sub>2</sub> S(g) | 205,64 | C(grf.)               | 5,69   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (q) | 89,95  |
| H <sub>2</sub> O(s) | 69,94    | N <sub>2</sub> (g)  | 191,49 | CO(g)                 | 197,90 | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (q) | 146,44 |
| He(g)               | 126,04   | NO(g)               | 210,61 | CO <sub>2</sub> (g)   | 213,64 | Al(q)                              | 28,32  |
| Cl <sub>2</sub> (g) | 222,94   | NO <sub>2</sub> (g) | 240,45 | Pb(q)                 | 64,89  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (q) | 50,98  |
| HCl(g)              | 186,67   | NH <sub>3</sub> (g) | 192,50 | PbO <sub>2</sub> (q)  | 76,56  | UF <sub>6</sub> (g)                | 379,74 |
| Br(g)               | 245,34   | HNO <sub>3</sub>    | 155,60 | PbSO <sub>4</sub> (q) | 147,27 | UF <sub>6</sub> (q)                | 227,81 |
| Br(s)               | 152,29   | P(g)                | 163,09 | Hg(g)                 | 174,89 | Ca(q)                              | 41,63  |
| HBr(g)              | 198,4720 | P(q,oq)             | 43,35  | Hg(s) KF(q)           | 77,40  | CaO(q)                             | 39,74  |
| HI(g)               | 6,33     | NaCl(q)             | 72,38  | KCl(q)                | 466,56 | CaCO <sub>3</sub> (q)              | 92,88  |
| S(romb)             | 31,88    | K(q)                | 63,59  |                       | 82,67  | Na(q)                              | 51,04  |

#### Organik moddalar

|                                    |       |                                    |       |                                   |      |                      |       |
|------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|-----------------------------------|------|----------------------|-------|
| CH <sub>4</sub> (g)                | 186,1 | n-                                 | 386,8 | Buten-                            | 307, | HCOOH                | 128,9 |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)  | 9     | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (g) | 1     | 1(g)                              | 44   | (s)                  | 5     |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)  | 229,5 | n-                                 | 425,2 | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g) | 200, | Sirka k              | 159,8 |
| n-                                 | 0     | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (g) | 6     | CH <sub>2</sub> O(g)              | 82   | (s)                  | 2     |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g) | 269,9 | n-                                 | 463,6 | CH <sub>3</sub> COH               | 218, | oksalat              | 120,0 |
| izoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  | 1     | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (g) | 7     | (g)                               | 65   | k(k)                 | 8     |
| (g)                                | 310,0 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)  | 269,2 | CH <sub>3</sub> OH(               | 265, | CCl <sub>4</sub> (c) | 214,4 |

|                                    |       |                                   |       |                                   |      |                                   |       |
|------------------------------------|-------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|------|-----------------------------------|-------|
| n-                                 | 3     | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (s) | 0     | s)                                | 68   | Glisin                            | 3     |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (g) | 294,6 | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g) | 172,8 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH( | 126, | (q)                               | 109,2 |
|                                    | 3     |                                   | 0     | s)                                | 77   | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (g) | 0     |
|                                    | 348,4 |                                   | 219,4 |                                   | 160, |                                   | 266,9 |
|                                    | 0     |                                   | 5     |                                   | 66   |                                   | 4     |

*Suvli eritmadaagi ionlar*

|                               |        |                               |        |                               |        |                  |         |
|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|------------------|---------|
| H <sup>+</sup>                | 65,29  | I <sup>-</sup>                | 109,37 | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | -      | Mg <sup>2+</sup> | -117,99 |
| OH <sup>-</sup>               | -75,84 | S <sup>2-</sup>               | 22,17  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 217,56 | Ca <sup>2+</sup> | -55,23  |
| F <sup>-</sup>                | -74,89 | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 17,15  | Zn <sup>2+</sup>              | -53,13 | Li <sup>+</sup>  | 14,22   |
| Cl <sup>-</sup>               | -10,2  | HS <sup>-</sup>               | 61,08  | Cd <sup>2+</sup>              | -      | Na <sup>+</sup>  | 125,52  |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 182,00 | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 146,44 | Cu <sup>2+</sup>              | 106,48 | K <sup>+</sup>   | 102,5   |
| Br <sup>-</sup>               | 80,71  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 112,84 | Ag <sup>+</sup>               | -61,08 |                  |         |
|                               |        |                               |        |                               | -98,74 |                  |         |
|                               |        |                               |        |                               | 73,93  |                  |         |

*Gaz fazadagi atomlar*

|    |        |    |        |
|----|--------|----|--------|
| H  | 114,61 | Br | 174,91 |
| F  | 158,64 | I  | 180,68 |
| Cl | 165,08 | C  | 157,98 |
| N  | 153,19 |    |        |

*Savol va topshiriqlar*

1. Termodinamikaning uchinchi qonuni va uni matematik ifodasini tushuntiring.
2. Qaysi vaqtda entropiya qiymati nolga intiladi?
3. Mutloq entropiyani qachon hisoblash mumkin? U suyuqlik va gazlarda nechaga teng bo'ladi?

## IV BOB. KIMYOVIY KINETIKA

**Tayanch iboralar:** *kinetika, reaksiya tezligi, reagent, reaksiya mahsuloti, sanoat jarayonlarini, kinetik qonuniyatlar, dastlabki va oxirgi holat, matematik balans, oraliq bosqichlar, elementar jarayon, oraliq mahsulot, reaksiya mexanizmi, gomogen reaksiyalar, geterogen reaksiyalar, tormozlovchi modda.*

**Kimyoviy kinetika kimyoviy jarayonlar, ularning vaqt mobaynida sodir bo'lish qonuniyatlari va mexanizmi haqidagi ta'limotdir.**

Kimyoviy kinetika kimyoviy reaksiya tezligini, tezlikni turli faktorlarga bog'liqligini, reaksiyani kechish yo'lini o'rgatadi. Ya'ni reaksiyaga kirishuvchi reagentlar holati va ularni konsentratsiyasini, qo'shimcha moddalar ta'sirini, reaksiya sodir bo'layotgan idish o'lchami va shaklini, harorat va turli nurlar ta'sirini kimyoviy reaksiya tezligiga ta'sirini o'rgatadi. Kimyoviy kinetikani bilish kimyoviy qurilmalar yasash, sanoat jarayonlarini jadallashtirish va avtomatlashtirishga zarur. Turli dorilarni ta'sir kuchi ham ko'p jihatdan organizmda sodir bo'ladigan biologik jarayonlar tezligiga bog'liq

**Asosiy tushunchalar:** Avval kimyoviy jarayonlarni termodinamik jihatdan o'rganish usullarini ko'rgan edik. Ya'ni kimyoviy muvozanatni hisoblash usullari, kimyoviy jarayonlarni mumkin bo'lgan yo'nalishini ko'rsatish usullari haqida gap boradi. Shuni ta'kidlash lozimki, moddalar va sistemalarning mavjudligi faqat termodinamika qonuniyatlari bilan emas, balki kinetik qonuniyatlar bilan ham boshqariladi.

Termodinamik jihatdan beqaror bo'lgan ob'ektlar ham amalda ko'p vaqt mavjud bo'lishi mumkin. Organizmdagi biologik jarayonlar tezligi boshqarib borilganligi tufayli o'simlik va hayvonlar tanasi bir zumda  $\text{CO}_2$  va  $\text{N}_2\text{O}$  ga aylanmaydi.

Kimyoviy reaksiya tezligi turlicha bo'lishi mumkin. Masalan, portlash reaksiyasi sekundning milliondan bir ulushi mobaynida sodir bo'lsa, ochiq havoda temirning zanglashi ko'p yillar davom etadi.

Kimyoviy reaksiyalar xuddi darsliklarda tenglama tarzida ko'rsatilgandek, kamdan-kam bir bosqichda sodir bo'ladi. Kimyoviy reaksiya yozilganda odatda dastlabki va oxirgi holat ko'rsatiladi, xolos, ya'ni bu kimyoviy reaksiya matematik balansining ramziy

ifodasidir. Aslida reaksiyalar bir qancha oraliq bosqichlar orqali, ya'ni bir qator elementar jarayonlar orqali kechadi. Bu jarayonlarni aniqlash, oraliq mahsulotlarni bilish murakkabligi tufayli qiyindir. Masalan:  $\text{CH}_4 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3 + 3\text{HCl}$  bu xloroformning hosil bo'lish reaksiyasini kinetik jihatdan o'rganib, reaksiya mexanizmini aniqlash, ya'ni Cl - Cl va C - H bog'i qanday uziladi, va H hamda Cl ni HCl bo'lib birikishini, Cl va uglerodlarni  $\text{CHCl}_3$  bo'lib birikishini aytish mumkin.

Reaksiyani kinetik jihatdan o'rganishda birinchi galda uning tezligi o'rganiladi. Bunga **formal kinetika** deyiladi. Birinchi galda reaksiya tezligiga konsentratsiya, temperature va bosimning ta'siri o'rganiladi.

Ba'zi atamalar: kimyoviy jarayonda ishtirok etuvchi moddalar dastlabki moddalar yoki **reagentlar** deyiladi. Kimyoviy o'zgarish natijasida hosil bo'ladigan moddalar **reaksiya mahsuloti** deyiladi. Kimyoviy o'zgarishning bir bosqichida hosil bo'lib, boshqasida sarflanadigan modda **oraliq modda** deyiladi. Oraliq modda ishtirokida sodir bo'luvchi reaksiyalar **oraliq reaksiyalar** deyiladi. Bitta fazada ketadigan reaksiyalar **gomogen reaksiyalar** deyiladi. Fazalar chegarasida kechadigan reaksiyalar **geterogen reaksiyalar** deyiladi. Masalan: eritmada sodir bo'ladigan istalgan reaksiya gomogen, katalizator sathida sodir bo'ladigan istalgan reaksiya geterogen bo'ladi. Vaqt birligi ichida kimyoviy reaksiyani borishini kuzatishning turli usullari mavjud. U yoki bu usulni tanlab olish ta'sirlashuvchi moddalar tabiatiga va sistemaning fizikaviy xossasiga bog'liq. Kerakli vaqtda reaksiyani to'xtatish imkoni bo'lsa va uni analiz qilish lozim bo'lsa, reaksiyani keskin sovutish bilan to'xtatiladi, yoki reaksiyani tormozlovchi modda qo'shiladi. Kislota, ishqor, galogenidlar konsentratsiyasi o'zgarishi bilan kechadigan reaksiyalarni o'rganishda titrlash qo'llaniladi.

Sistemaning holatini o'zgartirmay uning tarkibini aniqlashda instrumental analiz usullari juda qulay. Masalan: benzolni bromlashni UB va IQ- spektroskopiya metodlari orqali brom yoki benzolning kamayishini kuzatib borish mumkin.

Kam eruvchan gazlar ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) ajraladigan reaksiyalarda esa ajralayotgan gazlar bosimini kuzatib kinetika o'rganiladi. Eritmalarda sodir bo'ladigan reaksiyalarda ularning quyidagi fizikaviy xossalari

inobatga olinadi: rangining o'zgarishi, qutblanish tekisligining o'zgarishi, elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishi, sinish koeffitsientining o'zgarishi, muzlash haroratning o'zgarishi, va h.k. Gaz xromatografiyasi, mass-spektroskopiya va izotop belgilash ham keng qo'llaniladi.

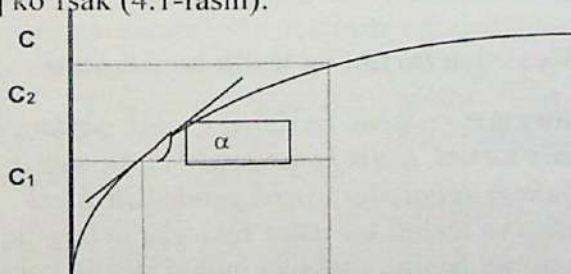
#### 4.1. Kimyoviy reaksiya tezligi

**Tayanch iboralar:** reagentlar, mahsulotlar, oraliq mahsulotlar, jarayon tezligi, grafik usul, kinetika egrisi.

Vaqt va hajm birligida konsentratsiyalarning o'zgarishi kimyoviy reaksiya tezligidir. Reaksiyada reagentlar, mahsulotlar, oraliq mahsulotlari qatnashishi mumkin. Shuning uchun kimyoviy jarayon tezligi haqida umumiy tarzda emas, balki biror-bir komponentga nisbatan tezlik aniqlaniladi. Buning uchun jarayon doimiy hajmida biror-bir komponentning vaqt birligida o'zgarishi kuzatiladi.

Kimyoviy kinetikada grafik usul keng qo'llaniladi. Kimyoviy o'zgarishni vaqt birligida konsentratsiya o'zgarishini ifodalovchi egri chiziq kinetika egrisi deyiladi. Biror-bir komponentga nisbatan kinetika egrisi olinib, u orqali komponentning yig'ilishi yoki sarflanishini kinetik egrisi yordamida bilish mumkin:

Masalan: A reagentning miqdori ma'lum vaqt oralig'ida kamayib boradi. B mahsulot egrisida esa uning konsentratsiyasi ma'lum qiymatgacha ortib borishi ifodalangan. Bu egri chiziqni batafsilroq ko'rsak (4.1-rasm):



4.1-rasm. Reaksiya mahsuloti konsentratsiyasining vaqtga bog'liqligi.

$t_1$  va  $t_2$  vaqt mobaynida mahsulot B konsentratsiyasi  $C_1$  va  $C_2$  bo'ladi. U holda o'rtacha tezlik  $V_m = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$  bo'ladi. Agar vaqt

oralig'i 5 min, konsentratsiya 0,15 dan 0,25 kmol/m<sup>3</sup> ga o'zgarayotgan bo'lsa

$$V_m = \frac{0,25 - 0,15}{5} = \frac{0,10}{5} = 0,02 \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{мин}$$

Tezlik qiymati doim musbat bo'lishi uchun reagent konsentratsiyasini kamayishini ifodalash uchun tenglamaning o'ng tomoni "-" ishora bilan olinadi:

$$V_m = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Umumiy holda  $V_m = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$  deb olinadi.  $\Delta t$ - vaqt oralig'ida o'rtacha tezlik bir xil emas. Xar bir vaqt oralig'idagi o'rtacha tezlik (bir zumdagi tezlik  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$  ifoda  $\Delta t \rightarrow 0$  ga intilayotgan vaqtdagi chegara, ya'ni  $\frac{dC}{dt}$  bilan ifodalanadi:

$$V_i = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta C}{\Delta t} \right) = \pm \frac{dC}{dt}$$

Har bir oraliqda u  $c = f(t)$  egrisidagi tangens burchagi qiymatiga teng bo'ladi.

$$\frac{dC}{dt} = \text{tg}\alpha$$

bB + dD = P elementar reaksiyani olsak, massalar ta'siri qonuni bo'yicha:  $V = K \cdot C_B^b \cdot C_D^d$  (1)

Massalar ta'siri qonunining kinetik shakli, termodinamik shaklidan farqlanadi. Kinetikada muvozanat konstantasi o'rniga tezlik ishlatiladi.

## 4.2. Reaksiya tartibi va tezlik konstantasi

**Tayanch iboralar:** reagent, reaksiya tartibi, qaytar reaksiya, reaksiyaning umumiy tartibi, tezlik konstantasi, stexiometrik koefitsient, integrallash doimiyligi, yarim yemirilish davri.

Kimyoviy reaksiya tezligi bir qator faktorlarga bog'liq. Berilgan tashqi sharoitda (harorat, bosim, reaksiya muhiti) tezlik konsentratsiya funksiyasi bo'ladi. Reaksiya tezligi va reagentlar yoki mahsulot konsentratsiyalari o'rtasidagi munosabatni bilish uchun berilgan tenglamada ularning miqdori tajribada o'lchanadi.

Masalan: KBr ni KOH va CH<sub>3</sub>Br miqdoriga qarab tezligini aniqlash uchun:



Tajribada ushbu reaksiya tezligini har bir reagent konsentratsiyasini funksiyasi deb qarab o'lishadi. Buning uchun dastlabki  $\text{CH}_3\text{Br}$  konsentratsiyasi o'lishadi.  $\text{KOH}$  konsentratsiyasi doimiy qoldiriladi. Ya'ni  $\text{KOH}$  juda ortiqcha miqdorda olinishi (boshqasiga nisbatan) natijasida  $\text{KOH}$  miqdori reaksiya mobaynida juda kam o'zgaradi.

Bu turkum tajribalarda  $\text{KBr}$  ning hosil bo'lish tezligi  $\text{CH}_3\text{Br}$  konsentratsiyasi funksiyasi deb aniqlaniladi  $V=f(\text{CH}_3\text{Br})$ . So'ngra  $\text{CH}_3\text{Br}$  ko'p miqdorda olinib,  $\text{KBr}$  tezligiga  $\text{KOH}$  konsentratsiyasining ta'siri o'rganiladi:  $V=f[\text{KOH}]$ . Ya'ni,  $\text{KOH} + \text{CH}_3\text{Br} = \text{KBr} + \text{CH}_3\text{OH}$  reaksiyasida  $\text{KOH}$  konsentratsiyasi 2 marta oshirilsa, tezlik 2 marta, 3 marta oshirilsa, tezlik ham 3 marta ortishi kuzatiladi va h.k. Binobarin, tezlik konsentratsiyaga proporsionaldir:

$$V_1 = \frac{d[\text{KBr}]}{dt} = K_1[\text{KOH}]$$

Agar tenglamada  $\text{KOH}$  konsentratsiyasi I darajada berilgan bo'lsa, reaksiya  $\text{KOH}$  ga nisbatan I tartibli hisoblanadi.

Xuddi shu kabi yuqoridagi reaksiya tezligi  $\text{CH}_3\text{Br}$  konsentratsiyasiga nisbatan proporsional ekanligi kuzatiladi:

$$V_2 = \frac{d[\text{KBr}]}{dt} = K_2[\text{CH}_3\text{Br}]$$

Reaksiyaning umumiy tezligi  $V=K[\text{KOH}][\text{CH}_3\text{Br}]$  ya'ni  $[\text{KOH}]$  va  $[\text{CH}_3\text{Br}]$  proporsionaldir. Demak, ko'rgan reaksiyamiz  $\text{KOH}$  va  $\text{CH}_3\text{Br}$  ga nisbatan I tartibli, umuman olganda II tartibli.

Reaksiyaning umumiy tartibi turli reagentlarga nisbatan olingan reaksiya tartiblarining yig'indisiga teng.

Yoki: Kimyoviy reaksiya tartibi reaksiyaning kinetik tenglamasidagi reagentlar konsentratsiyalari darajalari ko'rsatkichlarining yig'indisiga teng.

Agar  $V=K \cdot C_B^b \cdot C_D^d$  bo'lsa ( $\mathbf{b+d}$ ) reaksiya tartibidir. B modda bo'yicha reaksiya tartibi  $\mathbf{b}$  ga teng. D modda bo'yicha reaksiya tartibi  $\mathbf{d}$  ga teng. Masalan: gaz fazasida  $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$   $V_1 = K[\text{H}_2][\text{J}_2]$  umumiy tartib 2 ga teng; vodorod bo'yicha - I,  $\text{J}_2$  bo'yicha ham I tartibli. Qaytar reaksiyada:  $2\text{HJ} = \text{J}_2 + \text{H}_2$  da umumiy tartib II ga teng.

$$V_2 = K_2[\text{HJ}]^2$$

$\text{Cl}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NOCl}$  uchta molekula ishtirok etuvchi reaksiyani ko'rsak: uning tezligi  $[\text{Cl}_2]$  va  $[\text{NO}]^2$  ga proporsional:

$$v_1 = \frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = K_1[\text{Cl}_2] \quad v_2 = \frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = K_2[\text{NO}]^2$$

$$v = K[\text{Cl}_2][\text{NO}]^2$$

Reaksiya xlor bo'yicha I, NO bo'yicha II, umuman olganda III tartibli. III tartibli reaksiya kam uchraydi.

"K"-kimyoviy reaksiya tezlik konstantasi bo'lib, u reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi 1 ga teng bo'lganda jarayon qanday tezlik bilan borishini ifodalaydi. "K" reaksiyaning muhim xossasi hisoblanadi. Tezlik katta bo'lsa, "K" ham katta bo'ladi. Turli reaksiyalar uchun bu qiymat (ya'ni, "K") keng miqyosda o'zgarishi mumkin. Masalan, oddiy organik reaksiyalar uchun "K"  $\approx 10 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bo'lsa, neytrallanish reaksiyasi (eng tez sodir bo'ladigan reaksiya) uchun "K"  $\approx 10^{11} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Sekin sodir bo'ladigan reaksiyalar uchun "K" juda kichik bo'ladi.

Ko'rinishdan reaksiyaning kinetik tartibini reaksiyaning stexiometrik koeffitsientlaridan aniqlash mumkin. Aslida unday emas. Masalan:  $2\text{HJ} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  reaksiyasini olsak, HJ bo'yicha tajriba natijasi I tartibli ekanini ko'rsatdi. Vaholanki 2HJ qatnashayapti;  $\text{H}_2\text{O}_2$  bo'yicha ham I tartibli; binobarin reaksiyaning umumiy tartibi II darajalidir.

$$v = \frac{d[\text{J}_2]}{dt} = K[\text{H}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

2-misol:  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Br} + \text{HOH} = (\text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{HBr}$  da ham reaksiya tartibi reaksiya stexiometrik koeffitsientiga mos tushmaydi. Bu reaksiyaning tartibi HBr ni titrlab oson aniqlanishi mumkin.

$$v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = K[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Bu HBr hosil bo'lish reaksiyasining tezligi  $[(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}]$  ga proporsional. Tajribaning ko'rsatishicha  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}$  bo'yicha, birinchi tartibli, suv bo'yicha nolinch tartibli. Umumiy reaksiya tartibi I-tartibli. Ko'rinishda 2 ta molekula ishtirok etayapti.

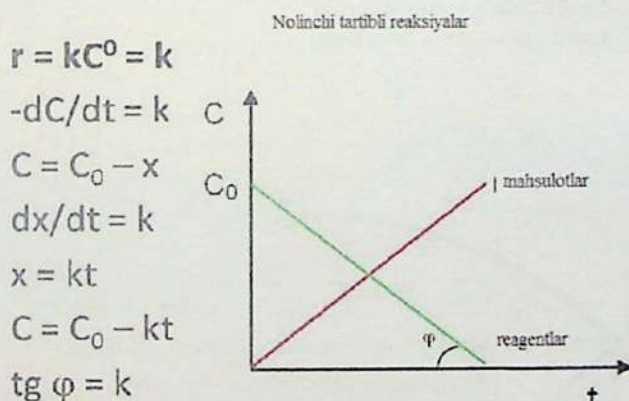
Reaksiya tartibi I-, II-, kasrli, va nolinch bo'lishi mumkin. Muhimi shundaki, reaksiya tartibi faqat tajriba natijasida topiladi.

Birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamalari.

**Nolinchi tartibli reaksiyalar.** Nolinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasini keltirib chiqarish uchun  $dC/dT$  (1)  $V=K$  (2) birinchi va ikkinchi tenglamalarni tenglashtirib  $K = K_0$  hosil qilamiz.  $-dC/dT=K_0$  tenglamasini integrallab quyidagini hosil qilamiz.  $C=K_0t+const$ . Integrallash doimiyligini aniqlash uchun  $t=0$ ,  $C=C_0$  deb reaksiyaning hali boshlanmagan holatiga teng deb olsak, u holda  $const=C_0$  bo'ladi deb qarashimiz mumkin.

$$C = C_0 - K_0t \quad (3)$$

Konsentratsiyaning vaqtga bog'liqlik grafigi to'g'ri chiziqdan iborat ekanligini ko'rishimiz mumkin. Bu esa tezlik konstantasi-  $K_0$  ni topishga imkon beradi.  $K_0=-tg\alpha$  ekanligidan (3) formuladan nolinchi tartibli reaksiya uchun  $K_0=1/t(C_0-C)$  (4) kelib chiqadi.



#### 4.2-rasm. Nolinchi tartibli reaksiya borish vaqtining konsentratsiyaga bog'liqligi.

$K_0$ -birligi mol/l·s bilan ifodalanadi. Shuni nazarda tutish kerakki, reaksiya boshlanmasdan  $t$  vaqt boshidagi konsentratsiya  $C_0$  va boshlangandan keyingi  $C$  konsentratsiyalar inobatga olinadi. (4) formuladagi  $K$  tezlik konstantasi ma'lum bo'lsa reaksiya tugash vaqtini bilish mumkin. Buning uchun  $t=t_k$  va  $C=0$  deb olsak  $t_k=C_0/K_0$  bo'ladi. Agar  $C=C_0/2$  deb olsak (4) formulamizdan yarim yemirilish davrini aniqlashimiz mumkin.

$$t_{1/2}=C_0/2K_0 \quad (5) \text{ bo'ladi.}$$

Nolinchi tartibli reaksiyaning yarim yemirilish davri olingan modda miqdoriga to'g'ri proporsionaldir.

### Birinchi tartibli reaksiyalar

Birinchi tartibli reaksiyaning tezligi  $v = -dC/dt = k_1 C$  o'rinlarini almashtirsak,  $-dC/C = k_1 dt$  bo'ladi.

Buni integrallasak,  $-\ln C = k_1 t + \text{const}$  hosil bo'ladi. Reaksiya boshlanmasdan oldingi holatlarini  $\Delta t = 0$ ,  $C = C_0$  desak  $\text{const} = -\ln C_0$  bo'ladi. U holda  $-\ln C = k_1 t - \ln C_0$  ga ega bo'lamiz. Bundan birinchi tartibli reaksiya  $k_1 = 1/t \cdot \ln C_0/C$  hosil bo'ladi.

Bu yerda  $k_1$  - birinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi,

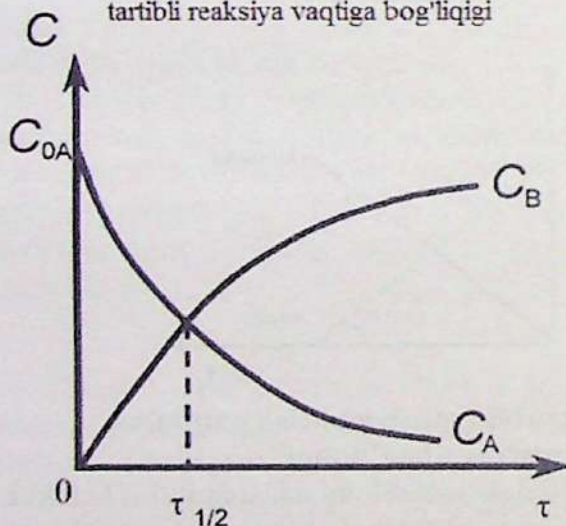
$C_0$  - boshlang'ich vaqtdagi dastlabki moddaning konsentratsiyasi,

$C$  -  $t$  vaqt o'tgandan keyingi dastlabki moddaning konsentratsiyasi.

Birligi  $s^{-1}$  (yoki  $\text{min}^{-1}$ ). Agar  $\lg C$  ning vaqtga  $t$  bog'liqlik grafigi tuzilsa  $\text{tg} \alpha$  burchagi orqali  $k_1$  topishimiz mumkin.

$\text{tg} \alpha = -k_1/2,303$  chiqadi.

Joriy konsentratsiyaning birinchi tartibli reaksiya vaqtiga bog'liqligi



$$\tau = \frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{C_0}{C}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}$$

Bu yerda  $k_1$  - birinchi tartibli reaksiya tezligi konstantasi

#### 4.3-rasm. Birinchi tartibli reaksiya borish vaqtining konsentratsiyaga bog'liqligi.

Birinchi tartibli reaksiyaning yarim yemirilish davri  $t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_0}{C_0/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2$ , kelib chiqadi. Bundan shunday xulosa qilish mumkinki, dastlabki modda qanday konsentratsiyada olinmasin uning yarmisi aynan bir xil vaqtda reaksiyaga kirishadi.

#### Ikkinchi tartibli reaksiyalar

Ikkinchi tartibli reaksiyaning tezligi  $V = -dC/dt = k_2 C_1 C_2$

$$-dC/C^2 = K_2 dt$$

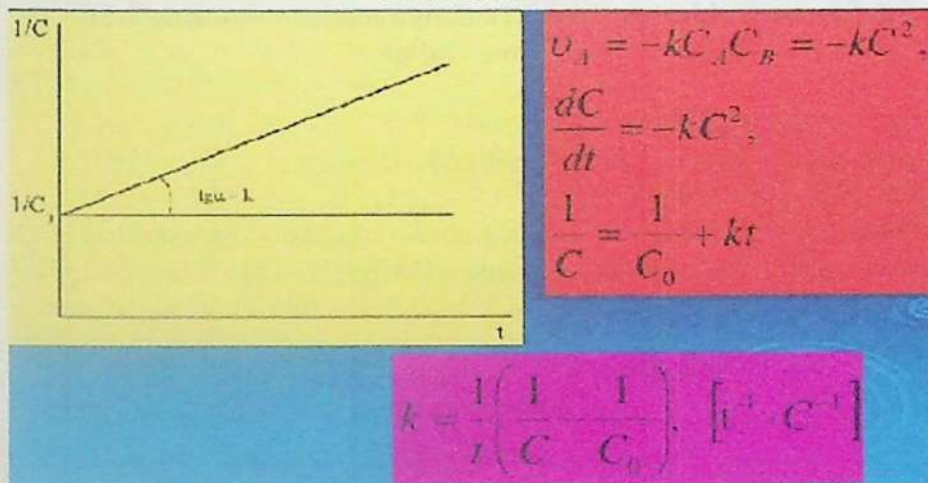
Agar konsentratsiyalari teng bo'lsa,  $-dC/dt = K_2 C^2$  yozish mumkin. Hadlarni bir tomonga o'tkazib integrallasak:

Yarim yemirilish davri:  $t_{1/2} = 1/K_2 C_0 - 1/2 C_0 / C_0^{1/2} S_0 = 1/K_2 C_0$

Dastlabki olingan modda konsentratsiyasiga teskari proporsionaldir.

#### Ikkinchi tartibli reaksiyalar

$A + B \rightarrow C + D$  reaksiyasi uchun, agar A va B moddalarining konsentratsiyasi bir xil bo'lsa:

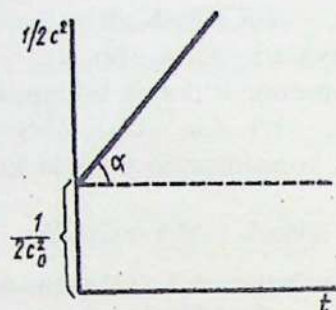


#### 4.4-rasm. Ikkinchi tartibli reaksiya borish vaqtining teskari konsentratsiyaga bog'liqligi.

$1/C = K_2 t + \text{const}$  bo'ladi. Agar  $t=0$ ;  $C=C_0$  bo'lsa,  $\text{const} = 1/C_0$  bo'ladi. U xolda  $1/C = K_2 t + 1/C_0$  bundan  $K_2 = 1/t * C_0 - C / C_0 C$  chiqadi. Birligi  $K_2 - l/mol*s$ .  $1/S$  ning  $t$  ga bog'liqlik grafigidagi  $tg \alpha$  burchagi  $K_2$  ga teng bo'ladi.

#### Uchinchi tartibli reaksiya

Uchinchi tartibli reaksiyaning tezligi  $V = -dC/dt = K_3 C_1 C_2 C_3$   $t$ -vaqtda  $S_1 S_2$  va  $S_3$  konsentratsiyalari teng bo'lsa  $-dC/dt = K_3 C^3$  bo'ladi. Hadlarni bir tomonga o'tkazib integrallasak,  $-dC/C^3 = K_3 dt$  dan  $1/2C^2 = K_3 t + \text{const}$  kelib chiqadi. Agar  $t=0$ ;  $S=S_0$  bo'lsa,  $\text{const} = 1/2C_0^2$  bo'ladi. Bundan  $1/2C^2 = K_3 t + 1/2C_0^2$  bundan  $K_3 = 1/t C_0^2 - C^2 / 2C_0^2 C^2$  chiqadi.  $1/2C^2$  siqning  $t$  vaqtga bog'liqlik grafigidagi burchak  $tg$  b tezlik konstantasiga tengdir.



4.5-rasm. Uchinchi tartibli reaksiya borish vaqtining  $1/2C^2$  ga bog'liqligi.

Yarim yemirilish davri:

$$t_{1/2} = 1/K_3 C_0^2 - (1/2 C_0)^2 / 2 C_0^2 (1/2 S_0)^2 = 1/K_3 C_0^2 - 1/4 C_0^2 / 2 C_0^2 = 1/8 K_3 / 2 C_0^2$$

Yarim yemirilish davri dastlabki modda konsentratsiyasining kvadratiga teskari proporsionaldir. Birligi  $K_3 \cdot \text{vaqt}^{-1} \cdot \text{konsentratsiya}^{-2}$  dir.

### 4.3. Elementar (oddiy) reaksiyalar. Reaksiyalarning molekulyarligi

**Tayanch iboralar:** *monomolekulyar, bimolekulyar, trimolekulyar, elementar reaksiyalar, murakkab reaksiyalar, oraliq zarracha, tezlik konstantasi, kinetik tenglama, ketma-ket reaksiyalar, telomerizatsiya, tutash reaksiyalar, zanjir reaksiyalar.*

Elementar kimyoviy aktda ishtirok etuvchi molekularlar soniga qarab reaksiyalar mono-, bi-, trimolekulyar reaksiyalarga klassifikatsiyalanadi.

Monomolekulyar (bir molekularli) reaksiyalar deb elementar kimyoviy aktda bitta molekula ishtirok etadigan reaksiyalar (molekularlar izomerlanishi, dissotsialanishi, bitta molekularning parchalanishi va h.k.) ga aytiladi. Masalan:  $J_2 = J + J$

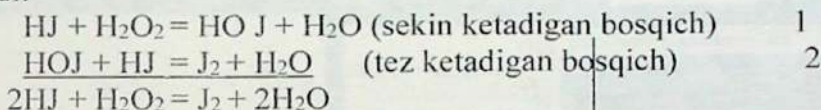
Bimolekulyar reaksiya - elementar kimyoviy aktda 2 ta molekula to'qnashadi (2 ta bir xil yoki 2 ta har xil)  $CH_3Br + KOH = CH_3OH + HBr$

Trimolekulyar reaksiyalar - elementar kimyoviy aktda 3 ta molekula ishtirok etadi.  $O_2 + NO + NO = 2NO_2$

Shunday qilib, elementar reaksiyalar uchun (faqat elementar reaksiyalar uchun) molekulyarlik stexiometrik tenglama orqali ifodalandi. Bunday elementar reaksiyalar uchun nazariy jihatdan reaksiya tezligini hisoblash mumkin va reaksiya molekulyarligi va tartibi bir xil ekanligiga ishonch hosil qilish mumkin.

5. Murakkab reaksiyalar - deb 2 ta va undan ortiq bosqich bilan sodir bo'ladigan reaksiyalarga aytiladi. Masalan:  $2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2H_2O$

murakkab reaksiyani olsak, tenglama bo'yicha 3 ta molekula ishtirok etmoqda. Tajriba bu reaksiyaning bimolekulyarligini ko'rsatadi. Sinchiklab o'rganish bu reaksiyada quyidagi bosqichlar borligini isbotladi:



2 - bosqich tezligi jihatdan nihoyatda tez, uni o'lchab bo'lmaydi. Shuning uchun bu elementar reaksiya murakkab reaksiyaning umumiy tezligiga ta'sir ko'rsatmaydi. Sekin kechadigan 1-reaksiya ikkinchi tartibli ekanini tajriba isbotlaydi. Xuddi shu reaksiya (bimolekulyar) murakkab reaksiya tezligini xarakterlaydi.

Xulosa qilib aytganda, tajribada aniqlangan reaksiya tartibi reaksiyaning stexiometrik tenglamasiga mos kelmasa, bunday reaksiya elementar jarayon bo'lmay, murakkab mexanizmida kechadi. Bunday reaksiyalarda sekin kechadigan bosqich ko'pincha jarayon molekulyarligini va tartibini ifodalaydi.

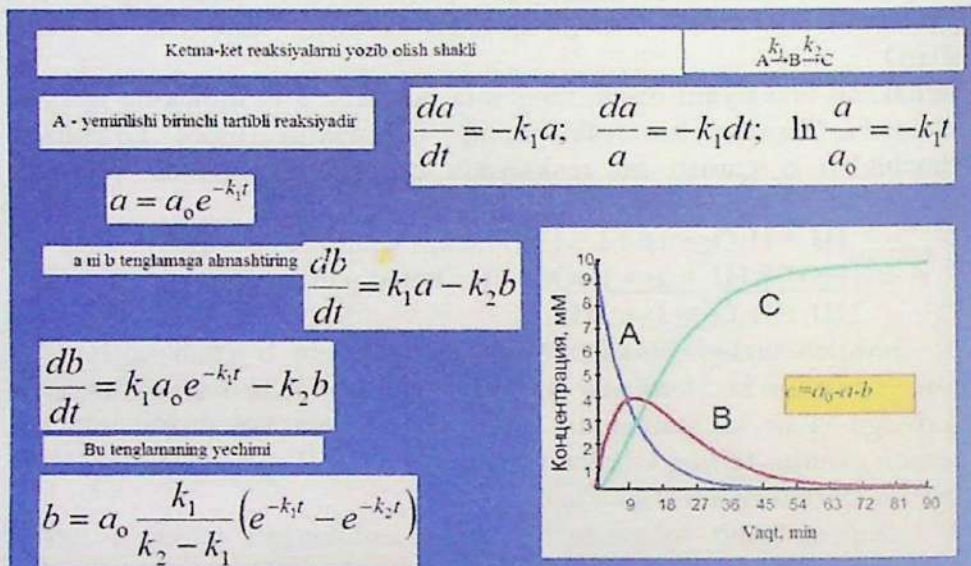
Agar tajribada topilgan reaksiya tartibi stexiometrik reaksiya tenglamasiga mos kelsa, jarayonni elementar reaksiya deyish mumkin. Murakkab reaksiyalarda sekin kechadigan bosqich ko'pincha hal qiluvchi bosqich hisoblanadi. Shunday qilib, reaksiya bir bosqichda ketsa, uning molekulyarligi tartibiga mos tushadi, lekin bir necha bosqichda ketsa, u holda reaksiya tartibi sekin kechadigan elementar jarayon bilan ifodalanadi va reaksiya molekulyarligini ham aks ettiradi.

### Ketma-ket kimyoviy reaksiyalar

$A \xrightarrow{K_1} P \xrightarrow{K_2} B$ . "A" molekuladan "B" molekula hosil bo'ladigan reaksiyani qarab chiqaylik. U "P" oraliq zarracha orqali o'tadi. "P" - barqaror molekula, ion yoki radikal bo'lishi mumkin. Yuqoridagi sxema ketma-ket zanjir, reaksiya esa ketma-ket reaksiya

deyiladi. Oraliq zarracha "P" "A" dan I-tartib bo'yicha  $K_1$  tezlik konstantasi orqali hosil bo'ladi. Shu vaqtning o'zida "P" "B" moddani hosil bo'lishi uchun, ya'ni II - reaksiya uchun reagent hisoblanadi va  $K_2$  tezlik konstantasi orqali II-reaksiya kechadi (4.6-rasm).

Ketma-ket reaksiyalar  $A \rightarrow B \rightarrow C$



#### 4.6-rasm. Birinchi tartibli ketma-ket reaksiyalarda konsentratsiyaning vaqtga bog'liqligi.

Shuning uchun kinetik tenglama quyidagicha ifodalanadi:

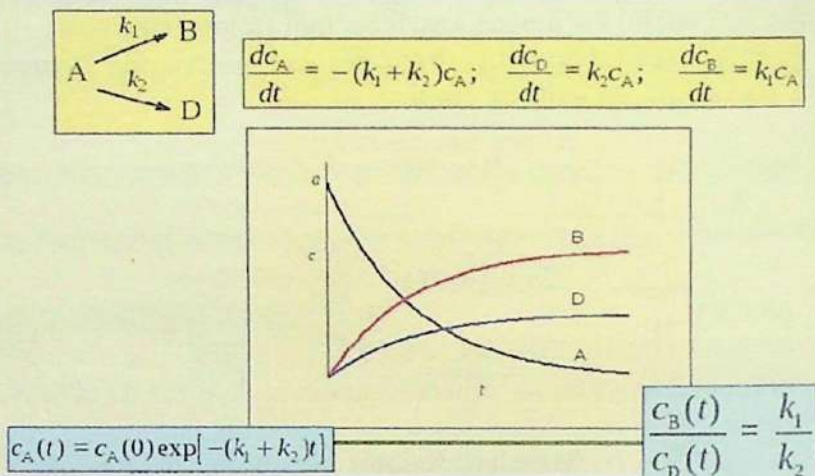
$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1[A] \quad (1); \quad \frac{d[P]}{dt} = K_1[A] - K_2[P] \quad (2); \quad \frac{d[B]}{dt} = K_2[P] \quad (3)$$

Bunda bir qancha murakkab differensial tenglamalarni yechish lozim.

Shuning uchun kinetik egrilarni sifat jihatdan analiz qilamiz: I tenglama I tartibli buning uchun, uning kinetik egrisi A moddani sarfi bilan ifodalanadi va bir tekisda pasayib boruvchi A chiziq bilan ifodalanadi. Reaksiya boshida oraliq zarracha "P" ning miqdori 0 ga teng. "A" ni sarflanishi borasida "P" ortib boradi, to 2 tenglamadagi  $K_1[A] = K_2[R]$  ga teng bo'lmaguncha, ya'ni  $\frac{dP}{dt} = 0$  bo'lguncha "A" konsentratsiyasi pasayib borib,  $K_2[R] > K_1[A]$  bo'ladi va manfiy bo'lib qoladi. Shuning uchun P egri chiziq maksimumdan o'tadi. "B" esa

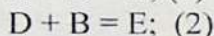
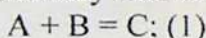


## Parallel reaksiyalar

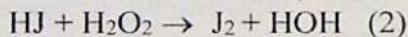
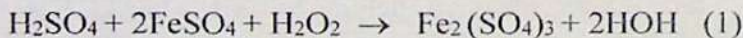


4.7-rasm. Parallel reaksiyalarda konsentratsiyaning vaqtga bog'liqligi.

**Tutash reaksiyalar:** shunday sxema bilan ifodalanadi:



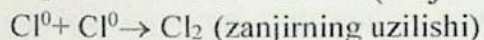
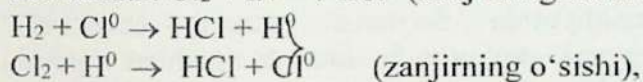
Ya'ni "B" modda ikkita parallel reaksiyada ishtirok etadi. Bunday modda aktor deyiladi. Bu reaksiyalarning bittasi mustaqil sodir bo'ladi. Ya'ni I reaksiya "D" modda bo'lmasa ham kechaveradi. II reaksiya "A" modda bo'lmasa ketmaydi. "A" modda induktor deb, "D" modda esa akseptor deb ataladi. Masalan: bir vaqtning o'zida  $H_2O_2$  bilan  $FeSO_4$  ni va HJ ni oksidlanishi sodir bo'lsin.



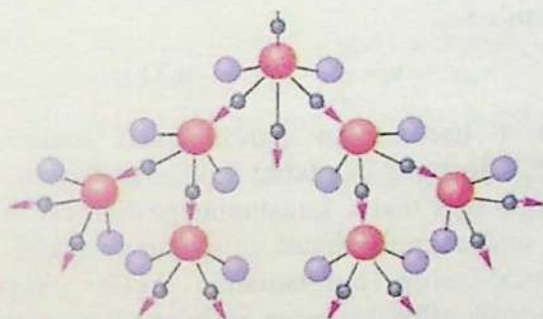
1-reaksiya 2-reaksiyasiz ham ketadi. Biroq 2-reaksiya, ya'ni HJ ni oksidlanishi  $Fe^{2+}$  ionlarisiz sodir bo'lmaydi. Demak  $Fe^{2+}$ - induktor,  $H_2O_2$ - aktor, HJ- akseptor.

**Zanjirli reaksiyalar** - deganda erkin atomlar, radikallar, yoki boshqa aktiv zarrachalar ishtirokida sodir bo'ladigan, ayrim elementar aktlarda yo'qolib, yoki paydo bo'ladigan va takrorlanuvchi juda ko'p bosqichlardan iborat reaksiyalar tushuniladi. Zanjirli reaksiyalarni o'rganish yonish, neft krekingi, plastmassalar olinishi, polimerlanish, telomerlanish reaksiyalarini tushinishda nihoyatda zarurdir. Bu

reaksiyalar M. Bodenshteyn, N.N. Semyonov, R.X. Freydlina, S. Ginshevludlar tomonidan o'rganilgan. Bunday reaksiyalar tezligi ko'pgina omillarga, hatto idish turiga, yot moddalarga ham bog'liq. Bunday reaksiyalar to aktiv zarracha yo'qolguncha davom etadi. Erkin radikallar EPR va kimyoviy usullarda aniqlanishi mumkin. Masalan:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$  ni hosil bo'lishini ko'rsak, dastlab fotonlar xloga ta'sir qilib, erkin radikal vujudga keladi va zanjirli reaksiya boshlanadi:  $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}^0$  (zanjirning hosil bo'lishi)



~~~~~ oddiy zanjirli reaksiya sxemasi



tarmoqlangan zanjirli reaksiya sxemasi.

#### 4.4. Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri

**Tayanch iboralar:** harorat, tezlik konstantasi, harorat ko'effitsiyenti, parchalanish tezligi, Arrenius tenglamasi, aktivlanish energiyasi, erituvchi tabiati.

Vant-Goffning ilmiy ishlari natijasida haroratni  $10^0\text{C}$  ga oshirilishi reaksiya tezligini 2-4 marta ortishini aniqladi (ba'zan hatto 6-7 marta). Juda kam hollarda, haroratning ortishi reaksiya tezligini pasayishiga olib keladi. Buning sababi yuqori harorat keraksiz reaksiyalarni sodir bo'lishiga olib kelishi mumkin.

Vant-Goff qonunini quyidagi formula bilan ifodalash mumkin:

$$\gamma = \frac{K_{t+10}}{K_t} = 2-4 \quad (1)$$

Bu yerda,  $K_{t+10}$  -  $t+10^0$  haroratdagi reaksiya tezlik konstantasi  
 $K_t$  - bo'lsa,  $t$  haroratdagi reaksiya tezlik konstantasi

- reaksiyaning harorat koeffitsiyenti deb ataladi.

Har bir berilgan reaksiya uchun harorat koeffitsiyenti doimiydir (agar haroratlar orasidagi interval katta bo'lsa). Agar harorat  $n$  o'nlik gradusga oshirilsa  $\gamma$  ni  $\gamma^n$  deb yoziladi.

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

Istalgan reaksiya uchun  $\gamma$  qiymatini aniqlab va uni logarifmlab, berilgan  $n$  ni qiymat o'zgarishi bilan reaksiya tezligi qancha ortishini aniqlash mumkin, yoki  $K_{t+n10}^0$  ni aniqlash mumkin.

Farmatsevtika amaliyotida dorilarni "tezlatib eskirtirish" usulidan foydalanib, ularni omborlarda saqlash muddati, qancha bo'lishini aniqlash mumkin. Buning uchun dori preparati ma'lum haroratda ma'lum vaqt saqlab turiladi. So'ngra dorini parchalangan miqdori topiladi. Haroratdagi o'rtacha parchalanish tezligi quyidagi formula bilan topiladi:

$$v_t = \frac{m_t}{V_t} = K_t C^0 \quad (2)$$

Bu yerda  $t$  haroratdagi parchalanish reaksiyasining tezlik konstantasi,  $C^0$  - dorining dastlabki konsentratsiyasi.

Arrenius reaksiya tezlik konstantasiga harorat ta'sirini aniqlash uchun yanada mukammallashgan tenglamani taklif etdi: Arrenius tenglamasi izoxor-izabar tenglamadan kelib chiqqan bo'lib, u tenglamadagi issiqlik effekti o'rniga aktivlanish energiyasi qo'yilgan;

$$\frac{d \lg K}{dT} = - \frac{E}{RT^2}$$

$$d \lg K = - \frac{E}{R} \cdot \frac{dF}{T^2}$$

$$\int d \lg K = - \frac{E}{R} \int \frac{dF}{T^2}$$

$$\lg K = - \frac{E}{R} \left( - \frac{1}{T} \right) + \text{const}$$

$$\lg K = - \frac{E}{RT} + \text{const}$$

$$\frac{E}{R} = A \quad \text{doimiy son deb olsak, u holda}$$

$$\lg K = \frac{A}{T} + \text{const}$$

$$\int - \frac{dx}{x^2} = - \frac{1}{x} + \text{const}$$

bu formulada  $1/T$  to'g'ri chiziqli bog'langan. Haroratni ortishi bilan tezlik konstantasi ortadi. Binobarin  $K$  ortadi, agar  $1/T$  olinsa,  $1/T$  ni ortishi  $K$  ni kamayishiga olib keladi ( $K$  kamayadi).

Boshqacha qilib yozsak:

$$\frac{d \lg K}{dt} = \frac{t E}{RT^2} + B$$

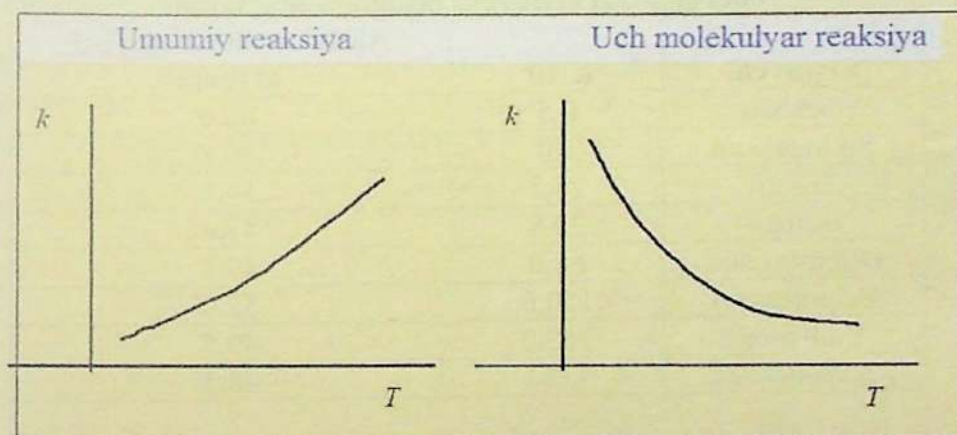
$B$ -doimiy son (haroratga bog'liq funksiya);  $E$ -aktivlanish energiyasi. Oddiy haroratda  $B$  qariyb 0 ga teng. Shuning uchun  $K$  ni qiymatini 2 yoki bir necha haroratda aniqlab yuqoridagi kabi grafigini tuzib,  $K$  ni qiymatini boshqa haroratlarda ham aniqlash mumkin.

$$\frac{d \lg K}{dt} = \frac{t E}{RT^2} \quad (T_1-T_2 \text{ orasida integrallasak:})$$

$$\lg K_1 - \lg K_2 = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Tezlik konstantasini haroratga bog'liqligini aniqlash uchun ko'pincha yuqoridagi formula ishlatiladi.

Tezlik konstantasining haroratga bog'liqligi



#### 4.8-rasm. Tezlik konstantasining haroratga bog'liqligi Erituvchi tabiatining reaksiya tezligiga ta'siri

Gaz fazasida sodir bo'ladigan reaksiyalarga nisbatan, eritmalarda sodir bo'ladigan reaksiyalar turlicha amalga oshadi. Erituvchi reaksiya tezligiga ta'sir etmasligi, uni tezlatishi yoki sekinlashtirishi mumkin.

Shunday reaksiyalar borki, ularni aktivlanish energiyasi qaysi muhitda olib borilishiga bog'liq emas. Masalan, galoidalkillarni alkogolyatlar yoki fenolyatlar bilan reaksiyasi:



Bu reaksiyalarning tezligi gaz fazasida qanday bo'lsa, eritmada ham shunday.

N.A. Menshutkin (1842-1907) birinchi bo'lib reaksiya tezligiga erituvchi tabiatini ta'sirini o'rgandi. Masalan,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{J}^-$  reaksiyasi (Menshutkin reaksiyasi) ni sodir bo'lishi erituvchi tabiatiga juda bog'liq.

Menshutkin yodetil va uchetilaminlarni reaksiyasini batafsil o'rganib, erituvchilarni reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi eng muxim xossasi- ularning dielektrik o'tkazuvchanligi va dipol momenti deb bildi. Menshutkin reaksiyasida bitta erituvchidan boshqasiga o'tishda dipol momenti va dielektrik o'tkazuvchanlikni ortishi, reaksiya tezligini oshiradi. Bu vaqtda reaksiya tezligi shu vaqtgacha ortadiki, qachonki solvatlar shu qadar mustahkam bo'lsinki, ularni buzish uchun kam solvatlangan molekulani buzishga nisbatan ko'p energiya sarflansin.

12-jadval.

**Menshutkin reaksiyasining tezligini va aktivlanish energiyasini erituvchi tabiatiga bog'liqligi**

| Erituvchi    | K 10 <sup>6</sup> | Aktivlanish energiyasi, kDj/mol |
|--------------|-------------------|---------------------------------|
| Geksan       | 0,5               | 66,6                            |
| Siklogeksan  | 1,0               | 70,8                            |
| Toluol       | 25,3              | 54,1                            |
| Benzol       | 39,8              | 47,4                            |
| Difenilmeton | 64,0              | 49,1                            |
| Brombenzol   | 150,0             | 52,0                            |
| Yodbenzol    | 265,0             | 49,5                            |
| Nitrobenzol  | 1383              | 48,3                            |

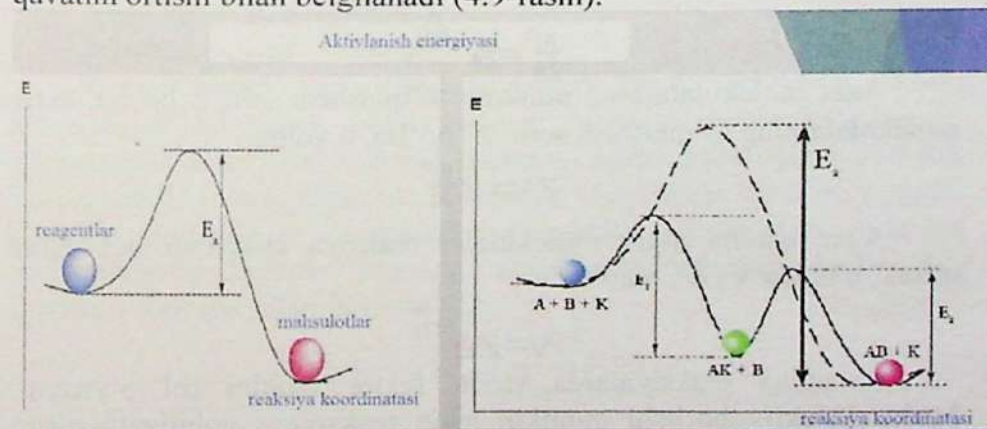
Menshutkin nazariyasining kamchiligi shundan iboratki, u faqat erituvchi va reaksiyaga kirishuvchi moddalarning qutblangan qismlari orasidagi dipol ta'sirlanishni nazarga tutadi. Vaholanki dipol ta'sirlanish energiyasi vodorod bog' energiyasidan bir qancha kam. Shunday ekan solvatlarni mustaxkamligi vodorod bog'ini boryo'qligiga ham bog'liq.

#### 4.5. Aktivlanish energiyasi, aktiv to'qnashuvlar nazariyasi

**Tayanch iboralar:** to'qnashuvlar soni, aktiv molekular, aktivlanish energiyasi, elektromagnit nur, portlash to'liqini, molekularning to'qnashish soni, o'tish holati, aktivlangan kompleks.

Istalgan reaksiyani amalga oshirish uchun reaksiyada ishtirok etadigan molekular to'qnashishi kerak. Molekular bir-biri bilan juda ko'p marta to'qnashishi mumkin. Biroq hamma to'qnashuvlar kimyoviy reaksiyani chaqiravermaydi. Masalan, vodorod va kislorod molekularini birikib suv hosil qilish reaksiyasi  $0^{\circ}\text{C}$  da million yilda ham sodir bo'lmaydi. To'qnashuvlar soni haroratga bog'liq. Shu tufayli harorat ortishi reaksiya tezligini oshiradi. Umuman molekular to'qnashuvi va reaksiya tezligi o'rtasida to'g'ri chiziqli bog'liqlik yo'q. Reaksiyani faqat hamma to'qnashayotgan molekula emas, balki aktiv molekulargina chaqirishi mumkin. Aktiv molekularni ortiqcha energiyasi dastlabki modda molekularidan ko'p. **1 mol aktiv molekulaning ortiqcha energiyasi (E) aktivlanish energiyasi deb ataladi.** E Dj/mol bilan ifodalanadi.

Molekulaning aktivlanish energiyasi uning ilgari lanma harakatini kinetik energiyasini ortishi, molekuladagi atom va atomlar gruppasini tebranish energiyasini ortishi yoki elektronlarni energiya qavatini ortishi bilan belgilanadi (4.9-rasm).



4.9-rasm. Aktivlanish energiyasi

Molekulani aktivlanishi quyidagicha sodir bo'ladi.

- 1) Isitish;
- 2) Elektromagnit nur berish. Masalan, Lazer nuri ta'siri;

- 3) Noaktiv molekulani aktiv molekula bilan to'qnashtirish;
- 4) Yuqori kuchlanishli elektr zaryadini ta'siri;
- 5) Yuqori energiyali  $\alpha$  va boshqa zarrachalar, neytronlar ta'siri;
- 6) Reaksiyani portlash to'liqida olib borish.

### Reaksiyaning tezlik konstantasi va aktivlanish energiyasi orasidagi bog'liqlik

Ma'lumki, suyultirilgan eritmalar ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi. (Vant-Goff qonuni bo'yicha). Bu qonunlarni real gazlarga ham tadbiiq etish mumkin. Shunday ekan, ideal gazni kengaytirish izotermik ishini aniqlash formulasi  $\Delta G^{\ddagger} + A =$ ;

Suyultirilgan eritmalarda, ko'pgina real gazlarda molekulani aktivlash uchun bajarilgan ishini aniqlash qo'llanishi mumkin.

Molekulani noaktiv holatdan aktiv holatga o'tkazish uchun bajarilgan ish

$$A = RT \lg \frac{N^*}{N}$$

$N^*$  - aktiv molekulalar soni;

$N$  - shu hajmdagi umumiy molekulalar soni

Shunday ekan,  $A$  ni  $E$  deb ifodalasak;

$$A = RT \lg \frac{N^*}{N} \text{ bundan}$$

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{A}{RT}}$$

Agar molekulalarning umumiy to'qnashish soni  $Z$  bo'lsa, aktiv molekulalarning to'qnashish soni  $Z^*$  bo'lsa, u holda

$$Z^* = Z \frac{N^*}{N}$$

Agar barcha aktiv molekulalar reaksiya chaqiradi deb faraz qilsak, u holda  $V = Z^*$ , binobarin

$$v = Z e^{-\frac{A}{RT}}$$

Ko'pgina reaksiyalarda sterik faktor muhim rol o'ynaydi. Molekula aktiv bo'lishi mumkin lekin reaksiyaga qobiliyatli qismi bilan to'qnashmasa reaksiya sodir bo'lmaydi. Demak sterik faktor muhim rol o'ynaydi.

Aktivlanish energiyasini hisoblaganda qulay formula:

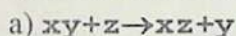
$$\lg K_1 - \lg K_2 = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Chunki bu formulada 2 ta haroratda aniqlangan ikkita tezlik konstantasi orqali  $E$  ni aniqlash mumkin:

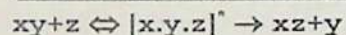
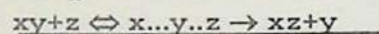
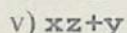
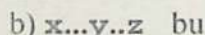
Aktivlanish energiyasi boshqa usulda ham aniqlash mumkin:  $\lg K - 1/T$  koordinatlari bo'yicha grafik tuziladi. To'g'ri chiziqli grafik hosil bo'ladi.  $\lg$  burchagi orqali  $E^* = -q \operatorname{tg} \alpha$  (aniqlash mumkin)

#### 4.6. O'tish holati nazariyasi

Eyring va Polyani (1935) nazariyalariga muvofiq har bir reaksiya, ayniqsa organik moddalar bilan sodir bo'ladigan, oraliq "o'tish holati" bosqichi bilan, yoki "aktivlangan kompleks" holati bilan sodir bo'ladi (4.10-rasm). Aktivlangan kompleks  $10^{-12} - 10^{-13}$  s tura oladi. So'ng reaksiya mahsulotiga o'tadi. Bunday kompleks hosil bo'lishi hisoblash usulida aniqlanadi.



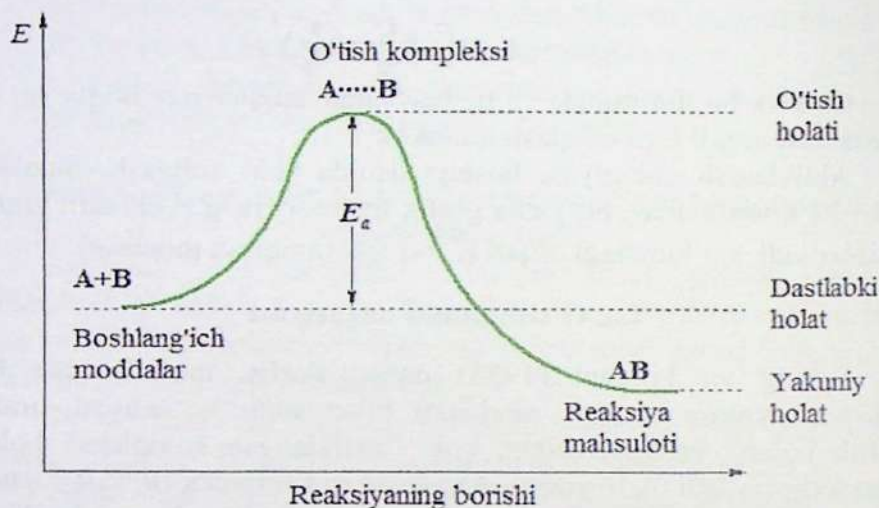
$x$  va  $z$  atomlarining valentli ta'sirlanishi, ular to'qnashguncha boshlanadi.



O'tish holati nazariyasi bo'yicha, barcha reaksiya tezligi aktivlangan kompleks hosil bo'lish bosqichi bilan belgilanadi. Aktivlangan kompleks reaksiya dastlabki mahsulotlari bilan statistik muvozanatda turadi. Chin termodinamik muvozanat hosil bo'lmaydi. Chunki aktivlangan kompleks bir zumda parchalanib reaksiya mahsulotlarini beradi. Shuning uchun statistik muvozanat  $K^*$ , quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$K_N^* = \frac{\bar{N}^*}{\bar{N}_{xy} \bar{N}_z}$$

$S^*$  aktivlangan kompleks konsentratsiyasi bo'lib, faraz qilingan muvozanat vaqtidagi konsentratsiyadir. Uni faqat hisoblash usuli bilan topiladi.



**4.10-rasm. Aktivlangan kompleksning hosil bo'lishi**

Aktivlangan kompleks nazariyasida energetik diagrammalar muxim rol o'ynaydi.

## V BOB. KATALIZ

### 5.1. Katalizning umumiy qoidalari va qonuniyatlari.

**Tayanch iboralar:** *kataliz, selektivlik, reaksiya unumi, ferment, substrat, peptid (amid) bog', aktiv markaz, ferment- substrat kompleksi, regeneratsiya, chin tezlik, effektiv tezlik.*

**Kataliz** – bu maxsus moddalar-katalizatorlar ishtirokida reaksiya tezligining o'zgarishi hodisasidir.

Katalizatorlar ishtirokida sodir bo'ladigan reaksiyalarga katalitik reaksiyalar deyiladi.

**Katalizator-** reaksiyaga kirishayotgan moddalar bilan o'zaro ta'sirlashib kimyoviy reaksiya tezligini o'zgartiradigan, keyingi bosqichlarda kimyoviy o'zgarishsiz ajralib chiqadigan modda hisoblanadi.

Agar katalizator reaksiya mahsulotlarida biri bo'lsa, unda reaksiya avtokatalitik, hodisaning o'zi esa avtokataliz deb nomlanadi. Masalan,  $Fe^{2+}$

ning  $MnO_4^-$  yordamida oksidlanishida hosil boladigan  $Mn^{2+}$  ionlari reaksiyani katalizlaydi.

Kataliz hodisasi bir nechta prinsipga ega, quyida shulardan ayrimlari bilan tanishamiz.

1. Katalizator kimyoviy bog'lar (kovalent, vodorod) yoki elektrostatik o'zaro ta'sirlar hisobiga faol bo'lib, kimyoviy reaksiyaning elementar aktida ishtirok etadi. U reaksiya ishtirokchilaridan biri bilan oraliq mahsulotlar (ko'p bosqichli jarayon), yoki barcha reagentlar bilan (bir bosqichli jarayon) aktiv komplekslar hosil qiladi. Har bir kimyoviy aktdan so'ng u regeneratsiyalanadi va yangi molekulalar bilan o'zaro ta'sirlashishi mumkin.

2. Katalizatorning ishtiroki reaksiyaning stexiometrik tenglamasda aks etmaydi. Ammo, reaksiya tezligi katalizator miqdoriga to'g'ri proporsional bo'ladi.

3. Katalizatorlar tanlash (selektivlik) xossasiga ega. Hamma kimyoviy reaksiyalar uchun umumiy katalizator bo'lmaydi. Bu holat shu bilan izohlanadiki, kimyoviy bog'lanish hosil bo'lishi uchun katalizator va reagentlarning energiya va simmetriya bo'yicha molekulyar orbitallari muvofiq kelishi kerak.

4. Katalizatorning ta'siri shundaki, u aktivlanish energiyasini kamaytirib, sterik omilni o'zgartiradi. Aktivlanish energiyasi kimyoviy reaksiya tezligini belgilovchi tenglama tarkibiga daraja ko'rsatkichi sifatida kirganligi uchun uning o'zgina o'zgarishi reaksiya tezligini sezilarli darajada oshiradi. Masalan, sirka aldegidining termik parchalanish reaksiyasini iod bug'lari katalizlaydi. Bunda aktivlanish energiyasining taxminan 55 kJ/mol ga pasayishi tezlik konstantasini 10 ming martaga oshiradi.

5. Katalizator termodinamik muvozanat holatiga ta'sir qilmaydi. U to'g'ri va teskari reaksiyalar tezligini bir xilda oshirib, muvozanat qaror topishini tezlashtiradi.

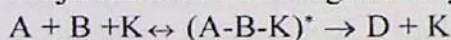
6. Promotorlar deb nomlanadigan moddalar qo'shilganda katalizator faolligi oshsa, ingibitorlar qo'shilganda reaksiya tezligi pasayadi.

Kataliz gomogen va geterogen bo'ladi.

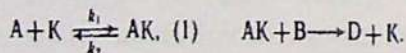
## 5.2. Gomogen kataliz.

Katalizator va reagentlar bitta yaxlit fazani tashkil etsa gomogen kataliz deyiladi.

Gomogen kataliz nazariyasining asosiy qoidasi shundan iboratki, reaksiya boorish jarayonida katalizatorning reagentlar bilan beqaror oraliq birikmalari hosil bo'ladi. So'ngra ularning parchalanishi natijasida katalizator regeneratsiyalanadi.



Bu reaksiyaning tezligi  $v = k_{II} C_A C_B C_K$  katalizator konsentratsiyasiga proporsional bo'ladi. Ushbu katalitik reaksiya ikki bosqichda borishi mumkin:



Bunda ikki xil holat bo'lishi mumkin. Birinchi holatda kompleksning katalizator va dastlabki mahsulotga parchalanish tezligi ikkinchi bosqich tezligidan ancha katta. Shuning uchun Arrenius komplekslari deb ataladigan komplekslarning konsentratsiyasi kichik bo'ladi. Ikkinchi holatda kompleksning parchalanish tezligi ikkinchi bosqich tezligi bilan mutanosib. Oraliq kompleksning konsentratsiyasi sezilarli darajada va turg'un boladi. Bunday tipdagi komplekslarni Vant-Goff komplekslari deyishadi.

Ikkinchi holat odatiy bo'lganligi uchun batafsil qarab chiqamiz. Oraliq birikma AK dastlabki moddalar bilan muvozanatda bo'lganligi uchun to'g'ri ( $v_1$ ) va teskari ( $v_2$ ) reaksiyalar tezliklari teng bo'lishi kerak. Unda ularning ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$k_1 c'_A (c'_K - c'_{AK}) = k_2 c'_{AK}$ , Bundan oraliq kompleksning konsentratsiyasini topamiz:

$$c'_{AK} = \frac{k_1 c'_A c'_K}{k_2 + k_1 c'_A}$$

Jarayonning umumiy tezligini eng sekin boradigan bosqich tezligi belgilaydi. Bizning misolda ikkinchi bosqich eng sekin boradi. Unda  $v = k_3 c'_{AK} c'_B$ , bo'ladi. Bu tenglamaga oraliq birikma

$$v = \frac{k_1 k_3 c'_A c'_B c'_K}{k_2 + k_1 c'_A}$$

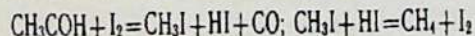
konsentratsiyasini qo'ysak, tenglamaga ega bo'lamiz. Bu tenglama ikkita parallel holat mavjudligini ko'rsatadi:

$$\text{agar } k_1 c'_A \ll k_2, \quad \text{bu } v = \frac{k_1 k_3}{k_2} c'_A c'_B c'_K$$

$$\text{agar } k_1 c'_A \gg k_2, \quad \text{bu } v = k_3 c'_B c'_K$$

Har ikkala holatda ham reaksiya tezligi katalizator konsentratsiyasiga proporsional bo'ladi. Dastlabki moddalar bo'yicha reaksiyaning umumiy tartibi har xil, bir yoki ikkiga teng bo'ladi.

Gomogen katalizga sirka aldegidning termik parchalanishini misol keltirish mumkin. Reaksiyani yod bug'lari katalizlaydi.  $\text{CH}_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ . Yod bug'lari ishtirok etmaganda  $E_a = 191,0$  kJ/mol, yod ishtirokida esa  $E_a = 136,0$  kJ/mol. Tezlik konstantasi 10 000 marta oshadi. Chunki reaksiya ikki bosqichda boradi:



Har qaysi bosqichning aktivlanish energiyasi nokatalitik reaksiyanikidan kichik.

Gomogen katalizga ko'pgina kislota-asosli reaksiyalar, kompleks hosil bo'lish, oksidlanish-qaytarilish, gidrogenlanish, sulfidlanish reaksiyalari misol bo'ladi.

### 5.3. Maxsus kislota-asosli kataliz

Eritmalarda sodir bo'ladigan aksariyat reaksiyalarda katalizator vazifasini kislota va asoslar bajaradi. Gidroliz, alkilash, eterifikatsiya reaksiyalari kislota yoki asoslar tomonidan katalizlanadi. Kislota-asosli

katalizning uch xil tipi farqlanadi. 1) Katalizator vazifasini  $H_3O^+$  yoki  $OH^-$  ionlari bajaradigan maxsus kislotali (asosli) kataliz; 2) umumiy kislotali (asosli) kataliz, qaaysikim protonning donoro (akseptori) bo'lgan istalgan molekula katalizator vazifasini bajaradi; 3) Lyuis kislotalaari va asoslari tomonidan katalizlanadigan elektrofil (nukleofil) kataliz.

Maxsus kislota-asosli katalizda jarayonning umumiy tezligi  $H_3O^+$  va  $OH^-$  ionlari katalizlaydigan reaksiyalar tezliklari yig'indisidan iborat bo'ladi:

$$k = k_0 + k_1 c_{H_3O^+} + k_2 c_{OH^-},$$

bunda  $k_0$  - nokatalitik reaksiya tezlik konstantasi;  $k_1$  va  $k_2$  katalizator konsentratsiyasi birga teng bo'lgandagi ayni reaksiya konstantalaari.

Agar nokatalitik reaksiya tezligi kichik bo'lsa, unda  $k_0 = 0$  bo'lib, yuqoridagi tenglama logarifmik shaklda quyidagi ko'rinish oladi:

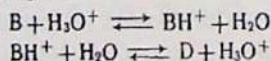
$$\lg k = \lg k_1 - pH \quad (\text{nordon eritmalar uchun});$$

$$\lg k = \lg k_2 + pH \quad (\text{ishqoriy eritmalar uchun}),$$

bunda  $k_w = c_{H_3O^+} c_{OH^-}$  - suvning ion ko'paytmasi.

Bu tenglamalar shuni ko'rsatadiki, maxsus kislota-asosli katalizda reaksiya tezlik konstantasining logarifmasi muhit pH ga chiziqli bog'liq bo'ladi.

$H_3O^+$  ionlarining katalitik ta'siri shundan iboratki, katalizator ( $H_3O^+$ ) molekulasidan dastlabki moddalar molekulasiga protonning o'tishi natijasida oraliq birikma hosil bo'ladi. Bu jarayon tufayli dastlabki moddadagi kimyoviy bog'lar zaiflashadi, aktivlanish energiyasi pasayadi, so'ngra protonlangan birikma  $BH^+$  reaksiya mahsuloti va katalizatorga parchalanadi:



#### 5.4. Kompleks birikmalar katalizlaydigan gomogen katalitik reaksiyalar

Sanoatda qaytarilish, oksidlanish, izomerlanish, polimerlanish reaksiyalari eritmalarda kompleks birikmalar (VIII guruh metallari Fe, Co, Ni, Ru, shuningdek, Cu, Ag, Hg, Cr, Mn ionlari) katalizatorligida amalga oshiriladi. Ularning katalitik ta'siri shundan iboratki, metal ionlari elektronlar donori yoki akseptori rolini bajaradi. Markaziy

metal ioni atrofida koordinatsiyalangan reaksiyaga kirishuvchi molekulalar orasidagi kimyoviy ta'sirlashuv molekulalarning qutblanishi, alohida bog'larning zaiflashuvi hisobiga osonlashadi. Markaziy metall ioni reaksiyaga kirishayotgan molekulalar orasida electron almaashinuvida ko'prik vazifasini bajaradi.

Ionning katalitik faolligi uning reaksiya ishtirochilari bilan bog'lanish energiyasiga bog'liq. Agar boglanish energiyasi juda katta yoki juda kichik bo'lsa katalitik faollik zaif bo'ladi.

Kompleks katalizatorlar tarkibini boshqarish imkoniyati kengligi tufayli VIII guruh elementlarining ionlari tutgan fermentlar ishtirokidagi reaksiyalarni modellashtirish imkoniyati paydo bo'ldi.

### 5.5. Fermentativ kataliz

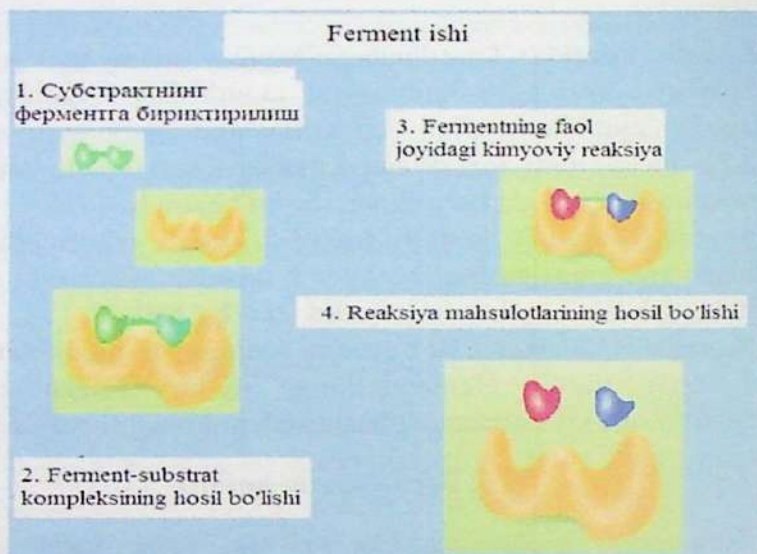
Fermentlar biokatalizatorlar bo'lib juda katta aktivlikka egadirlar, masalan, juda kam miqdorda ( $10^{-9}$ - $10^{-7}$  molyar) konsentratsiyali ferment qo'shilganda reaksiya tezligi  $10^{10}$  marta oshadi.

Shu bilan bir qatorda, ularning ahamiyatli xossalaridan biri substratni (reaksiyaga kirishayotgan moddalarning) tuzilishiga nisbatan juda yuqori tanlanovchanlik xossasidir. Aksariyat hollarda bir ferment bitta ma'lum moddaning reaksiyaga kirishishini ta'minlaydi.

Reaksiya ferment katalizatorining maxsus uchastkalaridagi aktiv markazlarda boradi.

Fermentlar yuqori molekular tabiiy birikmalar -oqsillar bo'lib, bir-biri bilan peptid (amid) bog'lar orqali bog'langan aminokislotalardan tashkil topgan. Aktiv markazlar turli bioorganik moddalarning radikallaridan iborat bo'lib, bir-biriga yaqin joylashgan, adsorbillangan substrat molekulalari bilan bir vaqtda birdaniga ta'sirlanishi qulay holatda joylashgan bo'lib, aktiv markazlarning soni juda ko'p bo'ladi. Ferment va ularning aktiv markazlari va uning ta'sir qilishi mexanizmi anchagina murakkab bo'lganligidan umumiy tasavvur berish bilan chegaralanamiz.

**Fermentativ kataliz kinetikasi.** Fermentativ katalizda eng sodda sxema, ikki bosqichli sxema deb atalgan mexanizmdir (5.1-rasm).



### 5.1-rasm. Ferment-substrat kompleksining hosil bo'lishi

Shu sxemaning mexanizmi quyidagicha:



E – ferment, S – substrat,  $k_1$  – ferment-substrat kompleksining dissosilanish konstantasi.  $k_2$  ferment + substrat (ES) kompleksning tezlik konstantasi ES – kompleks hosil bo'lish reaksiyasining muvozanat konstantasidir.

$k_2$  ferment-substrat (ES) kompleksning (birinchi tartib bilan reaksiya parchalanadi) reaksiya mahsulot "P" ga fermenti qaytadan (E) ajralib chiqish (regeneratsiya) reaksiyasining tezlik konstantasi. ES-kompleksning hosil bo'lish reaksiyasining muvozanat konstantasi ( $K_s$ )

$$K_s = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

E va S- boshlang'ich miqdorlar bo'lib, amalda [S], [E] bo'ladi. Fermentning umumiy miqdori ( $E_0$ ):

$$E_0 = E + [ES] \text{ bo'ladi.}$$

Ya'ni reaksiyaga kirishib kompleksdagi (ES) va ozod holdagi (reaksiyaga kirishmagan) miqdori (E) ning yig'indisiga teng.

Ferment-substrat kompleksining ajralish tezligi esa quyidagicha:

$$v = k_2[ES] = \frac{k_2[E][S]}{k_2 + [S]}$$

Reaksiya boshlarida S ning kam reaksiyaga kirishganini va tajriba uchun boshqa substrat ko'p miqdorda olinganini e'tiborga olib boshda olingan substrat miqdoriga nisbatan substratni reaksiya kirishgan miqdorini hisobga olmasa ham bo'ladi ( $S_0 - S = S_0$ ), ya'ni  $[S] = [S_0]$  deb qabul qilishi mumkin. ( $S_0$ ) substratning umumiy (tajriba uchun olingan miqdori) va

$$V = \frac{k[E][S]}{k + [S]}$$

tenglama, -sxema bo'yicha boradigan fermentativ reaksiya tezligi, substrat va fermentlarning dastlabki olingan miqdori bilan o'zgarishini ifoda qiladi va tenglama bu xil katalik reaksiyaga ahamiyatli kattaliklar  $k_2$  va  $k_3$  ni hisoblashga imkon beradi. Reaksiya tezligiga (V) reagentlarning miqdoridan (konsentrasiya) tashqari tajriba sharoitida mavjud har xil omillar ta'sir qiladi. Masalan, muhitni pH, sistemada ingibitor (reaksiyani tezlatuvchi) mavjudligi, birga ko'rsatilgan yana boshqa qo'shimcha bosqichlar mavjudligi kabi omillar ta'sir qiladi. Bu xil omillar ta'sir qilmaydigan sharoitda olib borilgan va demak aktiv massalar ta'siri qonuniga muvofiq aniqlangan tezlik chin tezlik deyiladi, yuqorida ko'rsatilgan omillar mavjudligida tajriba o'tkazib topilgan tezlik kuzatilgan yoki effektiv tezlik deyiladi. Ko'pchilik tajribalarda kuzatilgan tezlik olingan. Tezlik konstanta (k) ham muvozanat konstanta (k) to'g'risida ham shu muloxazalarni qaytarish mumkin. Agar  $k_2$ ,  $k_3$  - effektiv bo'lsa, bu kattaliklarni ma'lum kattalik reyaksiyaning kattalik tezlik konstantasi ( $k_{kat}$ ) deb ataladi va tenglama quyidagi ko'rinishda bo'ladi.

$$V = \frac{k[E] \cdot [S_0]}{k + [S_0]}$$

## 5.6. Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta'siri

**Tayanch iboralar:** *katalitik reaksiya, aktivlik, ekzotermik reaksiyalar, katalizatorning aktivligi, bosim, effektiv konsentrasiya, optimal daraja, katalizator zahari, qaytar zaharlanish, qaytmas zaharlanish, kumulyativ zaharlanish, qulay zaharlanish.*

### Haroratning ta'siri

Katalitik reaksiyaning unumiga nisbatan Vant-Gofning izoxorazizobara tenglamasi, bu tenglamadan chiqadigan xulosalar o'z kuchini saqlab qoladi. Lekin harorat katalizatorning aktivligiga ta'sir qiladi. Har bir katalizator tarkibi va tayyorlash sharoitiga qarab, ma'lum

reaksiya uchun ma'lum harorat chegarasida eng katta aktivlikka ega bo'ladi. Odatda katalizator qancha aktiv bo'lsa uning past haroratdagi aktivligi shuncha katta bo'ladi va haroratning katalizator aktivligiga ta'siri keskin seziladi.

Haroratning katalizator normal ishlaydigan ish haroratsidan oshishi uning aktivligini kamaytiradi va hatto uni butunlay passiv qilib qo'yishi mumkin. Shuning uchun katalitik reaksiyalarda haroratning o'zgarib borishi va ayniqsa, haddan tashqari oshib ketishi katalizator uchun xavflidir. Shunga ko'ra reaksiya natijasida, ayniqsa, ekzotermik reaksiyalarda issiqlikning keraksiz qismini reaksiya muhitidan chiqarib turish kerak bo'ladi. Ko'pincha katalizator ma'lum haroratdan pastda uncha aktiv bo'lmaydi.

Ba'zan harorat minimum ish haroratsidan oshganida katalizatorning aktivligi uzluksiz oshmaydi, balki ma'lum haroratdan so'ng aktivlik o'zgarmas bo'lib qoladi. Bu hol gidrogenlanish reaksiyalarida ko'p uchraydi.

Katalizatorning aktivligi namoyon bo'ladigan minimum harorat katalizatorning qanday tayyorlanganligiga va reaksiya mexanizmiga bog'liq.

### **Bosimning ta'siri**

Bosim o'zgarishi bilan katalitik reaksiyalarning unumi umuman, Le-Shatelye prinsipiga bo'ysunadi. Lekin geterogen katalitik reaksiyalarda jarayonning birinchi bosqichi adsorbsiyalanish bo'lgani uchun bosim bilan reaksiyaning tezligi, binobarin katalizatorning aktivligi ham o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Geterogen katalitik reaksiyalarda effektiv konsentratsiya gaz muhitidagi gazlarning parsial bosimiga emas, balki ularning katalizatorga adsorbsiyalangan konsentratsiyasiga teng bo'lgani va adsorbsiyalanishi to'yinguncha bu konsentratsiya osha borgani sababli to'yinish bosimigacha bosim oshishi bilan reaksiyaning tezligi ham osha boradi. Shuning uchun bosimning o'zgarishi faqat molekular sonining o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalarning (masalan,  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ ) tezligini emas, hatto molekular soni o'zgarmasdan boradigan reaksiyalarning tezligini ham o'zgartiradi. Adsorbsiyalanishi to'yinish bosimidan so'ng yuzadagi konsentratsiya o'zgarmaganligi uchun yuqori bosimda reaksiya tezligini o'zgartirmaydi.

Bosim o'zgarishi bilan reaksiya tezligi tabiati turlicha bo'lishi mumkin. Ba'zan to'g'ri chiziq qonuni asosida, ko'pincha esa o'ziga xos ravishda o'zgaradi. Bosimning o'zgarishi reaksiyaning yo'nalishi ham o'zgartirib yuborishi mumkin. Vodorod bilan uglerod (II)-oksidi orasida boradigan reaksiya bunga misol bo'la oladi. Reaksiya oksid katalizator ishtirokida yuqori bosimda olib borilsa, metall spirt, juda yuqori bosimda esa yuqori molekullar spirtlar hosil bo'ladi.

#### **Katalizatorning maydaganlik darajasining ta'siri**

Ma'lum miqdordagi katalizator darajalarining o'lehami kichraygan sari uning yuzasi ortib boradi natijada uning aktivligi ham oshadi. Ikkinchi tomondan donachalar kichiklashgan sari reagentlarning diffuziyalanishi kamaya boradi. Bu esa katalizator aktivligining kamayishiga sabab bo'ladi. Kolloid holdagi katalizatorlar optimal darajada maydalangan bo'ladi.

#### **Katalizator zaharlari**

Ba'zi moddalar katalizatorning aktivligini kamaytiradi yoki butunlay yo'qotadi. Bunday moddalar katalizator zahari (yoki zahar ba'zan esa antikatalizator) deb ataladi.

Tipik zaharlarga Br birikmalari, HCN, As, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, HgCl<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub> lar misol bo'la oladi.

Katalizatorning zaharlanishi to'rt xil bo'lishi mumkin:

1. Qaytar zaharlanish;
2. Qaytmas zaharlanish;
3. Kummulyativ zaharlanish;
4. Qulay zaharlanish.

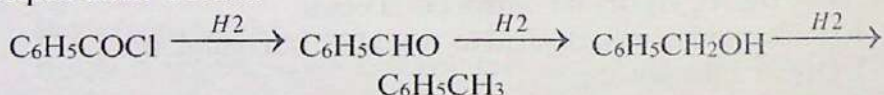
**Qaytar zaharlanishda** zaharlanib aktivligini yo'qotgan katalizatorni turli usullar bilan yana aktiv holga keltirish mumkin. Bu usullardan biri katalizator yuzasidan zaharni gaz yoki suyuqlik oqimi yordamida desorbsiyalantirib yo'qotishdir. Lekin zahar katalizatorga qattiq yopishganligidan bu usul hamma vaqt ham yaxshi natija beravermaydi. Ikkinchi usul - zahar qanday bo'lmasin biror modda bilan kimyoviy reaksiyaga kiritilib zahar bo'lmagan yomon adsorbilanuvchi moddaga aylantirilishi mumkin. Masalan, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ning Pt katalizator ishtirokida parchalanish reaksiyasida CO gazi zahar hisoblanadi. Bu zahar ishtirokida reaksiya oldin tez susayib so'ngra sekin asta o'z - o'zidan yana tezlasha boshlaydi. Buning sababi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ning parchalanishidan hosil bo'lgan kislorodning CO ni CO<sub>2</sub> gacha oksidlashidir. CO<sub>2</sub> esa yomon adsorbilanadi; CO<sub>2</sub> katalizator

uchun zahar emas.CO ni CH<sub>4</sub> ga aylantirish yo`li bilan ham (CH<sub>4</sub> zahar emas) yo`qotish mumkin

**Qaytmas zaharlanishda** zahar katalizatorning aktivligini butunlay yo`qotadi. Zaharlangan katalizatorning aktivligini qaytadan tiklab bo`lmaydi. Masalan: H<sub>2</sub>S va PH<sub>3</sub> - gazlari katalizatorlarni qaytmas zaharlaydi.

Ba`zan reagent tarkibidagi ozgina zahar ham katalizatorning aktivligini keskin pasaytiradi. Bu xil zaharlanish **kummulyativ** yoki yig`ilib boradigan zaharlanish deyiladi. Masalan, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ni Pt katalizatori ishtirokida parchalashda katalizatorni yod zaharlaydi (vaqt o`tishi bilan reyaksiya tezligi kamaya boradi).

Ba`zan katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi qo`shilmalar katalizator aktivligini kamaytirish bilan birga uning xususiyatini va funksiyalarini o`zgartiradi. Natijada ko`p bosqich bilan boradigan jarayon birorta oraliq bosqichda to`xtab qoladi. Katalizatorning bunday zaharlanishi qulay zaharlanish deyiladi. Masalan, benzol eritmasida benzoil xlorid platina katalizatori ishtirokida gidrogenlanda toluol hosil bo`ladi. Lekin bu reaksiya bir qancha bosqich bilan boradi.



Agar toza benzol o`rniga iflosroq benzol yoki xinolin aralashgan benzol ishlatilsa katalizatorning aktivligi kamayadi va jarayon aldegidning hosil bo`lish bosqichida to`xtab qoladi. Bu esa katalizator sathini (yuzasining) hamma qismi bir xil tabiatga ega emasligini, ya`ni, bir jinsli bo`lmasdan turlicha aktivlikka ega bo`lgan aktiv markazlar mavjudligini, yuzaning ko`p jinslilikini ko`rsatadi.

Kontakt zaharlarning o`ziga xos xususiyatlaridan biri bular juda oz miqdorda bo`lganida ham katalizatorning aktivligini sezilarli darajada kamaytirib yuborishi va hatto butunlay yo`q qilishi ham mumkin. Masalan, Ni katalizatorining aktivligi 0,000005g HCN ta`sirida ikki barobar kamayadi. 0,00003g HCN ta`sirida esa katalizator tamomila passivlashadi. Mis katalizatori ishtirokida metil spirtni gidrogenlashda CS<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, HgI<sub>2</sub> lar zaharlidir. Bu reyaksiyada bir g-atom katalizatorning aktivligini tamomila yo`qotish uchun quyidagi miqdordagi (g-atom) zahar kifoya qiladi: CS<sub>2</sub> dan 0,0069, CHCl<sub>3</sub> dan 0,0069, Br dan 0,016, HgI<sub>2</sub> dan

0,00022. Zaharning birinchi unumi katalizatorning aktivligini 70-80% kesadi. Bu chegarada aktivlikning kamayishi to'g'ri chiziq qonuni bo'yicha boradi:

$$\frac{A_3}{A_0} = 1 - \alpha \cdot C$$

$A_0$ ,  $A_3$ - katalizatorning oldingi va zaharlangandan keying aktivligi,  $\alpha$ -zaharlanish koeffitsiyenti,  $C$ - zahar konsentrasiyasi. Zaharning so'nggi ulushlarida aktivlik asta-sekin o'zgaradi.

Zaharlarda ham katalizatorlardagi singari tanlash xususiyati bor. Biror zahar ma'lum katalizator uchun ma'lum reyaksiyadagina zahar bo'la olishi mumkin. Bir reaksiya katalizatorining aktivligini kamaytiruvchi zahar boshqa bir reyaksiyada shu katalizator uchun zahar bo'lmasligi mumkin. Maslan, Fe gruppasi katalizatorlari uchun gidrogenlash reyaksiyasida vismut birikmalari zahar, boshqa reaksiyalarda esa, maslan, temir (II)-oksid katalizator ishtirokida ammiakni nitrat kislotagacha oksidlashda zahar emas, balki promotor (aktivlovchi)dir.

Harorat ko'tarilishi bilan zaharlarning ta'siri pasayadi. Maslan,  $V_2O_5$  katalizatori odatdagi haroratda mishyak birikmalari zahari ta'siridan juda tez zaharlanadi, lekin  $500^\circ C$  da kuchli zahar  $As_2O_3$  ta'siriga bardosh beradi. Umuman, yuqori haroratda, masalan,  $700-1000^\circ C$  dan yuqorida zaharlanish hodisasi juda kam kuzatiladi.

Tahlillar shuni ko'rsatadiki, katalizatorning aktivligini tamomila yo'q qiluvchi zaharlarning miqdori ba'zan katalizator yuzasida monomolekulyar qavat (bitta malekula qolipdagi parda) hosil qilishga ham yetmaydi.

Aktiv markaz nazariyasiga muvofiq zaharlanishning asosiy sababi zaharning katalizatoridagi aktiv markazlarga mustahkam adsorbsiyalanib, ularni qoplab va katalizator bilan kimyoviy birikmalar hosil qilishidir. Shunday ekan zahar katalizator orasida katta kimyoviy moyillik bor va shuning uchun zahar katalizatorning aktiv markazlariga juda mustahkam adsorbsiyalanadi. Natijada reagentlar molekulasining zaharni siqib chiqarib, aktiv markazlarga o'tirishi qiyinlashadi. Maslan, zahar CO ning ko'pchilik metall katalizatorlarga juda mustahkam adsorbsiyalanishi aniqlangan. G'ovak platinaga adsorbsiyalangan  $5m^3$  CO dan  $250^\circ C$  da nasos yordamida atigi  $0,3 m^3$  CO ni bug'latib chiqarish mumkin bo'ladi.

Oltinugurt birikmalari bilan Ni katalizatorning zaharlanishi NiS ning hosil bo'lishi natijasidir. Ni ning S ga moyilligi shu qadar kuchliki, Ni katalizatori oltinugurti uning istalgan birikmasidan ajratib chiqarib, o'ziga biriktirib oladi.

### 5.7. Geterogen kataliz nazariyalari

**Tayanch iboralar:** *oraliq birikmalar nazariyasi, fizikaviy nazariya, gomogen kataliz, geterogen kataliz, adsorbsiya, adsorbtiiv, adsorbent, induksion kuch, dispersion kuch, xemosor bilanish, energetik nazariya, aktiv markaz.*

Kataliz hodisasi katta amaliy ahamiyatga ega. Yuzaki qaraganda tushunish qiyin bo'lgan hodisalarning yuz berishi oqibatida kataliz hodisasining nazariyasini o'rganish zarurati tug'ildi. Hozircha katalizni to'la - to'kis tushuntirib beradigan yagona nazariya yo'q, lekin katalizning turli tomonlarini alohida tushuntirib beruvchi nazariyalar mavjud. Ammo bu nazariyalar ham mukammal emas.

Kataliz nazariyasi tarixiy nuqtayi nazardan ikki guruhga - kimyoviy nazariya (oraliq birikmalar nazariyasi) bilan fizikaviy nazariyaga bo'linadi.

**Oraliq birikmalar nazariyasi** gomogen katalizni yaxshi tushuntirib beradi, geterogen katalizda kuzatiladigan turli faktlarning sababini tushuntirib bera oladi. Bundan tashqari bu nazariya kataliz hodisasining faqat kimyoviy tomonini hisobga olgan.

So'nggi vaqtlarda bu nazariya katalizning fizikaviy tomonini - adsorbsiyani e'tiborga oldi va oqibatda kataliz hodisasini to'laroq tushunishga imkon berdi.

**Katalizning fizik nazariyasi.** Katalizning birinchi bosqichi reagentlarning katalizator yuzasida adsorbsiyalanishidir. Bu nazariya geterogen katalizdagi ko'pgina kuzatishlar va tajribadan olingan natijalarni tushuntirib bera oladi. Shuning uchun adsorbsiya haqida qisqacha to'xtalib o'tamiz.

Gaz va bug'larning qattiq moddalarga yutilishi murakkab jarayon bo'lib, uch xil ayrim jarayondan adsorbsiyalanish, absorbsiyalanish va kapillyar suyuqlanish deb ataladigan jarayondan iborat.

Gazning qattiq modda ichida difuziyalanib uning butun massasi bo'yicha yutilishi, umuman bir modda ichida erishi adsorbsiyalanish deyiladi.

Gazning qattiq modda yuzasiga zichlanishi va umuman bir moddaning ikkinchi modda yuzasida ushlanib qolishi adsorbsiyalanish deyiladi.

Ko'pincha, adsorbilanish va adsorbsiyalanish jarayonlari bir vaqtda boradi. Bunday jarayon sorb bilanish deyiladi. Yutuvchi modda adsorbent (sorbent) deb, yutilayotgan modda esa adsorbktiv (sorbktiv) deb ataladi.

Agar adsorbsiyalanish jarayoni gazning kritik haroratsidan pastda borayotgan bo'lsa, siqilgan bug' qatlami sorbent g'ovaklarida suyuqlanishi mumkin. Bu jarayon, ya'ni bug'ning sorbent g'ovaklarida suyuqlanishi hisobiga borgan yutilishiga kapillyar suyuqlanish deyiladi. Adsorbilanish ikki xil - fizik va kimyoviy adsorbilanish bo'ladi. Adsorbilanishda adsorbktiv adsorbent yuzasiga turli kuchlar vositasida tortilishi mumkin (bu ularning tabiatiga bog'liq).

Fizik adsorbilanishda adsorbktiv adsorbent yuzasiga kuchsiz bog'langan bo'lib, bir-biriga Van-der Vaal's kuchi bilan tortilib turadi. Jumladan, agar adsorbktiv molekulalari qutblangan bo'lsa, u yuzaga oriyentatsion kuch bilan tortiladi. Adsorbktiv molekulalari qutblangan bo'lmasa, ular adsorbent yuzasidagi mavjud zaryadlar yoki dipol molekulalar ta'sirida induksion dipolga ega bo'lishi mumkin. Bunday holda ular yuzaga induksion kuch ta'sirida tortiladi va nihoyat dispersion kuch bilan vodorod bog'lanish vositasida tortiladi.

Kimyoviy adsorbsiyalanishda adsorbent valent kuchlari ta'sirida adsorbktiv molekulalari adsorbent yuzasiga kimyoviy bog'langan bo'ladi. Bu xil adsorbsiyalanish xemosorbilanish ham deyiladi. Adsorbktiv adsorbent yuzasidagi molekula, atom yoki ionlar bilan kimyoviy reyaksiyaga kirishib yoki umumlashmagan elektron juft hisobiga (L'yuis tipidagi birikma holida) yuza birikma hosil qiladi.

Masalan, kislorodni aktiv ko'mirga  $0^{\circ}\text{C}$  da adsorbilab, so'ngra chiqarilsa uning ko'p qismi shu haroratda qaytadan kislorod holida, bir qismi esa (ayniqsa yuqori haroratda) uglerod atomlari tomonidan kuchli tortilishi natijasida CO va CO<sub>2</sub> holida ajralib chiqqanligi kuzatilgan. Demak, bu tajribaga muvofiq, kislorodning ko'p qismi ko'mir bilan fizikaviy adsorbilangan bo'lsa, ozroq qismi ko'mir

sirtidagi atomlar bilan juda mustahkam kimyoviy bog'langan bo'ladi. Xemosorbsiya va unda hosil bo'lgan sirtidagi birikmalar kimyoviy birikmalardan farq qiladi.

Getrogen katalizda birinchi jarayonning birinchi bosqichi reagentlarning katalizator yuzasiga adsorbilanishidan iborat. Faradeyning fikricha reaksiyaga kirishuvchi moddalar katalizator yuzasiga adsorbilanganda ular o'zaro shu qadar yaqin masofada turadiki, natijada ular orasida kimyoviy ta'sirlanish vujudga kelib, reaksiya boshlanadi va uning o'rniga reaksiyaga kirishuvchi moddalarning yangi qismlari adsorbilanadi.

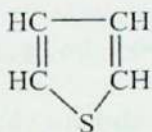
Ba'zi mualliflarning fikricha, reaksiyaga kirishuvchi moddalar adsorbilanganda ularning yuza birligidagi konsentratsiyasi ortadi va natijada massalar ta'siri qonuniga muvofiq kimyoviy reaksiya tezligi ham oshadi. Bu nazariya bir qadar to'g'ri bo'lsa-da, ular katalizda kuzatilgan turli hodisalar sababini tushuntirib berishga ojizlik qiladi.

Katalizning asosiy nazariyasini D.I. Mendeleev yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra adsorbsiyalangan molekula ma'lum o'zgarishlarga uchraydi. Katalizator yuzasidagi aktiv markazlar ta'siri natijasida molekuladagi bog'lanishlar bo'shashadi va hatto uziladi. Buning natijasida reaksiya uchun kam aktivlanish energiyasi kerak bo'ladi va reaksiyaning borishi osonlashadi.

Aktivlangan adsorbilanishda sorbent yuzasida kimyoviy birikmalar hosil bo'lishi - aktivlangan adsorbilanish o'z mexanizmi jihatidan katalizga yaqin keladi. Uni katalizning birinchi bosqichi desa bo'ladi. Shu sababdan aktivlangan adsorbilanishni tekshirish unga qaraganda murakkabroq bo'lgan kataliz jarayonini o'rganishga yordam beradi.

So'nggi vaqtda olib borilgan tekshirishlar haqiqatdan ham katalizning birinchi bosqichi reagent bilan katalizator orasida kimyoviy birikmalar hosil bo'lishidan iborat ekanini ko'rsatadi. Shu jihatdan olganda kimyoviy va fizikaviy nazariyalar orasida prinsipal farq yo'q. Kimyoviy va fizikaviy nazariyalar birgalikdagina kataliz hodisasini yaxshiroq tushuntiradi.

Kimyoviy adsorbsiyaning katalitik jarayondagi vazifasini tiofenni gidrogenlanish (vodorod biriktirish) misolida ko'rib o'tamiz:



Demak, katalizator yuzasida L'yuis nazariyasiga mos keluvchi, ya'ni, kovalent birikma hosil bo'lgan, ikki qo'shbog' o'rniga bitta qo'shbog' qolgan va bu qo'shbog' 3-4 -holatga ko'chgan. 2 va 5-holatdagi gidrogenlash  $Al_2O_3$  tarkibidagi OH dagi vodorod hisobiga borgan. Reaksiyaning so'nggi bosqichlarida dastlab 1-5, so'ngra 1-2 bog'lar uzilib n-buten-2 hosil bo'lgan.

Adsorbision aktiv markazlarning tabiati, ularning kimyoviy tarkibi va fizikaviy holati to'g'risida turli nazariyalar mavjud. Biz bu nazariyalarning ba'zilar bilan tanishamiz.

**Teylorning energetik nazariyasi.** Bu nazariyaga ko'ra adsorbent yuzasidagi atomlar adsorbent ichidagi atomlardan o'z energiyasi jihatidan farq qiladi. Shuning uchun bu nazariya energetik nazariya deb ataladi. Adsorbent ichidagi atomlarni boshqa atomlar bir tekis qurshab oladi. Shunga ko'ra ularning valentliklari to'yingan. Adsorbent yuzasiga joylashgan atomlar, faqat o'zidan pastroq joylashgan atomlar bilan o'ralgan va ular bilan ta'sirlashadi. Shu sababdan adsorbent yuzasidagi atomlarning valentliklari esa to'yinmagan. Shuning uchun ularda ortiqcha energiya bo'ladi. Yuzadagi atom yuzaning qayerida turishiga qarab, uning energiyasi turlicha bo'ladi. Kristallning qirralarida joylashgan atomlarning valentliklari tekis yuzada joylashgan atomlarning valentliklariga ko'ra kamroq to'yingan. Haqiqatdan ham kristall qirralarining adsorbilash xossasi tekis yuzalarnikiga qaraganda kuchliroq bo'ladi. (Adsorbent yuzasining bir xil bo'lmasligini, adsorbilash butun yuza bo'ylab emas, faqat aktiv markazlarda borishini Lengmyur o'z nazariyasida ko'rsatib o'tgan edi).

Katalizatorni zaharlash uchun juda kam miqdor zahar kifoya qilishi va qulay zaharlanish hodisasi katalizatorning butun yuzasida emas, balki uning juda kichik qismida kataliz jarayonida ishtirok etishini va shu qismdagina aktiv markazlar bo'lishligini, ular tabiatining turlicha ekanini ko'rsatadi. Masalan, dipropil keton, nitrobenzol va piperonalning platina katalizator ishtirokida bir vaqtda gidrogenlanganda  $CS_2$  turli markazlarni zaharlaydi. Birinchi navbatda, katalizatorning zaharlanishi natijasida dipropil ketonning spirtgacha

qaytarilishi to'xtaydi, CS<sub>2</sub> ko'proq qo'shilsa, piperonalning qaytarilishi ham to'xtaydi.

Ko'pincha, adsorbilanishdan chiqqan issiqlik adsorbilangan gazning miqdoriga bog'liq. Dastlab ko'p issiqlik chiqib, yuzaning ko'p qismi gaz bilan qoplangani sari kam issiqlik chiqib boshlaydi, ya'ni differensial issiqlik turlicha bo'ladi. Masalan, temir katalizatorga ammiak (NH<sub>3</sub>) adsorbilanganda quyidagi natijalar olingan (birinchi qatorda NH<sub>3</sub> ning adsorbilangan miqdori, ikkinchi qatorda esa bu miqdorlar adsorbilanganda chiqqan issiqlik ko'rsatilgan):

|                   |   |    |    |      |      |      |     |
|-------------------|---|----|----|------|------|------|-----|
| NH <sub>3</sub>   | 2 | 4  | 6  | 8    | 10   | 12   | 14  |
| Q <sub>kal.</sub> | 8 | 16 | 14 | 12,5 | 11,3 | 10,5 | 9,9 |

Bu olingan natijalar temirda bir necha xil aktiv markaz borligini va adsorbilanish dastlab kuchli aktiv markazlarda, so'ngra kuchsizroq aktiv markazlarda sodir bo'lishini ko'rsatadi.

Differensial issiqlikning miqdoriga adsorbilangan gazning tabiati ham ta'sir qiladi. Bu ta'sir e'tiborga olinganda ham differensial issiqlik har xil bo'ladi.

Aktivlangan adsorbilanishda aktivlanish energiyasining va adsorbilanish issiqligining adsorbilangan gaz miqdoriga bog'liqligi ham aktiv markazlarning turlicha bo'lishini ko'rsatadi. Kislorod aktivlangan ko'mirga adsorbilanganda uning uch xil kislorod, CO va CO<sub>2</sub> holda qaytib chiqishini ko'rib o'tgan edik. Bu esa ko'mir yuzasida kamida uch xil aktiv markaz bo'lishini ko'rsatadi.

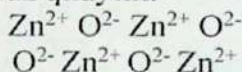
Shunday qilib, ko'pgina kuzatishlar va o'tkazilgan tajribalar adsorbent sirtida bir jinsli bo'lmagan aktiv markazlarning mavjudligi, faqat shu aktiv markazlarga adsorbsiya jarayonida ishtirok etishini tasdiqlaydi.

### **Katalizning elektron nazariyasi**

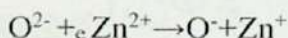
**Tayanch iboralar:** *Issiqlik harakati, kvant energiya, elektron almashinish, stexiometrik tarkib, gomeopolyar bog'lanish.*

Bu nazariya S.Z.Roginskiy va F.F.Vol'kenshteyn tomonidan ishlab chiqilgan. Ko'pgina yarim o'tkazgichlar (B, C, Si, Se, Te, CSi, CoO, ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Zn va hokazo) katalizatordir. Bu nazariya, asosan, shu xil katalizatorlarga mansub. Bu nazariya to'g'risida juda qisqa va soddalashtirilgan tasavvur berish bilan chegaralanamiz.

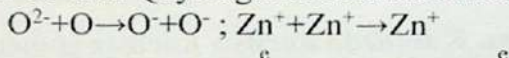
Aytaylik, idish devori ZnO bilan qoplangan bo'lsin. Shuningdek ZnO kristall  $Zn^{2+}$  va  $O^{2-}$  ionlardan tashkilotgan. Zn va O lar bir yuza bo'ylab joylashgan deb faraz qilaylik:



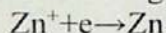
Issiqlik harakati ta'sirida yoki kvant energiya yutish natijasida  $O^{2-}$  dan bitta elektron  $Zn^{2+}$  ga endotermik ravishda (energiya yutish bilan) o'tishi mumkin:



natijada ikkita ion – radikal  $O^-$  va  $Zn^+$  hosil bo'ladi, ya'ni yuzada erkin valentlik hosil bo'ladi. Quyidagicha elektron almashinish:



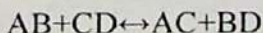
natijasida erkin valentlik kristall yuzasi bo'ylab siljishi mumkin. Ion kristallda erkin valentlik stexiometrik tarkib buzilganda yoki juda oz miqdor aralashma mavjudligida ham namoyon bo'ladi. Masalan, ZnO kristalida bir oz rux atomi aralashgan bo'lsa, issiqlik harakati natijasida rux atomi dissotsilanishi mumkin.  $Zn \rightarrow Zn^+ + e$ . Hosil bo'lgan elektron bir iondan ikkinchi ionga o'tib yuradi:

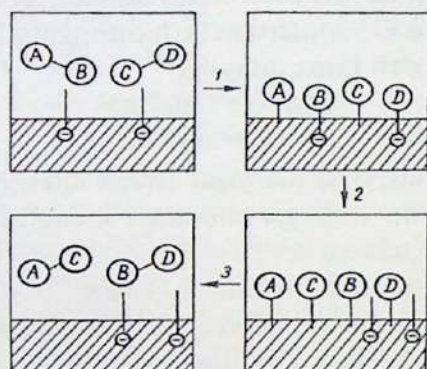


Shunday qilib,  $Zn^+$  panjaraning bo'g'imlari bo'ylab harakat qiladi. Bu jarayonlar natijasida ham yuzada erkin valentlik paydo bo'ladi. Yuzada erkin valentning mavjudligi dastlabki moddalarning kristall yuzasiga adsorbilanishiga olib keladi.

Agar bunday yuzaga biror atom yaqinlashsa, u yuza bilan uch xil bog'lanib kimyoviy adsorbilanishi mumkin: a) bir elektron orqali kuchsiz gomeopolyar bog'lanish; b) ikki elektron orqali bog'lanish, ya'ni kovalent – mustahkam gomeopolyar bog'lanish va v) ion bog'lanish.

Katalizda kuchsiz bog'lanish – kuchsiz gomeopolyar bog'lanish muhim ahamiyatga ega. Faraz qilaylik, quyidagi reaksiya borayotgan bo'lsin:





5.2.-rasm. Katalizda kuchsiz kuchsiz gomeopolyar bog'lanish sxemasi.

1. Reaksiyaga kirishayotgan moddalar kristall yuzasidagi erkin valentlar bilan "kuchsiz" – A,C hamda "mustahkam" B va D yuzada adsorbilangan yuz radikallarini hosil qiladi.

2. "Mustahkam" bog'lanishlar "kuchsiz" bog'lanishlarga aylanadi.

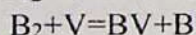
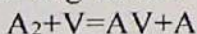
3. "Kuchsiz" bog'langan radikallar mahsulot molekulalarini hosil qilib yuzadan desorbilanadi.

#### Katalizning radikal nazariyasi

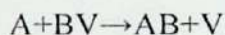
**Tayanch iboralar:** zanjir reaksiyalar mexanizmi, erkin valentliklar, aktiv markaz, aktiv kompleks, geteropolyar bog'lanishli, aktivlanish energiyasi.

Bu nazariya N.N.Semyonov va V.V.Voevodskiyar tomonidan yaratilgan. Bu nazariya katalizning elektron nazariyasi bilan zanjir reaksiyalar mexanizmiga asoslangan. Elektron nazariyada yuzada erkin valentliklar hosil bo'lishini ko'rib o'tgan edik.

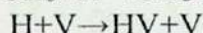
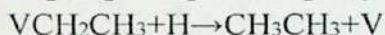
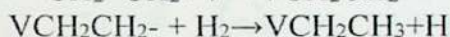
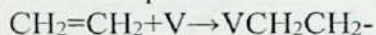
$A_2+B_2 \rightarrow 2AB$  reaksiyasini radikal nazariya asosida quyidagicha tasvirlash mumkin:  $A_2$  va  $B_2$  molekulalari yuzada erkin valentlik orqali katalizator yuzasi bilan bog'lanadi:



V – erkin valentlik, AB erkin atom yoki radikallar zanjir reaksiyada ko'rilgan aktiv markaz vazifasini bajaradi va hajmda yoki geterogen ravishda yuzada zanjir reaksiyani boshlab boradi. Agar (A) va (B) yuz bilan bir elektron orqali bog'langan atomlar bo'lsa, quyidagicha reaksiyalar mahsuloti hosil bo'ladi:



Masalan,  $C_2H_4$  ning  $C_2H_6$  gacha gidrogenlanishi quyidagi zanjir reaksiya bilan boradi deb faraz qilinadi:



va hokazo.

Yuqorida bayon etilgan nazariyalar kamchilikdan xoli emas. Ularning har qaysisi katalizning ma'lum tomonini oydinlashtiradi. Ularning hammasi ham hozir mukammallashtirilyapti.

### **Geterogen katalitik jarayonlarda aktivlanish jarayoni**

Katalizator yuzasida reagent va katalizator atomlari aktiv kompleks hosil qilishi mumkin. Bu jarayon sxematik ravishda quyidagicha ifodalanadi:



Katalizator yuzada hosil bo'lgan birikmalarning tabiati ( tuzilishi va ulardagi bog'lanishlar xili) asosan kimyoviy xossalari, katalizator yuzasining xususiyatiga (tabiatiga) bog'liq.

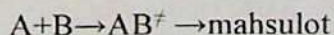
1) reagent molekulasi katalizator yuzasida unchalik deformatsiyalanmasa, vodorod bog'lanish yoki bo'linmagan elektron hisobiga L'yuis tipidagi kuchsiz bog'lanishlar hisobiga birikma hosil bo'ladi;

2) molekula qisman deformatsiyalansa, geteropolyar bog'lanishli qutblangan birikma hosil bo'ladi;

3) reagent molekulasi katalizatorning yuzasi ta'sirida dissotsilanganda radikal yoki ion birikmalar hosil bo'lishi mumkin.

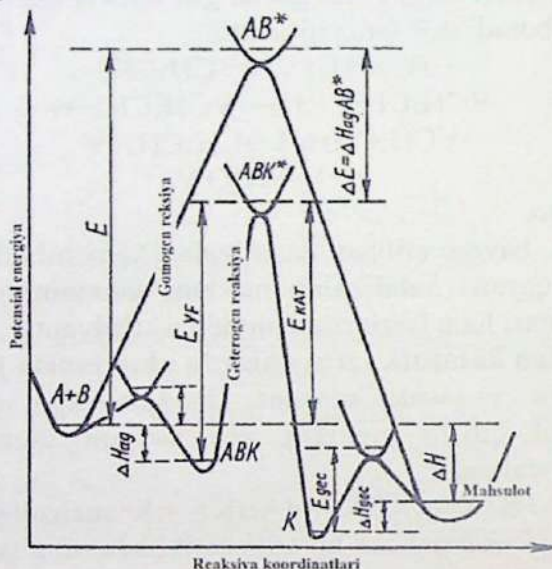
Katalizator yuzasida hosil bo'lgan birikmalar oralq birikmalar bo'lishi mumkin. Bu holda kimyoviy nazariyada bayon etilgan fikrlar o'z kuchini saqlab qoladi. Shunday qilib, kataliz jarayoni adsorbilanish jarayonidan va yuzada birin-ketin boradigan bir qancha kimyoviy jarayonlardan iborat.

Faraz qilaylik, katalizator bo'lmaganda reaksiya quyidagicha borsin:



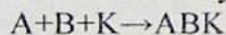
$AB^\ddagger$  - aktiv kompleks. Bu reaksiyada K - katalizator mavjudligida ham, nokatalitik reaksiya borganda ham bir xil

mahsulot bersin. Bunda katalitik reaksiyani quyidagicha birin-ketin boradigan jarayonlar bilan tasvirlash mumkin



### 5.3.-rasm. Yarim o'tkazgich katalizatorlarda $AB+CD=AC+AD$ almashinish reaksiyasining borishi.

1. Dastlabki moddalar K – katalizator yuzasiga adsorbilanadi:

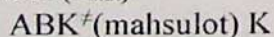


Bu adsorbilanish aktivlangan adsorbilanish va ekzotermik bo'lgani uchun ABK ni potensial energiyasi  $A+B+K$  sistemaning potensial energiyasidan kam bo'ladi.

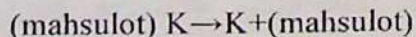
2. Sistema adsorbtsion holatda adsorbtsion aktiv kompleksga aylanadi.  $ABK \rightarrow ABK^{\ddagger}$ ; bu jarayon chin aktivlanish energiyasini talab qiladi.

3. Adsorbtsion aktiv kompleks katalizator yuzasida adsorbilangan mahsulotga aylanadi.

Dastlabki moddalar aktiv adsorbilanganda ulardagi kimyoviy bog'lanishlar bo'shashgan bo'lib, natijada sistema energiyasining yangidan taqsimlanishi osonlashadi. Nihoyat bu reaksiya aktivlanish energiyasini kam talab qiladi ( $E_{kat}$ )



4. Mahsulotlar katalizator yuzasidan desorbilanadi va katalizator tiklanadi:



Bu jarayon ko'proq endotermikdir. 2-rasmda ko'rsatilganidek  $\Delta E > 0$ , ya'ni adsorbsiya ekzotermik bo'lgani uchun  $E > K_{kat}$  bu holat reaksiyani tezlashtiradi. Rasmdan ko'rinadiki, noaktiv va katalitik reaksiyalarda reaksiya issiqligi bir xil. Katalizatorga adsorbilangan dastlabki moddalar kompleksining aktiv kompleksga o'tishi uchun kerak bo'lgan energiya **chin aktivlanish energiyasi** ( $E_{chin}$ ) deyiladi.

**Mul'tplet nazariyasi.** Aktiv markazlarning tabiatini o'rganish, o'tar holat nazariyasini katalizga tatbiq etish, yuzada hosil bo'lgan oraliq birikmalarning tabiatini va ularning hosil bo'lish mexanizmini o'rganish katalizning ko'pgina hodisalarini tushunishga yordam berdi.

Yuzada ikki o'lchamda boradigan reaksiyalarning yo'nalishiga, saylash hodisasiga va boshqa hodisalarga aktiv markazlarning tabiati, soni va aktivligidan tashqari, bir-biriga nisbatan qanday joylashganligi ta'sir qilsa kerak. Bu mulohazalarni dastlab A.A.Balandin e'tiborga oldi. U o'zining mul'tplet nazariyasida bu masalalarni yoritdi.

Mul'tplet nazariyasiga ko'ra, adsorbsion aktiv markaz bilan katalitik aktiv markaz bir xil emas. *Adsorbsion aktiv markazlarning ma'lum sondagi gruppasi katalitik markazlarni hosil qiladi.* Aktiv markazlar yuzaga geometrik jihatdan ma'lum tartibda joylashadi. Bunday tartibli joylashish bilan kristall panjara aks etadi. Katalizator yuzasida reaksiyaga kirishuvchi moddaning molekulasi birgina adsorbsion aktiv markaz bilan emas, balki ikki (dublet), uch (triplet) va umuman bir qancha (mul'tplet) markazlar tomonidan tortilishi mumkin. Agar reaksiyaga kirishuvchi modda molekulasi birgina aktiv markazga tortilsa, ya'ni ( bitta aktiv markaz ta'sirida bo'lsa) bu aktiv markazlarning maydoni kuchi bittagina aktiv markazning maydonidan kuchli bo'lganligi sababli adsorbilangan molekula kuchli deformatsiyalanadi va molekulaning bu aktiv markazlarga tortilish kuchi (energiyasi) undagi bog'lanishlar kuchidan (energiyasidan) ortiq bo'lsa molekula hatto dissotsialanadi.

*Geometrik muvofiqlik prinsipi: kataliz jarayoi sodir bo'lishi uchun reagentlar molekulasining tuzilishi bilan aktiv markazlarning tuzilishi orasida ma'lum geometrik muvofiqlik bo'lishi kerak.* Masalan,  $H_2$  molekulasi deformatsiyalanishi yoki dissotsilanishi uchun H-H atomlar ikki aktiv markazga tortilishi, buning uchun esa aktiv markazlar orasidagi masofa H-H bog'lanishi uzunligiga taxminan teng bo'lishi kerak. Agar shunday bo'lmasa, vodorod atomlari ikki aktiv markaz ta'sirida bo'lmaydi.

Agar aktiv markazlar tuzilishi bilan reagent molekulari tuzilishi orasida yuqorida aytilgan geometric muvofiqlik bo'lsa, dastlab reagentkatalizator bilan mul'tplet kompleks hosil qiladi. Natijada bog'lar qayta taqsimlanib yangi mahsulot hosil bo'ladi. Bu kompleks o'tar holat nazariyasida aktiv kompleks emas. Kataliz jarayoni borishi uchun bu kompleks boshqacha yo'nalish bilan parchalanishi va hosil bo'lgan mahsulot desorbiyanishi kerak.

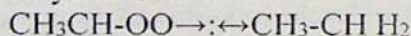
Aktiv markazlarning joylashishi kristall panjarasi aks ettirgani sababli, metallarning katalizatorlik xossasi kristallarining shakliga bog'liq bo'ladi. Shunga muvofiq gidrogenlash reaksiyalari uchun, kub yoki geksagonal shaklli panjarali va atomlar orasidagi masofa  $2,8^\circ$  ( $2,8 \cdot 10^{-10} \text{M}$ ) –  $2,47 \text{ \AA}$  ( $2,47 \cdot 10^{-10} \text{M}$ ) bo'lgan metallarning katalizator bo'la olishi aniqlangan. Bunday metallar Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Ph, Pd, Ir, Os metallari bo'lib, ularning yuzalarida aktiv markazlar to'rtburchak yoki teng yonli uchburchak shaklida joylashadi.

Etil spirtning suvsizlanishi ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) ni quyidagicha sxema bilan ifodalash mumkin:

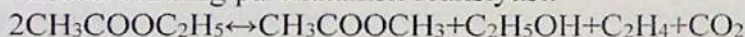


Qora nuqtalar bilan aktiv markazlar ko'rsatilgan. Aktiv markazlarning tortish kuchi katta bo'lgani uchun, bir aktiv markaz bir vaqtda ikki atomni tortishi mumkin. H va OH gruppalarining aktiv markazlarga tortilishi natijasida C-H va C-OH bog'lar bo'shashadi va uziladi.

Etil spirtning vodorodsizlanishi ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$ ) quyidagi mexanizm bo'yicha boradi:



Etilatsetat efirming parchalanish reaksiyasi:



Bu vaqtda uch (triplet) aktiv markazlar ta'siri ostida boradi. Mul'tplet nazariyasi tanlash hodisasi sababini yaxshi tushuntirib berdi.

Bu nazariya zaharlanishi va aktivlanish sabablarini quyidagicha tushuntiradi. Katalizator zaharlanganda ayrim aktiv markazlarning ishdan chiqishiga sabab ular orasidagi masofaning buzilishi natijasida reaksiya tezligining kamayishi yoki reaksiyaning to'xtatishidir.

Promotorlangan va aralash katalizatorlarda esa reaksiyaning borishini osonlashtiruvchi yangi aktiv markazlar vujudga keladi.

**Energiya muvofiqlik.** Yuzada boradigan reaksiyaning mexanizmiga aktiv markazlarning yuzadagi geometriyasi (joylashishi) bilan bir qatorda, ularning energiyalari ham ta'sir qilishi kerak.

Mul'tplet kompleksning hosil bo'lishiga va ajralishiga energiya sarf bo'ladi. Balandinning fikricha kimyoviy jarayon juda tez boradi, dastlab moddalarning adsorbilanishi va reaksiya mahsulotlarining desorbsiyasi sekin boradi. Demak, jarayonning tezligi va aktivlanish energiyasi, adsorbilanish-desorbilanish jarayonlarining boorish tezligiga va yuzaga keladigan energiyaning o'zgarishiga bog'liq. Agar dastlabki moddalar aktiv markazlarga kuchli tortilsa, ya'ni dastlabki moddalar bilan aktiv markaz o'rtasidagi bog'lanish energiyasi katta bo'lsa, desorbsiya osonlashadi.

Agar dastlabki moddalar aktiv markazlar tomonidan kuchsiz tortilsa, aksincha, mul'tplet kompleks hosil bo'lmaydi (yoki qiyinlashadi). Shunga ko'ra bu energiya ma'lum optimumda bo'lishi kerak.

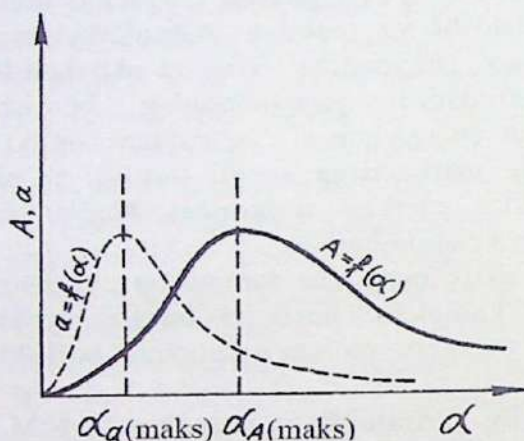
**N.M. Kobozevning aktiv ansambllar nazariyasi.** N.M. Kobozevning fikricha, aktiv markazlarning tabiatini kristall holat bilan bog'lanish, katalizning asosiy turlari bo'lmish gomogen, geterogen va mikroheterogen (kolloid va ferment) katalizlarni bir nuqtai nazardan qarab izohlashga imkon bermaydi va bu katalizning umumiy nazariyasini yaratishga to'sqinlik qiladi. Demak, aktiv markazlarning tabiatini kristall holat bilan bog'lash noto'g'ri.

Yoyuvchidagi katalizatorning miqdori odatda uning yoyuvchini qoplash darajasi ( $\alpha$ ) bilan ifodalanadi,  $\alpha$  –yoyuvchiga sochilgan katalizator miqdorining yoyuvchi yuzasini molekulyar qatlam (bir molekula qalinligidagi qatlam) bilan qoplash uchun kerak bo'lgan katalizator miqdoriga nisbati. Yoyuvchi sochilgan katalizatorning solishtirma aktivligi ( $a$ ) umumiy aktivlik ( $A$ ) ning qoplash darajasi ( $\alpha$ ) ga bo'lgan nisbatiga teng ( $a = \frac{A}{\alpha}$ ). Bu miqdor juda kichik bo'lganda, ya'ni uning yoyuvchi yuzasiga juda kam miqdorda katalizator sochilgandagi qiymati **katalizatorning suyultirilgan qatlami** deyiladi.

Katalizatorning juda kuchli suyultirilgan qatlamida olib borilgan tajribalar katalitik aktivlikning umumiy ( $A$ ) va solishtirma ( $a$ ) aktivlikning sochilgan katalizator miqdoriga ekstremal bog'liqligini (egri chiziqning maksimum yoki minimumdan o'tishini) ko'rsatadi (3-rasm).

Bu grafikda ordinatalar o'qiga katalizatorning aktivligi, absissalar o'qiga katalizatorning o'qiga esa qoplanish darajasi qo'yilgan. Rasmdan ko'rinadigan, katalitik aktivlik qoplanishning

ma'lum darajasida maksimum qiymatiga ega bo'ladi va bu maksimum juda kuchli suyultirishda (odatda,  $\alpha=0,001-0,01$  da) namoyon bo'ladi.



5.4.-rasm.

Bu tajriba ma'lumotlariga asoslanib N.I.Kobozev 1939 yilda o'zining **aktiv ansambllar nazariyasini** yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra, aktiv markazlar ma'lum miqdordagi bir qancha atomlar ansamblidan iborat bo'ladi. Ansambl' bir xil atomlardan (faqat katalizator atomlaridan) yoki har xil atomlardan iborat bo'lishi mumkin.

U amorf holatda, ya'ni kristallanish oldi holatida bo'ladi. Bunday aktiv markazlar yuzaning ma'lum joyiga adsorbsiya kuchi bilan bog'lanadi. Kristall faza amorf holatdagi ansambllarga nisbatan yoyuvchi vazifasini o'taydi. Kristall faza, har qanday real yuza singari, bir tekis bo'lmasdan, (mozaik) tuzilishda bo'ladi. Uning yuzasi ayrim katakchalardan tuzilgan bo'lib, bu katakchalar siljish (migratsiya) katakchasi yoki siljish sohasi deb ataladi. Katakchalar bir-biridan geometrik va energetik g'ovlar bilan to'silgan. Shuning uchun, ma'lum haroratda atomlarning gruppasi ma'lum katakcha ichidagina siljib yuradi, qo'shni katakchaga o'ta olmaydi.

Bu nazariyaning matematik ifodasidan  $A$  va  $a$  ma'lum bo'lsa aktiv markazni hosil qilgan atomlarning sonini ma'lum haroratdagi siljish sohaslarining o'rtacha yuzasini, bir aktiv markazning katalitik aktivligini va siljish sohaslarining umumiy sonini hisoblab topish mumkin. Nazariyaning matematik ifodasiga muvofiq, katalizatoridagi aktiv markaz (ma'lum  $n$  sondagi atomdan iborat ansambl uchun)  $a/a_{\text{mak}}$  va  $A/A_{\text{mak}}$  ning  $\alpha$ -ga qarab o'zgarishi katalizatorning turiga, reaksiyaning xiliga yoyuvchiga, muhitga, haroratga va boshqa faktorlarga bog'liq bo'lmaydi. Bir egri chiziq bu hollarning hammasini o'z ichiga oladi. O'tkazilgan tajribalar va ko'pgina katalitik jarayonlar nazariyaning bu xossasini tasdiqladi.

Katalizator atomlarning va zahar molekularining siljish katakchalari bo'yicha taqsimlanishi bu nazariyaga muvofiq bir xil tabiatga ega. Bu nazariyaga ko'ra, zaharlanish vaqtida katalizatorning aktivligi eksponensial qonun asosida o'zgaradi, ya'ni zaharning dastlabki qismi kuchliroq ta'sir qilish kerak. Zaharlanish darajasi zaharning tabiatiga, kataliz jarayonining tabiatiga bog'liq bo'lmasdan, faqat katalizator yuzidagi siljish katakchalarning soni qancha ko'p bo'lsa, zaharlanish shuncha qiyin boradi. Bu xulosalar ham tajribada yaxshi tasdiqlangan.

Bu nazariyaga ko'ra, katalizatorning aktivligi siljish katakchalarining kattaligi va 1 g katalizatoridagi (yoki yuza birligidagi) siljish katakchalarining soniga bog'liq. Shuning uchun aktiv katalizatorni tayyorlash uchun siljish katakchalarining sonini ko'paytirish kerak. Bunga esa yoyuvchidagi mozaikalarning sonini oshirish, masalan, mikrog'ovaklar va mikroyoriqchalarni buzish yo'li bilan erishish mumkin. Metall yoyuvchilarda siljish katakchalarning yuzasi, metall oksidi (g'ovak) yoyuvchilardagi siljish katakchalarga nisbatan ancha kichik bo'ladi. Binobarin metall yoyuvchida siljish katakchalarning soni g'ovak yoyuvchilardagiga qaraganda ko'p bo'ladi. Shunga ko'ra, bu nazariyaga muvofiq, metall katalizator aktiv va zaharlanishga chidamli bo'ladi.

### 5.8. Geterogen katalitik reaksiyalarning turlari

**Tayanch iboralar:** *Brensted markazlari, Lyuis markazlari, akseptor, donor, metall katalizator, kislotali katalizator, metall kompleks, faollanish energiyasi.*

Geterogen katalizni shartli ravishda quyidagi turlarga bo'lish mumkin:

1. Metallar, ularning oksidlari va qoplangan katalizatorlar sirtidagi kataliz.

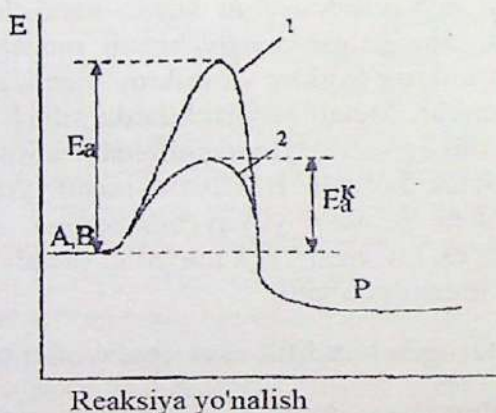
2. Qattiq kislotalar va oksidlar (kislotali katalizatorlarning faol markazlarini tavsiflovchi protonlar – Brensted markazlari yoki taqsimlanmagan elektron markazlari yoki taqsimlanmagan elektron juftini biriktiruvchi atomlar-Lyuis markazlari: masalan, alyuminiy oksidi sirtidagi alyuminiy atomlari). Bunda faol markazlar protonlarga akseptor yoki elektron juftlarga donor bo'ladi.

3. Ko'pfunksional katalizatorlar sirtidagi kataliz. Bunday katalizatorlar o'zida har xil funksiyalarni mujassamlashtirgan bo'lib,

komponentlar aralashmasidan tashkil topadi. Masalan, metall katalizator (platina yoki nikel) kislotali katalizator (alyuminiy oksid) bilan kombinatsiyalashtiriladi, bu katalizator Lyuis kislotasi vazifasini o'taydi.

4. Geterogenlashtirilgan metall kompleks sirtidagi kataliz (katalizatorlar polistirol, shisha va boshqa qattiq tashuvchilar sirtiga o'tkazilgan metall komplekslari).

Geterogen katalizda ham boshqa tur katalizdagi singari katalizatorning ta'siri reaksiyaning faollanish energiyasini kamaytirishga asoslangan, lekin shu bilan birga reagentlar va hosil bo'luvchi moddalarning energiyasini, ya'ni reaksiyaning issiqlik effektini o'zgartirmaydi. Bu holat quyidagi rasm va jadvalda keltirilgan.



5.5-rasm.

Nokatalitik (1) va katalitik reaksiyaning (2) energetik holati. Bu yerda  $E_a$  nokatalitik reaksiyaning,  $E_a^k$  – geterogen katalizator ishtirokidagi reaksiyasining faollanish energiyasi bo'lib,  $E_a^k < E_a$ .

#### Geterogen katalizda adsorbsiya

Bunday reaksiyalarning boshlang'ich bosqichi substratning katalizator sirtiga adsorbsiyalanishidir.

Umuman, biror moddani qattiq sirtga adsorbsiyalanishi har doim erkin energiyaning kamayishi bilan boradi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Uning kamayishi birinchi navbatda entropiyani (S) kamayishi bilan bog'liq. Chunki sirt bilan bog'langan molekula ma'lum darajada erkinligini yo'qotadi, ya'ni kuchayadi. Tenglamaga binoan  $\Delta S$  kamayganda  $\Delta G$  kamayishi uchun  $\Delta H$  ning qiymati ham kamayishi

kerak. Shularning hammasi adsorbsiyani har doim ekzotermik jarayonligiga olib keladi, ya'ni issiqlik ajralib chiqadi.

Adsorbsiya ikki xil: fizikaviy va kimyoviy (faollashgan) bo'ladi.

Harorat ko'tarilishi bilan fizikaviy adsorbsiya kamayadi, kimyoviy adsorbsiya esa avval ortib keyin esa ma'lum bir maksimumdan so'ng kamayadi. Chunki oxirgi holatda adsorbsiyalangan molekularning parchalanishi sodir bo'lishi mumkin. Shularga binoan fizikaviy adsorbsiya uchun faollanish energiyasi kerak bo'lmaydi. Kimyoviy adsorbsiyada esa sirt faol birikmalar hosil bo'lganligidan, bu jarayon ma'lum bir energetik to'siqdan o'tishi kerak, ya'ni unga faollanish energiyasi zarur. Ko'pchilik olimlarning ko'rsatishisha, katalizatorning sirtiga adsorbsiyani faollanish energiyasi shu katalizator ishtirokidagi reaksiyaning faollanish energiyasi yaqin. Ular bundan xulosa qilib ta'kidlaydilar, geterogen kataliz uchun eng javobgar bosqich – kimyoviy adsorbsiyadir.

Kimyoviy adsorbsiya lokallashgan bo'lishi mumkin, ya'ni katalizator sirtining ayrim joylari energetik jihatdan yuqori va unga adsorbsiyalangan molekularning qo'zg'aluvshanligi kamayadi, natijada sirt bo'yisha harakat qilolmaydi. Bunday holda kataliz faol markazlarda ketadi yoki aksincha, adsorbsiyalangan molekula katalizatorning sirti bo'ylab diffuziyalanadi va katalizda butun sirt qatnashadi.

### **Geterogen katalitik reaksiyalarning bosqichlari, ularning ketish sohasi, xemosorbsiyaning roli, bunday reaksiyaning energetik yo'nalishi**

Xohlagan geterogen – katalitik reaksiya quyidagi bosqichlardan iborat bo'ladi:

- diffuziya – reagent molekularining fazadan katalizator sirtiga kelishi;
- reagent molekularining katalizator g'ovaklariga diffuziyasi;
- reagent molekularining (yoki hech bo'lmaganda bittasini)

geterogen katalizator sirtiga adsorbsiyalanishi (geterogen katalizda xemosorbsiya jarayoni borib, unda adsorbsiyalangan molekular katalizator sirtidagi faol markazlar bilan o'zining reaksiyon xususiyati bilan adsorbsiyalanmagan molekulalardan farq qiluvchi sirt birikmalar hosil qiladi).

- kataliz–kimyoviy reaksiya bo'lib, reaksiya mahsulotlarining adsorbsiyalan-gan molekular ta'sirlashuvidan hosil bo'lishidir;

- reaksiya mahsulotlarining katalizator sirtidan desorbsiyasi va bir vaqtning o'zida faol markazlarning regeneratsiyasi;

- reaksiya mahsuloti molekularining katalizator g'ovaklariga diffuziyasi;

- reaksiya mahsuloti molekularining katalizator sirtidan reaksiyon sistema hajmiga diffuziyasi;

Limitlovchi bosqich va qo'llanilgan katalizator tabiatiga ko'ra katalitik jarayon quyidagi sohalarda boradi:

1) agar limitlovchi bosqich quyidagi uchtadan (adsorbsiya, kataliz, desorbsiya) bittasi bo'lsa, geterogen – katalitik reaksiya kinetik sohada ketadi. Reaksiya tezligi harorat va ta'sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Reagentlardan biri (masalan A) katalizator sirtiga adsorbsiyalanganda kinetic sohada boradigan  $A+B \rightarrow P$  reaksiya uchun quyidagi sxemani taklif qilish mumkin:

$A+K \rightarrow AK^*$  A reagent molekulasining katalizator faol markaziga (K) adsorbsiyalanib  $AK^*$  faol kompleks hosil qilishi;

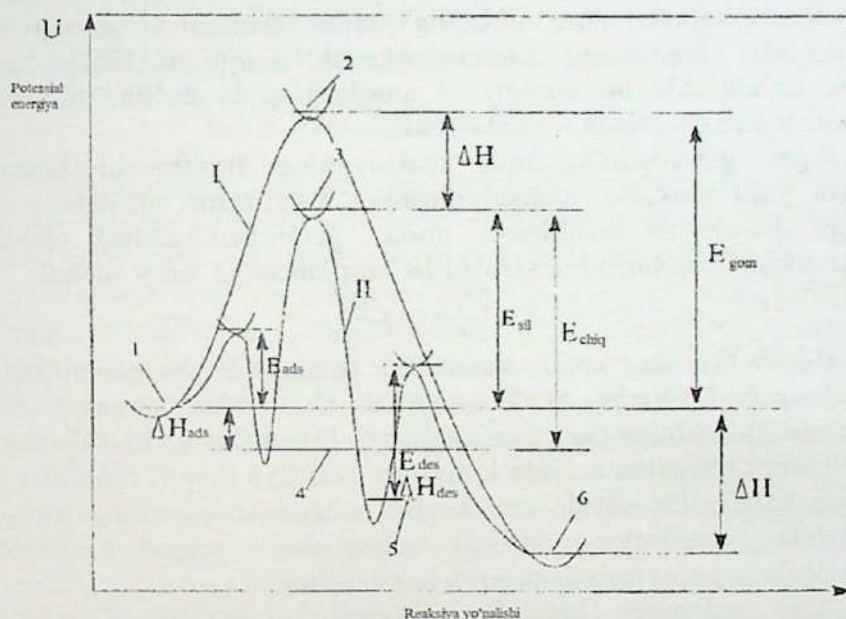
$AK^*+B \rightarrow BAK^*$  Adsorbsiyalangan faol  $AK^*$  kompleksning gaz fazasidan o'tayotgan ikkinchi (B) reagent molekulari bilan ta'sirlashib  $BAK^*$  faol kompleksni hosil qilishi;

$BAK^* \rightarrow PK$   $BAK^*$  kompleksni P mahsulotga parchalanib katalizator sirtida adsorbsiyalangan PK hosil qilishi;

$PK \rightarrow P+K$  Bir vaqtning o'zida katalizatorning faol markazlarini regeneratsiyalanib, reaksiya mahsulotlarini katalizator sirtidan desorbsiyasi.

Keltirilgan sxemalardan ko'rinib turibdiki katalitik ta'sirlashishda reagentlardan loaqal bittasi katalizator sirtida (faol markazida) adsorbsiyalanishi kerak. Geterogen katalizda adsorbsiyaning roli shundan iboratki, reaksiyada qatnashayotgan reagentlardan hech bo'lmaganda bittasi katalizator sirtida faol birikma hosil qilib, faol markazlarga xemosorbsiyalanishi kerak, keyinchalik esa reaksiya adsorbsion qatlamda boradi.

Quyida geterogen katalitik reaksiyaning energetik sohasi (sistema potensial energiyasining reaksiya borishi bilan o'zgarishi) ko'rib chiqilgan.



5.6.-rasm. Potensial energiyaning gomogen gaz fazadagi reaksiya (1) va geterogen – katalitik reaksiya (2) lar uchun oʻzgarish sxemasi.

Gaz fazasida qattiq katalizator sirtiga adsorbsiyalanish natijasida boradigan va desorbsiyalanish natijasida reaksiya mahsuloti hosil boʻladigan  $A+B \rightarrow P$  reaksiyaning borishini koʻrib chiqamiz. Yuqorida koʻrsatilgan rasmdan koʻrinadiki, geterogen katalitik reaksiya borishida potensial energiyaning oʻzgarishi murakkablashadi (II egri). Avval reaksiyaga kirishayotgan modda (masalan, A modda) xemosorbsiyalanadi, bu  $E_{ads}$ -faollanish energiyasi bilan ifodalanadi. Bunda sistema ( $AK^*$  kompleks hosil boʻlish hisobiga) kamroq energetik holatga oʻtadi. Soʻngra  $E_{chin}$ -faollanish energiyasiga ega boʻlgan katalizator sirtidagi faol markazlarga desorbsiyalangan  $ABK^*$  faol kompleks hosil boʻladi. Kimyoviy reaksiyadan soʻng mahsulot modda molekulari katalizator sirtiga adsorbsiyalangan holatda boʻladi, soʻngra  $E_{des}$ -energiyasiga ega boʻlgan holda desorbsiyalanadi.

Geterogen katalitik reaksiyalar gomogen katalitik reaksiyalardan farq qilib siljuvchan-faollanish energiyasiga ega va bu energiya Arrenius tenglamasi orqali tajriba asosida aniqlanadi. Siljuvchan faollanish energiyasi ( $E_{sil}$ ) 5-rasm II egri orqali aniqlanadi:

$$E_{sil} = E_{chin} - \Delta H_{ads}$$

bunda:  $-\Delta H_{ads}$  – reagentning adsorbsiyalanish issiqligi. Geterogen-katalitik jarayonlarning chin faollanish energiyasini hisoblashda reagentning adsorbsiyalanish issiqligini bilish kerak. Lekin, amaliyotda bu energiyani aniqlash qiyin bo'lib, siljuvchan faollanish energiyasidan foydalaniladi.

Agar geterogen-katalitik reaksiyaning limitlovchi bosqichi reagent yoki reaksiya mahsulotlarining katalizator sirtidanreaksion hajmga diffuziyasi hisoblansa, unda geterogen-katalitik reaksiya tashqi diffuzion sohada boradi va FIK tenglamasiga bo'y sunadi.

$$V = \frac{dG}{dt} = D \cdot S \frac{\lambda C_i}{dZ}$$

Bunda G-t vaqt ichida katalizator donasi sirtiga perpendikulyar Z yo'nalish bo'yicha C konsentratsiyali modda massasi. S – katalizator donasining (granula, sim) sirti; D – diffuziya koeffitsiyenti.

Tashqi diffusion sohada kimyoviy reaksiya yuqori faollikka ega bo'lgan katalizator sirtida ketadi. Bu sohada reaksiyaning tezligini oshirishda reagentlar chiziqli oqimining yuqori tezligidan foydalaniladi, ya'ni turbulent oqim hosil qilinadi.

Agar geterogen katalitik reaksiyaning limitlovchi bosqichi katalizator donachalari g'ovaklariga reagent molekularining yoki reaksiya mahsulotlarining diffuziyasi hisoblansa, bunda reaksiya ichki diffuzion sohada boradi.

Agar katalitik reaksiya katalizator qatlamlarida fil'tirlanadigan (statsionar) holda ichki diffuzion sohada borsa, unda tezlikni oshirish katalizator donachalarining o'lchamlarini kamaytirish yoki g'ovakligini oshirish hisobiga amalga oshiriladi. Yuqorida keltirilgan fikrlardan shunday xulosaga kelish mumkin: geterogen katalitik jarayonlarning qanday sohada borishi kimyoviy reaksiyaning tabiati hamda qo'llaniladigan katalizatorning holati va faolligiga bog'liq. Masalan, ammiakni azot (II) – oksid hosil qilib oksidlanish reaksiyasi  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$  juda faol platinali (platinani 4% palladiy va 3% ruteniy bilan qotishmasi) katalizator ishtirokida tashqi diffusion sohada olib borilsa, platinani kam sarflash maqsadida jarayon donador oksidli katalizatorlar (temir, xrom oksidlari) va kobal't tuzlari ishtirokida kinetik sohada ham amalgam oshirilishi mumkin.

## VI BOB. MODDANING KOLLOID HOLATI VA KOLLOID ERITMALARNING OLINISHI

### 6.1. Kirish. Kolloid kimyo tarixi

Kolloid kimyo bir vaqtlar fizikaviy kimyoning bir bo'lagi bo'lgan bo'lib, keyingi vaqtlarda texnikaning har xil sohalarida kolloid sistemalar va kolloid-kimyoviy jarayonlar katta ahamiyat kasb etdi. Shuning uchun ham, xalq xo'jaligining rivojlanishiga katta hissa qo'shib, mustaqil fan bo'lib chiqdi. Kolloid kimyo ikki yoki ko'p fazali sistemalarni o'rganadi. Shuning uchun ham kolloid kimyoga quyidagicha ta'rif berilgan. Kolloid kimyo - bu yuqori molekulyar birikmalar va geterogen yuqori dispersli sistemalarning fizikaviy kimyosidir.

Kolloid moddalar qadim zamonlardan beri inson tomonidan ishlatilib kelingan va olimlarning e'tiborini jalb qilgan. Asrlar davomida insoniyat tarixida kolloid sistemalar to'g'risida juda ko'p ma'lumotlar to'plangan. Kolloid sistemalar xossalarini o'rganish uchun mahsus tadqiqot uslublari yaratilgan, masalan ultramikroskopiya, nefelometriya, ultrafiltratsiya, elektron mikroskopiya, osmometriya, viskozimetriya va boshqa tadqiqot metodlari yaratilgan.

Kolloid-kimyoviy jarayonlar qadimgi markaziy Osiyo, Xitoy, Hindiston, Misr, Yunonistonda, Qadimgi Rimda qo'llanilib kelingan. O'sha davrlarda ovqat tayyorlashda, terini qayta ishlashda, to'qimalarni bo'yashda bu jarayonlar ishlatilgan. Bundan ming yillar ilgari yashab tadqiqot ishlari bilan shug'ullangan buyuk allomalar Abu Ali Ibn Sino, Abu Rayhon Beruniy va boshqalar, dori-darmonlar tayyorlashda, kristallar xossalarini o'rganishda kolloid-kimyoviy jarayonlardan foydalanishga va bu uslublarni takomillashtirganlar.

Sharq xalqlari, jumladan Markaziy Osiyo xalqlari masjid va madrasalar qurishda kolloid kimyoning amaliy tomonidan keng foydalanishgan. Ular g'isht va toshlardan imorat devorlarini tiklashda zarur bo'lgan qumli loyga organik moddalar (tuxum va boshqa maydalangan organik moddalar) qushib juda pishiq imoratlar qurishgan.

1752 yilda M.V.Lomonosov rangli shishalar ishlab chiqarishda, oltinning kolloid eritmasini tayyorlab ishlatgan. Rossiya olimlaridan

T.Ye.Lovitsning 1789 yili faollantirilgan ko'mirning yutish xususiyatini aniqlashi, adsorbsiya hodisasini kashf etishi, A.Musinning 1797 yilda simob metalining suvdagi kolloid eritmasini hosil qilishi kolloid kimyoning har tomonlama rivojlanishiga yo'l ochib berdi.



**M.V.Lomonosov (1711-1765)** - Moddalarning atom-molekulyar tuzilishi haqidagi tushunchalarni rivojlantirgan. kimyoviy reaksiyalarda modda massasining saqlanish qonuni yaratgan (1756), korpuskulyar (atom-molekulyar) ta'limoti asoslarini taklif etgan

Kolloid kimyoni rivojlantirishda chet ellik olimlarning ham xizmati katta. Italiyalik kimyogar F.Selmi 1845 yilda turli xil eritmalarining (sut, zardob, qon, yelim, jelatina, kraxmal va boshqa) xossalarini o'rganib, ularning xususiyatlari chin eritmalaridan tubdan farq qilishini aniqladi.



**Franchesko Selmi** 1817 yilda Vignolada tug'ilgan. 1840 yilda Modendagi kimyo laboratoriyasining boshlig'i va 1867 yilda Boloniya universitetida farmakologiya va toksikologiya professori bo'lgan

1861 yildan boshlab ingliz kimyogari T.Grem qon, yelim, kraxmal va boshqa eritmalar xossalarini batafsil o'rganib, ularning yomon diffuziyalanishi, o'simlik hamda hayvon membranalaridan o'tmasligi, undagi moddalar kristallanmasdan amorf cho'kmaga tushini aniqladi. T.Grem moddalarning suvdagi diffuziyasini tekshirib barcha moddalarni quyidagi ikki guruhga ajratgan. Birinchisi - qand, natriy xlorid, magniy sulfat kabi yaxshi kristallanadigan va katta tezlik bilan diffuziyalanadigan moddalar bo'lib, ikkinchisi - jelatin, tuxum oqsili kabi sut diffuziyalanadigan moddalardir. Grem quyidagi muhim

xulosaga kelgan: yaxshi diffuziyalanadigan moddalar hayvon pufagi va o'simlik membranalaridan tez o'tadi; ikkinchi guruhdagi moddalar esa, hayvon pufagi va membrana devorlarida ushlanib qoladi. Bunday moddalarni T.Grem lotincha «Colla» so'zi asosida kolloidlar deb atagan. Birinchi guruhdagi moddalarga esa kristalloidlar nomini bergan



**Tomas Grem (1805 -1869)** - Tomas Grem molekulyar hodisalar sohasidagi eng muhim kashfiyotlari bilan mashhur bo'lib, zamonaviy kolloid kimyo asoschilaridan biriga hisoblanadi.

Shunday qilib, T.Grem eritmalarni xususiyatlariga ko'ra ularni tashkil qilgan moddalarni ikkiga: kolloidlar va kristalloidlarga bo'ldi, T.Gremning kolloid kimyo sohasida qilgan ishlarini hisobga olib va birinchi bo'lib kolloid atamasini kiritganligi uchun uni shu fanning «otasi» deb ham atashadi



**Fyodor Fedorovich Reys - 1778** yilda Tyubengenda tug'ilgan. Moskva davlat universiteti professori. 1805 yilda Sankt-Peterburg fanlar Akademiyasining muxbir a'zosi. 1828 yilda tibbiyot va jarrohlik akademiyasining akademigi bo'gan.

F. F. Reysning 1808 yilda eritmalarga va undagi zarrachalarga elektr tokini ta'siri natijasida elektroosmos va elektroforez hodisalarini hosil bo'lishini ochishi, italyan ximigi F. Selmi 1845 yilda turli xil eritmalarning (sut, qon, zardob, yelim, kraxmal, va boshqa) xossalari o'rganib, ularning xususiyatlari chin eritmalardan tubdan farq qilishini aniqlashi kolloid kimyoni rivojlanishi uchun katta ahamiyatga ega bo'ldi.

Rus olimi I.G.Borshov 1869 yilda kolloidlar ham kristallik murakkab zarrachalardan iborat ekanligini ko'rsatdi. P.P.Veymarn XX

asrning boshlarida qar qanday modda, sharoitiga qarab, ham «kolloid», ham «krisgalloid» holatda bo'la olishini isbotladi. Shunday qilib, moddaning «kolloid», yoki «kristalloid» holati haqida fikr yuritish mumkin, degan xulosa chiqarildi.



Peskov Nikolay Petrovich – 1880 yilda Moskvada tug'ilib 1940 yilda vafot etgan. Fizik kimyo va kolloid kimyo fanlari bo'yicha tadqiqotlar olib borgan. D.I. Mendeleev nomidagi Moskva davlat texnika universitetida kimyo fanlari doktori, professor lavozimida ishlagan

Kolloid kimyoda tekshiriladigan ob'ektlar prof. N.P. Peskov tomonidan 1930 yillarda ta'riflangan ikki belgi bilan tavsiflanadi. Ulardan biri disperslik va ikkinchisi geterogenlikdir. Kolloid eritmalarning xossalari haqida to'liqroq (umumiyroq) tasavvur ham N.P. Peskov tomonidan yaratilgan. U barcha kolloidlarni quyidagi ikki guruhga bo'ladi: birinchi guruhga erituvchida o'z-o'zicha dispers holatga o'ta oladigan moddalarni kiritdi. Agar ana shunday sistemada koagullanish bo'lsa, koagulyantda juda ko'p erituvchi bo'ladi. Ikkinchi guruhga dispersion muhitga nisbatan inert bo'lgan moddalar kiritildi. Qizig'i shundaki, dastlab fan tarixida «kolloidlar» nomini olgan moddalar (yelim, oqsil, kraxmal) aslida yuqori molekulyar birikmalar (YuMB) ning haqiqiy eritmalari ekanligi ma'lum bo'ldi. Ularning eritmalari «liofil kolloidlar» nomi bilan atalib keldi. Haqiqiy kolloid sistemalar esa «liofob kolloidlar» deb ataladigan bo'ldi. D.I. Mendeleev kolloid kimyoni tabiat haqidagi bilimlarning porloq istiqbolga ega bo'lgan yangi tarmog'i deb qaragan. U o'zining «Kimyo asoslari» nomli kitobining birinchi nashrida (1871 yil) «Kolloid kimyo masalalari fizika va kimyoning barcha sohalari uchun ilg'or va qudratli ahamiyat kasb etishi muqarrardir» deb yozgan edi. Kolloid kimyoning keyingi vaqtlardagi rivojlanishi D.I. Mendeleev fikrini tasdiqladi. Bu sohada N.P. Peskov, I.I. Jukov, A.N. Frumkin, S.M. Lipatov, P.A. Rebinder, B.V. Deryagin, L.D. Landau, V.A. Kargin, X.U. Usmonov, K.S. Axmedov va boshqa olimlarning ilmiy ishlari muhim ahamiyat kasb etadi. Shular tufayli mustaqil

mamlakatlar hamdo'stligi mamlakatlarida kolloid kimyoning taraqqiyoti dunyo miqyosida oldingi o'rinlarni band etish ga musharraf bo'ldi. Chet el olimlaridan Vo. Ostvald, A. Eynshteyn, M. Smoluxovskiy, J. Perren, G.Freyndlix, G. Kroyt va boshqalar kolloid kimyo fanini rivojlanishiga katta hissa qo'shgan.

IX asrning boshlari 1906-1908 yillarda Smoluxovskiy va A.Eynshteyn kolloid sistemalaridagi Broun harakati va diffuziya nazariyasini yaratib, kolloid kimyoni nazariy jihatdan boyitdilar. Perren, Svedberg, Ilin kabi olimlar Eynshteyn va Smoluxovskiy nazariyasining to'g'riligini tajribada tasdiqladilar.

Kolloid kimyo 1903 yildan boshlab mustaqil fan sifatida rivojlana boshladi. Bu fanning rivojlanishida mashhur olim A. V. Dumanskiyning ham xizmati katta, u 1907 yili kolloid eritmalarning qovushqoqligini, elektr o'tkazuvchanligini, optik xossalarni o'rgandi.

Kolloid va yuqori molekulyar sistemalarni o'rganishda olimlardan V.N.Kargin, B. V. Deryagin, I. I. Jukov, Dogadkin, Z. A. Rogovin, akademik I. V. Petryanov - Sokolov, F. D. Ovcharenko, K. S. Axmedov, X. U. Usmonov va boshqa olimlarning xizmatlari katta.

## 6.2. Kolloid kimyo zamonaviy kimyoning nazariy asosi

Tayanch so'z va iboralar: Dispers faza, dispersion muhit, dispers sistema, kolloid kimyo fanining rivojlanish tarixi, kolloid kimyoning rivojlanishida hissa qo'shgan o'zbek olimlar.

Kolloid kimyo fanini dispers (maydalangan) sistemalar va sirt hodisalarining fizik kimyosi deb qarash mumkin. Kolloid so'zi grekcha "solla" ya'ni kley so'zidan olingan bo'lib, hozirgi zamon mazmuniga to'g'ri kelmagani uchun bu nom faqat tarixiy ahamiyatga ega bo'lib saqlanib kelmoqda. XIX asrda italiya olimi Sel'mi ba'zi eritmalarning anomal (qonuniyatlardan chetlanadigan) xossalarga ega ekanligini kuzatdi ya'ni: ularda yorug'likning tarqalishi, tuzlar ta'sirida ularda erigan moddaning cho'kmaga tushishi. Moddaning bunday eritmaga o'tishi va undan cho'kishida sistemaning xajmi va xarorati o'zgarmagan. Sel'mi bunday eritmalarni "psevdoeritmalar" deb atalgan va keyinchalik ular zollar deb ataladi.

1861 yilda ingliz olimi Tomas Grem bunday eritmalarni chuqur o'rganib ularni kolloidlar deb atagan. Kolloidlar qator xususiyatlarga ega bo'lgan:

1. Ular intensiv ravishda o'zidan yorug'lik tarqatgan, ayniqsa eritma solingan kyuveta bilan unga tushayotgan yorug'lik o'rtasiga linza qo'yib, sistemaga yorug'lik yo'nalishiga nisbatan biror burchak bilan kuzatganda sistema ichida yorug'lik konus ko'rinadi. Bu hodisani birinchi bo'lib kuzatgan olim nomi bilan Tindal' konusi deb atalgan.
2. Kolloid eritmalar sekinlik bilan diffuziyalangan.
3. Ularni dializ usulida tozalash mumkin, ya'ni eritmani yarim o'tkazgich parda orqali o'tkazilganda parda orqali erigan kristall moddalar o'tib, kolloid zarracha esa o'tmaydi, parda ichida tozalangan eritma qoladi.
4. Kolloid eritmalar chin eritmalardan farqli o'laroq, agregativ jihatdan beqarorlik xossalarini namoyon qiladi, ya'ni tashqi ta'sirlar: elektrolit qo'shish, isitish, sovitish, mexanik chayqatish ta'sirida zarrachalarning yiriklashishi (koagullanish).
5. Ularda elektroforez hodisasini kuzatish mumkin, ya'ni zarrachalar ma'lum zaryadga ega bo'lganligi uchun eritmaga tashqaridan elektr toki berilganda zarrachalar biror elektrod tomon xarakat qiladi, manfiy zarracha musbat elektrodga, musbat zarracha manfiy elektrod tomon xarakat qiladi.

Shuni aytib o'tish lozimki, elektroforez elektroliz hodisasidan farq qiladi, bunda elektroliz maxsulotlari ekvivalent miqdorda elektrodalarda ajraladi.

Kolloid sistemalar na faqat suyuq, eritma xolida bo'ladi, balki ular gaz va qattiq holatda ham bo'ladi. Biz siz bilan hozirda juda ko'p o'rganilgan va katta ahamiyatga ega bo'lgan kolloid eritmalar xaqida tanishamiz.

Gremning ta'limotiga ko'ra kolloidlar o'z tabiati jihatidan oddiy (kristalloidlar) moddalardan katta farq qiladi. Lekin Borshehov va Veymarnlar kolloid moddalar kristall xolida ham bo'lishi mumkinligini isbotlab berdilar va xar qanday modda sharoitga qarab ham kolloid, ham kristalloid xolida bo'la olishini ko'rsatib berdilar natriy xlor suvda chin eritma, benzolda esa kolloid eritma xosil qiladi, sovun esa spirtida chin eritma, benzolda kolloid eritma xosil qiladi. SHu sababli kolloid modda emas, balki moddaning kolloid holati xaqida gapirish to'g'riroq bo'ladi, ya'ni modda juda kichik zarrachalarga qadar maydalangan holda bo'lib molekullarning agregatlaridan tashkil topgan. Kolloid sistemaning dispers fazalari

dispersion muhitdan ma'lum sirtlar bilan ajralgan mustaqil fazani tashkil etadi.

Kolloid moddalar qadim zamonlardan beri inson tomonidan ishlatib kelingan va olimlarning e'tiborini jalb qilgan, jumladan, kolloidlar haqidagi amaliy ma'lumotlar xatto Aristotel va alximiklarning ishlarida ham uchraydi. Qadim zamonlardayok kolloid-kimyoviy jarayonlar Xitoyda, Hindistonda, Misrda, Rimda, O'rta Osiyoda va boshqa mamlakatlarida ovqat tayyorlash, teri oshlash, matolarni bo'yash va boshqa ishlarda qo'llanilib kelgan

Dastlab kolloid kimyoga asos solgan kishi ingliz olimi **Tomas Grem** hisoblanadi. Lekin Gremdan avval bu sohada M. V. Lomonosov, Y.Ya. Berste-lius, F. Selmi, Musin-Pushkin, M.Faradey, I. G. Borshev, P.P.Veymarnlar tadqiqotlar olib borganlar. Masalan, tibbiyotda ishlatiladigan "*oltin suy - tinkurnoe zoloto*" tarkibi oltin gidrozollaridan iboratligini R. Glauber ko'rsatib bergan, T.Parastels va Sharq tabiblari og'ir bemorlarni davolashda « oltin tinkur» ni muvaffaqiyatli qo'llab, shuhrat qozondilar.

**M. V. Lomonosov 1762 yilda** moddalarning kristallanish va ivish jarayonlari bir-biridan farq qilishini ko'rsatib berdi. U oltinning kolloid eritmasidan foydalanib rangli shishalar tayyorladi.

**1797 yilda rus kimyogari Musin-Pushkin** simob metallining kolloid eritmasini hosil qildi va uning turli xossalarini o'rgandi.

**F. F. Reysning 1808 yilda** tuproq eritmalari (suspensiyalari) dagi zarrachalarga elektr tokini ta'siri natijasida elektroosmos va elektrofo-rez hodisalarining ochishi kolloid kimyo rivojida alohida o'rin tutadi.

**Italyan ximigi F. Selmi 1845 yilda** turli xil tabiiy eritmalarining (*sut, qon, zardob, elim, kraxmal, va boshqa*) xossalarini o'rganib, larning xususiyatlari chin eritmalaridan tubdan farq qilishini aniqlashi ham kolloid kimyoni rivojlanishida katta ahamiyatga ega bo'ldi.

Buyuk rus kimyogari D. I. Mendeleev kolloid kimyoni tabiat haqidagi bilimlarning porlok istiqbolga ega bo'lgan yangi tarmog'i deb qaradi. U o'zining "Ximiya asoslari" nomli kitobi (darsligi) ning 1871 yilda nashrida "*Kolloid kimyo masalalari fizika va kimyoning barcha sohaları uchun ilg'or va qudratli ahamiyat kasb etishi muqarrar*", - deb yozadi.

*Kolloid kimyo 1903 yildan boshlab mustaqil fan sifatida rivojlana boshladi.* Bu fanning rivojlanishida mashhur olim A. V. Dumanskiyning ham xizmati katta, u 1907 yili kolloid eritmalarning qovushqoqligini, elektr o'tkazuvchanligini va optik xossalarni o'rgandi.

**1906-1908 yillarda M.Smoluxovskiy va A. Eynshteyn** kolloid sistemalarda kuzatiladigan broun harakatining matematik modelini va diffuziya hodisasining molekulyar - kinetik nazariyasini yaratib, kolloid kimyoni fanining nazariy poydevorini qo'ydilar.

J.B.Perren, T.Svedberg, P.Ilin kabi olimlar A.Eynshteyn va M. Smoluxovskiy nazariyasining to'g'riligini tajribada tasdiqladilar.

Kolloid va yuqori molekulyar sistemalarni o'rganishda SSSR olimlar-idan V.N.Kargin, B. V. Deryagin, I. I. Jukov, Z. A. Rogovin, akademik I. V. Petryanov - Sokolov, F. D. Ovcharenkolar, akademik P. Rebinder va boshqa olimlarning ilmiy - ijodiy hissarlari katta.

*Kolloid kimyo fanini O'zbekistonda rivojlanishi o'zbek kimyogarlari*

*K. S. Axmedov, X. U. Usmonov, M.A.Asqarov va ularning shogirdlari olib borgan tadqiqotlari va ilmiy -amaliy yutuqlari bilan bog'liq.*

Kolloid kimyo ob'ektlari barcha kimyoviy jarayonlar va kimyoviy texnologiyalarda uchraydi: xom ashyo va oraliq maxsulotlarni maydalash, boyitish, tindirish, filtrlash, kondensastiyadash, kristallash jarayonlari, o'z navbatida, kolloid - dispers zarrachalar sirtining ho'llanish, adsorbilanish va adsorbilash, sedimentastiya va koagulyastiyaga uchrash kabi hodisalari bilan chambarchas bog'liq.

Kolloid kimyo biologik sistemalarda ham katta ahamiyatga ega. Barcha tirik organizmlarning, to'qimalar va hujayralarning asosini tashkil bo'l-gan oqsillar, nuklein kislotalari, kraxmal, glikogen, tabiiy stellyuloza kabi moddalar, organizmda kolloid-dispers sistemalar holida bo'ladi.

Kolloid kimyoning amaliy ahamiyatga ega ob'ektlaridan - suspenziyalar ham tabiatda keng tarqalgan. Tuproqni o'rganish va dehqonchilik ishida ham kolloidlar katta rol o'ynaydi. Ma'lumki, gil, tuproq, qumlar suvda kam eriydi, lekin suv bilan chayqalish natijasida suspenziyalar hosil bo'ladi. O'rta Osiyo daryolarining

ko'pchiligida loyqa suv oqadi, ularni ishlatishdan avval koagulyantlar yordamida koagulyastiyaga uchratiladi.

Neft qidiruv ishlarida ham parmalash suspenziyalar yordamida osonlashadi. Juda ko'p bo'yoqlar (tabiiy va sintetik pigmentlar) ham suvda qariyb erimaydi, lekin suv bilan suspenziyalar hosil qiladi.

Farmastevtikada: gellarni tayyorlash, kremlar, tabletka holdagi dorilar olishda ham kolloid kimyoviy jarayonlar muhim rol o'ynaydi.

Sement, chinni va bo'yoqlarning sifati ularning disperslik daraja-siga, dispers fazaning suv bilan o'zaro ta'sirlashishiga va boshqa omillarga bog'liq. Charm, qog'oz, gazlama, sun'iy ipak, oziq-ovqat sanoati tarmoklarida keng qo'llaniladigan sun'iy va tabiiy yuqori molekulyar moddalar hosil qilish ham kolloid kimyo qonunlariga va xossalari asoslanadi.

Kolloid kimyo ob'ektlarining xilma-xilligi va ularning turli fan, texnika va texnologik jarayonlarda keng qo'llanilishi, bu fanni o'qitish jarayonini, ya'ni, kolloid-dispers zarrachalar sirt qavatida sodir bo'ladi-gan hodisalarning o'ziga xos fizik, kimyoviy va reologik xususiyatlarini o'rganishda multimedia vositalaridan keng foydalanishni talab etadi. Kolloid kimyo o'rganadigan sistemalar rus olimi A.P.Peskov tomonidan ta'riflangan ikki belgi bilan xarakterlanadi. Ularning biri disperslik va ikkinchisi geterogenlikdir. Biror moddaning mayda zarrachalari boshqa modda ichida tarqalishidan hosil bo'lgan sistema dispers sistema deyiladi. Tarqalgan modda dispers faza, ikkinchi modda esa dispersion muhit deb nomlanadi. SHunday qilib xar qanday kolloid eritma-geterogen, ko'pfazali sistemalaridir. SHu xossalari bilan ular gomogen, bir fazali chin eritmalardan farq qiladi.

Yuqoridagilardan xulosa qilib kolloid eritma xosil qilishning 1-chi sharti: dispers faza moddasi shu dispersion muhitda mumkin qadar kam eruvchan bo'lishi kerak. 2-sharti sistemada dispers faza bilan dispersion muhitdan tashqari yana 3-chi modda bo'lishi kerak, bu modda kolloid zarracha sirtiga yutilib dispers faza bilan dispersion muhit o'rtasida mustahkam bog' xosil qiladi. Bunday moddalarni stabilizatorlar deyiladi.

Demak kolloid kimyo - yuqori disperslikka ega bo'lgan geterogen sistemalar, bu sistemalardagi sirt hodisalari va ularning fizik-kimyoviy xossalari xaqidagi fandır.

Dispers sistemalar tabiatda juda ko'p tarqalgan, ular ishlab chiqarishning turli-tuman jarayonlarida keng qo'llaniladi. Atrof muhitda mavjud materiallar tuproq gilmayo, tabiiy suv, turli tuman oziq ovqat maxsulotlari, rezina, buyoq va boshqalar hammasi dispers sistemalariga misol bo'la oladi.

Ko'pchilik olimlar kolloid eritmalar odatdagi xaqiqiy eritmalariga o'xshaydi, lekin ulardan zarrachalarning kattaligi bilan farq qiladi degan xulosalar chiqargan holda, katta molekulali polimer moddalarning xaqiqiy eritmalarini ham kolloid sistemalar bilan birga o'rganish ma'qul deb hisoblashadi.

Shunday qilib kolloid kimyo fanining vazifasi yuqori disperslikka ega bo'lgan geterogen sistemalarni bu sistemalaridagi sirt hodisalarini va yuqori molekulyar sistemalarni o'rganishdan iborat.

Kolloid kimyoning rivojlanish tarixi kolloid sistemalar xakidagi amaliy ma'lumotlarni o'rganish bilan bog'likdir. Bunday ma'lumotlarga xatto Aristotel' va alkimyogarlarning ishlarida qadim zamonlardayoq kolloid kimyoviy jarayonlar to'g'risida Xitoyda, Xindistonda, Misrda, Rimda, O'rta Osiyoda, qadimgi Rus mamlakatida olimlar tomonidan e'tibor berilgan. Kolloid kimyoviy jarayonlarning qonuniyatlarini oziq-ovqat tayyorlash, teriga ishlov berish, matolarni bo'yash va boshqa amaliy ishlarda qo'llab kelishgan.

Hozirgi zamon kolloid kimyosi asoschilari ingliz olimi T.Grem, F.Sel'mi, Faradey, M.V.Lomonosov, D.I.Mendeleev, I.G.Borshev, P.P.Veymarn, F.F.Reys va boshqalar. XX asr kolloid kimyo fanining rivojlanishida A.V.Dumanskiy, N.P.Peskov, P.A.Rebinder, kolloid kimyo va yuqori molekulyar birikmalarning kolloid kimyoviy xossalari o'rganishda V.N.Kargin, B.V.Deryagin, S.P.Lipatov, F.D.Ovcharenko va O'zbekistonda akad. K.S.Axmedov, S.S.Hamraev va boshqalarning xizmatlari katta.

### **6.3. Dispers sistemalar. Kolloid sistemalarning klassifikatsiyasi**

Tayanch so'z va iboralar: Dispers sistemalarning zarrachalar o'lchamiga ko'ra klassifikatsiyasi, dispers sistemalarning agregat holatiga ko'ra sinflanishi. liofil va liofob kolloid sistemalar.

Kolloid kimyoda ham sistemalarni sinflarda bo'lishda kolloid sistemalarning bir necha belgilari asos qilib olinadi. Barcha kolloid sistemalar: a) dispers faza zarrachalarining katta kichikligiga

(disperslik darajasiga), b) dispers sistemalarning agregat holatiga, v) dispers faza va dispersion muhit orasida mavjud bulgan uzaro taosirlariga qarab bir necha sinfga bulinadi. Dispers faza zarrachalarining katta – kichikligiga qarab dispers sistemalarga ajratiladi.

Disperslikni ulchash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$D = \frac{1}{a}$$

bu erda D disperslik, a – dispers faza zarrachasining ko'ndalang kesim uzunligi, masalan, sferik zarracha uchun a sifatida diametr, kub shaklidagi zarracha uchun kubning qirrasi olinadi. Zarrachaning o'lchami qancha kichik bo'lsa, sistemaning disperslik darajasi shuncha katta bo'ladi.

Moddalarning maydalanish darajasini ifodalashning ikkinchi usuli materialning solishtirma sirti  $S_{\text{coa}}$  ni ikki formula bilan aniqlashdan iborat: birinchisi  $S_{\text{coa}} = \frac{S}{V} (M^{-1})$ ; ikkinchisi  $S_{\text{coa}} = \frac{S}{m} \left(\frac{m^2}{\kappa z}\right)$ ; agar

V ning o'rniga  $\frac{m^2}{\kappa z}$  (bu erda m – massa, d - zichlik)ni qo'ysak

$S_{\text{coa}} = \frac{Sd}{m} = \frac{1}{l}$  ga ega bo'lamiz. Bu holda ham disperslik o'lchamligi bilan bir xil natija kelib chiqadi. Disperslikni ifodalashda asosan ikkinchi

formula  $(S_{\text{coa}} = \frac{S}{m})$  qo'llaniladi; dispers sistemalar uchun solishtirma

sirt  $10-106 \frac{m^2}{\kappa z}$  atrofidagi qiymatlarni tashkil etadi. Agar solishtirma

sirtning qiymati  $103 \frac{m^2}{\kappa z}$  dan ortiq bo'lmasa, bunday holda biz dag'al dispers sistemaga ega bo'lamiz. Bular jumlasiga suspenziya, emulsiya va kukunlar kiradi.

Kolloid sistemalarda l ning qiymati 10-7 m atrofida (yoki undan kichik) bo'lgani uchun kolloid zarrachalarning solishtirma sirti  $S_{\text{coa}} \geq 10^4 m^2 / \kappa z$  dir; aerozollar uchun ham ana shunday qiymatga egamiz.

V. Ostvald dispers sistemalarni agregat holatiga qarab sinflarga bulishni taklif uiladi. Dispers faza va dispersion muhitning agregat holatiga qarab dispers sistemalar 9 xil tipda bulishi mumkin.

- |          |          |          |
|----------|----------|----------|
| 1. G – G | 4. S - G | 7. K – G |
| 2. G – S | 5. S - S | 8. K – S |

3. G – K            6. S - K            9. K – K

Bu yerda G – gaz holatidagi modda; S – suyuq modda, K – qattiq modda. Birinchi uringa dispersion muhit, ikkinchi uringa esa dispers faza quyilgan.

Odatda yuqori disperslikka ega bulgan kolloid eritma zol deb ataladi. Masalan, kumushning kolloid eritmasi kumush zoli, temir (III) – gidroksidning kolloid eritmasi temir (III) – gidroksid zoli deb ataladi.

Zollarni atashda dispersion muhitni xosil uiluvchi moddaning tabiati asos uilib olinadi: dispersion muhiti suv bulgan zol – gidrozol, dispersion muhiti organik moddadan iborat zol organozol deyiladi (xususan, alkazol, benzozol kabi nomlar ham uchrab turadi). Agar dispersion muhitni gaz tashkil etgan bulsa bunday zol aerozol deb ataladi. Tuman va tutun aerozollar jumlasiga kiradi. Suyuk dispersion muhitga ega bulgan zollar liozollar deb ataladi (grekcha lios – suyuqlik soʻzidan kelib chiqqan. Suyuqlikning suyuqlikdagi dagʻal dispers sistemasi emulsiya qattiq jismning suyuqlikdagi dagʻal dispers sistemasi suspenziya deyiladi.

Dispers sistemalarni ularning agregat holatiga qarab boʻlish turli – tuman kolloid sistemalarni umumlashtirishda juda qulaylik tugʻdirdi. Lekin bu klassifikatsiyaning ham kamchiligi bor, chunki dispers faza zarrachalari kichiklashib borgan sari turli kolloid sistemalarda dispers fazaning agregat holatlari orasidagi farq asta – sekin yoʻqola boradi.

Shunga koʻra Zigmondi Vo. Ostvaldning klassifikatsiyasini oʻzgartirish kerakligini koʻrsatdi. Uning taklifiga muvofiq kolloid sistemalarni sinflarga ajratishda asos qilib faqat dispersion muhitning agregat holati olish kerak. U holda Ostvald taklif etgan 8 ta sinf oʻrnini faqat uchta sinf egallaydi. Ulardan birida dispersion muhit rolini gaz bajarsa, ikkinchida suyuqlik va uchinchisida qattiq modda bajaradi. endi uchinchi xil klassifikatsiyani qarab chiqamiz.

Dispers faza zarrachalari bilan dispersion muhit zarrachalari orasidagi bogʻlanishga qarab, kolloid sistemalar liofob, va liofil kolloidlar degan ikki gruppaga bulinadi (bu terminlar grekcha «lio» eritaman, «fobos» qoʻrqinch va «fileo» yaxshi koʻraman suzidan kelib chiqqan). Agar dispersion muhit suv boʻlsa, liofob, liofil soʻzlari oʻrnida gidrofob va gidrofil soʻzlari ishlatiladi.

Liofob kolloidlarda dispers faza dispersion muhit bilan kuchli bogʻlanmaydi: shu sababli liofob zollarning zarrachalari aloxida

molekulalardan iborat bo'lmay balki bir qancha molekulalarning agregatini (uyumini) tashkil qiladi. Bu sistemalarda kolloid zarrachalarning o'lehamlari dispersion muhit molekulalarning o'lehamlaridan bir necha marta katta bo'lgani uchun kolloid zarracha bilan suyuqlik orasida chegara sirt paydo bo'ladi. Shu sababli ular ultra – mikrogeterogen va mikrogeterogen sistemalar jumlasiga kiradi. Maolom bir moddani suyuqlika tushurishning uzi bilangina baruaror liofob zol xosil uilib bulmaydi: buning uchun yana uchinchi modda (ya'ni molekulyar yoki elektrolit stabilizator) ishtirok etishi lozim.

Liofob kolloidlarga oltin, platina, kumush, oltin gugurt zollari, metall sul'fitlarning gidrozollari va shu kabilar kiradi.

Liofil' kolloidlarda dispers faza zarrachalari dispersion muhit zarrachalari bilan kuchli bolanadi va ayni suyuqlikda mustaqil ravishda (ya'ni hech qanday uchinchi moddaning ishtirokisiz) eriy oladi. Liofil kolloidlarga oqsil, jelatina, pepsin va molekulyar masalalari juda katta bo'lgan yuqori molekulyar moddalarning eritmalari kiradi. P.A.Rebender ta'biricha, termodinamik jihatdan barqaror kolloid–dispers sistemalarni liofil' kolloidlar jumlasiga kiritish kerak. Ular uchun  $\Delta G \leq 0$ . Ular o'z-o'zicha disperslanish qobiliyatiga ega. Termodinamik jihatdan beqaror dispers sistemalarni liofob kolloidlar deb atash mumkin.

«Liofob», «lifoil», «gidrofob», «gidrofil» terminlar dispers faza va dispersion muhit zarrachalari orasidagi bog'lanishlarni xarakterlash uchun ishlatilmoqda. Ko'pchilik olimlar kolloid sistemalarni quyidagicha uch sinfga bo'lishni tavsiya qiladilar:

1. Haqiqiy kolloidlar (metallarning gidrozollari, metall sul'fidlarning gidrozollari va hokazo).

2. Dag'al dispers sistemalar (emulsiya, suspenziyalar) va kolloid dispers sistemalar (aerozollar, yarim kolloidlar va hokazo).

3. Yuqori molekulyar moddalar va ularning eritmalari (oqsillar, polisaxaridlar, kauchuklar, poliamidlar va hokazo).

Toza real suyuqliklarga kelganda bu erda ham geterogenlikdan qochib qutilib bulmaydi, chunki suyuqlikda assotsiatlar va suyuqlik kristallar mavjudir. Shu mulohazalarga qoldirishga G – G sistema ham dispers sistemalar ruyxati qoldirishga to'g'ri keladi. Dispers sistemalarning yuqorida aytilgan barcha tiplar ikkinchi jadvalda keltirilgan (bu jadvalga chin eritmalar kiritgan emas). Odatda yuqori disperslikka ega bulgan kolloid eritma zol deb ataladi. Masalan,

kumushning kolloid eritmasi kumush zoli, temir (3) gidroksidni kolloid eritmasi temir (3) gidroksid zoli deb ataladi.

Dispers sistemalarning barqarorligiga ta'sir etuvchi omillardan biri dispers faza zarrachalarining katta-kichikligi yoki disperslik darajasidir. SHuning uchun barcha dispers sistemalar dispers fazaning disperslik darajasiga qarab uch sinfga bo'linadi; 1. Dag'al dispers sistemalar (suspenziya, emulsiya, ko'piklar), bu sistemalarda dispers faza zarrachalarining o'lchami  $> 10^{-4}$  sm

2. Mikroheterogen sistemalar (juda mayda muallaq moddalar, tutun) bu sistemalarda dispers faza zarrachalarining o'lchami  $10^{-4} - 10^{-5}$  sm;

3. Ultramikroheterogen kolloid sistemalar, ularning zarrachalarining o'lchami  $10^{-5} - 10^{-7}$  sm ( $100 - 1$  nm) oralig'ida.

Dispers sistemalarda disperslik darajasi tushunchasi mavjud bo'lib u quyidagicha ifodalanadi:  $D=1/a$ ; D-disperslik, a-dispers faza zarrachalarining ko'ndalang kesim uzunligi, masalan sferik zarracha uchun; a -sifatida diametri-d, kub shakldagi zarracha uchun kubning qirradi-L olinadi. Zarrachaning o'lchami qancha kichik bo'lsa sistemaning disperslik darajasi shuncha katta bo'ladi. Disperslik darajasini ifodalovchi o'lcham solishtirma sirt – Ssol quyidagi formula bilan ifodalanadi ya'ni  $S_{sol} = S/v(M-1)$  yoki  $S_{sol} = S/m$  ( $m^2/kg$ ) agar v-ning o'rniga m/d (m-bu erda massa d-zichlik unda) qo'yilsa  $S_{sol} = Sd/m = 1/l$  ga ega bo'lamiz.

Demak ikkala uslub amalda bir xil natijaga olib keladi. Disperslik darajasini aniqlashda asosan ikkinchi usul qo'llaniladi.  $S_{sol} = S/m$

Dispers sistemalar uchun solishtirma sirt  $10-106$   $m^2/kg$  atrofidagi qiymatni tashkil etadi. Agar solishtirma sirtning qiymati  $103$   $m^2/kg$  dan ortiq bo'lmasa bunday holda biz dag'al dispers sistemaga ega bo'lamiz. Kolloid sistemalarda l-ning qiymati  $10-7$  m atrofida bo'ladi.

Liofob kolloidlarda dispers faza bilan dispersion muhit o'rtasida kuchli bog'lanish bo'lmaydi, ularning zarrachalari aloxida molekulalardan iborat bo'lmay, balki bir qancha molekulalar agregatini tashkil qiladi.

Liofob kolloidlarga oltin, platina, kumush, oltingugurt zollari, metall sul'fidlarining gidrozollari va shu kabilar kiradi.

V.Ostval'd dispers sistemalarni agregat holatiga qarab sinfga bo'lishni taklif etadi. Ushbu sinflash asosida 9 xil dispers sistema mavjud bo'lishi mumkin.

2-jadval

Dispers sistemalarning tiplari

| Dispers muhit | Dispers faza | Nomlanishi | Sistemalarning nomi va misollar                                                                                   |
|---------------|--------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Qattiq        | Qattiq       | Q / Q      | Qattiq geterogen sistemalar: qotishmalar, aralashmalar, beton, qattiq kolloid eritmalar, kompozitsion materiallar |
|               | Suyuq        | Q / S      | Kapillyar sistemalar: g'ovaksimon sistemalardagi suyuqlik, gellar, iviqlar,                                       |
|               | Gaz          | Q / G      | G'ovaksimon sistemalar: pemza, penoplastlar, mikrog'ovakli jismlar, adsorbentlar, gaz katalizatorlari             |
| Suyuqlik      | Qattiq       | S / Q      | Suspenziyalar, zollar, pul'palar, pastalar,                                                                       |
|               | Suyuq        | S / S      | Emulsiyalar: neft', sut, kremlar, suvdagi yog', neftdagi suv.                                                     |
|               | Gaz          | S / G      | Gazli emulsiya va ko'piklar: flotatsion, yong'inga qarshi, sovunli ko'piklar,                                     |
| Gaz           | Qattiq       | G / Q      | Aerozollar (chang, tutun), poroshklar                                                                             |
|               | Suyuq        | G / S      | Aerozoli: ishlab chiqarish bulutlari, tumanlar.                                                                   |
|               | Gaz          | G / G      | Kolloid sistemalar kirmaydi.                                                                                      |

Liofil kolloidlarda dispers faza zarrachalari bilan dispersion muhit zarrachalari orasida kuchli bog'lanish bo'ladi ularga: oqsil,

jelatina, pepsin va molekulyar massalari juda katta bo'lgan yuqori molekulyar moddalarning eritmaları kiradi.

#### 6.4. Kolloid sistemalarning olinishi usullari

*Tayanch so'z va iboralar:* Kolloid sistemalarning olinish usullari, dispergatsion usul, kondensatsion usul, peptizatsiya, kolloid eritmalarıni tozalash usullari, dializ, ul'trafiltratsiya, elektrodializ, ul'tratsentrifugalash.

1. Kolloid tegirmon bilan ishlash mexanizmi Kolloid eritmalarıni bir-biriga teskari 2 usul bilan hosil qilish mumkin. Bu usullardan biri yirikroq zarrachalarni maydalashdan, ikkinchisi esa, molekula yoki ionlardan yirikroq zarrachalar hosil qilishdan (agregatlashdan) iborat. Birinchi usulni dispergirlash, ikkinchini esa kondensirlash usuli deyiladi. Kolloid sistemalar hosil qilish uchun dispers faza zarrachalarining o'lchamlari 1 nm dan 100 nm gacha bo'lishi kerak. Zarrachalarning o'lchami ana shunday bo'lgan suyuq kolloid sistema hosil qilishning birinchi sharti: dispers faza moddasi shu dispersion muhitda mumkin qadar kam eruvchan bo'lishi lozim; ikkinchi sharti: sistemada dispers faza va dispersion muhitdan tashqari yana uchinchi modda bo'lishi kerak, bu modda kolloid zarrachalar sirtiga yutilib, dispers faza bilan dispersion muhit o'rtasida mustahkam bog'lanishni vujudga keltiradi. Kolloid eritmalarıning barqaror qiladigan moddalar stabilizatorlar deyiladi. Dispergirlash usuli bilan kolloid eritmalar hosil qilish vaqtida qattiq jism stabilizator bilan birga kukun qilib maydalanadi uoki elektr yohud ultratovush yordamida suyuqlik ichida kukunga aylantiriladi.

Fizikaviy kondensirlash usullaridan biri dispersion muhitga qattiq jism bug'ini yuborish usulidir. Bu usul bilan simob, oltingugurt, fosfor zollari olinadi. Rus olimlari A. I. Shalnikov va S. Z. Roginskiy modda bug'ini qattiq sovutilgan sirtida kondensatlab kolloid eritmalar hosil qilish usulini ishlab chiqdilar. Asbobning (3) qismiga bug'lanuvchi modda (masalan, Na), (1) qismiga dispersion muhit (masalan, benzol) va (4) qismiga suyuq havo quyiladi (3-rasm). Asbobning (3) va (1) qismi qizdirilganda natriy va benzol bug'lanib, suyuq havo solingan (4) idish sirtida kondensatlanadi. Suyuq havo olib qo'yilgach (bug'lanib bo'lgach), kondensatlanish natijasida hosil bo'lgan kolloid eritma asbobning (2) qismiga yig'iladi. Fizikaviy

kondensirlash usullariga erituvchini almashtirish usuli ham kiradi. Bu usulning mohiyatini quyidagi misolda ko'rsatib o'tamiz. Ma'lumki, ba'zi organik kislotalar etil spirtda yaxshi, lekin suvda yomon eriydi. Bunday kislotalarning suvdagi eritmalarini hosil qilish uchun, avval, kislota spirtda eritiladi, so'ngra hosil bo'lgan eritmaga asta-sekin suv qo'shib suyultiriladi. Suv spirt bilan har qanday nisbatda aralasha olganligidan, spirta erigan organik kislota suvga o'tgach uning suvdagi kolloid eritmasi hosil bo'ladi. Shu yo'l bilan, masalan, oltingugurtning spirtdagi eritmasiga suv qo'shib, oltingugurtning sut kabi oq kolloid eritmasini hosil qilish mumkin.

Kimyoviy kondensirlash kimyoviy reaksiyalar natijasida kam eruvchan cho'kmalar hosil bo'lishiga asoslangan. Ularga: oksidlanish-qaytarilish, almashinish, gidroliz va boshqa reaksiyalarga asoslangan usullar kiradi.

Qaytarilish usulida chin eritmada erigan modda biror qaytaruvchi vositasida qaytariladi. Masalan, xloraurat eritmasini vodorod peroksid yoki formalin bilan qaytarish, kumush oksidni vodorod bilan qaytarish reaksiyalarini ko'rsatish mumkin. Qaytarish usuli bilan Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Hg, Bi, Te ning zollari olingan.

Oksidlanish usulida molekulyar eritmadagi moddani oksidlash yo'li bilan kolloid eritma hosil qilinadi, masalan  $H_2S$  ni oksidlab oltingugurt zoli hosil qilinadi.

Ikki tomonlama almashinish usuli erimaydigan moddalar hosil bo'ladigan ikki tomonlama almashinish reaksiyalariga asoslanadi. Bu usul bilan, masalan, kumush xlorid gidrozoli hosil qilinadi.

Gidroliz usuli bilan, ko'pincha, metall gidroksidlarining kolloid eritmaları olinadi. Buning uchun metall tuzlarini gidrolizlab kam eriydigan gidroksidlar hosil qilinadi. Suvda kam eriydigan silikatlar, volframat va boshqa kislotalarning zollari ham shu usulda olinadi.

Kolloid eritmalarıni peptizatsiya usuli bilan ham hosil qilish mumkin. Zolning koagullanish mahsulotini qaytadan kolloid eritma holatiga o'tkazish jarayoniga peptizatsiya deyiladi. Peptizatsiyani amalga oshirish uchun kolloid cho'kmasiga (koagulyantga) biror elektrolit qo'shib, erituvchi bilan aralashtiriladi. Kolloid eritma olishda ishlatiladigan elektrolit peptizator deyiladi. Peptizator sifatida elektrolitlar va ba'zi sirt faol moddalar ishlatiladi. Peptizatsiya murakkab jarayon bo'lib, u peptizatorning dispersion muhitga, cho'kma sirtiga yutilishiga, solvat qavatlar hosil bo'lishiga va

boshqalarga bog'liq. A. V. Dumanskiyning fikricha peptizatsiya vaqtida cho'kma bilan peptizator orasida kompleks birikmalar tipidagi bir qator oraliq mahsulotlar hosil bo'ladi, agar kolloid zarrachalar sirtiga stabilizatorning o'zi yutilib kolloid eritma hosil qilsa, bunday peptizatsiya bevosita peptizatsiya deyiladi; agar kolloid zarrachalar sirtiga stabilizatorning o'zi yutilmay, balki uning eruvchan modda bilan hosil qilgan mahsulotlari yutilsa, bilvosita peptizatsiya deyiladi. Masalan,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  cho'kmasiga  $\text{FeCl}_3$  ta'sir ettirib,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ning gidrozolini hosil qilish bevosita peptizatsiyadir, chunki bu holda temir ionlari kolloid zarrachalar sirtiga yutilib, ularda musbat zaryadlar hosil qiladi; musbat zaryadli zarrachalar bir-biridan o'zaro itarilganligi uchun cho'kma tezfa gidrozolga aylanadi.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ning iviq cho'kmasiga  $\text{HCl}$  ning kuchsiz eritmasini ta'sir ettirib,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  gidrozolini hosil qilish bilvosita peptizatsiyaga misol bo'ladi. Bu holda  $\text{HCl}$  bilan  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  orasida sodir bo'ladigan reaksiya mahsuloti ferrioksixlorid  $\text{FeOCl}$  eritmada  $\text{FeO}^+$  va  $\text{Cl}^-$  ionlariga dissotsilanadi. Ushbu sistemada  $\text{FeO}^+$  ionlari peptizator rolini bajaradi.

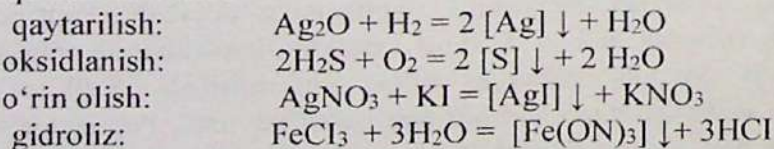
**1. Disperslash usuli.** Disperslash usulida qattiq jism stabilizator bilan birga kukun qilib maydalanadi yoki elektr, ul'tratovush ta'sirida suyuqlik ichida kukunga aylantiriladi. Qattiq jismni kolloid zarrachalar o'lchamida maydalash uchun kolloid tegirmon, vibrotegirmonlar, biserli maydalovchi qurilmalar ishlatiladi.

**2. Kondensatsiya usuli.** Kondensatsiya jarayoni ikki xil bo'ladi: fizikaviy va kimyoviy kondensatsiya.

Fizikaviy kondensatsiya dispersion muhitga qattiq, jism bug'ining yuborish usulidir. Bu usul bilan simob, selen, oltingugurt, fosfor zollari olinadi.

Kimyoviy kondensatsiya kimyoviy reaksiyalar natijasida qiyin eruvchan birikmalar hosil bo'lishiga asoslanadi.

Ular: 1) qaytarilish, 2) oksidlanish, 3) almashinish, 4) gidroliz va boshqa usullar kiradi.



## KOLLOID ERITMALARNI TOZALASH USULLARI.

Kolloid eritmalar hosil bo'lganda ular tarkibida dispers fazadan tashqari, ko'p miqdorda kislota, asos va tuzlar ham bo'ladi. Kolloid eritma barqaror bo'lishi uchun eritmada elektrolitlar ma'lum miqdorda bo'lishi kerak. Demak ortiqcha miqdordagi elektrolitlarni chiqarib yuborish zarur. Bu jarayon kolloid eritmani tozalash deyiladi. Kolloid eritmalarni tozalash uchun dializ, ultrafiltratsiya va elektrodializ usullaridan foydalaniladi.

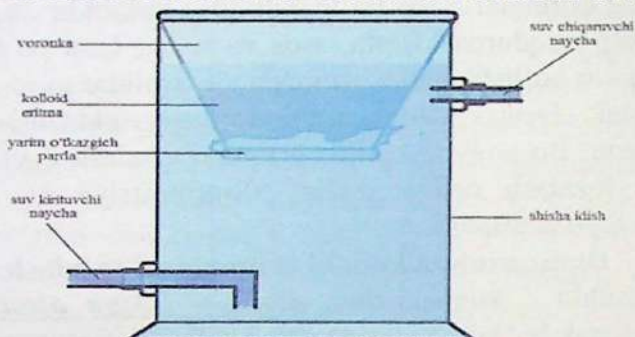
### Dializ usulida kolloid eritmalarni tozalash

Bu usulda (yunonchadan *dializ – ikkiga ajratish*) idishga tozalanishi kerak bo'lgan kolloid eritma solinadi. So'ngra bu idish suv solingan boshqa idishga tushiriladi (1-tasvirga qarang!). Idishdagi suv vaqti-vaqti bilan almashtirib turiladi.

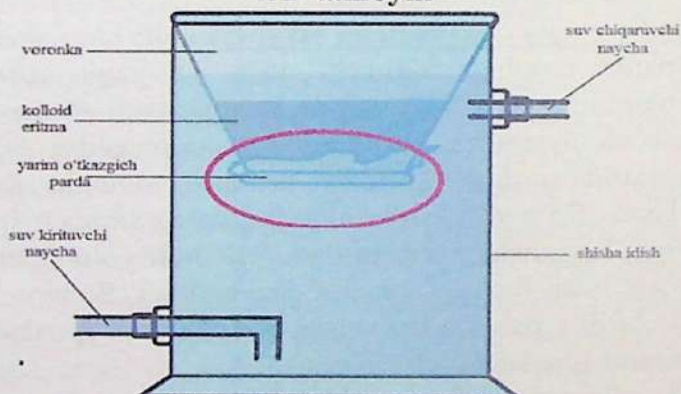
**Kolloidiy parda quyidagicha tayyorlanadi:** biror shisha idishga kolloidiy parda tarkibiga kiruvchi 11% ga yaqin azot bo'lgan nitrostellyulozaning spirt bilan efir aralashmasidagi eritmasi solinadi. So'ngra idishni aylantirib turib, kolloidiy eritmasidan bo'shatiladi. Idish devorlarida qolgan kolloidiy eritmasi mumkin qadar tekis tarqalishi kerak. So'ngra idish to'ng'arilib, uning ichidagi spirt va efir tamomila bug'languncha kutib turiladi. efir hidi yo'qolgandan keyin idish toza suv bilan bir necha marta chayqatiladi. So'ngra pardaning chetlari ko'chirilib, parda bilan shisha o'rtasiga suv quyiladi va hosil bo'lgan parda shishadan ko'chirib olinadi.

Hosil qilingan kolloidiy devorlarida (yoki hayvon pufagi devorlarida) juda mayda teshiklar bo'ladi. (ularning diametri 20-30 nm kattalikda). Bu teshiklardan molekula va ionlar o'ta oladi, lekin kolloid eritmaning zarrachalari o'ta olmaydi, chunki ularning mistellasi tarkibida bir necha minglab molekularlar agregirlangan holda bo'ladi va kolloid zarracha o'lchami ko'p marta kattaroq bo'ladi.

## DIALIZATORNING ISHLASH JARAYONI



6.1-rasm: Sanoatda qo'llaniladigan dializatorning tuzilishi va ish tamoyili



6.2-rasm: Kolloid eritma tarkibidagi ortiqcha elektrolitlarning yarim o'tkazgich membrana orqali suvga o'tish (kolloid eritmaning

tozalanishi) jarayonining ko'rinishi

Kolloid eritmadagi elektrolitlar diffuziyalanib, yarim o'tkazgich parda (membrana) orqali kolloid eritmadan chiqib ketaveradi. Suvni almashtirish bilan kolloid eritmani istalgan darajada tozlash mumkin. Agar uzoq vaqt dializ qilinsa, u holda kolloid eritmadan qo'shimchalar chiqib ketish bilan birga, stabilizator ham chiqib ketishi mumkin; bu esa kolloid sistemani koagulyastiyalanishiga olib kelishi mumkin.

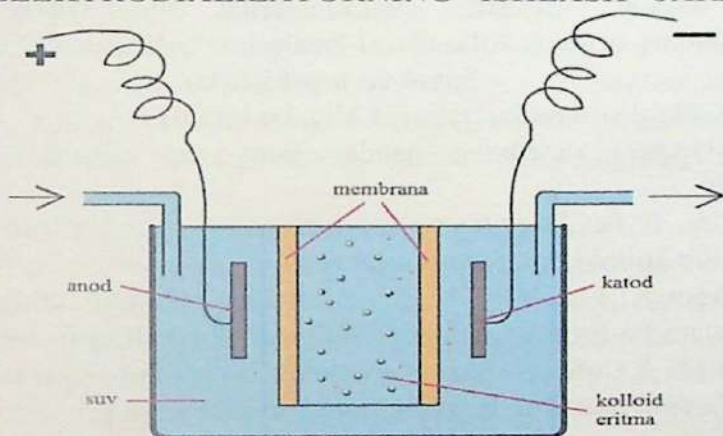
### **Elektrodializ usulida kolloid eritmalarini tozalash**

Bu usuldan sanoat miqyosida ishlab chiqariladigan kolloid kimyo mahsulotlarini (jelatina, yelim..) tozalashda keng foydalaniladi.

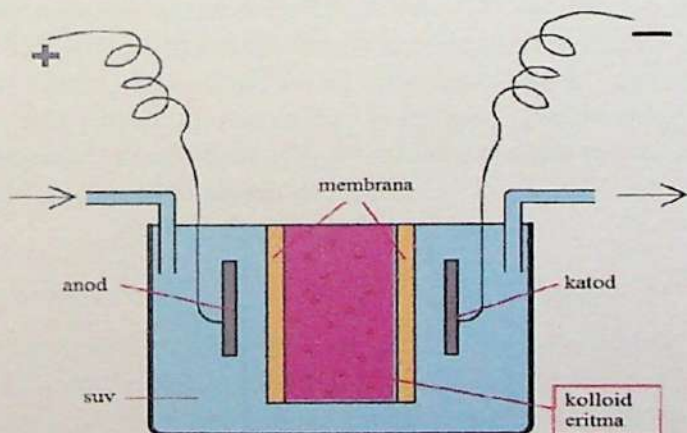
Bu usulning klassik dializ usulidan afzalligi shundagi, kuchli elektr maydoni ta'siri ostida qo'shimcha moddalar – elektrolitlarning kolloid sistemadan chiqib ketish jarayoni ko'p marta tezlashadi.

*(elektrodializatorning ish tartibi 1-4 rasmlarda keltirilgan).*

### **ELEKTRODIALIZATORNING ISHLASH JARAYONI**



**6.3-rasm. Elektrodializatorning umumiy ko'rinishi va ishchi qismlari**



**6.4-rasm. Elektrodializatorlarda tozalash jarayonining borishi.**

1-rasmdan ko'rinib turibdiki, ikki membrana M1 va M2 oralig'iga elektrolitlardan tozalanishi lozim bo'lgan kolloid eritma solinadi. Membranalar tushirilgan idishning bir chekkasiga katod, ikkinchi chekkasiga anod o'rnatiladi. Idish orqali elektr toki o'tkazilganda musbat ionlar katodga, manfiy ionlar esa anodga tomon harakat qiladi. Ular membranadan o'tib, idishning elektrodlar tushirilgan qismiga yig'ila boshlaydi. Tozalangan zol esa idishning ikki membrana o'rtasidagi qismida qoladi (3 va 4-rasmlar). Bu usuldan asosan sanoat korxonalarida (biokimyoviy ishlab chiqarishlarda) organik kolloidlarni tozalashda qo'llaniladi.

### Savol va topshiriqlar

1. Kolloid sistemalar qatoriga nimalar kiradi?
2. Dispers sistemalar qanday jarayonlar asosida sinflarga bo'linadi?
3. 2% li  $\text{FeCl}_3$  eritmasi va distillangan suv berilgan bo'lsa, qanday qilib kolloid eritma tayyorlaysiz?
4. Agar  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  tuzidan 0,1g olib, uni 100 ml suvda eritsangiz, necha foizli eritma hosil bo'ladi? Hosil qilingan eritmaning 100ml ga 1% li  $\text{CuSO}_4$  eritmasidan tomchilab qo'shib, jigar rang tusli zol' hosil qilish mumkin. Reaksiya tenglamasini yozing.

## VII BOB. KOLLOID ERITMALARNING MOLEKULAR-KINETIK VA OPTIK XOSSALARI

### 7.1. Kolloid eritmalarning molekulyar-kinetik xossalari

*Tayanch soʻz va iboralar:* Kolloidlarning diffuziyasi, Broun harakati, eynshteyn va Smoluxovskiy qonunlari, dispergatsion usul, kondensatsion usul, peptizatsiya, dializ, ultrafiltratsiya, elektrodializ, ultratsentrifugalash.

#### Kolloidlarning diffuziyasi

Kolloid sistemalarning molekulyar-kinetik xossalari eng muhimlari qatoriga kolloid zarrachalarning diffuziyalanishi, Broun harakati, kolloid eritmalarning osmotik bosimi va Sedimentatsiya hodisalari kiradi. Sedimentatsiya hodisasi koʻproq dagʻal dispers sistemalarda uchraydi.

Kolloid eritmalardagi zarrachalarning hajmi va massasi molekulyar (chin) eritmalardagi zarrachalar massasidan bir necha marta katta boʻlganligi uchun kolloid eritmadagi zarrachalarning issiqlik harakati tezligi va demak, diffuziya tezligi ham kichik boʻladi. Kolloid eritmalardagi diffuziya tezligi bilan zarrachalarning oʻlchamlari orasidagi bogʻlanishni dastlabrus olimi I.G.Borshchov topgan. Borshchov diffuziya tezligi zarracha radiusiga teskari proporsional ekanligini koʻrsatdi

Diffuziya tezligi Fik aniqlagan qonuniyatlarga boʻysunadi. Fikning birinchi qonuniga muvofiq, eritmaning bir-biridan  $dx$  oraliqda turgan ikki joyi oʻrtasidagi konsentratsiyalar ayirmasi  $dc$  boʻlsa, eritmaning katta konsentratsiyali joyidan kichik konsentratsiyali joyiga  $q$  yuza orqali  $dt$  sekundda oʻtadigan modda miqdori  $dm$  ni (mol hisobida, 1 molda  $6,024 \cdot 10^{23}$  kolloid zarracha mavjud) quyidagi tenglama bilan hisoblab topish mumkin:

$$dm = D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} dt$$

bu formulada  $\frac{dc}{dx}$  - cheksiz kichik diffuziya yoʻli  $dx$  da konsentratsiyaning kamayishi boʻlib, u konsentratsiya gradienti deyiladi:  $D$  - gradient birga teng boʻlganda vaqt birligida (1 sek) yuza birligi ( $1\text{sm}^2$ ) orqali oʻtgan modda miqdorini koʻrsatadi va diffuziya koeffitsienti deyiladi. Diffuziya jarayonida konsentratsiya oʻzgargan

sari uning gradienti  $\frac{dc}{dx}$  ham o'zgaradi. U holda konsentratsiyaning vaqt bo'yicha o'zgarishi Fikning II qonuni asosida topiladi:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2C}{dx^2}$$

SGS sistemada D sm<sup>2</sup>/sek, SI sistemada m<sup>2</sup>/sek bilan o'lchanadi. Diffuziya koeffitsienti uchun eynshteyn tomonidan 1908 yilda quyidagi formula chiqarilgan:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta} \text{ yoki } D = \frac{k \cdot T}{6\pi r \eta}$$

bu erda R – gaz konstantasi, T – absolyut harorat, N – Avogadro soni, η – dispersion muhitning qovushqoqlik koeffitsienti, r – zarracha radiusi, k – Bolsman konstantasi ( $k=1,3806 \cdot 10^{-23}$  j/gradus).

Formuladan muhit haroratsining ko'tarilishi bilan diffuziya tezligining ortishi, muhit qovushqoqligining ortishi bilan esa diffuziya tezligining kamayishini ko'rish mumkin. Zarracha radiusi va muhitning qovushqoqligi ma'lum bo'lsa, bu formula yordamida diffuziya tezligini hisoblab chiqarish mumkin va aksincha, diffuziya tezligi ma'lum bo'lganda kolloid zarrachalarning radiusini hisoblab topish mumkin. Bu metod – zarracha radiusini aniqlashning diffuzion metodi deb ataladi. Hozirgi vaqtda kolloid zarrachalarning radiuslarini topish uchun diffuzion metoddan keng foydalaniladi. Zarrachalarning hajmini hisoblab topgandan keyin uni zarrachalarning zichligiga va Avogadro soniga ko'paytirib, kolloidning molekulyar massasini aniqlash mumkin:

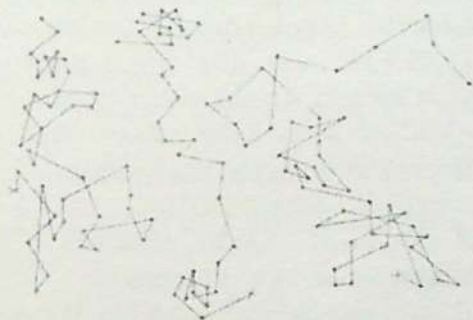
$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N \rho - \text{zarracha moddasining zichligi, } M - \text{kolloidning}$$

molekulyar massasi. Masalan, oqsillarning ana shu usulda topilgan molekulyar massasi (50 000 – 70 000) ularning krioskopik usulda topilgan taqribiy molekulyar massasiga yaqin keladi. SHunday qilib, diffuziya hodisasi kolloid zarrachalar o'lchamlarini va molekulyar massasini aniqlashda katta ahamiyatga ega

### **Kolloid eritmalarda Broun harakati**

Kolloid eritmalarini ul'tramikroskop orqali tekshirib, kolloid zarrachalar doimo harakatda ekanligini ko'ramiz. Ul'tramikroskop kashf qilinishidan bir qancha vaqt ilgari (1827 yilda) ingliz botanigi R.Broun mikroskopdan foydalanib, suyuqlikka aralashgan gul changining to'xtovsiz va tartibsiz harakatda bo'lishini aniqladi. Keyinroq borib, bu harakat Broun harakati deb ataladigan bo'ldi.

Broun shu hodisani xilma-xil moddalarda kuzatib, bu tartibsiz harakat moddaning tabiatiga bog'liq bo'lmay, haroratga, suyuqlikka aralashgan zarrachaning katta kichikligiga va suyuqlikning qovushqoqligiga bog'liq ekanligini topdi. Broun harakatining sababi uzoq vaqtgacha aniqlanmay keldi. O'tgan asrning ikkinchi yarmida gazlar kinetik nazariyasining muvaffaqiyatlari asosidagina Broun harakati sababini aniqlash mumkin bo'ldi. Bu nazariyaga muvofiq, suyuqlik molekulalari hamma vaqt harakatda bo'ladi, ular suyuqlikka tushirilgan zarrachaga kelib uriladi va uni bir tomondan ikkinchi tomonga siljitadi. Demak, Broun harakati suyuqlik molekulalarining issiqlik harakatidan kelib chiqadi. Kolloid zarrachaning harakat yo'li doimo o'zgarib turadi, uning o'tgan yo'lini chizib borish juda qiyin. Perren zarrachaning turgan joyi ma'lum vaqt ichida qancha o'zgarishini aniqlashni taklif qildi. Kolloid zarracha yo'lining ma'lum vaqt ichida o'zgarishi zarrachaning siljishi deyiladi.



**7.1-rasm. Mastika suspensiyasi zarralarining Broun harakati proektsiyasi**

7.1-rasmda mastika suspensiyasining zarrachasi har 30 sekundda o'tgan yo'lining tekislikdagi proyeksiyasi ko'rsatilgan. Zarrachaning siljishi Broun harakatining qanchalik sust yoki tez bo'layotganligi haqida fikr yuritishga imkon beradi.

Kolloid eritmalaridagi diffuziya tezligi bilan zarrachalarning o'lchamlari orasidagi bog'lanish

1905 yilda Eynshteyn va 1906 yilda Smoluxovskiy (bir-biridan bexabar) Broun harakatining kinetik nazariyasini yaratdilar.

Eynshteyn Broun harakatiga gaz qonunlarini tadbiq etib, zarrachaning  $\Delta t$  vaqt ichida o'rtacha siljishining kvadrat qiymatini aniqlash formulasini topdi:

$$\Delta x^2 = 2D \cdot \Delta t$$

bunda  $D$  – erigan moddaning diffuziya koeffitsienti bo'lib, quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

bu yerda  $N$  – Avogadro soni,  $R$  – gaz konstantasi,  $T$  – absolyut harorat,  $\eta$  - suyuqlikning qovushqoqligi,  $r$  – sharsimon zarrachaning radiusi

Agar Eynshteyn tenglamasiga  $D$  ning qiymatini qo'ysak:

$$\Delta x^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{RT}{N\pi\eta} \cdot \Delta t$$

Eynshteyn-Smoluxovskiy tenglamasi kelib chiqadi. Tenglamadagi  $N$  dan boshqa barcha kattaliklarni tajribadan topish va ulardan foydalanib, Avogadro soni  $N$  ni hisoblab chiqarish mumkin. Perren bu formuladan foydalanib, mastika va gummigud suspenziyalari bilan o'tkazilgan tajribalarining natijalari asosida Avogadro soni  $6,85 \cdot 10^{23}$  ekanligini topdi, ya'ni hozirgi zamonda qabul qilingan songa ( $6,024 \cdot 10^{23}$  ga) juda yaqin natija oldi. Bu hol Broun harakatining tabiati to'g'ri hisoblab berilganligini yaqqol ko'rsatdi. Sedimentatsiya kolloid zarrachalar tabiati qanday bo'lishdan qat'iy nazar og'irlik kuchi ta'siri ostida eritma tagiga cho'kadi va bu hodisa sedimentatsiya deyiladi. Sedimentatsiya tufayli kolloid eritmaning kontsentratsiyasi o'zgaradi. Lekin eritmada Broun harakatining mavjudligi Sedimentatsiyaga qarshilik ko'rsatadi. Kolloid zarrachaning o'lchami qancha kichik bo'lsa, Broun harakatining ta'siri shuncha katta bo'ladi. SHu sababli kolloid eritmalarda Sedimentatsiya nihoyatda sust boradi. Lekin kolloid zarrachalarga markazdan qochuvchi kuch ta'sir ettirish bilan Sedimentatsiyani kuchaytirish mumkin. SHu maqsad uchun dastlab 1913 yilda A.V.Dumanskiy tomonidan sentrifuga qo'llanildi. So'ngra 1923 yilda Svedberg Sedimentatsiyani nihoyatda tezlashtiradigan juda kuchli ul'trasentrifugadan foydalanishni taklif qildi. Bunday sentrifugada gidrofob kolloid zarrachalargina emas, balki oqsillar va yuqori molekulyar moddalarning molekularlari ham cho'kadi. Sedimentatsiya tezligini o'lchash orqali kolloid zarrachalarning molekulyar massasini topish mumkin. Sedimentatsiya tezligi bilan muhitning qovushqoqligi va zichligi orasidagi bog'lanish quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$V = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(D-d) \cdot q}{\eta}$  bu erda  $r$ -zarracha radiusi,  $\eta$ -dispersion muhitning qovushqoqligi,  $D$ -zarracha moddasining zichligi,  $d$ -dispersion muhit zichligi,  $q$ -og'irlik kuchi tezlanishi.

## 7.2. Kolloid eritmalarning osmotik bosimi

*Tayanch so'z va iboralar:* Kolloid eritmalar, Mendelev-Klapeyron tenglamasi, osmotik bosim, kolloidlarning molekulyar og'irligini topish, donnaning membrana muvozanati.

Chin eritmalarda bo'lgani singari kolloid eritmalarda ham osmotik bosim bo'ladi. eritmalarning osmotik bosimi hajm birligida bo'lgan molekular va ionlar soniga to'g'ri proporsionaldir. Kolloid eritmalarning hajm birligida zarrachalari soni kam bo'lgani uchun ularning osmotik bosimi (shuningdek, ularda erituvchining muzlash haroratsining pasayishi ham) juda kichik bo'ladi.

Xuddi chin eritmalardagi kabi bu erda ham gaz qonunlarini tadbiiq etish mumkin. Kolloid eritmalar uchun Mendelev-Klapeyron tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$P \cdot v = \frac{\nu}{N} RT \text{ yoki } P = \frac{\nu}{v} \cdot \frac{RT}{N}$$

bu erda  $\frac{\nu}{v}$  kolloid zarrachalarning konsentratsiyasi, ya'ni kolloid eritmaning hajm birligidagi zarrachalar soni,  $N$  – Avogadro soni,  $P$  – osmotik bosim.

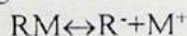
Kolloid eritmalarning osmotik bosimini o'lchash va  $P = \frac{gRT}{mv}$  formuladan foydalanish natijasida kolloidlarning molekulyar massalari topiladi. Ana shunday usul bilan Zerensen tuxum al'buminining molekulyar massasi 43 400 ekanligini, Ader gemoglobinning molekulyar massasi 67 000 ekanligini topgan.

**Donnaning membrana muvozanati haqidagi nazariyasi**  
Ma'lumki, haqiqiy eritmalarning osmotik bosimini o'lchashda devorlari yarim o'tkazuvchi pardadan iborat bo'lgan idishga eritma solinib, idish toza erituvchiga (suvga) botiriladi.

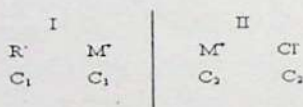
Yarim o'tkazuvchi pardaning bir tomonida eritma, ikkinchi tomonida toza erituvchi bo'ladi. Lekin kolloid eritmaning osmotik bosimini o'lchashda o'tkazgich parda (membra)ning bir tomonida bir necha bir elektrolit eritmasi bo'ladi. Elektrolit membrananing ikkala

tomoniga tarqala oladi. Shuning uchun kolloid eritmaning osmotik bosimi faqat kolloid zarrachalar konsentratsiyasigagina emas, balki elektrolitni ikki tomoniga qanday taqsimlanganligiga ham bog'liq. Agar elektrolit ikkala tomonga birdek taqsimlansa, kolloid eritmaning osmotik bosimi faqat kolloid zarrachalar konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi; bu holda elektrolit borligini nazarga olmaslik mumkin.

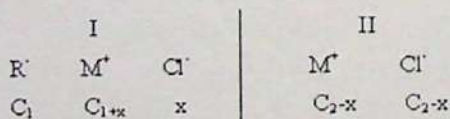
Donnaning fikricha, elektrolit membrananing ikkala tomoniga bir xil tarqalmaydi: bir tomonda ko'p, ikkinchi tomonga kam bo'lishi mumkin. Masalan, kolloid eritma membrananing bir tomoniga joylashgan bo'lsin, membrana shu xususiyatiga egaki, o'zi orqali kolloid eritmani o'tkazmaydi, lekin elektrolitni bema'lol o'tkazaveradi. Masalani soddalashtirish maqsadida kolloid eritmaning kolloid elektrolit RM eritmasi deb qaraylik; bu elektrolit kolloid anioniga va metall kationiga dissotsilanadigan bo'lsin:



Membrananing ikkinchi tomoniga haqiqiy elektrolit, masalan, MCl eritmasi solaylik. Protsess boshlanishidan avval sistemaning tarkibini quyidagicha deb tasavvur qilaylik:



bu yerda C<sub>1</sub>-R<sup>-</sup> ionlarning dastlabki konsentratsiyasi, C<sub>2</sub>-Cl<sup>-</sup> ionlarning dastlabki konsentratsiyasi. M<sup>+</sup> va Cl<sup>-</sup> ionlar membrananing I tomonidan II tomoniga va II tomonidan I tomoniga o'ta boshlaydi; lekin R<sup>-</sup> - anionlari har doim I tomonida qolaveradi. M<sup>+</sup> va Cl<sup>-</sup> ionlarning harakati asta-sekin muvozanat holatiga keladi; bunda membrananing u tomonidan bu tomoniga, bu tomonidan u tomoniga o'tadigan ionlar soni vaqt birligida bir-biriga teng bo'lib qoladi. Ikkinchi tomondan birinchi tomonga o'tgan M<sup>+</sup> va Cl<sup>-</sup> ionlarning miqdorini x deb olaylik, u vaqtda muvozanat holatdagi sistema quyidagicha tasvirlanadi:



Bu kabi muvozanat uchun:

$$(C_1+x)x=(C_2-x)^2$$

ifodani yozish mumkinligi aniqlandi va quyidagi xulosalarga kelindi:

1) MCl elektrolit membrananing ikkala tomoniga bir xilda tarqalmaydi,

2) kolloid eritma joylashgan tomonda elektrolit konsentratsiyasi kamroq bo'ladi,

3) MCl membrananing ikkala tomonida baravar taqsimlanmaganligi uchun eritmada qo'shimcha osmotik bosim (Donnaning osmotik bosimi) va elektr potentsiallar ayirmasi (membrana potentsiali) vujudga keladi.

Agar yuqoridagi tenglamadan  $x$  ni topsak, quyidagi ifoda chiqadi:

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2}$$

bu tenglama Donnan tenglamasi nomi bilan yuritiladi.

Agar elektrolit konsentratsiyasi  $C_2$  kolloid eritma konsentratsiyasi  $C_1$  ga qaraganda kichik bo'lsa, ya'ni  $C_2 < C_1$  bo'lsa, u holda  $\frac{C_2}{C_1 + 2C_2}$  nisbat nolga yaqin bo'lganidan, elektrolit II tomondan I

tomonga deyarli o'tmaydi. Agar  $C_2 > C_1$  bo'lsa, ya'ni kolloid eritma konsentratsiyasiga qaraganda elektrolit konsentratsiyasi ortiq bo'lsa,  $\frac{C_2}{C_1 + 2C_2}$  nisbat  $\frac{1}{2}$  ga yaqin bo'ladi. U holda elektrolit ikkala tomonga

qariyb baravar tarqaladi. Agar  $C_2 = C_1$  bo'lsa, u holda  $x = \frac{C_2}{3}$  ga tengdir:

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} = \frac{C_2^2}{C_2 + 2C_2} = \frac{C_2}{3}. \text{ Demak, } C_2 = C_1 \text{ bo'lganida membrananing II}$$

tomonidan I tomoniga dastlab olingan elektrolit ionlarining uchdan bir qismi o'tadi. Donnan effekti (ya'ni elektrolit ionlarining I va II tomonlarga baravar taqsimlanmasligi) biologiya sohasida ahamiyatga sazovordir.

Osmotik bosim erituvchining yarim o'tkazgich parda orqali o'z-o'zicha o'tish jarayoni osmos deb ataladi. Osmosni vujudga keltiradigan kuchning yarim o'tkazgich parda sathiga nisbati osmotik bosim  $\pi$  deyiladi.

Vant-Goff qonuniga binoan osmotik  $\pi = \nu kT$  tenglama bilan ifodalanadi. Bu erda:  $\nu$  – konsentratsiya, ushbu tenglama suyultirilgan eritmalar (zollar) uchun xosdir. Kolloid eritmalarining osmotik bosimi " $\pi$ " chin eritmalarining osmotik bosimidan kam ahamiyatga ega va kolloid sistemalar agregativ jihatdan beqaror bo'lganligi uchun

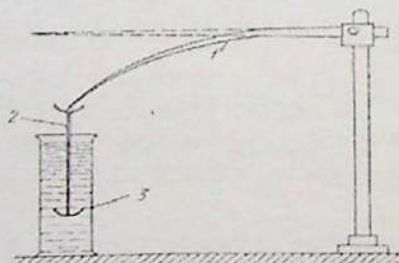
ularning osmotik bosimi doimiy emas. Osmotik bosim zarrachaning o'lchamiga ham, tabiatiga ham bog'liq emas. Osmotik bosimni " $\pi$ " bilgan holda zarracha o'lchamini " $r$ " topish mumkin. Vant-Goff qonuniga ko'ra

$\pi = CkT$ ,  $C = n/V$ ,  $n = m/M$  bo'lgani uchun  $M$  ni ham topish mumkin: " $n$ " qiymatini qo'yib  $C = m/MV$  topiladi va Vant-Goffa tenglamasiga  $C$  ning qiymati qo'yilsa u holda  $\pi V = m kT/M$  ga ega bo'lamiz. Demak osmotik bosimni bilgan holda kolloidlarning molekulyar og'irligini xisoblab topish mumkin.

### 7.3. Sedimentatsiya

Tayanch so'z va iboralar: Kolloid eritmalarning rangi, kolloid eritmalarda yorug'likning yoyilishi, kolloid eritmalarini o'rganishda nefelometr va ul'tramikroskopning ahamiyati, rentgenografiya, elektronografiya usullari.

Sedimentatsiya tezligining dispersion muhit qovushqoqligiga teskari proporsionalligi formuladan ko'rinib turibdi. Bir xil dispersion muhitda bo'lgan turli modda eritmalarining Sedimentatsiya tezligi o'sha dispers fazaning radiusi kvadratiga, dispers faza va dispersion muhit moddalarning zichliklari ayirmasiga to'g'ri proporsionaldir. Avval yirik zarrachalar, undan keyin esa mayda zarrachalar cho'kadi. Albatta  $D > d$  bo'lgan hollardagina cho'kish kuzatiladi. Agar  $D < d$  bo'lsa, aksincha dispers faza suyuqlik sirtiga qalqib chiqadi. Sedimentatsiya tezligini aniqlash uchun N.A.Figurovskiyning sedimentator deb ataladigan asbobidan foydalaniladi (3-rasm).

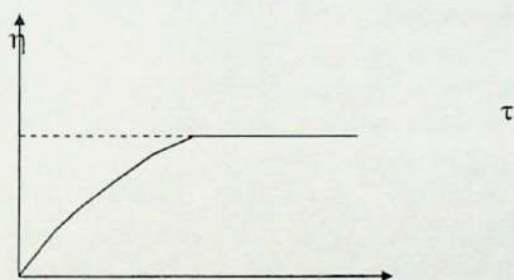


7.2-rasm. Figurovskiy asbobi (sedimentator).

1-kvarsdan yasalgan shayn; 2-shisha ip; 3-tarozi pallachasi.

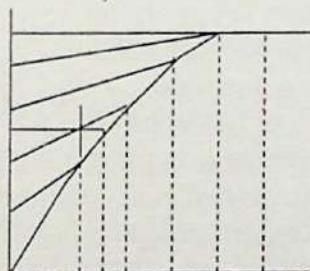
Bu usulning mohiyati shundaki, suspenziya ichiga joylashgan pallachaga (t) vaqt ichida cho'kkan modda massasi (m) aniqlanadi.

Tajriba natijalarini grafik orqali ham ifodalash mumkin. Buning uchun absissalar o'qiga vaqtni, ordinata o'qiga modda massasini qo'yib sedimentatsion diagrammasi hosil qilinadi (7.2-rasm).



7.2-rasm. Sedimentatsion diagramma.

Sedimentatsiya diagrammasining chiziqlari turli suspenziyalar uchun turlicha bo'ladi. Bu chiziqlardan foydalanib, suspenziyadagi zarrachalarning o'rtacha radiuslarini aniqlash mumkin. Shuningdek, agar sistema polidispers bo'lsa, Sedimentatsiya diagrammasidan foydalanib, suspenziyalarning qancha foizi qanday disperslikka ega ekanligini hamda suspenziya fraksiyalarining nisbiy miqdorlarini aniqlay olamiz (7.3-rasm).



7.3-rasm. Polidispers suspenziyaning sedimentatsion diagrammasi.

Perren tenglamasi

Perren 1911 yilda gazlarning kinetik nazariyalari asosida qo'lga kiritilgan xulosalarni dispers sistemalarga tadbiq etish natijasida dispers sistemaning balandliklari bilan bir-biridan farq qiladigan ikki zonasining 1 sm<sup>3</sup> hajmda bo'lgan zarrachalarning soni orasidagi

nisbat bilan zonalarning balandliklari  $h_1$  va  $h_2$  o'rtasida quyidagi bog'lanish borligini ko'rsatdi:

$$2,303 \lg \frac{n_1}{n_2} = \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho - \rho_0) (h_2 - h_1) \frac{N}{RT}$$

Bu tenglama Perren tenglamasi deyiladi. Bu yerda  $\rho$  - dispers zarracha moddasining zichligi,  $\rho_0$  - dispersion muhit moddasining zichligi,  $h_1$  - pastroqdagi zona balandligi,  $h_2$  - yuqoriroqdagi zona balandligi,  $h_1$  - pastroqdagi zonaning  $1 \text{ sm}^3$  hajmida bo'lgan zarrachalar soni,  $N$  - Avogadro soni,  $g$  - erning tortish kuchi tezlanishi,  $r$  - zarracha radiusi,  $R$  - universal gaz konstantasi,  $T$  - dispers sistemaning absolyut haroratsi.

Perren tenglamasi gazlarning kinetik nazariyasidan kelib chiqadigan gipsometrik (yoki barometrik) qonun formulasiga asoslanadi. Agar balandlik  $h$  bo'lsa, bu balandlikdagi havo bosimi  $P_1$  bilan Er sirtidagi havo bosimi  $P_0$  orasidagi gazlarning kinetik nazariyasiga ko'ra quyidagi bog'lanish (Laplas tenglamasi) mavjud:

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

Agar bu tenglamadan  $h$  ni topsak:

$$h = \frac{2,303 \cdot RT}{M \cdot g} \cdot \lg \frac{P_0}{P_1} \quad \text{kelib chiqadi.}$$

Bundan foydalanib, qanday balandlikda havoning bosimi er sirtidagi bosimidan ikki marta kamayishini hisoblab chiqishi mumkin.

Bu holda  $\frac{P_0}{P_1} = 2$  bo'lgani uchun  $h$  quyidagicha hisoblanadi:

$$h = \frac{2,303RT}{M \cdot g} \lg \frac{P_0}{P_1} = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 300}{29 \cdot 981} \lg 2 = 6 \cdot 10^5 \text{ sm} = 6 \text{ km}$$

Demak, havo bosimi  $27^\circ\text{C}$  da 6 km balandlikda ko'tarilgandan keyin ikki marta kamayadi. Bu balandlikni faqat havo uchun emas, balki har qanday molekulyar massaga ega bo'lgan gaz uchun ham hisoblab topish mumkin.

Perren o'z tenglamasida gipsometrik qonun formulasidagi  $\frac{P_0}{P_1}$

nisbatni  $\frac{n_1}{n_2}$  nisbat bilan almashtirdi. U o'z tenglamasini sinab ko'rish

natijasida atom va molekularlarning realligini isbotlashga muvaffaq bo'ldi. Perren Afrikada o'sadigan gummi-gud nomli daraxt shirasidan chirk (mastika) tayyorlab, undan maxsus sentrifuga yordamida

sharchalar hosil qildi. Ularni suvga solib dispers sistema tayyorladi. Bu sistemaga cho'kmay qoladigan sharchalarning radiuslari  $2,1 \cdot 10^{-5}$  sm chamasida edi. Perren mikroskop yordamida bir-biridan  $1/1 \cdot 10^{-2}$  sm farq qiladigan ikki balandlikdagi hajm birligida bo'lgan zarrachalar soni 100:12 nisbatida ekanligini topdi. Bu qiymatlarni o'z tenglamasiga qo'yib tajribalaridan birida Avogadro soni  $6,5 \cdot 10^{23}$  ga teng ekanligini hisoblab

chiqardi:

$$N = \frac{2,303 \cdot RT \cdot 3}{4\pi^3 g(\rho - \rho_0)(h_2 - h_1)} \lg \frac{n_1}{n_2} = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 293 \cdot 3}{4 \cdot 3,14 \cdot (2,1 \cdot 10^{-5})^3 \cdot (1,19 - 1)981} \times \frac{1}{1,1 \cdot 10^{-2}} \lg \frac{100}{12} = 6,5 \cdot 10^{23}$$

(bu yerda 1,19 – dispers zarracha moddasining zichligi, 1 – suvning zichligi). Perren hisoblab chiqargan Avogadro sonining qiymatlari boshqa metodlar asosida topilgan qiymatlarga nihoyatda yaqinligi Perrenning kolloid zarrachalar zolda gaz molekulariga o'xshash harakatlanadi, degan taxmini tasdiqladi.

Broun harakatini yanada batafsil va chuqur tekshirish natijasida **fluktuatsiyalar nazariyasi** yaratildi. Fluktuatsiya deganda, ayni sistemaning mikroobektlardagi zichlik, konsentratsiya yoki boshqa parametr qiymatlarining o'rtacha muvozanat qiymatlaridan chetga chiqish hodisasi tushuniladi.

Masalan, Svedberg ma'lumotlariga ko'ra oltin zolining  $1000 \text{ nm}^3$  hajmida dispers faza zarrachalarining o'rtacha soni 1,545 ga teng, lekin ayrim vakillarda bu qiymat 0 bilan 7 orasida bo'ladi. O'rtacha qiymatdan chetga chiqishning sababi shundaki, zarrachalarning betartib harakati natijasida sistemaning mikrohajmiga kelib qoladigan zarrachalar soni ba'zan ko'p, ba'zan esa kam bo'lishi mumkin. Shunday qilib, fluktuatsiya diffuziyaga qarama-qarshi jarayon ekanligiga ishonch hosil qilamiz, lekin bu ikkiala jarayon – zarrachalar issiqlik harakatining oqibati ekanligini unutmash kerak. Diffuziya o'z-o'zicha sodir bo'ladigan jarayon ekanligi sababli, termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq, qaytmas holda sodir bo'ladi, fluktuatsiyalarning borligi esa termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik xarakterga ega ekanligini, ya'ni bu qonun alohida zarracha (yoki oz sondagi zarrachalar) uchun qo'llanila olmasligini ko'rsatadi. Demak diffuziya va fluktuatsiya hodisalarning mavjudligi – dialektik materializmning qarama-qarshiliklar birligi haqidagi

qonunining to'g'ri ekanligini ko'rsatuvchi isbotlardan biridir, deb xulosa chiqara olamiz.

#### 7.4. Dispers sistemalarning optik xossalari

Tayanch so'z va iboralar: Kolloid eritmalarning rangi, kolloid eritmalarda yorug'likning yoyilishi, kolloid eritmalarni o'rganishda nefelometr va ul'tramikroskopning ahamiyati, rentgenografiya, elektronografiya usullari.

Optik xossalariga: yorug'likning kolloid eritmalarda tarqalishi, kolloid eritmalarning rangi, yorug'likning kolloidlarga yutilishi, ultramikroskop, elektromikroskopik va rentgenografik xossalari kiradi.

**Rangi:** Yorug'lik nuri qismlarining yutilish xossasi bilan difraktsiya ya'ni yorug'lik zarrachani o'rab o'tishi hodisasining birga qo'shilishi natijasida kolloid eritmada biror rang hosil bo'ladi. Zollarning o'tayotgan yorug'likdagi rangi disperslik darajasiga, zarrachalarning ximiyaviy tabiatiga va shakliga bog'liq holda o'zgaradi. Masalan: kumush zoli dispers darajasiga ko'ra rangi:

| Zarracha o'lchami | Zol'ning rangi |
|-------------------|----------------|
| 79 nm             | To'q sariq     |
| 90 nm             | Qizil          |
| 110 nm            | Ko'k binafsha  |
| 160 nm            | Ko'k           |

**Kolloid sistemada yorug'lik yoyilishi:** Jism zarrachalarining o'lchamlari tushayotgan yorug'likning to'lqin uzunligidan ancha kichik bo'lsa yorug'likni yoyilishi kuzatiladi. Shuning uchun kolloid sistemalar yorug'lik nuri bilan yoritilganda dispers faza zarrachalari tushayotgan yorug'lik nurlarini yoyib yuboradi. Dispers sistemadan intensiv yorug'lik nuri o'tkazib sistemaga yorug'lik nuri yo'nalishiga nisbatan biror burchak bilan qaraganimizda sistema ichida yorug'lik konusni ko'ramiz. Bu hodisani Faradey – Tindal' effekti deyiladi. Sababi: kolloid zarrachaga tushgan yorug'lik zarrachalar tomonidan yoyiladi. Natijada xar qaysi zarracha xuddi yorug'lik beruvchi nuqtadek bo'lib ko'rinadi. Mayda zarrachalarni yorug'likni yoyilish

hodisasi opalestsentsiya deyiladi. Chin eritmalar va toza suyuqliklarda yorug'lik nihoyatda kam yoyiladi.

Faradey–Tindal' effekti intensivligi zolning disperslik darajasi ortishi bilan kuchayadi. Kolloid zarrachalardan nurning yoyilishi hodisasi o'sha nurning to'liqin uzunligiga bog'liq bo'ladi. Dag'al dispers sistemalarda muhit bilan zarracha chegarasida yorug'likning tartibsiz qaytishi va betartib sinishi natijasida yorug'likning yoyilishi hodisasi kuzatiladi. Lekin kolloid eritma zarrachalarining o'lchamlari yorug'likning to'liqin uzunligidan kichik bo'lgani uchun difraktsiya, ya'ni yorug'lik zarrachani "o'rab o'tib", o'z yo'nalishini o'zgartirish hodisasi vujudga keladi.

Reley qonunlariga muvofiq kolloid zarrachadan yoyilayotgan nurning intensivligi:

$$I = k I_0 \cdot vV^2 / \lambda^4 \cdot (n_1^2 - n_2^2 / n_1^2 - 2n_2^2)^2$$

$J_0$  - yorituvchi nurning intensivligi

$v$  - sistemaning xajm birligidagi zarrachalar soni

$v$  - har qaysi zarrachaning xajmi

$n_1$  - kolloid zarracha xosil qilgan moddaning yorug'likni sindirish koeffitsienti

$k$  - proportsionallik koeffitsienti

bu formula zarrachaning o'lchamlari 40 – 70 nm dan katta bo'lgan sistemalar uchungina qo'llaniladi.

Dispers faza va dispers muhit moddalarining yorug'likni sindirish koeffitsientlari o'rtasidagi farq qancha katta bo'lsa Faradey – Tindal' effekti shuncha ravshan ko'rinadi.

To'liqin uzunliklari kichik bo'lgan binafsha va xavorang nurlar kolloid sistemalarda yaxshi yoyiladi, lekin to'liqin uzunligi katta bo'lgan qizil nur yaxshi yoyilmaydi. Faradey – Tindal effekti zolning konsentratsiyasi haqida fikr yuritishga imkon beradi. Kolloid eritmani konsentratsiyasini aniqlovchi asbobga nefelometr deyiladi. Nefelometrning ishlashi sinaladigan zolda yoyilgan yorug'lik intensivligining standart zolda yoilagn intensivligi bilan solishtirib ko'rishga asoslangan.

Ul'tramikroskopiya yordamida ma'lum xajmdagi zarrachalarning soni hisoblab topiladi, lekin zarrachaning shakl va o'lchamlarini bevosita aniqlab bo'lmaydi.

Bu usulda zarrachaning shaklini aniqlasa bo'ladi, masalan: kolloid zarrachalar tayloqcha shakliga ega bo'lsa ultramikroskopiyada ko'radigan yorug' nuqtalarning ravshanligi o'zgarib turadi.

Kolloid zarrachalar shaklini elektromikroskop yordamida aniq ko'rish mumkin. Bu asbobdan foydalanib kolloid zarrachalarni va xatto polimer molekulalarini, 0,5–1nm kattaligidagi zarrachalarni ko'rish mumkin. Kolloid zarrachalarning ichki sferasi va uning turli jarayonlar vaqtidagi o'zgarishi rentgenografik va elektronografiya usullarida aniqlanadi. Rentgenografiya usulida kolloid zarrachani ichki tuzilishi haqida ma'lumot olish mumkin. Bu usulda turli kolloidlarning ko'pchiligi kristall tuzilishga ega ekanligi aniqlandi. Kolloid sistemalarda dispers faza sirtini tekshirishda elektronografiya usulidan foydalaniladi. Bu usulda sirt qatlamda tuvchi atomlararo masofalarni bevosita aniqlash mumkin va ayniqsa adsorbsion qavatlarni puxta o'rganish mumkin.

**1. Kolloid eritmalarida yorug'likning tarqalishi. Tindal-Faradey effekti.** Kolloidlarning optik xossalari qatoriga yorug'likning kolloid eritmalarida tarqalishi, kolloid eritmalarining rangi, yorug'likning kolloidlarga yutilishi, qutblangan yorug'lik tekisligining aylanish hamda ultramikroskopik, elektronmikroskopik va rentgenoskopik xossalari kiradi. Zollarga rangdorlik xossalari xos. Zollarning o'tayotgan yorug'likdagi rangi ularning darajasiga, zarrachalarning kimyoviy tabiati va shakliga bog'liq holda o'zgaradi. Disperslik darajasi yuqori bo'lgan metal zollarining rangi, odatda, qizil va to'q sariq, disperslik darajasi past bo'lgan metal zollari binafsha va ko'k tusli bo'ladi. Masalan, oltinning disperslik darajasi yuqori bo'lgan zollari qizil tusli bo'lib, disperslik darajasi past bo'lgan zollari binafsha va ko'k tuslidir. Metal zollarining o'tayotgan yorug'likdagi rangi yutilgan nurning to'lqin uzunligiga ham bog'liq. Projector nuri, tuman, tutun havo ranglidir. Osmonning ko'k tusda bo'lishiga sabab quyosh nurining havo qavatlarida to'lqin uzunligiga qarab turli darajada tarqalishidir.

Agar jismga tushayotgan yorug'likning to'ldin uzunligi jism zarrachalariga qaraganda kichik bo'lsa, yorug'lik geometric optika qonunlariga muvofiq, jismdan qaytadi. Lekin jism zarrachalarining kattaligi tushayotgan nurning to'lqin uzunligidan ancha kichik (masalan, uning 0,1 qismi qadar) bo'lsa, bu holda sodir bo'ladigan optic hodisalar ichida yorug'likning tarqalishi asosiy o'rinni tutadi.

Shuning uchun kolloid dispers va dag'al sistemalar ko'zga ko'rinadigan yorug'lik nuri bilan yoritilganda, dispers faza zarrachalari tushayotgan yorug'lik nurlarini tarqatib yuboradi. Dispers sistemadan intensiv yorug'lik nuri o'tkazib, sistemaga yorug'lik nuri qo'nalishiga nisbatan biror burchak ostida qaraganimizda, uning ichida yorug'lik konusni ko'ramiz. Bu hodisani avval Faradey, so'ngra Tindal tekshirgan edi. Shuning uchun bu hodisa Tindal-Faradey effekti deb ataladi. Tindal-Faradey effektini ko'rish uchun to'rt qirrali shisha idishga (kyuvetaga) dispers sistema (C) solinadi-da, qora parda oldiga qo'yilib, proeksion fonar (A) bilan yoritiladi (8-rasm). Bu tajribada yorug'lik konus hosil bo'ladi, buning sababi shundaki, kolloid zarrachalarga tushgan yorug'lik zarrachalar tomonidan tarqatiladi, natijada har qaysi zarracha xuddi yorug'lik beruvchi nuqtadek bo'lib ko'rinadi. Mayda zarrachalarning yorug'lik tarqatish hodisasi opalestsensiya deyiladi. Chin eritmalarda, toza suyuqliklar aralashmasida yorug'lik nihoyatda kam tarqaladi va Tindal-Faradey effekti yuz bermaydi. Uni faqat maxsus asboblar yordamida ko'rish mumkin. Ba'zan tashqi ko'rinishiga qarab kolloid eritmani chin eritmadan ajratib bo'lmaydi, ayni sistemani kolloid yoki chin eritma ekanligini aniqlashda Tindal-Faradey effektidan foydalaniladi. Tindal-Faradey effektining intensivligi zolning disperslik darajasi ortishi bilan kuchayadi, disperslik ma'lum darajaga borganda maksimumga etadi-da, so'ngra pasayadi.

Dag'al dispers sistemalarda (ularning zarrachalari yorug'lik to'lqin uzunligidan katta bo'lganligi sababli) muhit-zarracha chegarasida yorug'likning tartibsiz qaytishi va betartib sinishi natijasida yorug'likning sochilishi hodisasi kuzatiladi. Dagal diapars sistemalarda to'lqin uzunliklari turlicha bo'lgan nurlar bir xilda tarqaladi. Agar sistemaga oq nur tushsa, sistemadan tarqalgan nur ham oq bo'ladi.

Kolloid zarrachalardan nurning tarqalish hodisasi o'sha nurning to'lqin uzunligiga bog'liq bo'ladi. Reley qonuniga muvofiq, kolloid sistema orqali yorug'lik o'tayotganida difraksiya tufayli tarqalgan yorug'likning intensivligi kolloid zarrachalarning soniga, zarracha hajmining kvadratiga mutanosib bo'lib, tushayotgan nur to'lqin uzunligining to'rtinchi darajasiga nomutanosibdir:

$$J = kJ_0 \frac{vV^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

Bunda  $J_0$ —yorituvchi nur ravshanligi (intensivligi),  $J$ —kolloid zarrachadan tarqalayotgan nur intensivligi,  $v$ —sistemaning hajm birligidagi zarrachalar soni,  $V$ —har qaysi zarrachaning hajmi,  $n_1$  — kolloid zarrachani hosil qilgan moddaning yorug'likni sindirish ko'effitsienti,  $n_2$  — dispersion muhitni hosil qilgan moddaning yorug'likni sindirish ko'effitsienti,  $k$ —mutanosiblik ko'effitsienti,  $\lambda$ —tushayotgan nur to'liq uzunligi.

Bu tenglamadagi  $n_1$  ning qiymatigina moddaning kimyoviy tabiatiga bog'liq. Agar  $n_1$  va  $n_2$  lar o'zaro teng bo'lsa, bunday sistemada Tindal-Faradey effekti kuzatilmaydi. Ikki faza moddalarining yorug'likni sindirish ko'effitsientlari o'rtasidagi ayirma qanchalik katta bo'lsa, Tindal-Faradey effekti shunchalik ravshan namoyon bo'ladi.

Reley tenglamasi zarrachalarning radiusi yorug'lik to'liq uzunligining 0,1 qismidan, ya'ni zarrachalarning o'lchami 40-70 nm dan katta bo'lmagan, kolloid eritmalar uchungina qo'llanila oladi. Tenglamadan ko'rinib turibdiki, yoyilgan nurning to'liq uzunligi tushyotgan nur to'liq uzunligining to'rtinchi darajasiga nomutanosib bo'lganligi sababli yoyilish natijasida polixromatik nur ancha qisqa to'liq uzunligiga ega bo'lgan bo'laklarga ajraladi. Shu sababli kolloid eritmani yon tomondan polixromatik (ya'ni oq) nur bilan yoritilganda kolloid eritma zangoriroq tusga ega bo'ladi.

Ultramikroskop va electron mikroskop ishlash prinsiplari, rentgenografiya, elektronografiya metodlari.

Kolloid eritma zarrachalarining o'lchami 100 nm dan kichik bo'ladi; ammo ko'zga ko'rinadigan yorug'lik to'liqinining uzunligi 380-760 nm orasida bo'ladi. Shu sababdan oddiy mikroskop vositasida kolloid eritma zarrachalarini ko'rib bo'lmaydi. 1903 yilda Zigmondi Tindal-Faradey effektidan foydalanib, ultramikroskop yasadi (9-rasm). Oddiy mikroskop bilan ultramikroskop orasidagi asosiy farq shundaki, oddiy mikroskopda ko'riladigan jism yorug'lik manbai bilan mikroskop oralig'iga qo'yiladi, ultramikroskopda esa yon tomonidan yoritiladi, demak kuzatuvchiga kolloid zarrachalar tomonidan tarqatilgan yorug'lik ko'rinadi. Ultramikroskopda manbadan tushayotgan nur bilan ko'rinadigan nur bir-biriga perpendikulyar bo'ladi va manbadan chiqqan nur mikroskopga

tushmaydi, shuning uchun bu mikroskopda qorong'ulik ko'rinadi. Manbadan chiqqan nur kolloid zarrachaga tushirilganda, zarracha bu nuru tarqatadi va natijada zarracha yorug'lik manbai sifatida xizmat qiladi.

Ultramikroskopda zarrachaning o'zi emas, shu zarracha tomonidan tarqatilgan nur ko'rinadi. Bunday mikroskop yordamida faqat ma'lum hajmga ega bo'lgan kolloid zarrachalarning soni hisoblanadi, lekin har qaysi zarrachaning shakli va katta-kichikligini bevosita aniqlab bo'lmaydi. Ammo, ba'zi usullardan foydalanib, bu usulda olingan natijalar asosida zarrachalarning o'lchamini taxminan hisoblab olinadi. Kolloid sistemalar polidispers bo'lganligi uchun hamma vaqt zarrachalarning o'rtacha radiusi topiladi. Ultramikroskop yordamida hajm birligidagi zarrachalar soni  $n$  ni hisoblab olinishi mumkin.

Dispers faza moddasining zichligi  $d$ , zarrachalar soni  $n$  va kolloid eritmaning massa konsentratsiyasi  $C$  ma'lum bo'lsa, zarracha hajmini  $v$  hisoblab olinishi qiyin emas:

$$v = \frac{C}{nd}$$

Agar zarrachani sfera shaklga ega deb faraz qilsak, uning hajmi  $\frac{4}{3}\pi r^3$  ga teng bo'ladi (bunda  $r$  – zarrachalarning o'rtacha radiusi); binobarin  $\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{C}{nd}$ ; kub shaklidagi zarracha uchun  $V=1^3$  yoki  $1=\sqrt[3]{V}$ ; sferik

zarracha uchun  $v = \frac{4}{3}\pi r^3$  yoki  $r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}$  bo'ladi.

Kolloid zarrachalarning shaklini elektron mikroskop yordamida aniqlash mumkin.

1943 yilda elektron mikroskop kashf qilindi. Elektron mikroskopda yorug'lik nuri o'rnida elektronlar oqimidan foydalaniladi, chunki ularni elektromagnitlar yordamida boshqarish qulay. Bu mikroskopda katoddan chiqqan elektronlar oqimi elektromagnit g'altakning magnit maydoniga kiradi. Bu maydon elektronlarni zichlashtiradi, tekshirilayotgan jismga yuboradi. Elektronlar jismning zich qismlaridan kam, zich bo'lmagan qismlaridan ko'p o'tib, ikkinchi va uchinchi magnit maydonlariga boradi, natijada ekranda yoki fotoplastinkada jismning kattalashgan tasviri hosil bo'ladi.

Kolloid zarrachalarining ichki strukturasi va uning turli jarayonlar vaqtida o'zgarishi rentgenograf va elektronograf usullari yordamida aniqlanadi. Kolloid sistemalarni tekshirishda bu usullarning biri roentgen nurlarining, ikkinchisi esa elektronlar oqimining qo'llanilishiga asoslangan. Rentgenograf usulidan foydalanib, kolloid zarrachalarning ichki tuzilishi haqida ma'lumot olish mumkin. Kolloid zarracha o'lchamlari nihoyatda kichik bo'lganligi uchun kolloid sistemalarning rentgenograf yordamida olingan monokristallar qo'llanilishiga asoslangan Laue diagrammalari u qadar aniq chiqmaydi; ko'pincha bu sohada Debay-Sherrer diagrammalarini hosil qilish bilan chegaralanadi. Debay – Sherrer diagrammalarini tekshirish yo'li bilan xilma-xil kolloidlarning ko'pchiligi kristall tuzilishga ega ekanligini aniqlash mumkin bo'ldi. Ayniqsa o'gir metallarning zollari va ularning birikmalaridan hosil bo'lgan zollarni tekshirish samarali natijalar berdi. Buning sababi shundaki, rentgen nurlari og'ir metal atomlariga tushganda nur nihoyatda kuchli yoyiladi. Bu hodisaga dispersion muhit u qadar halal bermaydi.

### Nefelometriya metodi.

“Opalestsensiya” hodisasiga asoslanib, kolloid eritmalarining kontsentratsiyasini va kolloid zarrachalarning o'rtacha o'lchamini aniqlaydigan asbob – nefelometr deb ataladi (10-rasm). Agar ma'lum nur manбайдan foydalanilsa, aniq dispers faza va aniq dispersion muhitlar uchun Reley tenglamasiga kiradigan ba'zi kattaliklar ( $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\lambda$ ,  $\rho$ ) o'zgarmay qoladi. Shundan Reley tenglamasi quyidagi qisqa shaklni oladi:

$$I = K \cdot C \cdot V \cdot I_0$$

$$\text{bu yerda: } K = \frac{24\pi^3}{\rho\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 = \text{const}$$

Nefelometrik tekshirishlar uchun ikkita bir xil tsilindrik idish olib (4,5), ularning biriga kontsentratsiyasi ma'lum (standart) kolloid eritma, ikkinchisiga tekshirish uchun berilgan kolloid eritma solinadi. Ikkala idish bitta yorug'lik manбайдan yoritiladi (1). Bu vaqtda ikkala idishda Tindal effekti vujudga keladi. Kolloid eritmalaridan tarqalgan nur asbobning tepa qismidagi okulyarga tushadi (10). Sinaladigan kolloid eritmaning kontsentratsiyasi standart kolloid eritma

konsentratsiyasiga teng bo'lmasa, ikkala kolloid eritmalardan tarqalgan yorug'likning intevsiivligi har xil bo'ladi; natijada okulyarda ko'rinadigan ikkita yarim doiraning biri yorug'roq va ikkinchisi qorong'iroq bo'ladi. Kolloid eritmalardan tarqalgan yorug'likning intevsiivligi zolning konsentratsiyasiga proporsional bo'lgani uchun sinaladigan va standart kolloid eritmaga tushgan nurlar bir xil sonli zarrachalardan tarqalgandagina okulyardagi ikkala yarim doira bir xilda yoritiladi. Silindrik shisha idishlardan birini (2,3) (maxsus moslama yordami bilan) yuqoriga ko'tarish yoki pastga tushirish orqali idishdagi kolloid eritmalarning yoritiladigan balandliklarini o'zgartirib ikkala yarim doirani birdek yoritishga erishish mumkin. Faraz qilaylik, bu balandliklar  $h_1$  va  $h_2$  bo'lib, ikkala eritmadagi kolloid zarrachalarning hajmlari bir-biriga teng bo'lsin, u holda ikkala eritma uchun  $K=KV=\text{const}$  bo'ladi. Doiraning ikkala yarim qismlari bir xilda ravshanlikka ega bo'lganligi sababli:

$$I_1=I_2=K C_1 I_{01}=K C_2 I_{02}$$

tenglikka ega bo'lamiz. Bu yerda  $I_{01}$  – sinalayotgan eritmadagi yorug'lik kuchi,  $I_{02}$  – standart kolloid eritma solingan idishdagi yorug'lik kuchi,  $C_1$ – sinaladigan eritma konsentratsiyasi,  $C_2$ – standart kolloid eritma konsentratsiyasi. Yuqoridagi tenglamani o'zgartirib, quyidagicha yozamiz:

$$C_1 = C_2 \frac{I_{02}}{I_{01}} = C_2 \frac{h_2}{h_1}$$

demak,  $C_1 = C_2 \frac{h_2}{h_1}$  asosida  $C_1$  ni hisoblay olamiz.

### Savol va mashqlar

1. Broun harakati nima va u qanday tabiatga ega?
2. Kolloid zarrachalar balandlik bo'ylab qay tarzda taqsimlanadi? Perren tajribasi nimadan iborat?
3. Kolloidlarning ranglari nimalarga bog'liq?
4. Tindal'-Fadadey effekti nimadan iborat?
5.  $1,50 \cdot 10^8$  sm/s tezlik bilan harakatlanayotgan elektron uchun to'liq uzunlik topilsin.

## VIII BOB. SIRT HODISALAR

### 8.1. Dispers sistemalarning sirt hodisalari

**Tayanch soʻz va iboralar:** Disperslik, disperslik darajasi, erkin va solishtirma sirt energiyalari, suyuqlikning sirt tarangligi, toʻliq sirt energiya.

Kolloid kimyoda fazalararo sirtlarda sodir boʻladigan jarayonlarni oʻrganish muhim vazifa deb qaraladi, chunki dispers sistemalarning geterogenlik yoki koʻp fazalik belgisi kolloid kimyoda fazalararo satxlar, satx qavatlar mavjudligini taʼminlovchi belgi sifatida namoyon boʻladi. Kolloid zarrachalar juda katta satxga ega, shuning uchun ular satxiy energiyaga ega. Satx oʻzgarishi bilan satxiy energiya ham oʻzgaradi. Fazalararo satx kattaligining ayni faza xajmiga boʻlgan nisbati solishtirma satx deb ataladi:  $S_{sol} = S/V$ . Masalan hajmi  $1 \text{ sm}^3$  boʻlgan kubning har qaysi sirti  $1 \text{ sm}^2$  dan, jami  $6 \text{ sm}^2$  ga teng boʻladi. Agar uni  $10$  boʻlakka boʻlsak, uning hajmi oʻzgarmaydi, lekin uning sirti  $60 \text{ sm}^2$  boʻlib qoladi, bu esa liofob kolloidlarning xarakterli xususiyatlaridan biridir.

Fazalararo satxning mavjudligi sirt taranglik birligidan xabar beradi. Suyuqlik oʻz sirtini mumkin qadar kamaytirishga intiladi. Demak, suyuqlik sirtini kattalashtirish uchun ish sarf qilish kerak. Suyuqlik sirti kamayganda energiya ajralib chiqadi. Demak, suyuqlikning sirt qavati maʼlum energiya zapasiga ega va uni suyuqlikning sirt energiyasi deyiladi.

Suyuqlik sirtini  $1 \text{ sm}^2$  kattalashtirish uchun sarf boʻlgan energiya miqdori shu suyuqlikning sirt taranglik koeffitsenti yoki sirt tarangligi deyiladi. Sirt taranglikning oʻlchamligi sirt birligiga toʻgʻri keladigan energiya miqdori bilan ifodalanadi: SGS sistemasida  $\text{erg}/\text{sm}^2 = \text{din}\cdot\text{sm}/\text{sm}^2 = \text{din}/\text{sm}$  bilan, SI sistemasida  $D_j/m^2 = N\cdot M/m^2 = N/M$  bilan ifodalanadi.  $1 D_j/m^2 = 1000 \text{ erg}/\text{sm}^2 = 1 N/M = 1000 \text{ din}/\text{sm}$  ekanligini nazarda tutish kerak. Sirt tarangligining kelib chiqish sababi suyuqlik molekullari orasidagi bogʻlanishdir. Ayni modda molekullari orasidagi bogʻlanish qancha kuchli boʻlsa, ularning sirt tarangligi shuncha katta qiymatga ega boʻladi.

Maʼlumki, kolloid sistemalarning barcha xossalarini geterogenlik va disperslikka bogʻlash mumkin. Dispers sistemalarning geterogenlik yoki koʻp fazalik belgisi kolloid kimyoda fazalararo sirtlar, sirt qavatlar mavjudligini taʼminlovchi belgi sifatida namoyon

bo'ladi.

Dispers sistemalarning disperslik darajasi (D) deganda, dispers zarrachaning o'lchami a ga teskari qiymat tushuniladi. Bu o'rinda yana uchinchi termin – solishtirma sirt Ssol tushunchasi ham ishlatiladi. U quyidagicha ta'riflanadi: fazalararo sirt kattaligi S ning ayni faza hajmi V va nisbati shu fazaning solishtirma sirti deb ataladi:

$$S_{sol} = \frac{S}{V}$$

Bu uch kattalikda a kichraysa, 1/a va Ssol kattalashadi.

Disperslik darajasining kattalashishi sistemada sirt hodisalar rolining ahamiyatini oshiradi. SHunday qilib, kolloid sistemalarning miqdor belgisi disperslik darajasi bo'lib, uning sifat belgisi geterogenlikdir. Bu ikkala belgi surt hodisalar bilan chambarchas bog'liqdir. Fazalararo sirtning mavjudligi sirt taranglik borligidan darak beradi. Sirt taranglik ayni sistemaning geterogenlik darajasini xarakterlaydi. Fazalararo sirt kattaligining sirt taranglik koeffitsientiga ko'paytmasi ayni sirtning erkin energiyasi qiymatini ko'rsatadi:

$$A = \sigma \cdot S$$

bu erda:  $\sigma$  – sirtning 1 sm<sup>2</sup> kattalashtirish uchun sarflanadigan ish bo'lib, u sirt taranglik koeffitsienti deb ataladi.

Sirt hodisalarning sinflarga bo'linishi.

Sirt hodisalarni sinflarga bo'lishda sirt qavat qanday ekanligiga e'tabor beriladi. O'zaro bir-biriga tegib turgan fazalar orasidagi chegara sirt qavatlar moddalarning agregat holatiga qarab quyidagi sinflarga bo'linadi:

1. Gaz-suyuqlik; 2. Gaz-qattiq jism. 3. Suyuqlik-suyuqlik. 4. Suyuqlik-qattiq jism. 5. Qattiq jism – qattiq jism.

Sirt hodisalarni sinflarga ajratishda termodinamikaning 1- va 2-qonunlarining birlashgan tenglamasidan foydalanish ancha qulaylik tug'diradi. Darhaqiqat, bu tenglamani sirt qavat uchun quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin:

$$\Delta G = -Sdt + VdP + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq$$

bu erda  $\Delta G$ –izobar potentsial (Gibbs energiyasining o'zgarishi), S–entropiya, V– hajm,  $\sigma$  – sirt taranglik,  $\mu_i$ –komponent i ning kimyoviy potentsiali,  $n_i$ –komponent i ning mol' sonlari,  $\varphi$  – elektr potentsial, q–zaryad miqdori. Bu tenglama issiqlik, mexanik, sirt, kimyoviy va elektr energiyalar o'zgarishining algebraik yig'indisi ekanligini ko'rsatadi. Bu tenglamadan yana shuni ko'rish mumkin-ki, 1) sirt energiyasi Gibbs energiyasiga, 2) issiqlikka, 3) mexanik energiyaga,

4) kimyoviy energiyaga, 5) elektr energiyaga aylana oladi. Demak, sirtida besh tur hodisa sodir bo'lish imkoniyati mavjud. Bularning barchasida sirt energiya boshqa tur energiyaga aylanishi mumkin. Energiyaning bu aylanishlari – disperslik darajasi o'zgartirgan sari moddaning kimyoviy reaksiyalarga kirishish qobiliyatining adgeziya (yani turli xil shakldagi moddalarning molekulari orasidagi o'zaro tortishuv kuchlarining namoyon bo'lishi) va kogeziya (ya'ni bunda bir tur fazaga oid modda molekulari orasidagi o'zaro tortishish kuchlari) o'zgarishi bilan, kappilyarlik hodisalari bilan, adsirbsiya va elektr potentsiallarning o'zgarishi bilan birgalikda sodir bo'ladi.

Ikki faza orasida barqaror chegara sirt mavjudligining asosiy sharti – erkin sirt energiyasining musbat ishorali bo'lishidir. Agar bu energiyaning qiymati manfiy ishorali (yoki nol) bo'lsa, chegara sirt mavjud bo'lmaydi, bunda tasodifiy fluktatsiyalar tufayli bir faza ikkinchi fazaga tarqalib ketadi.

**Sirt qavatning umumiy xarakteristikasi**

Suyuq va qattiq jismlardan iborat sistemalardagina fazalararo sirtlar mavjud bo'la oladi. Suyuq va qattiq gomogen fazalarning ichki tuzilishi o'zgarishi bilan sirt qavat shakli va xossalari o'zgaradi.

Suyuqlik molekulari doimo harakatda bo'lganligi tufayli unda bug' bosimi paydo bo'lib, sirtida bug'lanish, kondensatlanish kabi hodisalar to'xtovsiz sodir bo'lib turadi, binobarin suyuqlik sirt doimo yangilanib turadi.

Molekulalararo kuchlar mavjud bo'lgani uchun suyuqlik ma'lum qalinlikdagi sirt hosil qilib turadi. Suyuqlik sirt qavatning ichki chegarasi sirtidan boshlab suyuqlikning hajmidagi tuzilishi boshlanadigan chuqurlikka qadar davom etadi. Sirt qavatining qalinligi bir necha molekula diametri kattaligiga teng.

Qattiq jism sirti dastlab qanday shaklda bo'lsa, uzoq vaqt o'sha shaklda qoladi. Suyuqlik – suyuqlik (2 ta suyuqlik) orasidagi sirt qavat 2 qismdan iborat: uning bir qismi 1 – suyuqlikda, ikkinchisi esa 2 – suyuqlikda bo'ladi.

#### **Suyuqlikning sirt tarangligi va to'liq sirt energiya**

Suyuqlikning ichki qismidagi molekulani boshqa molekular hamma tomondan bir xilda tortib turadi va barcha kuchlar bir-birini muvozanatlaydi. Lekin suyuqlik sirtida turgan molekularni suyuqlik ichidagi qo'sh molekular kuchliroq tortadi, gaz fazadagi molekular o'sha molekulani juda o'z kuch bilan tortadi. SHu sababli suyuqlik sirtida turgan molekular mumkin qadar suyuqlik ichiga kirishga

intiladi. Boshqacha aytganda, suyuqlik o'z sirtini kattalashtirish uchun ish sarf qilishi kerak. Aksincha, suyuqlik sirti kamayganida energiya ajralib chiqadi. Demak, suyuqlik sirt qavati ma'lum energiya zahirasiga ega. U suyuqlikning sirt energiyasi deyiladi.

Suyuqlik sirtini 1 sm<sup>2</sup> ga kattalashtirish uchun sarf qilish kerak bo'lgan energiya miqdori shu suyuqlikning sirt taranglik koeffitsienti yoki to'g'ridan – to'g'ri sirt tarangligi deyiladi.

Sirt taranglikning kelib chiqish sababi suyuqlik molekullari orasidagi bog'lanishdir. Ayni modda molekullari orasidagi bog'lanish qancha kichik bo'lsa, ularning sirt tarangligi shuncha katta qiymatga ega bo'ladi. Bundan quyidagi xulosa kelib chiqadi: qutbli suyuqlikning suyuq-gaz chegarasidagi sirt tarangligi qutbsiz suyuqliklarning sirt tarangligidan katta bo'ladi.

Suyuqliklar ichida simob eng katta sirt taranglikka ega, undan keyin suv va organik moddalar turadi, siqilgan gazlar eng kichik sirt taranglik namoyon qiladi.

Suyuqliklarda sirt taranglikning harorat koeffitsienti  $\frac{d\sigma}{dT}$  to kritik haroratgacha deyarli o'zgarmas qiymatga ega bo'ladi. Kritik haroratga etganda suyuq va gaz fazalar orasidagi farq yo'qolib sirt taranglik nolga teng bo'ladi. Suyuqlik – suyuqlik sistemada ham, kritik erish haroratda (yani ikkala suyuqlik bir – birida cheksiz eruvchan bo'lib qolgan haroratdan keyin) sirt taranglik nolga teng bo'lib qoladi.

## 8.2. Qattiq jismlarning sirt tarangligi va to'liq sirt energiya

Tayanch so'z va iboralar: erkin va solishtirma sirt energiyalari, suyuqlikning sirt tarangligi, qattiq jism sirtining suyuqlik bilan ho'llanilishi, kogeziya va adgeziya, ho'llanish issiqligi va kapillyar bosim.

Qattiq jismlarning sirt tarangligi faqat bevosita usullar bilan aniqlana oladi. Qattiq jismda molekullararo tortishish kuchlari suyuqlikdagi molekullararo tortishish kuchlaridan ancha ortiq bo'lgani uchun qattiq jismlarning sirt tarangligi kattaroq qiymatlar bilan xarakterlanadi. 1-jadvalda ba'zi kristallarning I.I.Jukov topgan sirt taranglik qiymatlari keltirilgan.

1-jadvaldagi  $\sigma$  qiymatlarini aniqlashda V.Tomson (Kelvin) ning eruvchanlik metodidan foydalanilgan.

## Ba'zi kristall moddalarning sirt tarangliklari

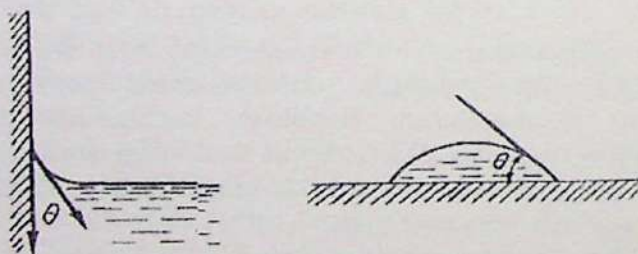
| Modda                                | Harorat, °C | $\sigma$ , erg/sm <sup>2</sup> |
|--------------------------------------|-------------|--------------------------------|
| SaF <sub>2</sub>                     | 30          | 2500                           |
| SrSO <sub>4</sub>                    | 30          | 1400                           |
| BaSO <sub>4</sub>                    | 25          | 1250                           |
| PbF <sub>2</sub>                     | 25          | 900                            |
| AgCrO <sub>4</sub>                   | 26          | 575                            |
| CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O | 30          | 270                            |
| PbJ <sub>2</sub>                     | 30          | 130                            |

## Qattiq jism sirtining suyuqlik bilan ho'llanishi

Suyuqlik va qattiq jism chegarasida bo'ladigan hodisalarni, jumladan, qattiq jism sirtining suyuqlik bilan ho'llanishini tekshirishda ikki kuchni: suyuqlik molekularining o'zaro va suyuqlik molekulari bilan qattiq jism molekulari orasidagi tortishish kuchlarini hisobga olish kerak bo'ladi.

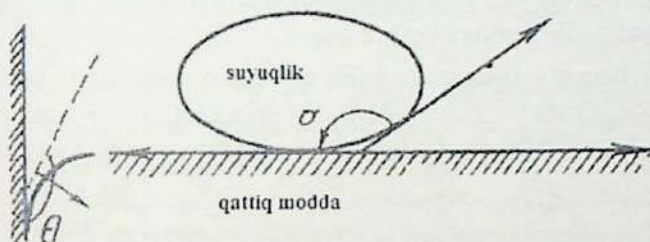
1. Agar suyuqlik molekularining o'zaro tortishish kuchi suyuqlik molekulari bilan qattiq jism molekulari orasidagi tortishish kuchidan kam bo'lsa, suyuqlik qattiq jismni ho'llaydi.

Suyuqlik sirtiga o'tkazilgan urinma bilan qattiq jism sirtiga o'tkazilgan urinma orasidagi burchak chet burchak (yoki ho'llanish burchagi) deb ataladi va  $\theta$  harfi bilan ifodalanadi. Agar suyuqlik qattiq jismni ho'llasa, chet burchak o'tkir, ya'ni  $\theta \leq \pi/2$  bo'ladi. Agar  $\theta = 0$  bo'lsa, suyuqlik qattiq jismni to'la ho'llagan bo'ladi. 6-rasmda vertikal qattiq jismni ho'llayotgan suyuqlik va suyuqlikning gorizontaal qattiq jism sirtiga tushirilgan tomchisi tasvirlangan.



8.1-rasm. Vertikal qattiq jismni ho'llayotgan suyuqlik va bunday suyuqlikning gorizontaal qattiq jism sirtiga tushirilgan tomchisi.

Agar suyuqlik molekularining o'zaro tortilish kuchi suyuqlik molekulari bilan qattiq jism molekulari orasidagi tortilish kuchidan ortiq bo'lsa, suyuqlik qattiq jismni ho'llamaydi. Qattiq jismni ho'llamaydigan suyuqlik tomchisi qattiq jism sirtida ellipsoid shaklini oladi. 8.1-rasmda qattiq jismni ho'llamaydigan suyuqlik tomchisi va suyuqliklarning idish devori yonidagi sirti ko'rsatilgan. Bu holda chet burchak o'tmas (ya'ni  $\theta > \pi/2$ ) ekanligi 8.1-rasmda aniq ko'rsatilgan.



### 7.2-rasm. Qattiq jismni ho'llamaydigan suyuqlik.

Agar chet burchak  $180^\circ$  ga teng (ya'ni  $\theta = \pi$ ) bo'lsa, suyuqlik qattiq jismni sira ham ho'llamaydi. Lekin amalda bunday moddalar uchramaydi, juda o'z bo'lsa ham suyuqlik qattiq jismni ho'llaydi. SHuni ham aytib o'tish kerakki, har bir suyuqlik ba'zi qattiq jismlarni ho'llaydi, ba'zilarini ho'llamaydi. Masalan, suv toza shisha sirtini ho'llaydi, ammo parafin sirtini ho'llamaydi; simob shisha sirtini ho'llamaydi, lekin toza temir sirtini ho'llaydi. Suv bilan ho'llanadigan qattiq jism sirti gidrofil sirt deb ataladi, ho'llanmaydigan sirt gidrofob yoki olefil sirtlar deyiladi. parafin, talk, grafit, oltingugurt sirtlari shular jumlasiga kiradi.

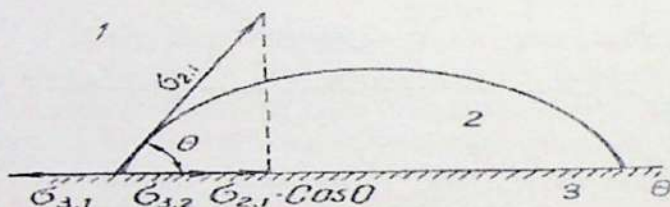
Sirtlarni sun'iy ravishda biror suyuqlik bilan ho'llanadigan yoki ho'llanmaydigan qilish mumkin. Masalan, biror qattiq uglevodorodning sirtiga sirt-faol modda surkab, uni suv bilan ho'llanadigan holatga keltirish mumkin.

Ho'llanish turli texnologik harayonlarda chunonchi, ruda va ko'mirlarni boyitishda katta rol o'ynaydi. Suvda "kambaral ruda" suspenziyasi tayyorlab, unda maxsus sirt-faol modda qo'shilganida, qimmanbaho rudaning sirti gidrofoblanadi, bo'sh jins, ya'ni kvarts, silikatlar, ohaktoshlar ho'llanib, suv tagiga cho'kadi. Suspenziya orqali havo oqimi o'tkazilganida sirti gidrofoblangan ruda zarrachalari

ko'pik holda suyuqlikning yuziga chiqadi. Bu jarayon rudaning flotatsiyasi (boyitilishi) deb ataladi. Keyingi vaqtlarda flotatsiya sanoatning boshqa sohalarida ham qo'llaniladigan bo'ldi.

### Ho'llanishning miqdoriy ifodasi

Agar qattiq jism ustiga bir tomchi ho'lovchi suyuqlik tushirsak, qattiq jism sirt energiyasi o'z qiymatini kamaytirishga intilib, suyuqlik tomchisini yoyiltirib yuboradi (7.2-rasm).



7.3-rasm. Chet burchak bilan  $\sigma_{3,1}$ ,  $\sigma_{3,2}$  va  $\sigma_{2,1}$  orasidagi bolanish. 1-havo, 2-suyuqlik, 3-qattiq jism.

Qattiq jismning gaz (havo) bilan chegarasidagi sirt tarangligini  $\sigma_{3,1}$  orqali ifodalaylik. Qattiq jism bilan suyuqlik chegarasidagi fazalararo sirt energiya  $\sigma_{1,2}$ , suyuqlik tomchisini siqish yo'li bilan o'zining qiymatini kamaytirishga intiladi. Tomchi ichidagi molekulararo kuchlar ham suyuqlik tomchisining yoyilib ketishiga qarshilik ko'rsatadi. Bu kuch rasmda  $\sigma_{2,1}$  bilan ko'rsatilgan. Bu 3 ta o'rtasida muvozanat qaror topishining sharti Yung tomonidan chiqarilgan quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\sigma_{3,1} = \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \cdot \cos \theta \quad (16)$$

Bu tenglamadan foydalanib, ho'llanishning miqdoriy xarakteristikasi chet burchak kosinusi ekanligini aniqlaymiz:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{2,1}} \quad (17)$$

Tenglama (17) Yung qonuni deb ataladi; undan quyidagi xulosa kelib chiqadi: suyuqlik bilan qattiq jism o'rtasida muvozanat qaror topganida ho'llanish chet burchagi  $\theta$  faqat sirt chegaraning molekulyar tabiatiga boliq, lekin tomchining katta -kichikligiga boliq emas (bu

tenglamadagi  $\sigma_{3,1}$  va  $\sigma_{2,3}$  larni bevosita o'lchab bo'lmaydi, faqat ular orasidagi ayirma haqida fikr yuritish mumkin.)

Tenglama (17) dan ko'ramizki,  $\cos\theta$  qanchalik katta bo'lsa, ho'llanish shunchalik kuchli bo'ladi, agar  $\theta$  o'tkir burchak bo'lsa,  $\cos\theta > 0$ ; bu holda qattiq jism ayni suyuqlik bilan yaxshi ho'llanadi; bunday sirt liofil sirt hisoblanadi. Agar  $\theta$  o'tmas burchak bo'lsa,  $\cos\theta < 0$  bo'lib, bu sirt ayni suyuqlik bilan yomon ho'llanadi, u liofob sirt deyiladi. Demak,  $\theta = 90^\circ$  yoki  $\cos\theta = 0$  bo'lgan holat sirtining liofilik yoki liofoblik chegarasini ifodalaydi.

## 2-jadval

### Har qaysi modda o'zining chet burchagi qiymatiga ega

| Modda    | kvars     | malaxit    | galenit    | grafit            | talk       | Oltinugurt | Parafin     |
|----------|-----------|------------|------------|-------------------|------------|------------|-------------|
| $\Theta$ | $0^\circ$ | $17^\circ$ | $47^\circ$ | 55-60<br>$^\circ$ | $69^\circ$ | $78^\circ$ | $105^\circ$ |

Bu qatorda kvarsdan parafinga o'tgan sari suv bilan ho'llanilish intensivligi kamaya boradi. Bu erda ham tanlab ta'sir etish kuzatiladi: har qaysi suyuqlik qutblanganligi jihatdan o'ziga yaqin qattiq jism sirtini ho'llaydi.

### Kogeziya va adgeziyaning miqdoriy xarakteristikasi

Ayni fazadagi modda zarrachalari (atom va molekula) orasidagi o'zaro tortishish kuchlarining namoyon bo'lishi kogeziya deb ataladi. Kogeziya moddaning uzilishiga bo'lgan qarshiligini, ichki bosimi va hokazo xossalarni xarakterlaydi. Kogeziyani engish uchun sarflanadigan energiya modda ko'ndalang kesimi yuzining  $1 \text{ sm}^2$  ga to'ri keladigan ish miqdori bilan ifodalanadi. Agar kesim yuzi  $1 \text{ sm}^2$  bo'lgan jism uzilsa,  $2 \text{ sm}^2$ , yangi sirt hosil bo'ladi. SHu sababli kogeziyani engish uchun bajarilgan ish:

$$A_k = 2\sigma \quad (18)$$

formula bilan ifodalanadi (bu erda  $\sigma$  sinaladigan jismning havo bilan chegarasida sirt tarangligi).

Agar modda bug' holatga o'tsa bu holda modda ichidagi molekulyar bolanishlar uziladi va uzilish energiyasi ayni moddaning buga aylanish entalpiyasiga teng bo'ladi:

$$\Delta H_{\text{bug}'} = \Delta G_{\text{bug}'} + T\Delta S_{\text{bug}'} \quad (19)$$

Bu yerda  $\Delta G_{\text{bug}'}$  -moddaning bug'ga aylanish izobar potentsiali,  $\Delta S_{\text{bug}'}$  -moddaning bug'ga aylanish entropiyasi, T -absolyut harorat.

Qattiq jismlarning bug'ga aylanish energiyasi ayni modda kristallik panjara energiyasiga teng bo'ladi.

R, T o'zgarimaydigan sharoitda muvozanat qaror topgandan keyin  $\Delta G = 0$  bo'ladi; binobarin:

$$\Delta H_{\text{bug}'} = T \Delta S_{\text{bug}'} \quad (20)$$

Demak, moddaning bug'ga aylanish entalpiyasi qanchalik katta bo'lsa, uning entropiyasi ham shunchalik katta bo'ladi.

Agar

$$\Delta S_{\text{bug}'} = \Delta S_0 - R \ln p \quad (21)$$

ekanligini nazarga olsak, suyuqlikning bug'lanish entalpiyasi qancha katta bo'lsa, uning ayni haroratdagi bu bosimi shuncha kichik bo'ladi, degan xulosaga kelamiz. Suyuqliklarning qaynash haroratsida  $r=1$  atm bo'lgani uchun (20) va (21) tenglamalar asosida

$$\frac{\Delta H_{\text{bug}'}^0}{T_{\text{qayn}}} - \Delta S^0 \quad (22)$$

tenglamani olamiz (bunda  $\Delta H_{\text{bug}'}^0$  suyuqlikning bug'ga aylanish entalpiyasi,  $\Delta T_{\text{qayn}}$  — uning absolyut qaynash haroratsi,  $\Delta S_0$  bug'ga aylanish vaqtida entropiya o'zgarishi). Truton qoidasiga muvofiq  $\Delta S^0 = 87,86$  kJ/mol (21 kkal/mol) (22) tenglamadan ko'ramizki, kogeziyani suyuqlikning qaynash haroratsi va bug'ga aylanish issiqliklari qiymatlari bilan xarakterlash mumkin.

Endi adgeziyani qarab chiqamiz. Turli fazalardagi moddalar zarrachalari orasida o'zaro ta'sir kuchlarining namoyon bo'lishi adgeziya deb ataladi. Bir moddaning sirti boshqa modda sirtiga tekkanda va bir-biriga tortilganida adgeziya hodisasi sodir bo'ladi. Demak, adgeziyada bajarilgan ishni fazalararo sirt qavatni bir-biridan ajratish uchun zaruriy energiya deb qarash mumkin. Bu holda 2 ta faza mavjud bo'lgani uchun fazalararo yangi sirt hosil bo'ladi. Natijada sistemaning dastlabki erkin energiyasi adgeziyada bajarilgan ish qiymati qadar kamayadi. Shunga ko'ra *Dyupre* adgeziyada bajarilgan ish uchun quyidagi tenglamani taklif qildi:

$$A_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} \quad (23)$$

Bu yerda:  $A_a$  — adgeziyada bajarilgan ish;  $\sigma_{2,1}$  — birinchi faza bilan havo chegarasidagi sirt taranglik;  $\sigma_{3,1}$  — ikkinchi faza bilan havo orasidagi sirt taranglik,  $\sigma_{2,3}$  — birinchi va ikkinchi fazalararo sirt taranglik.

*Dyupre* tenglamasi energiya saqlanish qonunining adgeziya uchun tatbiq etilishini ifodalaydi. Tenglamadan ko'rinib turibdiki,

dastlabki komponentlarning sirt tarangliklari qancha katta va fazalararo sirt taranglik qancha kichik bo'lsa, adgeziya bajariladigan ish shunchalik katta qiymatga ega bo'ladi. Suyuqliklar bir-birida cheksiz erigan sharoitda fazalararo sirt taranglik nolga teng bo'lib qoladi. Binobarin, ikki moddaning bir –biriga erish sharti:

$$A_a \geq \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} \quad (24)$$

ekanligini ko'ramiz. Kogeziya entalpiyasi  $2 \sigma$  ga tengligini nazarga olib:

$$A_a \geq \frac{2\sigma_{2,1} + 2\sigma_{3,1}}{2} = \frac{A'_k + A''_k}{2} \quad (25)$$

ni olamiz. Bu erda  $A'_k$  –birinchi moddaning kogeziya entalpiyasi,  $A''_k$  –ikkinchi moddaning kogeziya entalpiyasi. Agar (17) (18) va (23) tenglamalaridan foydalansak, adgeziya bajarilgan ish uchun quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$A_a = \sigma_{2,1}(1 + \cos\theta) \quad (26)$$

Bu tenglamada  $A_a$  ni suyuqlikning sirt tarangligi  $\sigma_{2,1}$  va ho'llanish burchagining kosinusidan hisoblab chiqarish mumkin. Adgeziya qancha kuchli namoyon bo'lsa,  $\cos\theta$  shuncha katta qiymatga ega bo'ladi. (25) tenglamadan ko'ramizki, o'zaro muvozanatda turgan ikki faza bir –birida erib ketishi uchun adgeziyada bajariladigan ishning qiymati ayni fazalar kogeziya entalpiyalari yiindising yarmiga teng yoki undan katta bo'lishi kerak.

Adgeziya hodisasi fazalararo sirt taranglikning o'z – o'zicha kamayishi natijasida kelib chiqadi. Binobarin, adgeziya termodinamik jihatdan o'z-o'zicha sodir bo'la oladigan jarayonlar jumlasiga kiradi. Adgezion o'zaro ta'sirning kattaligi Van-der-Vaals kuchlari qiymatlaridan tortib, to sof kimyoviy bog'lanish energiyalariga qadar bo'lishi mumkin.

### Ho'llanish issiqligi

Ho'llanish sirt energiyaning kamayishi bilan sodir bo'ladigan o'z –o'zicha boruvchi jarayondir. Biror adsorbent suyuqlikka tushirilganida ho'llanish issiqligi ajralib chiqadi. Uning qiymati:

$$Q = S_{sol}(E_1 - E_2) \quad (27)$$

bilan ifodalanadi. Bu erda  $S_{sol}$  adsorbentning solishtirma sirti;  $E_1$  – adsorbentning adsorbent-havo chegarasidagi to'liq sirt energiyasi;  $E_2$  – adsorbentning adsorbent-suyuqlik chegarasidagi to'liq sirt energiyasi. Differensial va integral ho'llanish issiqliklari bo'ladi. Bu issiqliklarning qiymatlari qattiq jismni ho'llaydigan suyuqlik

miqdoriga bog'liq. Differensial ho'llanish issiqligini quyidagicha ta'riflash mumkin. *Ma'lum (x) miqdor zarrachalarni adsorblab olgan suyuqlik sirtiga cheksiz kam miqdor suyuqlik qo'shilganda ajralib chiqadigan issiqlik miqdori  $Q_{xd}$  – differensial ho'llanish issiqligi deb ataladi.* Uning kattaligi  $J \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2$  lar bilan ifodalanadi. Qattiq jism sirtiga qo'yilgan tomchi ustiga yana tomchilar qo'shila borganida sistemaning differensial ho'llanish issiqligi kamaya boradi. Binobarin, differensial ho'llanish issiqligining maksimal qiymati qattiq jism sirtidagi suyuqlik miqdori nolga teng bo'lgan holatdagi ho'llanishga, ya'ni fazalarning ajralish chegarasiga muvofiq keladi. Bu qiymat ekstrapolyatsiya usulida aniqlanadi. Differensial ho'llanish issiqligi doimo musbat qiymatga ega, chunki ho'llanish paytida har doim issiqlik ajralib chiqadi. Sirt suyuqlikning yakka –yakka molekulari qavati ( monomolekulyar qavat) bilan to'lganida  $Q_{xd}$  nolga teng bo'ladi.

Termodinamik mulohazalar yuritish natijasida differensial ho'llanish issiqligi sof adsorbsiya issiqligiga teng ekanligi aniqlandi.

Integral ho'llanish  $Q_i$  issiqligi deganda sirt birligiga  $x$  miqdor suyuqlik berilganida ajralib chiqadigan issiqlik miqdorini tushunmoq kerak. Ayni sirt bilan qancha ko'p miqdor suyuqlik o'zaro ta'sirlashsa, shuncha ko'p integral issiqlik ajralib chiqadi. Integral ho'llanish issiqligi bilan differensial ho'llanish issiqligi orasida quyidagi bog'lanish bor:

$$Q_i = \int_0^x Q_d dx \quad (28)$$

Agar berilgan suyuqlik miqdori sirt bilan o'zaro ta'sirlashadigan miqdordan ortiq bo'lsa, bu holda kuzatiladigan integral issiqlik to'g'ridan –to'g'ri ho'llanish issiqligi deb yuritiladi. Sirtida monomolekulyar qavat hosil bo'lganida  $Q_i$  to'liq ho'llanish issiqligiga teng bo'ladi. Umumiy sirti katta bo'lgan sistemalar (kukun va g'ovak jismlarning) ho'llanish issiqligi  $J/m^2$  yoki  $J/g$  bilan ifodalanadi. Ko'pincha uning qiymatlari 5-1000  $J/g$  atrofida bo'ladi. Ho'llanish vaqtida issiqlik chiqarishi sababli suyuqlik hajmi kattalashishiga asoslanib tajribada ho'llanish issiqligini aniqlash mumkin. Buning uchun Dyuar idishi olib uning ichiga kapillyar naychaga ulangan probka tushiriladi, bu probkaga bir–biridan ajratilgan sanaladigan suyuqlik va qattiq jism joylangan bo'ladi.

Kapillyar naychaga hajmi issiqdan kattalashadigan suyuqlik (masalan, toluol) solingan va naycha darajalangan bo'ladi. Probka chayqatilganda ho'lovchi suyuqlikka ho'llanuvchi qattiq jism (odatda kukun holatda) tekkanida ho'llanish issiqligi chiqishi tufayli kapillyar naychadagi toluolning sathi balandlashadi. Bu balandlikni o'lchab, ho'llanish issiqligini hisoblab chiqarish mumkin.

Harorat ortishini maxsus termometr yoki termopara yordamida o'lchaydigan maxsus kalorimetrlar yordami bilan ham ho'llanish issiqligini aniqlash mumkin.

Qutbli molekulalardan iborat moddalarning qutbli erituvchilardagi ho'llanish issiqligi katta bo'ladi, qutbsiz molekulalardan tuzilgan moddalar esa qutbsiz suyuqliklarda katta ho'llanish issiqligi namoyon qiladi.

Quyidagi jadvalda floridinning turli erituvchilarda ho'llanish issiqliklari keltirilgan.

*2-jadval*

**Floridinning turli erituvchilarda ho'llanish issiqliklari**

| Ho'llanuvchi modda | Erituvchi                                                            | Ho'llanish issiqligi J/ g hisobida |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Floridin           | Atseton                                                              | 114,2                              |
| Floridin           | Etilatsetat                                                          | 77,4                               |
| Floridin           | Xloroform                                                            | 35,2                               |
| Floridin           | Benzol                                                               | 23,4                               |
| Floridin           | Tetraxlormetan                                                       | 19,4                               |
| Floridin           | Ligroin (60 <sup>0</sup> dan 80 <sup>0</sup> gacha bo'lgan fraksiya) | 17,6                               |

Moddalarning ho'llanish issiqligiga uning solishtirma sirti nihoyatda katta ta'sir ko'rsatishini nazarda tutib, P.A.Rebinder biror moddaning qutbli suyuqlik (masalan, suv) bilan o'zaro ta'sir etish intensivligini xarakterlash uchun o'lchov sifatida ayni modda suvda ho'llanish issiqligi  $Q_1$  ning uglevodorodlarda ho'llanish issiqligi  $Q_2$  ga  $\alpha$  dan foydalanishni taklif etdi:

$$\alpha = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (29)$$

Agar  $\alpha > 1$  bo'lsa, sirt gidrofil,  $\alpha < 1$  bo'lganda esa gidrofob bo'ladi.

Qattiq jismning suyuqlik bilan ho'llanishiga oid turli jarayonlarda gaz faza (yoki bo'shliq) bilan suyuqlik chegarasidagi sirt sferik (do'ng yoki botiq) shaklga ega bo'lganligi tufayli kapillyar bosim yuzaga chiqadi. Suyuqlikka kapillyar naycha tushirilganida naycha ichidagi sirt do'ng bo'lsa, sirtida turgan molekulani suyuqlik ichiga tortadigan molekulalar soni tekis sirtidagiga qaraganda kamroq bo'ladi. Lekin botiq sirtida turgan molekulani suyuqlik ichiga tortadigan molekulalar soni tekis sirtidagiga qaraganda ko'proq bo'ladi. Binobarin, botiq sirt bo'lgan holda molekulalar orasidagi o'zaro tortishuv kuchliroq ifodalanadi. SHu sababdan qattiq jism ho'llanganida suyuqlik sirtining tekis holati bilan sferik holatida namoyon bo'ladigan bosimlar orasida kapillyar bosim deb ataladigan ayrim bosim yuzaga chiqadi. Uni  $\Delta P$  bilan ishoralasak, quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\Delta R = R_{\text{sfer.sirt}} - R_{\text{tekis sirt}} \quad (30)$$

(bunda  $R_{\text{sfer.sirt}}$  –sferik sirtli suyuqlik bosimi,  $R_{\text{tekis sirt}}$  –tekis sirt hosil qiluvchi suyuqlik bosimi).

Laplas o'zgarmas haroratda bu masalani tekshirib, kapillyar bosim ikki kattalikka boliq ekanligini ko'rsatdi. Ulardan biri suyuqlikning sirt tarangligi, ikkinchisi suyuqlik qattiq jismni ho'llaganida hosil bo'ladigan sferik sirtning radiusidir. Laplas topgan tenglama quyidagidan iborat:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (31)$$

Bu erda  $\sigma$  –sirt taranglik,  $R$  –sferik sirt radiusi. Bu tenglamadan ko'ramizki, tekis sirt hosil bo'lganida  $\Delta R=0$  bo'ladi (chunki  $P=\infty$ ;  $\frac{1}{\infty}=0$ ), do'ng sirtli holat uchun  $\Delta R>0$ ;  $\Delta R$  musbat qiymatga, botiq sirtli holatda manfiy qiymatga ega bo'ladi.

Laplas tenglamasining ko'rsatishicha, hajmiy fazalar orasida kapillyar bosim  $\Delta R$  sirt taranglik  $\sigma$  ortishi bilan ortadi, lekin sferik radius ortganda  $\Delta R$  kamayadi. YAna shuni ham aytib o'tish kerakki, Laplas tenglamasiga asoslanib, suyuqliklarning sirt tarangligini o'lchash uchun pufakchalarning eng katta bosimini aniqlash metodi yaratilgan.

**Misol.** Bu fazada suv tomchisining radiusi  $R=10^{-3}$  sm bo'lsa, kapillyar bosim qanday bo'ladi?

**Yechish.** Laplas formulasi  $\Delta P = 2\sigma / R$  dan foydalanib  $\Delta P_{ni}$  hisoblaymiz:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot 73}{10^{-3}} = 73,2 \cdot 10^3 \text{ dina/sm}^2 \text{ yoki } 114 \text{ mm simob ust.}$$
 Demak, bu bilan muvozanatda turgan suv tomchisi ichidagi bosim bu fazadagi bosimdan 114 mm simob ustuni balandligi qadar katta ekanligini topdik.

## IX BOB. ADSORBSIYA

### 9.1. Adsorbsiya

*Tayanch soʻz va iboralar:* Adsorbsiya haqida umumiy tushuncha, qattiq jism sirtidagi adsorbsiya, Freyndlix formulasi, Lengmyurning monomolekulyar adsorbsiya nazariyasi, Polyanining polimolekulyar adsorbsiya nazariyasi. Suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa modda molekulalari, atomlari yoki ionlari yigʻilishiga adsorbsiya deyiladi. YUtilish xajm boʻyicha ketsa absorbtsiya deyiladi. Oʻz sirtiga boshqa modda zarrachalarini yutgan modda adsorbent, yutilgan modda esa adsorbktiv deyiladi. Adsorbsiya jarayoni satx yuzasida ketadigan hodisa boʻlib u liozollarning koagullanishi, kolloid choʻkmalarni peptizatsiyasi, zarracha zaryadining oʻzgarishi, ularni hoʻllanishi va boshqalar bilan bogʻliqdir.

Adsorbsiya ikki xil fizikaviy va kimyoviy boʻladi. Birinchisi qaytar boʻlib u molekulalararo kuchlar taʼsiriga bogʻliq, adsorbsiyada bir – biriga qarama – qarshi ikki jarayon boʻladi: biri yutilish boʻlsa, ikkinchisi yutilgan moddaning desorbtsiyasidir. Har qanday qaytar jarayondagi kabi, yutilish va ajralib chiqish jarayonlarining tezliklari tenglashib, sistema adsorbsion muvozanat xoliga keladi. Bu esa sistemada moddaning issiqlik xarakati tufayli bir tekis tarqalishiga olib keladi.

Yutilgan modda miqdorini aniqlash uchun tajribada adsorbktivning adsorbsiyadan oldingi va keyingi kontsentratsiyalari topiladi. Adsorbentning  $1 \text{ sm}^2$  sirtiga yutilgan moddaning  $\text{g/mol}$  xisobdagi miqdoridan adsorbsiyani  $\text{mol}^2/\text{sm}^2$  yoki  $\text{mol}^2/\text{m}^2$  ifodalanadi va G bilan belgilanadi:

$$G = \frac{X}{\sqrt{S}}$$

bunda X – yutilgan modda miqdori; S – adsorbent sirti.

Adsorbsiyani quyidagicha xarakterlash mumkin:

Yutilgan modda miqdorini haroratga bogʻliqligi:

$G = f(T)$   $R = \text{const}$  (izobara) yoki  $S = \text{const}$  (izopika)

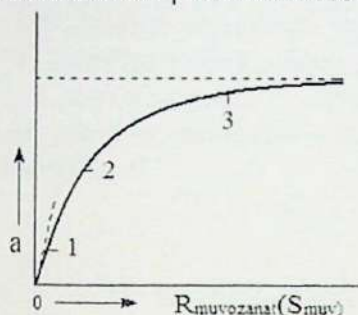
Bosim yoki kontsentratsiyani haroratga bogʻliqligi:

$R = f(T)$ ,  $S = f(T)$  ( $R$  va  $S$  – muvozanatda)  $G = \text{const}$  (izoterma)

Yutilgan modda miqdori bosim yoki haroratga bogʻliq:

$G = f(R)$ ,  $G = f(S)$  ( $R$  va  $S$  – muvozanatda)  $T = \text{const}$  (izoterma)

Bulardan ko'pincha adsorbsiya izotermasidan foydalaniladi.



### 9.1-rasm. Adsorbsiya izotermasi

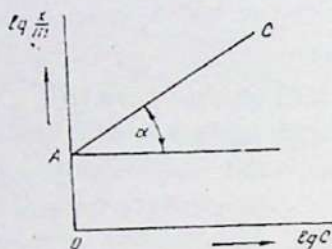
Adsorbsiya izotermasi (9.1-rasm) 3 ta qismdan iborat bo'lib, birinchi qismda grafikni boshidagi to'g'ri chiziqda adsorbsiya  $R$  va  $S$  ga proporsional ravishda o'zgaradi. Ikkinchi egri qism va abtsissa o'qiga parallel to'g'ri chiziq maksimal miqdordagi adsorbsiyani ifodalaydi.

Qattiq – gaz chegara sirtidagi adsorbsiya. Freyndlix formulasi o'zgaras haroratda qattiq adsorbent sirtiga yutilgan gaz yoki erigan modda miqdori bilan adsorbent og'irligi orasidagi bog'lanish Freyndlixning adsorbsiya tenglamasi bilan ifodalanadi:

$G = \frac{X}{m} = K \cdot S^{1/n}$ , bu yerda  $X$  – yutilgan modda miqdori;  $m$  – adsorbentning massasi;  $S$  – eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi;  $K$  va  $1/n$  – tajribadan topiladigan o'zgaras qiymatlar.  $K$ -adsorbilanuvchi modda tabiatiga bog'liq. Uning fizik ma'nosi shuki, agar  $S = 1$  va  $m = 1$  bo'lsa  $K = X$  teng bo'ladi.  $n$ - ning qiymati 1.5 bilan 5 orasida bo'ladi. Freyndlix formulasi asosida  $G$  ni xisoblash uchun formuladagi  $K$  va  $n$  konstantalarning son qiymatlarini topish kerak.

Buning uchun grafik usulidan foydalanamiz va formulani Logorifm shaklda yozamiz:

$\frac{\lg X}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$ ,  $\frac{\lg X}{m}$  bilan  $\lg C$  orasidagi bog'lanish grafikda to'g'ri chiziqni beradi.



9.2-rasm. Freyndlix formulasiining logarifmik koordinatalarda chizilgan grafigi

Shunday qilib bir necha konsentratsiyada  $x/m$  ni aniqlab grafikdan  $K$  va  $n$  ni topamiz. Bu formula o'rtacha konsentratsiya va bosimlarda to'g'ri natija beradi. Lengmyurning monomolekulyar adsorbsiya nazariyasi 1916 yil Lengmyur bu nazariyani yaratganda quyidagilarga asoslangan: Adsorbsion kuchlar ma'lum atomlar atrofida lokallangan bo'lib, ularning tabiati kimyoviy kuchlar tabiatiga yaqin bo'ladi. Adsorbsiya jismning hamma joylarida emas balki uning adsorbsion markazlar deyiladigan qismlarida ketadi. Adsorbsion sirtga yutilgan modda monomolekulyar qavat hosil qiladi. Adsorbsion molekullar bir – biriga ta'sir qiladi. Adsorbilangan molekullar bir – biri bilan ta'sirlashmaydi. Qattiq jism va gaz chegara sirtidagi adsorbsiya uchun Lengmyur formulasi:

$$G \pm G_{\infty} \frac{K_p}{1+K_p}$$

Bu tenglama kichik va katta bosimlarda adsorbsiyani to'g'ri aks ettiradi. Bosim juda kichik bo'lsa, bu formuladagi  $1+K_p$  ni hisobga olmasa ham bo'ladi va u izotermadagi birinchi to'g'ri chiziqni ifodalaydi, katta bosimlarda esa  $K_p=1$  bo'ladi, unda  $G=G_{\infty}$  bo'ladi, yani adsorbsiya maksimumga yetgandan keyin bosim ortsa ham adsorbsiya o'zgarmay qoladi. Eritmalar uchun esa bu formula:

$$G \pm G_{\infty} \frac{K_p}{1+K_p}$$

$G$  – solishtirma adsorbsiya;  $G_{\infty}$  - maksimum solishtirma adsorbsiya;  $S$  – eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi;  $K$  – konstanta.

Lengmyur nazariyasini pog'onali adsorbsiya uchun qo'llash mumkin (rasm-3):

1 – pog'ona kam konsentratsiya yoki bosimda eng aktiv markazlarni to'lishini; 2 – pog'ona yuqori konsentratsiya yoki bosimda aktivligi kam bo'lgan markazlarni to'lishini va xokazolarni ko'rsatadi.

Lekin yuqori konsentratsiyalarda g'ovakli adsorbentlarda adsorbsiya izotermsi uchun monomolekulalar nazariyani qo'llab bo'lmaydi.

## 9.2. Adsorbsiya issiqligi

*Tayanch so'z va iboralar: Adsorbsiya issiqligi haqida umumiy tushuncha, qattiq jism sirtidagi adsorbsiya, sirt faol va sirt passiv moddalar, Gibbs va Shishkovskiy tenglamalari, ionlar adsorbsiyasi*

### Suyuq-gaz chegara sirtidagi adsorbsiya

Suyuqlik sirtiga adsorbsiyalanganda suyuqlikning sirt tarangligini kamaytiruvchi moddalar sirt faol moddalar deyiladi. Masalan, suvga organik kislota yoki spirt (aldegid, keton, murakkab efir, oqsil va h.k.) aralashtirilsa ular suvning qavatida ko'p yig'ilib suvning sort tarangligini kamaytiradi. suyuqlikning sirt tarangligini oshiruvchi moddalar esa sirt noaktiv moddalar deyiladi. Suyuqlikning sirt tarangligini o'zgartirmaydigan moddalar sirt farqsiz moddalar deyiladi. Bularga disaxarid va polisaxaridlar kiradi.

Sirt faol moddalar assimetrik tuzilishdagi molekula bulganligi sababli ular suv -havo (suv — bug'), suv- uglevodorod (suv-yog'), suv - qattiq jism kabi sirtlarga adsorbilanadi. Sirt faol moddani O— shaklida (yoki O~ shaklda) belgilanadi. Bu shaklning doira qismi qutubli gruppalarni to'g'ri chiziq qismi esa uglevodorod radikallarini bildiradi. Molekulaning gidrofil' qismi suvda, gidrofob qismi qutbsiz fazada bo'lganida izobar potentsial minimal qiymatga ega bo'ladi.

Sirt faol moddalar suvdagi eritmalarida dissotsilanish qobiliyatiga qarab ionlanmaydigan va ionlanadigan (kation, anion, amfoter) sirt faol moddalarga bo'linadi.

Kation sirt faol moddalarga birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi alifatik va aromatik aminlarning tuzlari, va alkilga alkilga almashingan ammoniy asoslarining tuzlari kiradi. Musbat zaryadli zarrachalarga ega bo'lgan dispers sistemalar hosil qilishda kation sirt faol moddalardan foydalaniladi. Ular yaxshi flokulyant – koagulyant sifatida suvlarni tozalash va qurilish ishlarida qo'llaniladi.

Anion sirt faol moddalar suvda sirt faol anionlar hosil qiladi. Ular jumlasiga: a) ba'zi karbon kislotalar va ularning tuzlari ( $C_{17}H_{35}COONa$ -natriy steorat (sovun),  $C_{17}H_{33}COONa$ -natriy oleat,  $C_{15}H_{31}COONa$ -natriy palmitat), b) alkilsulfatlar –  $ROSO_2OMe$ , alkilarilsulfonatlar, g) boshqa tipdagi anion gidrofil gruppalari bo'lgan moddalar (fosfatlar, tiofosfatlar va h.k) kiradi.

Xozirgi vaqtda tarkibida C10 dan C17 gacha uglerod atomlari bo'lgan sintetik yog' kislotalarning tuzlari anion sirt faol moddalar sifatida keng qo'llanilmoqda, ular o'simlik va hayvonlardan olinadigan organik yog' kislotalarining o'rnini bosmoqda. Bunday moddalar O'zFA UNKI xodimlari tomonidan olinib, halq xo'jaligining turli sohalarida keng qo'llanilmoqda.

Ionlanmaydigan sirt faol moddalar suvda eriganida ionlarga parchalanmaydi. Ularni olish uchun etilen oksid spirtlarga, karbon kislotalarga, aminlarga, alkilfenollarga va boshqa organik moddalarga ta'sir ettiriladi. Alkilfenollarning polioksietillangan efirlari kir yuvishda ishlatiladi.

P.A. Rebinder barcha difil sirt faol moddalarni xaqiqiy eruvchan sirt faol moddalar va kolloid sirt faol moddalar degan ikki guruxga bo'ldi.

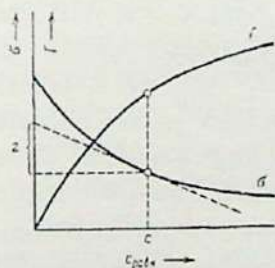
Haqiqiy eruvchan sirt faol moddalar jumlasiga-kichik radikalga ega bo'lgan difil' eruvchan organik birikmalar (quyi spirtlar, fenollar, organik kislotalar, ularning tuzlari, aminlar va x.k.) kiradi.

Kolloid sirt faol moddalar termodinamik jihatdan barqaror kolloid (liofil') dispers geterogen sistemalar hosil qiladi va ularning asosiy xossalari: a) sirt faolligi yuqori, b) mitsellalar hosil bo'ladigan kritik konsentratsiyadan yuqori konsentratsiyalarga ega bo'lgan liofil'-kolloid eritmalar hosil qila oladi, v) ularning eritmalarida solyubilizatsiya hodisasi kuzatiladi.

Kolloid sirt faol moddalar kuchli adsorbilanish xossasiga ega. Dyuklo Traube organik kislotalar bilan suv orasidagi bo'ladigan ta'sirni o'rganish natijasida, kislota tarkibida bitta -  $CH_2$  guruhining ortishi bilan kislota suv sirtidagi adsorbilanishi taxminan 3,2 marta ortishini aniklagan. Sirt-faollikni aniqlashda cheksiz suyultirilgan eritma asos qilib olingan.

Suyuqlik sirtidagi adsorbsiya bilan suyuqlikning sirt tarangligi orasida miqdoriy bog'lanish borligini 1876 yilda V.Gibbs ko'rsatib berdi va ushbu bog'lanishni quyidagi tenglama asosida

ifodaladi:  $\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$  bu erda  $\Gamma$  - erigan moddaning suyuqlik sirt birligiga yig'ilgan mikdori;  $S$  - eritma konsentratsiyasi;  $R$  - gaz konstantasi;  $T$  - absolyut harorat;  $d\sigma/dc$  - konsentratsiya o'zgaranda sirt tranqligining o'zgarishi.  $d\sigma/dc$  ni Rebiner sirt aktivlik deb atadi. eritma konsentratsiyasi oshganda sirt tarangligi kamaysa,  $d\sigma/dc$  manfiy, lekin adsorbsiya  $\Gamma$  musbat qiymatga ega bo'ladi, ya'ni modda suyuqlik sirtida adsorbilanadi. Agar konsentratsiya ortishi bilan suyuqlikning sirt tarangligi ko'paysa,  $d\sigma/dc$  musbat qiymatga ega bo'ladi, unda adsorbsiya sodir bo'lmaydi. Sirt tarangligi  $\sigma$  izotermasi orqali adsorbsiya izotermasini chizish mumkin. Izoterma orqali  $-\frac{d\sigma}{dc}$  ni topib Gibbs tenglamasiga qo'ysak  $\frac{z}{c} = -\frac{d\sigma}{dc}$ ;  $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \frac{z}{RT}$  bo'ladi. Bir necha sirt tarangligi  $\sigma$  nuqtalarini topib adsorbsiya izotermasini chizish mumkin (rasm 5).



9.1-rasm. Sirt tarangligi izotermasi orqali adsorbsiya izotermasining o'zgarishi.

Dyuklo Traube organik kislotalar bilan suv orasidagi bo'ladigan ta'sirni o'rganish natijasida, kislota tarkibida bitta -  $\text{CH}_2$  guruhining ortishi bilan kislotalarning suv sirtidagi adsorbilanishi taxminan 3,2 marta ortishini aniqlagan.

Eritmalarning sirt tarangligi bilan konsentratsiyasi orasidagi boglanish Shishkovskiy B. A. tenglamasi orqali ifodalanadi:  $\sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + AC)$ ; bundagi  $\sigma_0$  — toza erituvchining sirt tarangligi;  $\sigma$  — eritmaning sirt tarangligi;  $A$  — va  $V$  emperik konstantalar.

Qattiq jism sirtida suyuqliklarning adsorbsiyasi katta ahamiyatga ega, chunki u zollarning xosil bo'lishi, barqarorligi va ularni buzish asosida yotadi.

Eritmadan moddaning adsorbilanishi. Tajribada qattiq jism sirtiga yutilgan erigan modda miqdorini aniqlash uchun, uning konsentratsiyasini kamayishi yoki adsorbent og'irligining ortishi o'lchanib quyidagi tenglama orqali topiladi.

$$r = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V}{m} \cdot 1000$$

$C_0$  va  $C_1$  - moddaning adsorbsiyaga qadar va adsorbsiyadan keyingi konsentratsiyalari, mol/l;  $V$  - eritmaning xajmi, l;  $m$  - adsorbent og'irligi g; 1000 - perezvodnoy mnojitel' (dlya perezvoda izmeryaemoy velichini v mmol/g).

Adsorbilanish darajasi yutuvchi va yutiluvchi moddalarning tabiatiga, haroratga, gazning bosimiga yoki eritmaning konsentratsiyasiga, shuningdek, adsorbentning solishtirma sirtiga bog'liqdir.

Ionlar adsorbsiyasi. Molekulyar adsorbsiya bilan bir katorda ionlar adsorbsiyasi ham mavjud. Ionlar adsorbsiyasi ko'pincha qaytmas protsessdir. eritmani suyultirish bilan desorbtsiya ketmaydi, harorat oshishi bilan ko'pincha ionlar adsorbsiyasi oshadi. Bu esa erigan modda zarrachalarining suyuqlik sirtida va uning xajmida baravar bir tekis tarkalmaganligi natijasida suyuq fazada sirt chegara xosil bulishiga olib keladi va eritmaning sirt kavatida ionlar konsentratsiyasining eritmadagiga karaganda kam bo'lishiga sababchi bo'ladi. Ya'ni bu erda manfiy adsorbsiya kuzatiladi. Natijada eritmaning sirt kavati manfiy zaryadga ega bulib qoladi. Ionlarning eritma sirtida manfiy adsorbilanishiga sabab, ionlarning gidratatsiyasi energiyasi suv molekularining bir-biri bilan birikish energiyasidan katta bo'ladi. Bu hol sirt tarangligining ko'payishiga olib keladi. Sirt tarangligi katta ekan, demak manfiy adsorbsiya bo'ladi.

Ba'zi vaqtlarda ionlar adsorbsiyasi molekulyar xarakterga ega bo'ladi. elektrolit eritmasidagi ham anion va ham kation bir xil ekvivalent miqdorda yutilsa molekulyar adsorbsiya bo'ladi.

Ionlar adsorbsiyasining molekulyar adsorbsiyadan farqi, bunda tanlab ketish va almashinish adsorbsiyasi ketadi. Tanlab ketish adsorbsiyada yoki kationlar yoki anionlar adsorbilanadi. Bunda adsorbsiya yutuvchi modda tabiatiga, ion zaryadining ishorasiga,

yutiluvchi modda tabiatiga ham bog'liq bo'ladi (valentlik, zarrachalar radiusi, sol'vatlanish darajasi).

Kationlarning adsorbsiyasida valentlikni ta'siri katta. Kationning valentligi qancha katta bo'lsa, uning adsorbsiyasi shuncha ko'p bo'ladi. bir xil valentlikka ega bo'lgan ionlar xar xil adsorbilanadi, bunga sabab, ionlarning razmeri va gidratlanish darajasining xar xil bo'lishidir. Radius qancha katta bo'lsa ionlar shuncha kam gidratlanadi va adsorbsiya shuncha ko'p bo'ladi.

Bir xil valentli ionlar adsorbilanish jihatdan quyidagi qatorga joylashadi:

$Sb^{3+} > Rb^{+} > K^{+} > Na^{+} > Si^{4+}$  (kationlar uchun)

$CNS^{-} > J^{-} > Br^{-} > Cl^{-}$  (anionlar uchun)

Bu qatorda har bir keyingi element, o'zidan oldin kelgan elementdan kam adsorbilanadi. Bunday qatorni Liotrop qatori deyiladi.

Ionlar kolloid zarracha sirtida ayniqsa yaxshi adsorbilanadi. Shuning uchun kolloidlarda elektr zaryadining miqdori va ishorasi shu ionlarning borligiga bog'liq bo'ladi.

Almashinish adsorbsiyasi. Qattiq jismga birinchi navbatda shu jismning kristallik panjarasi tarkibida bo'lgan ionlar adsorbilanadi. Masalan:  $Al(OH)_3$  ga birinchi bo'lib  $Al^{3+}$  yoki  $OH^{-}$  ionlar adsorbilanadi. Ba'zan adsorbent o'z tarkibidagi ionlardan birini elektrolit ionlariga almashtiradi. Bunga almashtirish adsorbsiyasi deyiladi.

Almashtirish adsorbsiyasini masalan, elektrolit eritma adsorbsiyasi natijasida bentonit sirtidagi  $N^{+}$  ionlari  $K^{+}$  va  $Na^{+}$  hamda boshqa ionlarga almashinadi. Natijada bentonitning disperslik darajasi o'zgaradi. Agar tarkibida bir necha modda aralashmasi bo'lgan eritma qalin adsorbent ustunidan (masalan, adsorbent to'ldirilgan ustundan) o'tkazilsa aralashmadagi xar qaysi modda adsorbentning ma'lum qismlariga adsorbilanadi. Natijada adsorbent qavatida bir zona xosil bo'ladi. bu hodisani rus botanigi T. Svet 1903 yilda topgan va rangli modda xlorofilni adsorbent ustunidan o'tkazilganda turli rangli zonalar xosil bo'lgan va aralashmaning komponentlari bir – biridan ajratilgan. Bu usul xromatografik adsorbsion usul deyiladi.

Ion almashish xromatografiyasida – ion almashish jarayoni permutit v seolit deyilgan anorganik adsorbentlar yordamida amalga oshiriladi. Permutit  $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 5H_2O$  tarkibli alyumosilikat

bo'lib, u kaolin, ortoklaz va soda aralashmasini qizdirib suyuqlantirish natijasida olinadi. Permutit eritmaga tushsa, uning Na ionlari Ca, Mg, Fe kabi ionlar bilan almashinadi. Suvlarni texnikada permutit orqali tozalashadi.

Savol va topshiriqlar

1. Adsorbsiya, absorbsiya, sorbsiya, fizik va kimyoviy adsorbsiya, kapillyar kondensatlanish tushunchalariga ta'rif bering.
2. 1g oltinni maydalab, qirralarining uzunligi  $5 \cdot 10^{-7}$  sm bo'lgan kubiklar hosil qilingan, oltinning zichligi  $19,3 \text{ g/sm}^3$  ekanligini nazarda tutib, umumiy sirt kattaligini hisoblab toping.

## X BOB. KOLLOID SISTEMALARNING ELEKTR XOSSALARI

### 10.1. Kolloid sistemalarning elektr xossalari

Tayanch soʻz va iboralar: Qoʻsh elektr qavat haqida tushuncha, Qoʻsh elektr qavat tuzilishi haqidagi nazariyalar, elektrokinetik hodisalar: elektroforez va elektroosmos.

Elektrokinetik hodisalar. Ularga elektroforez, elektroosmos, Dorn effekti va oqib chiqish potentsiallari kiradi.

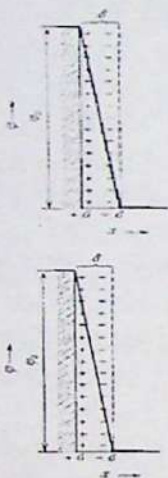
Elektroforez - kolloid zarrachalarning tashqi elektr maydon taʼsirida xarakat qilish hodisasidir. (1808 yilda prof. Reyss tomonidan kashf etilgan).

Elektroosmos – suyuqlikning elektr maydonida gʻovak jism orqali elektrodlar tomon harakat qilishi elektroosmos deyiladi. Bu ikkala hodisa asosida qattiq va suyuq fazalarning turli zaryadga ega ekanligi yotadi.

Dorn effekti (choʻkish potentsiali) - bu hodisa elektroforezga qarama – qarshi hodisa boʻlib u 1878 yilda Dorn tomonidan kashf etilgan. Ogʻirlik kuchi taʼsiri ostida qattiq faza kolloid eritmadan choʻkkanida qattiq faza bilan suyuqlik chegarasida elektr potentsial paydo boʻlishi choʻkish potentsiali deyiladi.

Oqib chiqish potentsiali – elektroosmosga qarama-qarshi hodisa boʻlib, 1859 yilda Kvinke tomonidan kashf etilgan. Suyuqlik bosim taʼsiri ostida kapillyar naydan oqib chiqish joyida elektr potentsial – “oqib chiqish” potentsiali paydo boʻladi.

Qoʻsh elektr qavatning tuzilishi. Qoʻsh elektr qavat hosil boʻlishi haqidagi tasavvurni dastlab Kvinke ilgari surdi. Qoʻsh elektr qavatning tuzilishini birinchi marta Gelʼmgolʼts va Perren tushuntirib berdilar. Ularning fikricha, qoʻsh elektr qavat xuddi yassi kondensator kabi tuzilgan boʻlib, zaryadlar fazalar chegarasida ikkita qarama – qarshi ionlar qatori shaklida joylashadi. Ikki qavatning biri qattiq jism sirtiga bevosita yopishib turadi, ikkinchisi (yaʼni birinchisiga nisbatan qarama – qarshi zaryadli qavat) esa suyuqlik muhitida boʻladi. Qavatlar orasidagi masofa juda kichik boʻlib, uning qalinligi molekularning (yoki solʼvatlangan ionlarning) radiuslari kattaligiga yaqin boʻladi. Qattiq faza sirtiga musbat va manfiy ionlar adsorbilanadi.



10.1-rasm

Gel'mgol'ts va Perren tasavvur qilgan qo'sh elektr qavatnig tuzilish cxemasi

Bu qavat potentsial belgilovchi qavat deyiladi. Natijada oralig'i 1 – 2 molekula radiusiga teng bo'lgan qarama – qarshi zaryadli ionlardan iborat qo'sh elektr qavat paydo bo'ladi. Bunday qo'sh elektr qavat ichida elektr potentsialning qiymati xuddi kondensatordagi kabi (to'g'ri chiziq bo'ylab) keskin o'zgarishi lozim ( 10.1-rasm).

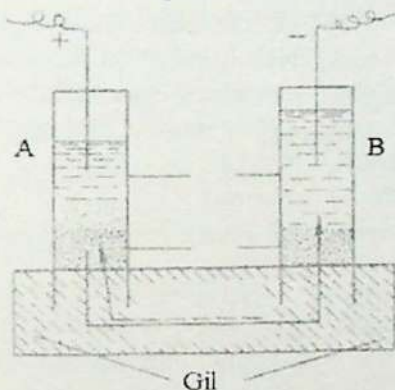
Rasmning shtrixlanmagan qismi eritmani ifodalaydi. +q va -q sirtlar orasidagi punktir chiziq elektr potentsiallar qiymatini ko'rsatadi. Bu qiymat qattiq faza bilan eritma orasidagi potentsiallar ayirmasini ham ko'rsatadi. Bu sxemaning asosiy kamchiligi ionlarning suyuqlik ichidagi Broun xarakati xisobga olinmaydi hamda qavatlar orasidagi masofani juda kichik deb faraz qilganlar.

Gui – Chepmen nazariyasi. 1913 yilda Gui-Chepmen qo'sh elektr qavat tuzilishi xaqida nazariyani yaratdilar. Bu nazariyaga ko'ra qo'sh elektr qavat hosil bo'lishida bir tomondan qarama – qarshi zaryadlarni ikki qavat shaklida yig'ishga intilgan elektrostatik tortishuv kuchi va ikkinchi tomondan ionlarni suyuqlik ichida tarqatuvchi Broun harakat kuchi borligi katta ahamiyatga ega. Gui – Chepmen qo'sh elektr qavat tartibidagi qarshi ionlar qavati difuz (yoyiq) tuzilishga ega deb faraz qildilar.

### Elektroforez va elektroosmos

Kolloid zarrachalar ma'lum zaryadga ega bo'lganligi uchun kolloid eritmaga tashqaridan elektr toki berilganda zarrachalar biror elektrodga tomon harakat qiladi; manfiy zarracha musbat elektrodga, musbat zarracha manfiy elektrodga tomon boradi. Kolloid zarrachalarning tashqi elektr maydon ta'sirida harakat qilish hodisasi elektroforez yoki kataforez deyiladi. Bu hodisani 1807 yilda Moskva universitetining professori Reyss birinchi bo'lib kashf etgan. Reyss bir parcha loyga ikki nayni (A va B naylarni) o'rnatib, bu naylarga tozalab yuvilgan qum soldi va ikkala nayga bir xil balandlikda suv

qo'ydi (1-rasm). So'ngra bu suvga o'sha vaqtda elektrning birdan-bir manbai bo'lgan Vol't ustuni elektrodlarini tushirdi. Tok yuborilgandan bir oz vaqt o'tgach, musbat elektrod tushirilgan naydagi suv loyqalandi: loy zarrachalari sekin-asta ko'tarilib, suvda suspenziya hosil qila boshladi. Lekin shu bilan bir vaqtda bu naydagi suv kamaya bordi, manfiy elektrod tushirilgan nayda esa suv ko'tarila boshladi. Reyss bu tajribasi bilan loy zarrachalari manfiy zaryadli ekanligini isbotladi. SHu yo'l bilan elektroforez usulida kolloid zarrachalarning zaryadlarini aniqlash mumkin bo'ldi.



10.2-rasm. Reyss tajribasining sxemasi.

Reyss tajribasida biz ikki hodisani ko'ramiz: bulardan biri loy zarrachalarining musbat elektrod tomon harakati bo'lsa, ikkinchisi suyuqlikning manfiy elektrod tomon harakat qilishidir. Suyuqlikning elektr maydonida g'ovak jism (diafragma) orqali elektrodlar tomon harakat qilishi elektroosmos deyiladi. elektroosmos yo'nalishiga qarab suyuqlik zaryadi ishorasini aniqlash mumkin. Rus olimlari I.Jukov va B.Nikol'skiy elektroosmos hodisasidan foydalanib suvni tozalash usulini topdilar.

Elektroforezning chiziqli tezligi:

$$u = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot \zeta}{\eta}$$

bu erda  $\varepsilon$  - dielektrik kontantasi,  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m yoki  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  kl<sup>2</sup>m<sup>-1</sup> joul<sup>-1</sup> bo'lib, dielktrik konstantasining vakuumdagi qiymatini SI sistemasida ko'rsatiladi; SGS sistemasida  $\varepsilon_0$  ning qiymati 1 ga teng.  $\eta$  - qovushqoqlik. Tenglama (1) – Gel'mgol's-Smoluxovskiy tenglamasi deb ataladi.

Elektroforez metodidan foydalanib, kolloid sistemalarning dzeta-potensialini aniqlash mumkin. Dzeta-potensialni hisoblab topish uchun quyidagi formuladan foydalansa bo'ladi:

$$\zeta = \frac{K\pi \cdot \eta u l}{\varepsilon \cdot E} \quad (2)$$

bu erda  $\zeta$  – dzeta-potensial,  $\eta$  - suyuqlikning qovushqoqligi,  $u$  – kolloid zarrachaning elektroforezdagi chiziqli tezligi,  $E$ - berilgan potentsiallar ayirmasi,  $l$ -ikki elektrod oralig'i, ya'ni kapillyar uzunligi,  $K=4$  (silindrik shakldagi zarrachalar uchun),  $K=6$  (kichik sferik zarrachalar uchun),  $\varepsilon$  - suyuqlikning dielektrik kontantasi.

Elektroforezni tekshirish natijasida kolloid zarracha qanday zaryadga ega ekanligini va dzeta-potensial qiymatini aniqlash mumkin. Silindrik shakldagi zarrachalarning dzeta-potensialini aniqlash uchun  $\zeta = \frac{4\pi\eta\mu}{\varepsilon H}$  dan yoki sferik shakldagi zarrachalar uchun

$\zeta = \frac{6\pi\eta\mu}{\varepsilon H}$  dan foydalanamiz. Bu erda  $H=E/l$  ( $E$ -potentsiallar ayirmasi;

$l$ -elektrodlararo masofa,  $\eta$  - qovushqoqlik  $\pi a \cdot s$  hisobida;  $l\pi a \cdot s=10$  puaz). Dzeta-potensial qiymati eritmadagi elektrolit ionlari konsentratsiyasiga va ularning zaryadiga bog'liq. elektrolit konsentratsiyasi qanchalik katta bo'lsa, dzeta-potensial qiymati shunchalik kichik bo'ladi. Diffuzion qavatdaga barcha qarshi ionlar adsorbsion qavatga o'tib ketsa, dzeta-potensial qiymati nolga teng bo'lib qoladi. Laboratoriya ishlarida dzeta-potensialni aniqlash uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni o'lchashdan foydalanish qulay bo'lganligi sababli Gel'mgol's-Smoluxovskiy formulasini quyidagi shaklga keltiradi:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \omega \cdot k}{l \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (3)$$

bu erda  $k$ - solishtirma elektr o'tkazuvchanlik,  $\omega$  - hajmiy tezlik

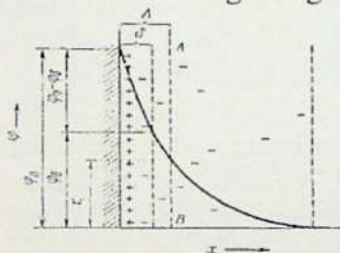
$$\omega = \pi r^2 u$$

## 10.2. Elektrokinetik potensial va unga ta'sir etuvchi omillar

*Tayanch so'z va iboralar: Mitsellyar nazariya va intermitsellyar suyuqlik tushunchasi, elektrokapillyar hodisalar, Lippman tenglamasi.*

Qo'sh elektr qavatning tuzilishi xaqidagi 1924 yilda Shtern taklif qilgan nazariyada Gel'mgol'ts-Perren va Gui-Chepmen nazariyalari birlashtiriladi. U quyidagi faraziyalarni ilgari suradi:

Birinchidan, xar qanday ion o'ziga xos aniq o'lchamga ega. Ikkinchidan, ionlar Van-der-Vaals kuchlari ta'sirida o'ziga xos ravishda – qattiq faza sirtiga adsorbilana oladi. Lekin qarshi ionlar qattiq faza sirtiga ion radiusidan kattaroq masofaga qadar yaqinlasha olmaydi, chunki Van-der-Vaal's kuchlari elektrik tabiatga ega bo'lmaganidan ularning ta'siri masofa kattalashishi bilan tezda susayib ketadi; bu kuchlar sirdan taxminan 0,1-0,3 nm uzoq masofalarga qadargina o'z ta'sirini ko'rsata oladi. Shtern fikriga muvofiq, qarshi ionlarning faqat bir qismi qattiq faza yaqinida 1-2 molekula radiusiga teng masofada Gel'mgol' qavtni hosil qiladi.



10.3-rasm. Shternning qo'sh elektr qavat sxemasi.

Sirdagi ionlar zaryadini batamom krmpensatsiyalash uchun zarur bo'lgan qarshi ionlarning qolgan qismiesa diffuzion qavatda joylashadi. (10.3-rasm).

Shunday qilib, qo'sh elektr qavatning tuzilishi qattiq faza sirtida zaryadning hosil bo'lish mexanizmiga emas, balki zaryadlarning sirda joylashishiga bog'liq ekan.

Rasmda -  $\varphi_0$  qattiq faza sirtidagi barcha ionlar potentsiali,  $\varphi_\delta$  – Gel'gol'ts qavati ichida  $\varphi_0$ ning pasayishi,  $(\varphi_0 - \varphi_\delta)$  esa  $\varphi_0$ ning diffuz qavatda pasayishi:

$$\varphi_0 = \varphi_\delta + (\varphi_0 - \varphi_\delta)$$

AV – siyqalanish tekisligi.

Shtern nazariyasi kolloid zarrachalarning qayta zaryadlanish hodisasini tushuntira oldi., chunki SHtern fikricha, qo'sh elektr qavatning tuzilishiga qarshi ionlar tabiati katta ta'sir ko'rsatadi. Agar eritmaga elektrolit qo'shilsa, diffuz qavat qisqarib qarshi ionlar adsorbsiya qavatga ko'proq yig'ila boshlaydi, buning natijasida qo'sh elektr qavat Gel'mgol'ts va Perren sxemasiga yaqin tuzilishga ega bo'lib qoladi, bunda (dzeta-potensial)  $\xi$  – potentsial qiymati kamayadi. Agar eritma suyultirilsa, diffuz qavat, aksincha kattalashadi va  $\xi$  – potentsial ko'payadi.

Qo'sh elektr qavat tuzilishiga qarshi ionlarning xilma xil valentlikka ega ekanligi ham katta ta'sir ko'rsatadi, chunki SHtern fikricha diffuz qavatning qalinligi va adsorbsiya qavatdagi ionlar soni ularning valentligiga bog'liqdir. Qarshi ionning valentligi qancha katta bo'lsa, diffuz qavat shuncha yupqa va  $\xi$  – potensial shu qadar kichik qiymatga ega bo'ladi.

**Elektr – kinetik potensial** kolloid zarrachaning sirti katta bo'lgani uchun ionlar ularga oson yopishadi, ya'ni adsorbilanadi. Bu ionlar kolloid eritmalarning barqarorligiga ta'sir etadi.

Kolloid eritma ichidagi barcha zarrachalar musbat va manfiy zaryadga ega bo'lib, ular bir – biridan qochadi, bu esa kolloid eritmani barqaror bo'lishiga olib keladi. Suyuqlik qattiq zarrachaga nisbatan (yoki zarracha suyuqlikka nisbatan) xarakat qilganda qo'sh elektr qavatning adsorbsion va diffuz ion qavatlari chegarasida xosil bo'ladigan potensial elektr- kinetik potensial deyiladi va  $\xi$  – bilan belgilanadi.

Termodinamik potensialning kattaligi sirtga adsorbilangan barcha anionlar bilan suyuqlikning adsorbsion va diffuzion qavatlaridagi o'shancha kationlar orasidagi umumiy potentsiallar ayirmasini ko'rsatadi. elektrokinetik potensialning kattaligi esa sirtga adsorbilangan anionlar sonidan adsorbsion qavat tarkibidagi kationlar sonini olib tashlaganda qoladigan kationlar soni bilan sirtning anionlari orasidagi potentsiallar ayirmasini ko'rsatadi. Demak elektrokinetik potensial termodinamik potensialning faqat ma'lum qismini tashkil etadi.

Eritmada ionlar kontsentratsiyasi kamaysa, ular qattiq zarracha sirtidan uzoqlashgani sababli qo'sh elektr qavatning qalinligi ortadi, bunda qarshi ionlarning bir qismi adsorbsion qavatdan diffuzion qavatga o'tadi va  $\xi$  potensial ortadi. Agar diffuzion qavatdagi ionlarning hammasi adsorbsion qavatga o'tsa, unda qo'sh elektr qavat qalinligi adsorbsion qavat qalinligiga teng bo'lib qoladi va  $\xi$  - potensial nolga teng bo'lib, termodinamik potensial esa o'zgarmaydi.

**Elektr-kinetik potensialga turli omillarning ta'siri.**

**Elektr-kinetik potensialga potensialga indiferent elektrolit ta'siri.** Indiferent elektrolitlar – ularning tarkibida kolloid zarrachasini kristallik panjarasiga ta'sir etuvchi ionlar yo'q. Amaliyotda indnferent elektrolitlar ta'sirida kolloidlarni koagullanishi o'rganiladi.

Bu elektrolitlar kolloid zarrachaning umumiy potentsialiga xech qanday ta'sir ko'rsatmaydi. elektrokinetik potentsial esa qarama – qarshi ionlarning konsentratsiyasi oshishi bilan va ikkilamchi elektr qavatning siqilishi bilan kamayadi.

Indiferent elektrolitlar qo'shilganda ikki ko'rinishni ajratish lozim:

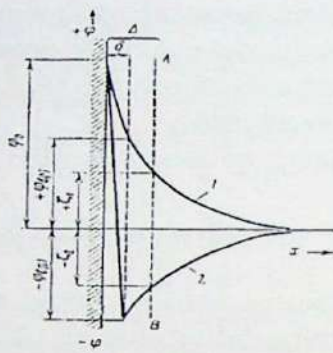
Sistemaga qarama – qarshi ioni bilan bir xil ionli elektrolit qo'shish.

Termodinamik potentsial kattaligi sirtga adsorbilangan barcha anionlar bilan suyuqlikning adsorbsion va diffuzion qavatlaridagi o'shancha kationlar orasidagi umumiy potentsiallar ayirmasini ko'rsatadi. elektrostatik potentsialning kattaligi esa sirtga adsorbilangan anionlar sonidan adsorbsion qavat tarkibidagi kationlar sonini olib tashlaganda qoladigan kationlar soni bilan sirtning anionlari orasidagi potentsiallar ayirmasini ko'rsatadi. Sistemaga elektrolit – stabilizator bilan ionlari umumiy bo'lmagan elektrolit qo'shish.

Birinchi holatda – agar barcha qarshi ionlarning valentliklari bir xil bo'lgan ikkilamchi elektr qavat, qalinligi diffuz qavatning siqilishi natijasida adsorbsion qavat qalinligiga tenglashishga xarakat qiladi. Natijada  $\xi$  – potentsial nolga tenglashguncha kamayadi, bu esa sistemani izoelektrik holatiga olib keladi (ya'ni musbat va manfiy zaryadlar tenglashadi).

Ikkinchi holatda, ya'ni elektrolit stabilizatorning ikkala ionidan bo'lmagan elektrolit qo'shilganda kolloid zarrachaning qarshi ionlari ekvivalent miqdorda qo'shilganda elektrolit ionlari bilan almashinadi. Almashinish ionlarning valentligiga bog'liq bo'ladi.

**Elektr-kinetik potentsialga potentsialga noindiferent elektrolit ta'siri.** Bunday elektrolitning bitta ioni dispers fazasining kristallik panjarasini tuzilishida qatnashadi, bu elektrolitning potentsial aniqlovchi ioni  $\varphi_0$  potentsialni oshirishi mumkin. Uning yonidagi ion, qarshi ion zaryadi bilan bir xil bo'lgan ion esa ikkilamchi elektr qavatni siqa boshlaydi. elektrolitning kichik konsentratsiyada ion sirtga ta'sir etib, kristallik panjara tuzilib bo'lgandan so'ng, ikki holat yuz beradi. SHuning uchun sistemada noindiferent elektrolitning konsentratsiyasi oshishi bilan  $\xi$  – potentsial avval oshib so'ng kamayadi.



**10.4-rasm. Qo'sh elektr qavatning qayta zaryadlanishi.**  
**1-qayta zaryadlanishdan avvalgi egri; 2-qayta**  
**zaryadlangandan so'nggi egri.**

Sistemaga qo'shilgan noindiferent elektrolitning ioni kristallik panjarasiga ta'sir eta boshlaganda  $\xi$  – potensial oshadi, elektrolitning konsentratsiyasi oshganda esa ikkilamchi elektr qavat siqilib  $\xi$  – potensial kamayadi va maksimumga o'tadi.

Noindiferent elektrolit qo'shilganda kolloid zarracha qayta zaryadlanishi mumkin (10.4-rasm).

Masalan, buni AgJ zolini misolida ko'rish mumkin. Zolni stabilizatori sifatida AgNO<sub>3</sub> olingan bo'lsin. elektrolit qo'shishdan oldin zolning potentsiali aniqlangan ioni Ag<sup>+</sup>, qarshi ioni NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bo'lib, zolimiz musbat zaryadga ega. Sistemaga KJ ni ortiqcha miqdorda qo'shilsa, potentsiali aniq ion J<sup>-</sup> bo'lib, qarshi ion esa K<sup>+</sup> bo'ladi, zol manfiy zaryadga ega bo'lib qoladi.

Dispersion muhitdagi AgNO<sub>3</sub> qo'shilgan KJ bilan reaksiyaga kirishib, sistemada qo'shimcha miqdorda manfiy zaryadli dispers faza xosil bo'ladi. Zolning bunday qayta zaryadlanishida nafaqat  $\xi$  – potensial balki  $\varphi_0$  - potensial ham o'zgaradi. Sistemaga begona ionli elektrolit qo'shilganda faqat  $\xi$  – potensial o'zgaradi.

**Elektr-kinetik potentsialga rN ta'siri.** Dispersion muhitning rN muhiti  $\xi$  – potensialga katta ta'sir ko'rsatadi, chunki N<sup>+</sup> va ON<sup>-</sup> ionlar kuchli adsorbilanish qobiliyatiga ega. N<sup>+</sup> – ionlari o'zlarining kichik radiuslari xisobiga ON<sup>-</sup> - ionlari esa katta dipol momentiga ega bo'lgani uchun qattiq faza sirtiga yaqinlasha oladi.

**Kolloid sistemaning konsentratsiyasini ta'siri.** Xar qanday kolloid sistemani suyultirish natijasida ikkilamchi elektr qavatning

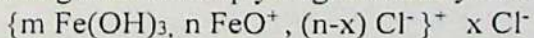
qalinligi oshib, eritmada qarshi ionlarning konsentratsiyasi kamayib,  $\xi$  – potensial oshadi. SHu bilan birga suyultirish natijasida dispers faza sirtidan potensial aniqlovchi ionlarning desorbilanishi kuzatiladi va  $\xi$  – potensial,  $\varphi_0$  – potensial kamayadi.

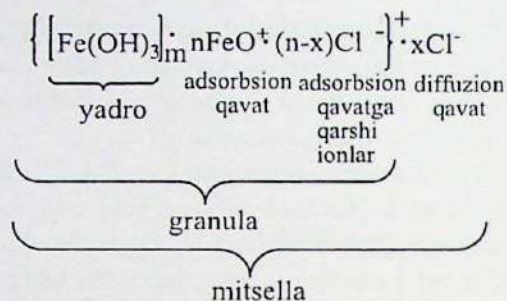
Konsentrlangan kolloid sistemalarda buning aksi kuzatiladi.

**Haroratning ta`siri.** Xarorat oshishi bilan, issiqlik xarakatining intensivligi oshishi bilan qarshi ionlarning xarakati ortib,  $\xi$  – potensial ham ortishi kerak, lekin potensial aniqlovchi ionlarning desorbtsiyasi ham oshishi mumkin, bu holda  $\xi$  – potensial va  $\varphi_0$  – potensial kamayadi. Xarorat pasayishi bilan bu xolning aksi kuzatiladi.

### **Kolloid zarrachalarning tuzilishi haqidagi mitsellyar nazariya**

Kush elektr kavat nazariyasi asosida dispers sistema zarrachalarining tuzilishi xaqidagi mitsellyar nazariya yaratildi. Mitsellyar nazariyaga muvofik, xar qanday liofob (gidrofob) kolloid eritma ikki qismdan iborat: ularning biri – mitsellalar bo`lib ikkinchisi intermitsellyar suyuklikdir. Mitsellalar - alohida kolloid zarrachalar bo`lib, ular zolning dispers fazasini tashkil etadi. Intermitsellyar suyuqlik esa o`sha zolning dispersion muhitidan iborat. Uning tarkibida erituvchidan tashqari yana boshqa erigan moddalar (elektrolit va elektrolitmaslar) bo`ladi. Mitsella oddiy molekularga qaraganda ancha murakkab tuzilishga ega. Unda ikki qism - neytral modda - yadro va qo`sh qavatdan iborat sirtqi ionogen qism mavjud. Mitsella agregati juda ko`p atom yoki molekularlardan tarkib topgan bo`lib unga adsorbsiyalangan ionlar bilan birgalikda mitsella yadrosini tashkil etadi. Mitsella yadrosini qarama qarshi ishoraga ega bo`lgan ionlar qurshab turadi. Yadro va unga adsorbilangan ionlar birgalikda granula yoki kolloid zarracha deyiladi. Kolloid zarrachasi ma`lum zaryadga ega bo`ladi, ya`ni mitsella agregat, adsorbsion qavat qarama qarshi ionlar (diffuzion kavat) dan tashkil topgan bo`ladi. Masalan  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  gidrozolning tuzilishini quyidagi shaklda yozish mumkin:





Kolloid zarracha hosil bo'lish mexanizmi ikki bosqichda boradi: dastlab sharsimon amorf kolloid zarrachalar hosil bo'ladi, so'ngra kolloid sistemaning eskirishi natijasida bu zarrachalar ichida mayda kristallchalar vujudga keladi. Natijada amorf zarracha ichida ma'lum kuchlanish paydo bo'lib, zarracha kristallanadi va bu kristallar mitsellaning yadrosini tashkil etadi.

Kolloid eritmalar oddiy elektrolitlar kabi elektr o'tkazuvchanlik qobiliyatiga ega. Ularning elektr o'tkazuvchanligi ikkita tarkibiy qismdan tashkil topadi. Biri kolloid zarrachalarning xarakatidan kelib chiqqan elektr o'tkazuvchanlik, ikkinchisi dispers sistemalardagi elektrolitlar tufayli vujudga keladigan elektr o'tkazuvchanlikdir.

### Elektrokapilyar hodisalar

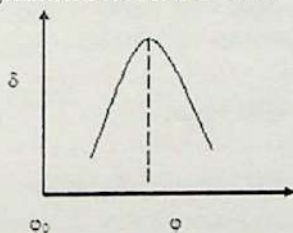
Agar biror suyuq fazaning hech qanday narsa bilan band bo'lmagan bo'sh sirtiga elektr zaryad bersak, suyuqlik o'zining sirt tarangligini kamaytirib yuboradi. Buning sababi shundaki, sirtidagi o'zaro qo'shni zarrachalar bir xil ishorali zaryad qabul qilganidan keyin bir-biridan uzoqlashib, ular orasidagi o'zaro tortishuv kuchlari (binobarin, suyuqlikning sirt tarangligi), kamayib ketadi. Agar suyuqlik sirti bo'sh bo'lmay, avval, masalan, musbat zaryadga ega bo'lgan bo'lsa, bunday sirtga manfiy zaryad berganimizda suyuqlik sirt tarangligining kamayishi qarama-qarshi zaryadlar miqdorlari orasidagi nisbatga bog'liq bo'ladi.

*Fazalar chegarasida bo'lgan zaryadning (potensiallar ayirmasining) sirt tarangligiga ta'sirini ifodalovchi hodisalar – elektrokapilyar hodisalar deb ataladi.* Ular qo'sh elektr qavatda sodir bo'ladi. Bu hodisalarni o'rganish natijasida zaryad qiymati bilan sirt taranglik orasida bog'lanish borligi aniqlanadi, ana shu bog'lanishning grafik tasviri elektrokapilyar egri chiziqlardan iborat. elektrokapilyar

hodisalarni eng avval elektrolitlarning suvdagi eritmaları bilan simob chegarasidagi sirtlar misolida 1873 yilda Lippman o'zi yaratgan kapilyar elektrometr yordamida tekshirdi. Keyinchalik uning tadqiqotlari Gui (1910 yil), A.N.Frumkin (1919 yil) va boshqa olimlarning ishlarida rivojlantirildi.

Faraz qilaylik, simob metali simob tuzining suyultirilgan eritmasiga tushirib qo'yilgan bo'lsin. Simob ionlarini suvning qutbli molekullari o'ziga tortib olishi sababli simobning sirt tarangligi kamayib ketadi. endi simob tuzi eritmasidagi simob sirtiga manfiy elektr zaryad berib bu sirtning qutblay borsak, simobning sirt tarangligi bilan simob sirtining zaryadi orasida bog'lanish borligini kuzata olamiz. Simob sirtidagi musbat zaryad kamaygan sari simob bilan eritma chegarasida sirt taranglik ortib boradi. Simob sirtidagi barcha musbat zaryadlar neytrallanib bo'lganidan keyin, ya'ni simob sirtining zaryadi nolga teng bo'lganida sirt taranglik kattaligi maksimal qiymatga erishadi. Simob sirtida manfiy zaryad oshirilaversa, simob bilan eritma chegarasidagi sirt taranglik kamaya boshlaydi.

Agar abstsissalar o'qiga simob sirtidagi elektr zaryad qiymatlari, ordinatalar o'qiga simob bilan eritma orasidagi sirt taranglik qo'yilsa, parabola shaklidagi diagramma hosil bo'ladi.



### 10.5-rasm. Elektrokapilyar diagramma.

Bu diagrammada simob bilan eritma orasidagi sirt taranglikning maksimal qiymati kuzatiladigan nuqtada simob sirtining elektr zaryadi nolga teng ( $\varphi_0$ ) bo'ladi. Bu nuqtada sirt taranglik zaryadga bog'liq bo'lmaydi, binobarin, bu yerda  $\frac{d\sigma}{d\varphi} = 0$  bo'ladi. Lekin bu nuqtada elektr potensialning haqiqiy qiymati nolga teng bo'lmaydi, bu erda faqat sirtidagi potensial qarama-qarshi tashqi potensial bilan tenglashadi, xolos.

### Lippman tenglamasi

Fazalararo sirtning erkin energiyasi kamayishi natijasida uning elektr energiyasi ortadi. Termodinamika qonunlari asosida sirt energiya bilan elektr energiya orasidagi bog'lanishni topish uchun Gibbs tenglamasini keltirib chiqarganimiz kabi mulohaza yuritimiz.

$G = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$ ; bu erda  $G$  – erigan moddaning suyuqlik sirti birligiga yig'ilgan miqdori,  $S$  – eritma konsentratsiyasi,  $R$  – gaz konstantasi,  $T$  – absolyut harorat,  $\frac{d\sigma}{dC}$  – konsentratsiya o'zgarganda sirt tarangligining o'zgarishi. U erda biz sirt energiya bilan kimyoviy energiya orasidagi bog'lanish (Gibbs tenglamasini) chiqargan edik. endi sirt energiya bilan elektr energiya orasidagi bog'lanishni topamiz.

Elektr energiyani  $\phi dq$  orqali belgilaylik (bu erda  $\phi$  - elektr potensial,  $q$  – zaryadi); so'ngra kimyoviy energiyani e'tiborga olmagan holda termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari tenglamasini yozaylik:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \phi dq \quad (1)$$

bu erda  $S$  – entropiya,  $T$  – harorat,  $V$  – hajm va  $P$  – bosim,  $s$  – sirt,  $\sigma$  – sirt taranglik.

Tenglama (1) dagi  $\sigma ds$  sirt energiya o'zgarishini ifodalaydi. Agar bosim va harorat o'zgarimas qiymatga ega bo'lsa, tenglama (1) quyidagi ko'rinishni oladi:

$$dG = \sigma ds + \phi dq \quad (2)$$

$G$  ning to'liq differensial:

$$dG = \sigma ds + s d\sigma + \phi dq + q d\phi \quad (3)$$

dan iborat. Agar (3) tenglamadan (2) tenglamani ayirib tashlasak:

$$s d\sigma + q d\phi = 0 \quad (4)$$

ni olamiz. Agar (4) tenglamadagi hadlarning har birini qo'sh elektr qavat sirti kattaligi  $s$  ga bo'lsak va  $q/s$  nisbatni  $q_s$  bilan ifodalasak:

$$\frac{d\sigma}{d\phi} = -q_s \quad (5)$$

ifoda kelib chiqadi. Bu tenglama *Lippmanning 1 tenglamasi* deb ataladi. Bu tenglamadagi  $q_s$  kattalik  $1\text{m}^2$  sirtga to'g'ri keladigan sirt zaryad kattaligini ko'rsatadi; elektrokapilyar egri chiziqqa tushirilgan urinma bilan egri chiziq orasidagi burchakning tangensi  $q_s$  ga teng; qo'sh elektr qavatnin  $g$  differensial sig'imi ( $C$ ) ushbu nisbat bilan

aniqlanadi:  $C = \frac{dq}{d\varphi}$ . Bu qiymatni (5) ifodaga qo'ysak quyidagi tenglama olinadi:

$$C = -\frac{dq_s}{d\varphi} = \frac{d^2\sigma}{d\varphi^2}. \quad (6)$$

Lippman tenglamasi ko'rsatishicha, elektrokapillyar egri chiziqning ko'tarilish sohasi (diagrammaning chap qismi) uchun  $\frac{d\sigma}{d\varphi} > 0$

uning pasayish (o'ng) qismi uchun  $\frac{d\sigma}{d\varphi} < 0$  dir. Agar  $q_s = 0$  bo'lsa,

bunday nuqta nol zaryadli nuqta deb ataladi; uning joylashish nuqtasi sistemaning izoelektrik nuqtasiga yaqin turadi. Tenglama (6) Lippmannning ikkinchi tenglamasi deyiladi. Bu tenglama  $\sigma$  ning  $\varphi$  ga bog'liqligi ma'lum bo'lganda qo'sh elektr qavatning sig'imini aniqlashga imkon beradi. Lippman tenglamalarini Gibbsning adsorbsiya tenglamasi asosida ham keltirib chiqarish mumkin. Darhaqiqat,  $\mu = \mu_0 + RT \ln C$  dan foydalanib Gibbs tenglamasi  $G = \frac{Cd\sigma}{RTdc}$

yoki  $RTG = \frac{d\sigma}{d \ln C}$  ning o'rniga  $-\frac{d\sigma}{dM} = G$  (7) ni yoza olamiz.

Adsorblangan ionlar  $1 \text{ sm}^2$  sirtga  $q_s = G \cdot n \cdot F$  qadar zaryad bera oladi (bu erda  $nF$  – bir mol ionning zaryadi). Agar (7) tenglamaning ikkala tomonini  $F$  ga ko'paytirsak,

$-\frac{d\sigma}{d\mu} = G \cdot nF = q_s$ , kelib chiqadi. Agar  $d\mu$  ning qiymati bir mol ion

metalldan eritmaga o'tganidagi erkin energiyaning o'zgarishi bo'lib,  $nFd\varphi = d\mu$  ga teng ekanligini nazarga olsak:

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi} = q_s \quad (8)$$

### Savol va topshiriqlar

1. Gel'mgol's, Gui, Shtern nazariyalari nimadan iborat?
2. Elektrokapillyar hodisalarga misollar keltiring. Elektrokapillyar grafiklar qanday chiziladi.
3. Lippman tenglamalari nimalar haqida ma'lumot beradi? Lippmannning birinchi va ikkinchi tenglamalarini tushuntirib bering.
4.  $0,008n \text{ KBr}$  va  $0,009n \text{ AgNO}_3$  eritmalaridan baravar hajmda aralashtirish natijasida kumush bromid zoli hosil qilingan. Shu zol' zarrachasining zaryadi va mitsellaning formulasini yozing.

## XI BOB. KOAGULYATSIYA

### 11.1. Dispers sistemalarning barqarorligi va koagulyatsiya.

*Tayanch soʻz va iboralar: Kolloidlarning koagulyatsiyasi, liofil kolloidlarning koagulyatsiyasi, zolga elektrolit qoʻshish bilan vujudga keladigan koagulyatsiya, kolloidlarning barqarorligi va koagulyatsiyasi haqida fizik nazariya.*

Modda kolloid holatga oʻtganida uning sirti juda ortib ketishi haqida yuqorida aytib oʻtiladi. Shuning uchun kolloid eritmalarda dispers faza bilan dispersion muhit oʻrtasida chegara sirtning potentsial energiyasi katta boʻladi. Erkin minimumga intiladi, degan prinsipga muvofiq, kolloid eritma fazalar oʻrtasidagi sirt energiyani kamayishga intiladi. SHu sababli kolloid zarrachalar yiriklashib umumiy sirtini kamaytiradi. Kolloid eritma zarrachalarining bir-biri bilan qoʻshilib, yiriklashish hodisasi koagulyatsiya (koagullanish) deyiladi. Yiriklashgan zarrachalar ogʻirlik kuchi taʼsiri ostida eritmaning yuqori qismlaridan past qismlariga tusha boshlaydi, nihoyat zarrachalar eritmadan ajraladi. Oʻz-oʻzicha boʻladigan koagulyatsiya ancha uzoq vaqt davom etadi. Koagulyatsiyani turli vositalar yordamida tezlatish mumkin. Koagulyatsiya uch xil yoʻl bilan: zolga elektrolit qoʻshish, zolga boshqa kolloid qoʻshish va zolni qizdirish yoʻli bilan tezlashtiradi.

#### **Liofil kolloidlarning koagulyatsiyasi**

Liofil (suvdagi kolloidlarda – gidrofil) kolloidlarning koagulyatsiyasi oʻzining bir necha xususiyatlari bilan liofob kolloidlar koagulyatsiyasidan farq qiladi. Gidrofil kolloid gidrofob kolloidga qaraganda elektrolitlar taʼsiriga kam beriladi. 1 l gidrofob kolloidni choʻktirish uchun bir necha millimol elektrolit sarf etilsa etarli, lekin bir litr gidrofil kolloidni choʻktirish uchun bir necha mol elektrolit kerak boʻladi. Bu vaqtda elektrolitning faqat birgina ioni emas, balki ikkala ioni ham koagulyatsiya uchun xizmat qiladi.

Umuman gidrofil kolloidlarni barqarorligi ikki omilga bogʻliq: birinchi omil – kolloid zarrachaning elektr zaryadi; ikkinchi omil – kolloid zarrachaning solʻvat qavat bilan qoplanganligi. Demak, bu holda koagulyatsiyani amalga oshirish uchun kolloidni zaryadsizlash va solʻvat qobiqni emirish zarur boʻladi. Buni amalga oshirish uchun avval kolloidga elektrolit qoʻyib, uni neytral holatga

keltiriladi; bu holda cho'kma hosil bo'lmaydi (ya'ni koagulyatsiya jarayoni bo'lmaydi); so'ngra sol'vat qobiqni emirish uchun spirt, atseton yoki tannin kabi moddalar qo'shiladi faqat shundan keyingina liofil kolloid cho'kmaga tushishi mumkin.

Gidrofil kolloidlarning koagulyatsiyasi shu tarzda sodir bo'lishi ham mumkin; cho'kmaga tushgan liofil zol qo'shimcha erituvchi qo'shilganida qaytadan eritma holatiga aylanadi. Lekin oqsillardan kelib chiqqan ba'zi liofil kolloidlardan cho'kmaga tushgan oqsil qayta erimasligi mumkin. Bunday koagulyatsiya qaytmas koagulyatsiya deb yuritiladi.

### **Zolga elektrolit qo'shish bilan vujudga keladigan koagulyatsiya**

Kolloid ximiya sohasida dastlab ishlagan olimlar Sel'mi, Grem va Faradey metallarning gidrozollariga elektrolit qo'shilganida koagulyatsiya ro'y berishini kuzatganlar. Faradey bu hodisani oltin gidrozolida kuzatdi. elektrolit qo'shilganda vujudga keladigan koagulyatsiyani mukammal o'rganish quyidagi xulosalarga olib keldi:

1. Agar kolloid eritmaga har qanday elektrolitdan etarli miqdorda qo'shilsa, koagulyatsiya sodir bo'ladi. Koagulyatsiya sodir bo'lganligini bevosita ko'rish mumkin bo'lsa, u ochiq koagulyatsiya, ko'rish mumkin bo'lmasa, yashirin koagulyatsiya deyiladi.

2. Ochiq koagulyatsiya bo'lishi uchun elektrolit konsentratsiyasi koagulyatsiya konsentratsiyasi (koagulyatsiya chegarasi) qiymatidan ortiq bo'lishi kerak.

3. Koagulyatsiyaga elektrolitning faqat bir ioni (kolloid zarracha zaryadiga qarama-qarshi zaryadli ioni) sabab bo'ladi. Musbat zaryadli kolloidlar anionlar ta'siridan, manfiy zaryadli kolloidlar esa kationlar ta'siridan koagulyatsiyalanadi.

4. Ayni kolloidning koagulyatsiya chegarasi birinchi navbatda koagulyatsiyalayotgan ion valentligiga bog'liq bo'ladi. Koagulyatsiyalayotgan ionning valentligi katta bo'lsa, uning koagulyatsiyalash xususiyati ham kuchli bo'ladi. Tajriba ko'rsatishicha, agar bir valentli kationning koagulyatsiyalash xususiyatini 1 desak, ikki valentli kationniki taxminan 70, uch valentli kationniki esa taxminan 550 bo'ladi. elektrolitning koagulyatsiya konsentratsiyasi (koagulyatsiya chegarasi) 1 litr zolga qo'shilgan elektrolitning milli mol miqdorlari bilan ifodalanadi. 1-jadvalda  $As_2S_3$  va  $Fe(OH)_3$  gidrozollarini koagulyatsiyalovchi elektrolitlarning konsentratsiyalari ko'rsatilgan.

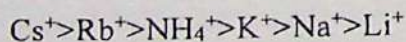
As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> zolini (konsentratsiyasi 1,86 g/l) va Fe(OH)<sub>3</sub> zolini (konsentratsiyasi 0,823 g/l) koagulyatsiyalovchi elektrolitlar konsentratsiyasi

| As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>    |                         |                                 | Fe(OH) <sub>3</sub>                           |                                              |                                 |
|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------|
| Elektrolit                        | koagulyatsiyalovchi ion | elektrolitning konsentratsiyasi | elektrolit                                    | koagulyatsiyalovchi ion                      | elektrolitning konsentratsiyasi |
| NaCl                              | Na <sup>+</sup>         | 51,0 mmol/l                     | KCl                                           | Cl <sup>-</sup>                              | 9,0 mol/l                       |
| KCl                               | K <sup>+</sup>          | 49,5 mmol/l                     | KNO <sub>3</sub>                              | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | 12,0 mol/l                      |
| CaCl <sub>2</sub>                 | Ca <sup>2+</sup>        | 0,65 mmol/l                     | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                | 0,205 mol/l                     |
| BaCl <sub>2</sub>                 | Ba <sup>2+</sup>        | 0,69 mmol/l                     | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> | 0,195 mol/l                     |
| AlCl <sub>3</sub>                 | Al <sup>3+</sup>        | 0,093 mmol/l                    |                                               |                                              |                                 |
| Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Se <sup>3+</sup>        | 0,080 mmol/l                    |                                               |                                              |                                 |

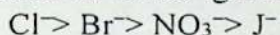
Shul'tse va Gardi elektrolit ionining valentligi bilan uning koagulyatsiyalash kuchi orasidagi bog'liqlikni aniqladilar. Shul'tse-Gardi qoidasi deyiladigan bu bog'liqlik quyidagicha ta'riflanadi:

koagulyatsiyalovchi ionning valentligi qancha katta bo'lsa, uning koagulyatsiyalash kuchi shuncha ko'p va koagulyatsiya konsentratsiyasi shuncha kam bo'ladi.

Bu qoida tarkibiy xarakterga ega; masalan, ba'zi bir valentli organik asoslar ionlarining (morfin ioni va boshqa ionlarning) koagulyatsiyalash ta'siri ikki valentli ionlarnikidan yuqori bo'ladi; bir xil ionlar (masalan, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) bilan birikkan Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> kationlarning manfiy kolloidlarni koagulyatsiyalash ta'siri quyidagi tartibda o'zgaradi:



$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{J}^-$  ionlarning musbat kolloidlarni koagulyatsiyalash ta'siri (kation bir xil bo'lganida):



qatorga muvofiq keladi. Bu kabi qatorlar kolloid ximiyada liotrop qatorlar deyiladi.

Ilgari kolloid eritmaga elektrolit qo'shilganda kolloid zarrachalarning zaryadi nolga teng bo'lib qoladi, deb faraz qilinar edi. Lekin Pavis va ellis tekshirishlarning ko'rsatishicha, bu xulosa tajribada tasdiqlanmadi. Pavis koagulyatsiya sodir bo'lishi uchun granulaning zaryadi va dzeta-potentsiali batamom nolga teng bo'lishi shart emasligini  $\text{As}_2\text{S}_3$  zoli misolida ko'rsatdi; dzeta-potensial ma'lum qiymatga ega bo'lganda ham koagulyatsiya vujudga kelaveradi. Zol sezilarli tezlik bilan koagulyatsiyalana boshlagan vaqtdagi dzeta-potensial kritik dzeta-potensial deyiladi. Ko'pchilik zollar uchun kritik dzeta-potensialning qiymati 25-30 millivol'tga teng. Ko'pincha, dzeta-potensialning qiymati koagulyatsiya vaqtida 70 mv dan 30-25 mv gacha pasayadi. Lekin dzeta-potensialning pasayishi koagulyatsiyaning asosiy sababi emas: ba'zan dzeta-potensial koagulyatsiya vaqtida kam o'zgaradi.

#### **Koagulyatsiya va dzeta potensial**

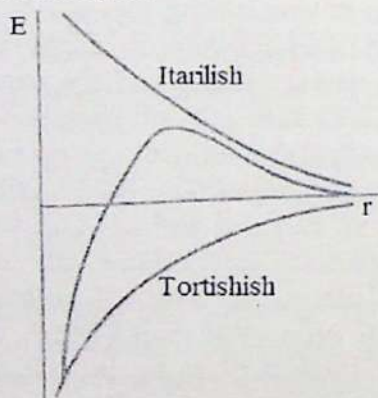
Kolloid eritmalarning barqaror bo'lishiga sabab shuki, ularning barcha zarrachalari bir xil zaryadli bo'ladi. Kolloid eritmaga elektrolit qo'shilganda kolloid zarrachalar qarama-qarshi zaryadli ionlar bilan neytrallanib, o'z zaryadlarini yo'qotadi. Gardining fikricha kolloid zarrachalarning zaryadi bu vaqtda nolga teng bo'lib qolishi kerak. Lekin Pavis va ellis tekshirishlarning ko'rsatishicha, bu xulosani tajribada isbot qilib bo'lmaydi. Pavis  $\text{As}_2\text{S}_3$  zoli misolida ko'rsatishiga qaraganda, koagulyatsiya sodir bo'lishi uchun granulaning zaryadi va dzeta-potensial batamom nolga teng bo'lishi shart emas, ma'lum dzeta potensial bo'lganda ham koagulyatsiya vujudga kelaveradi. Zol sezilarli tezlik bilan koagullana boshlagan vaqtdagi dzeta-potensial kritik dzeta-potensial deyiladi. Ko'pchilik zollar uchun kritik dzeta potensial qiymati 25-30 millivol't ga teng.

## 11.2. Kolloidlarning barqarorligi haqida fizik nazariya

*Tayanch soʻz va iboralar: elektrolitlar aralashmalari taʼsirida boʻladigan koagulyatsiya, antagonizm, additivlik, sinergizm, kolloidlarning oʻzaro koagullanishi.*

### Kolloidlarning barqarorligi va koagulyatsiyasi haqida fizik nazariya

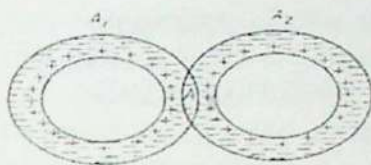
Kolloid sistemalarning agregativ barqarorligi va koagulyatsiyasi haqidagi hozirgi nazariya 1945 yilda rus olimlari B.V.Deryagin va L.D.Landau tomonidan taklif qilindi. Bu nazariyaga muvofiq, zarrachalar orasida oʻzaro tortishish va oʻzaro itarilish kuchlari taʼsir etadi. Zarrachalararo masofa oʻzgarganida sistemadagi potentsial energiyaning oʻzgarishini aniqlash uchun absissalar oʻqiga masofa, ordinatalar oʻqiga sistemaning potentsial energiyasini qoʻyib, “potentsial energiya diagrammasi” hosil qilinadi. 11.1-rasmda ana shunday diagramma keltirilgan.



11.1-rasm. Potentsial energiya diagrammasi

Bunday diagramma tuzishda oʻzaro itarilish energiyalari musbat, oʻzaro tortishish energiyalari esa manfiy ishora bilan olinadi. Qaysi masofadan boshlab ikki kolloid zarracha oʻzaro tortila boshlaydi? Degan savolga: “Van-den-Vaal’s kuchlari tufayli tortilish kuchi broun harakati kuchidan ortgan masofadan boshlab zarrachalar tortishadi” deb javob berish mumkin.

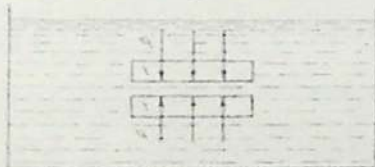
Oʻzaro elektrostatik itarilish kuchlariga kelganda, B.V.Deryagin koʻrsatishicha itarilish  $A_1$  va  $A_2$  kolloid zarrachalarning ion atmosferalari bir-birini qurshab olgan masofadan boshlanadi (11.2-rasm).



**11.2-rasm. Kolloid zarrachalar orasida o'zaro itarish kuchlarining bunyodga kelish sxemasi.**

Kolloid zarracha (mitsella) lar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari odatdagi kulon kuchlaridan farq qiladi: B.V.Deryagin bu zarrachalar orasida kengaytiruvchi R deyiladigan alohida kuchlar ta'sir etishini ko'rsatishiga muvaffaq bo'ldi.

Kengaytiruvchi bosim keltirib chiqaruvchi itarilish kuchlarini juda katta rezervuarga tushirilgan ikkita parallel plastinkalar misolida ko'rib chiqamiz. Faraz qilaylik, suyuqlik ichiga botirilgan ikki plastinka orasida yupqa suyuqlik qavati bor va bu plastinkalar bosim R ta'sirida o'z vaziyatini saqlab turgan bo'lsin (11.3-rasm).



**11.3-rasm. Solvat qavat bilan bir-biridan ajralgan ikki plastinka orasidagi masofa qisqartirilganda yoruvchi bosimning bunyodga kelishi.**

Suyuqlikning ikki qavati bir-biri bilan mexanik muvozanatda turishi uchun quyidagi shart bajarilishi lozim: kengaytiruvchi R kuchi  $dP$  sirt birligi uchun hisoblangan elektrostatik o'zaro ta'sir kuchi -  $qd\phi$  ga teng bo'lishi kerak (minus ishora qo'yilishining sababi shundaki, bu ikkala kuch qarama-qarshi yo'nalishga ega):

$$dP = -qd\phi \text{ yoki } dP + qdd\phi = 0 \quad (1)$$

(bu yerda  $q$ -zaryad zichligi,  $\phi$ -potentsial). Plastinkalar orasidagi har bir plastinkadan  $l$  masofada turuvchi tekislikdagi bosimni  $P_1$  bilan, plastinkalar tashqarisidagi suyuqlik hajmining bosimini  $P_0$  bilan belgilaylik. Bu holda kengaytiruvchi  $P$  bu ikkala bosim orasidagi ayirmaga teng bo'ladi:

$$\pi = P_1 - P_0 \quad (2)$$

O'rta qavatdagi elektr potentsiallar  $\varphi_e$  ga; plastinkalardan tashqarida elektr potentsial esa nolga teng bo'lsin. endi (1) tenglamani integrallasak, quyidagi ifodaga ega bo'lamiz:

$$\pi = P_1 - P_0 = \int_0^{\varphi} q d\varphi \quad (3)$$

Zaryad zichligi  $q$  ni topish uchun Gui va CHempen tenglamasi

$$q = F \cdot z(C_+ - C_-) = F \cdot C_{\infty} \cdot z(e^{-\frac{F\varphi}{RT}} - e^{\frac{F\varphi}{RT}}) \quad (4)$$

dan foydalanish mumkin. Agar suyuqlikni ion zaryadlari  $z$  ga teng binar elektrolit eritmasi deb faraz qilsak, Gui va CHempen tenglamasi quyidagi ko'rinishni oladi:

$$q = -2zF \cdot C_{\infty} \cdot \frac{ZF}{RT} \varphi \quad (5)$$

U holda yoruvchi bosim uchun

$$\pi = - \int_0^{\varphi} 2Z \cdot F \cdot C_{\infty} \cdot \frac{zF}{RT} d\varphi = \left(\frac{zF\varphi \cdot l}{RT}\right)^2 \cdot C_{\infty} \quad (6)$$

kelib chiqadi. O'zaro itarilish energiyasi  $U_0$  ni esa:

$$U_0 = 2 \int_0^{\varphi} \pi dl \quad (7) \text{ ga muvofiq hisoblash}$$

mumkin.

B.V. Deryagin va uning shogirdlari elektrolitlarning suvdagi eritmaları bilan olib borgan tajribalarida (6) tenglamani suyultirilgan eritmalar uchungina tatbiq etish mumkinligini ko'rsatdilar. B.V. Deryagin ikkita sferik zarracha orasidagi o'zaro itarilish energiyasini hisoblab topishga ham muvaffaq bo'ldi.

Zolning barqarorligiga ta'sir ko'rsatuvchi ikkinchi kuch – zarrachalar orasida o'zaro tortilish kuchlaridir. Bu kuchlar tabiati jihatidan xuddi ikki neytral zarracha orasida ta'sir etuvchi kuchlarga o'xshaydi. Molekulalararo kuchlarning kelib chiqish sabablaridan biri dipollar orasidagi o'zaro ta'sir (Debay effekti), ikkinchisi bir molekulaning ikkinchi molekula ta'sirida qutblanishi (Keezom effekti) va uchinchisi – maxsus dispersion kuchlarning (F.London kuchlarining) paydo bo'lishidir.

#### **Van-der-Vaal's kuchlari yoki molekulalararo kuchlar**

Neytral atomlararo yoki molekulalararo (ularning radiuslaridan kattaroq masofalarda) ta'sir etadigan juda zaif o'zaro tortishuv kuchlari Van-der-Vaal's kuchlari yoki zarrachalararo kuchlar deb ataladi. Bitta modda molekulalari yoki atomlari orasida o'zaro tortishish kuchlarining namoyon bo'lishi kogeziya, turli xil

moddalarning molekulari orasidagi tortishish kuchlarining namoyon bo'lishi esa adgeziya deb ataladi.

Molekulararo kuchlar uch xil: orientatsion, induktion va dispersion kuchlar ko'rinishida bo'ladi; molekulararo ta'sirning umumiy energiyasi bu uch effekt energiyalari yig'indisiga teng:

$$U = U_{or} + U_{ind} + U_{dis} \quad (8)$$

Orientatsion effekt faqat qutbli molekulari orasida yuzaga chiqadi. Qutbli molekulari bir-biriga yaqinlashganida ularning bir xil ishorali qutblari bir-biriga tortiladi. Natijada qutbli molekular fazoda ma'lum tartibda joylashadi (orientatsiyalanadi). Orientatsion effekt energiyasi ayni moddaning qutblanuvchanligiga va molekulararo masofaga to'g'ri proporsional bo'ladi; harorat ko'tarilganda zarrachalarning tartibsiz harakati kuchayib, qutbli zarrachalarning batartib orientatsion vaziyati o'zgaradi va orientatsion effekt kamayadi. Keezom (1912 y) oddiy oreentatsion effekt energiyasini hisoblash uchun quyidagi formulani taklif qildi:

$$U_{or} = -\frac{2\mu^2 \cdot N}{3R \cdot T \cdot r^6} = -\frac{A}{r^6} \quad (9)$$

$\mu$  - dipol moment,  $U_{or}$  - orientatsion ta'sir energiyasi,  $r$  - dipollarning markazlararo masofasi,  $N$  - Avogadro soni,  $R$  - gaz doimiysi,  $T$  - absolyut harorat. Orientatsion effekt energiyasi katta dipol momentga ega bo'lgan moddalar (masalan, suv, ammiak) orasida kuchli namoyon bo'lib, uglerod (II)-oksid kabi moddalar zarrachalari orasida (ularning dipol momenti kichik bo'lganligi sababli) kuchsizdir.

Induksion kuchlar qutbli va qutbsiz molekular orasida vujudga keladi. Qutbsiz molekula yaqiniga qutbli molekula kelganida qutbsiz molekula qutblanadi. Uning qutbli molekulaga yaqin qismida qarama-qarshi, uzoq qismida esa bir xil ishorali zaryadlar hosil bo'ladi. Natijada qutbsiz molekula induksion dipolga aylanadi. Ikkita qutbli molekula orasida ham induksion effekt vujudga kelishi mumkin, chunki ular bir-biriga yaqinlashganda o'zaro induksiya tufayli ularning qutblanuvchanligi ortadi. Qutblanuvchanliklari bir-birinikiga teng bo'lgan ikki molekula orasida vujudga keladigan induksion effekt energiyasini Debay taklif etgan quyidagi formula bilan hisoblash mumkin:

$$U_{ind} = \frac{-2\mu^2 \cdot \alpha}{r^6} = -\frac{B}{r^6} \quad (10)$$

bu erda  $\alpha$  - molekulaning qutblanuvchanligi (deformatsiyalanuvchanligi),  $r$  - molekulararo masofa,  $\mu$ -dipol moment,  $U_{ind}$ —induksion effekt energiyasi.

Induksion effekt energiyasi orientatsion effekt energiyasidan deyarli 10-20 marta kam. Debay formulasiga ko'ra induksion ta'sir energiyasi haroratga bog'liq emas, bu formulani chiqarishda ikkinchi molekula izotrop deb faraz qilingan.

Dispersion kuchlar. Qutbsiz, kam qutbli va qutbli moddalarning molekulari orasida dispersion kuchlar ham vujudga keladi. SHu tufayli masalan, azot, vodorod, metan kabi qutbsiz molekularlar hatto inert gazlarning atomlari ham o'zaro tortishadi. Bu kuchlarning tabiatini 1930 yilda ingliz olimi F.London aniqladi. Uning fikricha, molekulani atomlardagi elektron bulutlar zichligining fluktuatsiyasi tufayli bir lahzada o'zining kattalik va yo'nalishini o'zgartirib turadigan mikrodipol deb tasavvur qilish mumkin. Bir molekulada vujudga kelgan mikrodipol qo'shni molekula mikrodipoli bilan o'zaro tortishishi mumkin. SHuning uchun zarrachalar o'zaro yaqinlashganda bir-biri bilan tortishadi.

Dispersion o'zaro ta'sir energiyasini hisoblash uchun quyidagi tarkibiy formula taklif qilingan:

$$U_{dis} = -\frac{3\alpha^2 h \cdot \gamma_0}{4r^6} = -\frac{C}{r^6} \quad (11)$$

bu yerda  $h$  - Plank doimiysi,  $\gamma_0$  - "nolinchi" energiyaga muvofiq keladigan tebranish chastotasi,  $\alpha$  - qutblanuvchanlik. Agar  $h\gamma_0 = J$  ekanligini nazarga olsak (bu erda  $J$  - molekulaning ionlanish potentsiali):

$$U_{dis} = -\frac{3\alpha^2 J}{4r^6} = -\frac{C}{r^6} \quad (11.1)$$

Dispersion kuchlar additivlik xossaga ega. Masalan, adsorbent va adsorbktiv molekularida paydo bo'lgan dispersion kuchlar o'zaro jamlanib adsorbent va adsorbktiv molekularining bir-biriga ko'proq tortilishini ta'minlaydi. Dispersion kuchlar additivligini e'tiborga olib, adsorbentda  $x$  masofa uzoqda bo'lgan gaz molekularining potentsial energiyasini hisoblash uchun quyidagi formula chiqarilgan:

$$U_r = -\frac{\pi \cdot N_A \cdot A_1}{6V_m \cdot x^3} \quad (12)$$

bu yerda  $U_r$  – potentsial energiya,  $N_A$  – Avogadro soni,  $V_m$  – adsorbentning molyar hajmi,  $A_1$  – konstanta (u adsorbentiv va adsorbent molekulalararo dastlabki o‘zaro ta’sirni ifodalaydi). Polimolekulyar adsorbtsion qavat hosil bo‘lishini talqin qilishda,  $U_r$  e’tiborga olinadi.

Agar orientatsion, induksion va dispersion kuchlar uchun taklif qilingan ifodalarni bir-biriga qo‘shsak, ikki molekula orasidagi tortishish kuchlar energiyasi  $U$  uchun quyidagi tenglamaga ega bo‘lamiz:

$$U = -\frac{2\mu^2 N}{3RT r^6} - \frac{2\mu^2 \alpha}{r^6} - \frac{3\alpha^2 I}{4r^6} = -\frac{D}{r^6} \quad (13)$$

yoki  $U = -\frac{A}{r^6} - \frac{B}{r^6} - \frac{C}{r^6} = -\frac{D}{r^6}$  bu erda  $D=A+B+C$ . Molekulalararo

kuchlar fizik va kolloid ximiyada katta ahamiyatga ega, chunki moddalarning fizik xossalari (suyuqlanish haroratsi, kattaligi, issiqdan kengayish koeffitsienti, mustahkamligi va hokazo) molekulalararo kuchlarga bog‘liq.

Molekulalararo kuchlar faqat tortishish kuchlari ekanligini alohida ta’kidlab o‘tamiz. Ular ximiyaviy ta’sir kuchlaridan prinsial farq qiladi (ximiyaviy kuchlarda tortishish va itarishish mavjud). Molekulalararo ta’sir energiyasi kichikligi (0,4-4,2 kJ/mol) bilan ham ximiyaviy bog‘lanish energiyasi (80-1500 kJ/mol) dan keskin farq qiladi. Molekulalar orasida o‘zaro itarilish kuchlari ham mavjud. Ularning energiyasi  $\frac{1}{r^{12}}$  ga proporsional ravishda o‘zgaradi.

### 11.3. Barqarorlik haqidagi hozirgi zamon DLFO nazariyalari

*Tayanch so‘z va iboralar: elektrolitlar aralashmalari ta’sirida bo‘ladigan koagulyatsiya, DLFO nazariyasi, antagonizm, additivlik, sinergizm, kolloidlarning o‘zaro koagullanishi.*

#### **Elektrolitlar aralashmalari ta’sirida bo‘ladigan koagulyatsiya**

Kolloid eritmalarga elektrolitlar aralashmasi qo‘shilganda uch hol bo‘lishi mumkin:

1. Bir elektrolitning koagulyatsiyalash qobiliyati ikkinchi elektrolitnikiga qo‘shiladi. Bu hodisa elektrolit ta’sirining *additivligi* deyiladi. Masalan, bir zolni koagulyatsiyalash uchun birinchi elektrolitdan  $C_{0,1}$  millimol/l, ikkinchi elektrolitdan  $\frac{C_{0,1}}{2}$  millimol/l

kerak bo'lsa, bu ikkala elektrolit aralashmasidan  $\left(\frac{C_{0,1}}{2} + \frac{C_{0,2}}{2}\right) \frac{\text{millimol}}{l}$

kerak bo'ladi.

2. Bir elektrolitga ikkinchi elektrolit qo'shilganda birinchi elektrolitning koagulyatsion ta'siri kuchayadi. Bu hodisa *sensibilizatsiya* deyiladi. Bunda zolga birinchi elektrolitdan  $\frac{C_{0,1}}{2}$  mmol/l qo'shilgan bo'lsa, koagulyatsiyani vujudga keltirish uchun ikkinchi elektrolitdan  $\frac{C_{0,2}}{2}$  mmol/l emas, masalan,  $\frac{C_{0,2}}{3} \frac{\text{mmol}}{l}$  qo'shish kerak bo'ladi.

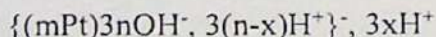
3. Bir elektrolitning koagulyatsiyalash ta'siri boshqa elektrolit qo'shilganida kamayadi. Bu hodisa *antagonizm* deb ataladi.

Yu.M.Glazman HgS gidrozolining elektrolitlar aralashmasi ta'siridan koagulyatsiyalanishini tekshirib, LiCl+CaCl<sub>2</sub> aralashma ta'siridan *sensibilizatsiya* (yoki sinergizm), LiCl+CoCl<sub>2</sub> aralashma ta'siridan *antagonizm*, NH<sub>4</sub>Cl+SrCl<sub>2</sub> aralashma ta'siridan esa *additivlik* bo'lishini kuzatdi. Zollar koagulyatsiyalanganida, ko'pincha, sensibilizatsiya va antagonizm hodisalari sodir bo'ladi. Additivlik hodisasi kam uchraydi.

### Kolloidlarning qayta zaryadlanishi

Kolloid eritmalarning elektrolitlar ta'siridan koagulyatsiyalanishini o'rganish natijasida kolloidlarning qayta zaryadlanishi deb atalgan hodisa aniqlandi. Biz bu hodisani platina zolining temir (III)-xlorid ta'siridan koagulyatsiyalanishi misolida ko'rib chiqamiz.

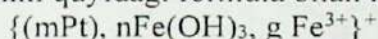
Platina gidrozoli manfiy zaryadli; uning tuzilishini quyidagicha tasvirlasa bo'ladi:



Ana shu zolga temir (III)-xlorid eritmasidan qo'shib boramiz. Agar qo'shilgan elektrolitning konsentratsiyasi 0,0833 mmol/l dan kam bo'lsa, zolda koagulyatsiya bo'lmaydi, u manfiy zaryadligicha qoladi. Agar qo'shilgan elektrolitning konsentratsiyasi 0,0833 mmol/l dan ortiq (masalan, 0,2222 mmol/l) bo'lsa, platina zoli batamom koagulyatsiyalanadi.

Agar qo'shilgan elektrolitning konsentratsiyasi yanada katta masalan, 0,3333 mmol/l yoki 6,667 mmol/l bo'lsa, zolda koagulyatsiya tamomila sodir bo'lmaydi. Bunda zol musbat zaryadli bo'lib qoladi, chunki koagulyatsiya chegarasidan ortiq miqdorda

qo'shilgan musbat zaryadli  $Fe^{3+}$  ionlari kolloid zarracha sirtiga adsorbilanib oladi. Temir ionlari uch valentli bo'lganligi uchun adsorbsiya juda tez sodir bo'ladi. Natijada platina zolining zarrachalari musbat zaryadga ega bo'lib qoladi. endi zol zarrachasining tuzilishini quyidagi formula bilan ifodalash mumkin:



bu erda m, n va g ma'lum sonlar. Agar qo'shilgan  $FeCl_3$  ning konsentratsiyasi 16,3300 mmol/l ga etsa, zol yana koagulyatsiyalanadi va elektr maydonining hech qaysi qutbiga tomon harakat qilmaydi; endi koagulyatsiya manfiy zaryadli  $Cl^-$  ionlar ta'siridan vujudga keladi (5-jadval).

5-jadval

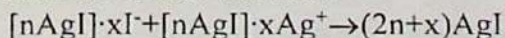
Platina zolining temir (III)-xlorid ta'sirida koagulyatsiyalanishi

| $FeCl_3$ ning konsen-tratsiyasi, mmol/l hisobida | Koagulyatsiyaning sodir bo'lish-bo'lmasligi | Elektroforez vaqtida zolning harakati |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------|
| 0,0208                                           | Sodir bo'lmaydi                             | Anodga tomon                          |
| 0,0557                                           | Sodir bo'lmaydi                             | Anodga tomon                          |
| 0,0883                                           | To'la sodir bo'ladi                         | Harakat kuzatilmaydi                  |
| 0,2222                                           | To'la sodir bo'ladi                         | Harakat kuzatilmaydi                  |
| 0,3333                                           | Sodir bo'lmaydi                             | Katodga tomon                         |
| 6,6670                                           | Sodir bo'lmaydi                             | Katodga tomon                         |
| 16,3300                                          | To'la sodir bo'ladi                         | Harakat kuzatilmaydi                  |

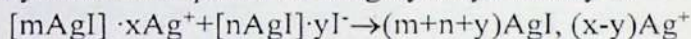
Zolga qo'shiladigan elektrolit konsentratsiyasi oshirib borilganida koagulyatsiya sodir bo'lishi bilan bo'lmasligining almashinib kelishi *koagulyatsiya zonalari*, boshqacha aytganda, *noto'g'ri qatorlar* deb ataladi.

**Kolloidlarning kolloidlar ta'siridan koagulyatsiyalanishi.** Kolloid eritmaning qarama-qarshi zaryadli boshqa kolloid bilan ham koagulyatsiyalanishi yuqorida aytib o'tildi. Kolloidlarning kolloidlar bilan koagulyatsiyalanishi (o'zaro koagulyatsiya) ularning zaryadiga va konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Masalan,  $AgI$  ning musbat va manfiy zollari o'rtasida (ular ekvivalent miqdorda olinganda) bo'ladigan o'zaro koagulyatsiyani quyidagi sxema bilan ko'rsatish mumkin:



Agar musbat zaryadli zoldan ortiq miqdorda qo'shilgan bo'lsa, zol musbat zaryadli bo'lib qoladi va koagulyatsiyalanmaydi:



Billiter  $As_2S_3$  zoli bilan  $Fe(OH)_3$  zolining o'zaro koagulyatsiyasini tekshirib, ularning zaryadini elektroforez yordami bilan aniqladi. 3-jadvalda bu tekshirish natijalari ko'rsatilgan.

6-jadval

$As_2S_3$  va  $Fe(OH)_3$  zollarining o'zaro koagulyatsiyasi

| 10 ml aralashmadagi modda miqdori (mg hisobida) |           | Natija                           | Zolning elektroforezdagi harakati |
|-------------------------------------------------|-----------|----------------------------------|-----------------------------------|
| $Fe_2O_3$                                       | $As_2S_3$ |                                  |                                   |
| 0,61                                            | 20,30     | Loyqalanadi                      | Anodga tomon                      |
| 6,08                                            | 16,60     | Tez cho'kadi                     | Anodga tomon                      |
| 9,12                                            | 14,50     | To'liq cho'kadi                  | Harakat kuzatilmaydi              |
| 15,30                                           | 10,40     | Tez cho'kadi                     | Katodga tomon                     |
| 24,30                                           | 4,14      | Bir oz vaqtdan keyin loyqalanadi | Katodga tomon                     |
| 27,40                                           | 2,07      | O'zgarish kuzatilmaydi           | Katodga tomon                     |

Kolloidlarning qizdirish ta'siridan koagulyatsiyalanishi. Kolloid eritmalar qizdirilsa, ba'zan tez koagulyatsiyalanadi, ba'zan qizdirish kam ta'sir etadi. Umuman, kolloidlar qaynatilganida koagulyatsiya tezlashadi. Buning sababi shundaki, eritma qaynatilganda zolning zaryadi kamayadi, eritmada zarracha va ionlar o'rtasidagi muvozanat buziladi; eritma qizdirilganda kolloid zarrachalar ionlarni yomon adsorbilaydi, natijada ularning zaryadi kamayadi va bunday zarrachalar bir-biri bilan uchrashib, zol koagulyatsiyalanadi.

Kolloid sistemalarning strukturalar hosil qilishi

Kolloidlarning mitsellalari ikki xil shaklda bo'ladi:

- 1) Simmetrik mitsellalar (masalan, sharsimon mitsellalar);
- 2) Asimmetrik mitsellalar (masalan, tekis plastinkasimon, cho'ziq tayoqchasimon va hokazo shakllardagi mitsellalar). Mitsellaning shakli mitsella yadrosining kristallik tuzilishiga bog'liq bo'ladi, chunki yadro tarkibiga kiruvchi atom yoki molekulalar ma'lum tipidagi kristallik panjaraga egadir.

Assimmetrik zarrachalardan iborat kolloid sistemalar alohida xususiyatga ega: bu sistemalar ichida to'rsimon struktura hosil bo'ladi.

Asimmetrik zarrachalar shu bilan farq qiladiki, ularni qurshab olgan sol'vat qobiq ya'ni erituvchi molekulalaridan iborat qobiq bir tekis taqsimlangan emas: zarrachaning bir qismi ko'proq, bir qismi esa kamroq solvatlangan bo'ladi. Zarrachalar o'zaro to'qnashganda ular o'zlarining kamroq sol'vatlangan qismlari bilan bir-birini tortadi. Ana shunday tortishuv natijasida sistemada xuddi ko'pikka o'xshash to'rsimon struktura hosil bo'ladi.

### Koagulyatsiyaga oid eng muhim qoidalar

"Koagulyatsiya qoidalari" deyiladigan qonuniyatlar quyidagilardan iborat:

1. Zolga ma'lum miqdor elektrolit qo'shilganida kolloid sistemalar koagulyatsiyalanadi.

2. Har qaysi kolloid eritma "koagulyatsiya chegarasi" deb ataladigan miqdordagi elektrolit ta'siridan koagulyatsiyaga uchraydi.

3. Koagulyatsiya kolloid sistemaning "izoelektrik holatiga" yaqin sharoitdan boshlab sodir bo'ladi.

4. Kolloid zarracha ishorasiga qarama-qarshi zaryadli ion koagulyatsiyani paydo qiluvchi ion hisoblanadi.

5. Ionlarning valentligi ortishi bilan koagullash ta'siri kuchayadi. Bu munosabat SHul'se-Gardi qoidasiga bo'ysunadi. Agar bir valentli ionning koagulyatsiyalash chegara konsentratsiyani bir deb ( $C_{el}^+ = 1$ ) qabul qilsak,  $As_2S_3$  zoli uchun SHul'se-Gardi qoidasi quyidagi nisbat shaklida yoziladi:

$$C_{el}^+ : C_{el}^{2+} : C_{el}^{3+} = 1 : \frac{1}{70} : \frac{1}{500}$$

bu erda  $C_{el}^+$ ,  $C_{el}^{2+}$  va  $C_{el}^{3+}$  elektrolit eritmasidagi bir, ikki va uch valentli ionlarning zolini koagulyatsiyalash chegarasiga muvofiq keladigan konsentratsiyalari. Ionning valentligi oshganida uning zolni koagulyatsiyalash ta'sirining kuchayishini yuqori valentli ionlar ta'sirida kolloid zarrachalardagi qo'sh elektr qavatning siqilish effekti ortishi bilan izohlash mumkin.

7-jadvalda turli elektrolit eritmalari ta'siridan  $As_2S_3$  zolining turli koagulyatsiya chegarasi qiymatlari Freyndlix ishi asosida keltirilgan.

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> zolining koagulyatsiyalanish chegaralari

| Elektrolit           | γ (mmol/l) | Elektrolit                                      | γ (mmol/l) |
|----------------------|------------|-------------------------------------------------|------------|
| CH <sub>3</sub> COOK | 110,0      | BaCl <sub>2</sub>                               | 0,69       |
| LiCl                 | 58,0       | ZnCl <sub>2</sub>                               | 0,68       |
| NaCl                 | 51,0       | CaCl <sub>2</sub>                               | 0,65       |
| KNO <sub>3</sub>     | 50,0       | UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,64       |
| KCl                  | 49,5       | SrCl <sub>2</sub>                               | 0,68       |
| HCl                  | 31,0       | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | 0,095      |
| MgSO <sub>4</sub>    | 0,81       | AlCl <sub>3</sub>                               | 0,093      |
| MgCl <sub>2</sub>    | 0,71       | Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | 0,080      |

### DLFO nazariyasi

1941 yilda Deryagin, Londau, Fervey – Overbek (DLFO) koagulyatsiyaning fizik nazariyasini yaratdilar. Unga ko'ra koagullanish ikki kuchga bog'liq: molekulyar tortilish va elektrostatik itarish kuchlariga bog'liq.

Bu ikki kuch ikki kolloid zarracha orasidagi yupqa suyuqlik qavatida birlashib ta'sir etib, «yoruvchi bosimni» vujudga keltiradi.

Agar ularning ta'sirlashuvi natijasida musbat yoruvchi bosim paydo bo'lsa, bu bosim zarrachalarining bir - biri bilan birlashib ketishiga yul quymaydi, binobarin koagullanish sodir bo'lmaydi. Agar manfiy yoruvchi bosim paydo bo'lsa, zarrachalar orasidagi suyuqlik qavati torayib zarrachalar bir biri bilan birlashib ketadi, va koagulyatsiya sodir bo'ladi.

Elektrolit ta'sirida koagullanishda ikki holat kuzatiladi:

Neytrallanish koagullanishi: bunda koagullanish kolloid zarrachaning zaryadsizlanish va φ potentsialni kamayishi natijasida.

Kontsentratsion koagullanish: bunda qo'sh elektr qavatning siqilishi natijasida sodir bo'ladi.

Kolloid zarrachalarning elektr potentsiali o'rtacha qiymatga ega bo'lgan hollarda elektrolit ionining koagullash chegarasiga bog'liq ravishda o'zgaradi va quyidagi formulani taklif qilindi:

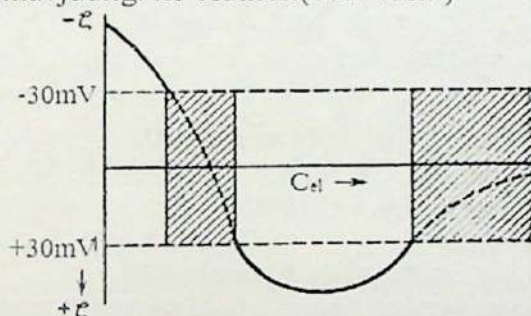
$$v = C \cdot \frac{\varepsilon(KT)^5}{A^2 e^6 z^6}$$
, bu erda A- tortilish konstantasi, S- konstanta, e - elektron zaryadi, ε- erituvchining dielektrik konstantasi, z- ionning zaryadi. v- koagullanish chegarasi.

DLFO nazariyasiga muvofiq SHul'tse–Gardi qoidasi quyidagi nisbat ko'rinishini oladi:

$$S_{el^+} : S_{el^{2+}} : S_{el^{3+}} = 1 :: =1 :: \text{ yoki}$$

$$S_{el^+} : S_{el^{2+}} : S_{el^{3+}} = 729 : 11 : 1 \frac{\text{mmol}}{\text{л}}$$

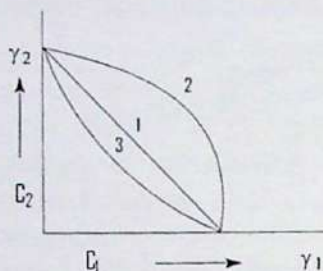
Dispers sistemalarning elektrolitlar ta'sirida koagullanishini o'rganish natijasida zarrachalarning qayta «zaryadlanishi» deb atalgan hodisa aniqlandi. SHu bilan birga zolga qo'shilayotgan elektrolit kontsentratsiyasiga bog'liq koagullanish sodir bo'lishi bilan bo'lmasligining almashinib kelishi, ya'ni koagullanish zonarlari, boshqacha aytganda noto'g'ri qatorlar deb nomlanuvchi jarayonlarning mavjudligi ko'rsatildi.(11.4-rasm)



**11.4-rasm. Barqarorlik zonalarining oralab o'zgarish sxemasi.**

Koagulanish bir necha xil elektrolitlar aralashmalari ta'sirida ham vujudga keladi va uch hil bo'lishi mumkin.

1. Bir elektrolitning koagullash qobiliyati ikkinchi elektrolitnikiga qo'shiladi. Bu hodisa elektrolit ta'sirining «additivligi» deyiladi.
2. Bir elektrolit ikkinchi elektrolit ta'sirini kuchaytiradi, bu hodisa «sinergizm» yoki «sensibilizatsiya» deyiladi.
3. Bir elektrolitning koagullash ta'siri ikkinchi elektrolit qo'shilganda kamayadi, ya'ni antagonizm hodisasi vujudga keladi.(11.5-rasm)



Zollar koagullanganda ko'pincha antogonizm va sinergizm hodisalari sodir bo'ladi, additivlik esa kamroq uchraydi.

### 11.5-rasm. Elektrolitlar aralashmalari ta'siridagi koagullanish.

Ma'lumki dispers sistemalarning faqat elektrolitlar ta'sirida koagullanmasdan balki kolloid eritmaga qarama - qarshi zaryadli boshqa kolloid qo'shilganda ham koagullanish jarayoni vujudga keladi, ya'ni «o'zaro koagullanish» uchraydi. Harorat ta'sirida koagullanish tez o'zgaradi, chunki eritma qaynaganda zolning zaryadi kamayadi va zarrachalar birikib koagullanadi.

Umuman dispers sistemalarning barqarorligi va koagulyatsiya nazariy va amaliy jihatdan kolloid kimyoning markaziy muammolari bo'lib hisoblanadi.

#### Savol va topshiriqlar

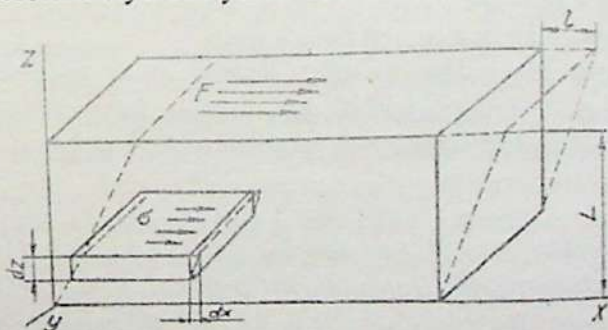
1. Koagulyatsiya tezligi haqida Smoluxovskiy nazariyasini aytib bering.
2. DLFO nazariyasi nimadan iborat?
3. Bir zolning  $\text{NaNO}_3$  ta'sirida koagullanish chegarasi  $\gamma=250$ ;  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ta'sirida  $\gamma=20$ ;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ta'sirida  $\gamma=0,5$  mg-ekv/l ga teng. Bu elektrolitlarning qaysi ionlari koagulyatsiyalovchi ionlar ekanligini aniqlang. Zol' zarrachasining zaryadini toping.

## XII BOB. REOLOGIYA VA MIKROGETEROGEN SISTEMALAR

### 12.1. Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalari

*Tayanch soʻz va iboralar: Elektrolitlar, Reologiyaning asosiy tushuncha va qonunlari, Dispers sistemalarning reologik xossalari va ularda strukturalar hosil boʻlishi*

Reologiya materiallarning deformatsiyalanish xossalari, deformatsiya bilan kuch, deformatsiya bilan vaqt orasidagi mavjud qonuniyatlar haqidagi fandır. Reologik xossalar jumlasiga qovushoqlik, elastiklik, mustahkamlik va boshqa xossalar kiradi. Reologiyaning vazifasi oddiy (suyuq va qattiq) hamda murakkab materiallarga tashqaridan kuch berilganda ularning reologik xossalari orasida qanday bogʻlanish borligini koʻrsatishdan iborat. Kolloid kimyoda reologiya metodlaridan dispers sistemalarning strukturasi va qovushoqlik-oquvchanlik xossalarini bayon qilishda foydalaniladi. Kolloid sistemalarda qoʻsh elektr qavatning potentsial qiymati ham, uning holati ham kolloid sistema moddalarning tarkibiga qarab oʻzgaradi. Kolloid sistemalarning strukturasi, binobarin ularning reologik xossalari zarrachalararo taʼsir etuvchi kuchlarga, zarrachalar konsentratsiyasiga va koʻpincha, kolloid eritmaning yangi-eskiligiga bogʻliq boʻladi. SHuning uchun ham sirt hodisalar haqidagi taʼlimot va dispers sistemalarning barqarorlik nazariyalari bilan tanishib oʻtilganidan keyingina kolloid sistemalarning reologik xossalarini oʻrganish maqsadga muvofiqdir. Jism shaklining biror kuch taʼsirida oʻzgarishi deformatsiya deb yuritiladi.



12.1-rasm. Siljish deformatsiyasi.

12.1-rasmda tasvirlangan parallelepiped shaklidagi jismga urinma bo'ylab kuch  $F$  ta'sir etganida uning ustki (sirti  $s$  bo'lgan) qirrasida siljish deformatsiyasi yuzaga chiqadi. Kuch  $F$  ning sirt  $s$  ga nisbati  $\tau = \frac{F}{s}$  siljish kuchlanishi deb ataladi. Nisbiy deformatsiya  $\nu = \frac{l}{L}$  bilan ifodalanadi. Uning qiymati jism ichidagi hajm elementining nisbiy siljishi  $\frac{dx}{dz}$  ga teng;  $\nu = \frac{dx}{dz}$ . Guk qonuniga muvofiq *elastik jismdagi deformatsiya jismga ta'sir etgan siljish kuchlanishiga to'g'ri proporsionaldir*:

$$\nu = k \cdot \tau \text{ yoki } \tau = G \cdot \nu.$$

bu erda  $k$ -proporsionallik koeffitsienti,  $G = \frac{1}{k}$  lar elastiklik (yoki YUng) moduli deb ataladi. *elastik deformatsiya qaytar xarakterga ega*: jismga kuch berilishi to'xtatilganida jism o'zining eski shakliga keladi, ya'ni  $\tau=0$  bo'lganida deformatsiya ham nolga teng bo'ladi.  $G$  ning qiymati ayni jism moddasining tashqaridan beriladigan kuchlanish ta'siriga ko'rsatadigan qarshilik qobiliyatini xarakterlaydi. Agar  $G=0$  bo'lsa, jism tashqi kuchlanishga hech qanday qarshilik ko'rsatmaydi. Bu holda jismga berilgan kuchlanish ( $\tau$ ) nolga teng bo'lmasa, jismda deformatsiya ro'y beradi va u vaqt o'tishi bilan kattalashuvi mumkin. Bu sharoitda material moddasi oqa boshlaydi, boshqacha aytganda, jism suyuqlik xossasiga ega bo'lib qoladi. Bunday sharoitda nisbiy deformatsiya  $\gamma$  materialning holatini belgilamaydi. endi material holatini xarakterlovchi kattalik sifatida modda harakati (oqish) tezligining uzunlik bilan o'zgarishi-tezlik gradienti  $\gamma = \frac{du}{dx}$  ahamiyatga ega bo'lib qoladi.

*I. N'yuton qonuniga muvofiq, tashqi kuch ta'sirida vujudga kelgan kuchlanish siljish tezligi gradientiga proporsional bo'lib, suyuqlik qavatlari orasidagi qovushoqlikni engish uchun sarflanadi:*

$$\tau = \eta \cdot \gamma \text{ yoki } \tau = \eta \frac{du}{dx}$$

bu erda  $\tau = \eta \cdot \gamma$  suyuqlikning qovushoqligi (yoki ichki ishqalanishi).

Moddalarning qovushoqligi bir-biridan keskin farq qiladi. Masalan, suvning qovushoqligi  $20^{\circ}\text{S}$  da  $10^{-2}$  puazga ( $\text{r}^{\text{cm} \cdot \text{c} / \text{ra}}$  yoki  $10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ga teng. Qattiq jismlarning qovushoqligi  $10^{15} - 10^{20} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ga qadar katta bo'lishi mumkin.

## 12.2. Kolloid sistemalarda hosil bo'ladigan strukturalar va ularning xossalari

*Tayanch so'z va iboralar: Elektrolitlar, Reologiyaning asosiy tushuncha va qonunlari, dispers sistemalarning reologik xossalari va ularda strukturalar hosil bo'lishi*

Dispers sistemalarning struktura-mexanik xossalari, yuqorida aytib o'tilgandek, ayni sistemani hosil qiluvchi moddalarning kimyoviy tabiatiga, agregat holatiga, zarrachalarning konsentratsiyasiga, ularning shakliga, dispersion muhit zarrachasi bilan dispers faza zarrachasi orasidagi molekulyar va elektrostatik o'zaro ta'sir kuchlariga bog'liq. Agar dispers faza zarrachalari bir-biri bilan bo'sh bog'langan bo'lsa, dispersion muhitning mexanik xossalari dispers faza ishtirok etishidan kam o'zgaradi. SHunga ko'ra barcha dispers sistemalar: 1) strukturalangan va 2) strukturalanmagan sistemalar deb ikki turkumga bo'linadi. Strukturalanmagan sistemalar jumlasiga odatdagi suyultirilgan zollar, suspenziya va emulsiyalar kiradi. Bu sistemalar mexanik mustahkamlikka ega emas. Lekin ularning qovushoqligi toza dispersion muhit moddasining qovushoqligidan salgina ortiq: uni eynshteyn tenglamasi

$$\eta = \eta_0(1 + k\varphi)$$

bu erda:  $\varphi$ -dispers fazaning hajmiy konsentratsiyasi,  $\varphi = \frac{v}{v_0}$  bunda:  $v$ -dispers faza zarrachalarining hajmi,  $v_0$ -dispersion muhit hajmi,  $\eta_0$ -muhit qovushoqligi,  $k$ -zarracha shakliga bog'liq bo'lgan koeffitsient. Sferik zarrachalar uchun  $k$  ning qiymati 2,5 ga teng. Dispers sistema qovushoqligining dispers faza konsentratsiyasiga proporsional ekanligi yuqoridagi tenglamadan ko'rinib turibdi.

Strukturalangan sistemalar (masalan, konsentrlangan suspenziya, konts. zol', konts. emulsiya, anizodiametrik zarrachalardan tuzilgan dispers sistema, uzunchoq makromolekulalar eritmaları) elastiklik va plastiklik xossalar namoyon qiladi. Bu sistemalarda dispers faza zarrachalari molekulalararo kuchlar hisobiga, sol'vat qavatlar orqali fazalarning o'zaro yondashishi orqali bir-biri bilan bog'lanib, butun sistema hajmiga tarqaladigan yagona umumiy struktura hosil qiladi. Polimerlarning eritmaları eynshteyn qonuniga bo'ysunmaydi.

P.A.Rebinder ta'limotiga ko'ra, tutunish kuchlari tabiatiga qarab, barcha strukturalar ikki turkumga bo'linadi:

1) koagulyatsion strukturalar.

2) kondensatsion-kristallizatsion strukturalar.

Koagulyatsion strukturalar koagulyatsiya jarayoni vaqtida zarrachalarning suyuq qavatlar orqali Van-der-Vaal's kuchlari hisobiga bir-biri bilan tortishuvi natijasida vujudga keladi. Koagulyatsion strukturalar hosil bo'lishining asosiy sharti-sirtning bir jinsli emasligi, zarrachalarning liofillashgan sirtlarida nisbatan liofob sohalarning (polimerlarning eritmalarida gidrofob sohalari) bo'lishidir. Ana shunday sohalarda strukturaning dastlabki zvenolari-*nuqtaviy kontaktlar* paydo bo'la boshlaydi. Nuqtaviy kontaktlar zarrachaning chekkalarida paydo bo'ladi, chunki zarracha chekkalarida qattiq fazaning kuch maydoni zaiflashgan bo'ladi. Nuqtaviy kontaktlarning paydo bo'lishiga ayniqsa, anizometrik shakldagi uzunchoq yoki zanjirsimon zarrachalar ( $V_2O_5$  zoli, uzunchoq polimerlar eritmaları) yaxshi sharoit yaratadi. Nuqtaviy kontaktlar o'zaro birlashib, strukturalar hosil qiladi. Bunday jarayon hatto 0,1% dispers fazasi bo'lgan sistemalarda ham amalga oshadi.

Sistemaga sirtni modifikatsiya qiluvchi moddalar (sirt-aktiv moddalar yoki elektrolitlar) qo'shish yo'li bilan sistemaning xossalarini o'zgartirib, strukturalar hosil bo'lishini kuchaytirish yoki susaytirish mumkin. Masalan, suvda hosil qilingan dispers sistemaga elektrolit qo'shilganda zarracha sirti qisman degidratlanib, strukturalanish kuchayadi. elektrolitlardan yana ortiqcha miqdorda qo'shilganda zarrachalar sirti batamom degidratlanadi, natijada zol koagulyatsiyaga uchraydi va strukturalar hosil bo'lmay qoladi. elektrolit miqdorining keskin ko'payishi ba'zan strukturalar hosil bo'lishiga yordam beradi.

Agar dastlabki sistemadagi zarrachalar amorf tuzilishga ega bo'lsa, bunday dispers sistemalarda (metastabil eritma yoki qotishmalarda) kondensatsiya tufayli yangi faza ajralib chiqishi hisobiga hosil bo'ladigan strukturalar *kondensatsion strukturalar* deb ataladi. Kristall zarrachalardan iborat dispers sistemalarda sodir bo'ladigan strukturalar *kristallizatsion strukturalar* deyiladi. Agar strukturalanish ayni sistemadagi zarrachalarning bir-biri bilan bevosita qo'shilishi hisobiga sodir bo'lsa, sistemaning avvalgi va keyingi mexanik xossalarida deyarli o'zgarish yuz bermaydi.

Turmushda ishlatiladigan ko'pchilik qattiq materiallar kondensatsion-kristallizatsion strukturalarga ega. Bular jumlasiga metallar, kulollik buyumlari, beton va hokazolar kiradi. Sanoatning

xom ashyo va oraliq mahsulotlari ko'pincha, suyuq va quyuq moddalardan iborat bo'lib, ular koagulyatsion strukturalarga ega. Xom ashyo va oraliq mahsulotlardan asosiy buyum tayyorlash jarayonida koagulyatsion strukturalar kondensatsion – kristallizatsion strukturalarga aylanib ketadi.

Moddalarni reologik xossalar asosida ham sinflarga bo'linishi mumkin. SHunga ko'ra, barcha haqiqiy jismlar *suyuqsimon* (ya'ni oqishi uchun berilishi kerak bo'lgan kuchlanishning qiymati nolga teng) va *qattiqsimon* (ya'ni oqishi uchun berilishi kerak bo'lgan kuchlanishning qiymati noldan katta) moddalarga bo'linadi. Suyuqsimon moddalar *n'yutoncha suyuqlik* va *non'yutoncha suyuqliklar* deb ikki turkumga ajratiladi.

N'yutoncha suyuqlik N'yuton qonuniga bo'ysunadi; ularning qovushqoqligi siljituvchi kuchlarga bog'liq emas va o'zgarmasdir. Non'yutoncha suyuqliklar N'yuton qonuniga bo'sunmaydi; ularning qovushqoqligi siljituvchi kuchlanishi o'zgarishi bilan o'zgaradi, bular ham o'z navbatida statsionar va nostatsionar suyuqliklarga bo'linadi: statsionar suyuqliklarning reologik xossalari vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydi; nostatsionar suyuqliklarning reologik xossalari vaqt o'tishi bilan o'zgarib ketadi.

*Kuchlanishning relaksatsiya vaqti (davri) haqida tushuncha.* Moddiy sistemalarning molekulari yoki boshqa struktura birliklari harakatchanlik bilan tavsiflanadi. Ular bir-biriga nisbatan siljiy oladi. SHu sababli jismda deformatsiya tufayli vujudga kelgan kuchlanish jismdan yuk olib tashlanganidan so'ng kamayib ketadi. Kuchlanishning ma'lum vaqt ichida tarqalib yo'qolib ketish hodisasi *relaksatsiya* deb ataladi. Relaksatsiya zarrachalarning issiqlik (broun) harakati tufayli sodir bo'ladi; shuning uchun bu hodisa barcha moddalarda uchraydi. Maksvell bu hodisani elastik qovushqoq jismlarda o'rganish natijasida quyidagi tenglamani chiqarishga muvaffaq bo'ldi:

$$\frac{d\tau}{(dt)} = G \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\tau}{\tau}$$

Bu tenglamadagi  $\tau$  relaksatsiya vaqti yoki *relaksatsiya davri* deb ataladi. Maksvellning bu tenglamasidan o'zgarmas haroratdagina foydalanish mumkin. Agar jismning deformatsiyalanishini bir

qiymatda o'zgarmas bo'lishiga ( $d\gamma=0$ ) erishsak,  $\frac{d\gamma}{dt} = 0$  bo'ladi. U holda Maksvell tenglamasi quyidagi shaklni oladi:

$$\left(\frac{d\tau}{dt}\right) + \frac{\tau}{\tau} = 0$$

Bu tenglama integrallanganda quyidagi formula kelib chiqadi:

Kolloid sistemalarda struktura hosil bo'lishida quyidagi struktur – mexanik xossalarni namoyon bo'ladi: qovushqoqlik, plastiklik, mustahkamlik.

Bu xossalarga reologik xossalarni deyiladi (reologiya – bu materiallarning oquvchanligi yoki deformatsiya haqidagi fan).

Kolloid sistemalarning strukturasi zarrachalararo ta'sir kuchlariga, zarrachalar kontsentratsiyasiga, dispers faza va muhit tabiatiga bog'liq.

Dispers faza zarrachalari bir – biri bilan bog'lanishiga ko'ra ikkiga bo'linadi:

**Strukturlanmagan sistemalar:** suyultirilgan zollar, suspenziya, emulsiyalar kiradi. Ular mexanik mustahkamlikka ega emas.

**Strukturlangan sistemalar:** kontsentrlangan suspenziyalar, zollar, emulsiyalar kiradi va ular elastiklik, plastiklik xossalarni namoyon qiladi.

Rebinder ta'limotiga ko'ra kolloid sistemadagi strukturalar ikki turkumga bo'linadi:

Koagulyatsion struktura. 2) Kondensatsion–kristallizatsion struktura.

**Koagulyatsion struktura** – kolloid sistemalarning agregativ barqarorlikning kamayishi natijasida, zarrachalar butunlay barqarorligini yo'qotganida cho'kmalar hosil bo'lishiga asoslanadi (koagel', koagulyant).

Zarrachalararo agregativ barqarorlik qisman kamaysa fazoviy struktura hosil bo'ladi. Bunday struktura sistemaning butun hajmini egallab fazalararo dispersion muhit saqlanadi. Bunda hosil bo'lgan gel'ning mustahkamligi kichik bo'lib, u plastiklik, elastiklik xossalarni namoyon qiladi. Anizodiametrik shaklga ega zarrachalarning kontsentratsiyasi ortishi bilan gel hosil bo'lishi va uning mustahkamligi oshadi. Harorat oshishi bilan gel hosil bo'lishi kamayadi, yuqori haroratda esa gelning strukturasi buziladi. Koagulyatsion strukturalarda tiksooropiya hodisasi kuzatiladi, ya'ni hosil bo'lgan strukturalar mexanik ta'sir ostida buzilib, yana vaqt o'tishi bilan o'z holiga qaytishidir. Koagulyatsion strukturaga ega sistemalar vaqt o'tishi bilan o'z xajmini kichraytiradi, ya'ni dispersion

muhitni siqib chiqara boshlaydi. Bu hodisaga sinerezis deyiladi hosil bo'lgan quruq gel', kserogel' deyiladi.

**Kondensatsion–kristallizatsion strukturalar** zarrachalararo kimyoviy ta'sirlar natijasida (kondensatsion struktura) yoki kristall zarrachalardan iborat yangi faza (kristaliz struktura) hosil bo'lishiga asoslanadi. Bunday strukturalar qattiqsimon – sinuvchan tiksotropiya xossalarini namoyon qilmaydi. Kondensatsion strukturalar ko'pchilik qattiq materiallar, qotishmalar, kulolchilik buyumlar, beton va hokazolar hosil qiladi.

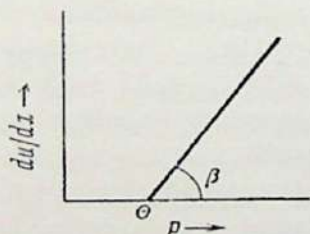
Dispers sistemalarning bosim o'zgarishi bilan o'zgaradigan qovushqoqligiga struktur qovushqoqlik deyiladi. Sababi eritmada hosil bo'ladigan ichki struktura suyuqlikning oqishini qiyinlashtiradi.

Moddalar plastik holatda ham bo'lishi mumkin. Bunday moddalar ma'lum kuch ta'siridan so'ng asl shakliga kelmaydi. Unda qoldiq deformatsiya hosil bo'ladi. SHvedov – Bingham qoidasiga muvofiq tashqaridan berilayotgan kuchlanish plastik oqish uchun zarur bo'lgan chegara qiymatga tenglashguncha plastik oqish sodir bo'lmaydi.  $\eta^* = (P - \theta) / (du/dx) = \text{ctg} \beta$  bo'lganda plastik oqish boshlanadi va quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

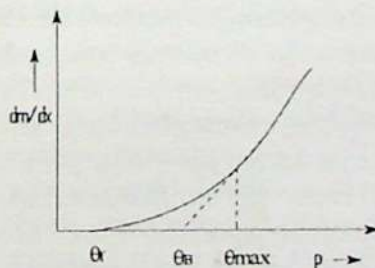
$$P - \theta = \eta^* (du/dx)$$

$\eta^*$  - plastik qovushqoqlik;  $(du/dx)$  – tezlik gradienti,  $\theta$ - siljish kuchlanishi. R-deformatsiya kuchi.

Ko'pchilik kolloid sistemalar uchun  $du/dx$  ni P ga bog'liqlik egrisi quyidagicha, ya'ni strukturalar sekinlik bilan buziladi .



12.2-rasm. Plastik sistemalar uchun Bingham bo'yicha  $du/dx$  ni R ga bog'liqligi.



12.3-rasm. Plastik sistemalarning  $du/dx$  ni R ga bog'liqligi.

$\theta_r$  - oquvchanlikni boshlanishi yoki oquvchanlikning kichik qiymati;  $\theta_v$ - Bingham bo'yicha;  $\theta_{max}$ - oquvchanlikning yuqori qiymati, bunda struktura to'liq buziladi.

Bingam suyuqliklarining oqish egrisi to'g'ri chiziqdan iborat bo'lib, abtsissa o'qini burchak bilan kesadi. Bu kesma  $\theta_r$  - bilan belgilanadi. Bingam tenglamasiga bo'ysunmaydigan jismlar, surilish kuchlanishi  $\theta$  dan kam bo'lganda oqmaydi va bu oraliqda ular qattiq jism deb xisoblanadi. SHuning uchun  $\theta$  maksimal boshlang'ich surilish kuchlanishi deyiladi.  $R > 0$  bo'lganda jism o'zini suyuqlikdek tutib, Bingam turg'unligi yoki plastik qovushqoqlik kabi oqadi.

Moddalarni reologik xossalari asosida barcha haqiqiy jismlar suyuqsimon (ya'ni oqishi uchun berilishi kerak bo'lgan kuchlanishning chegara qiymati nol'ga teng) va qattiqsimon (kuchlanish qiymati nol'dan katta) moddalarga bo'linadi.

Suyuqsimon moddalar N'yutoncha suyuqliklar deyiladi va ular N'yuton qonuniga buysunadi. Ularning qovushqoqligi siljitivchi kuchlanishga bog'liq emas va o'zgarmas. N'yuton qonuniga buysunmaydigan suyuqliklarning qovushqoqligi siljish kuchlanishi o'zgarishi bilan o'zgaradi.

### 12.3. Dispersion muhiti gaz, suyuq va qattiq moddadan iborat bo'lgan kolloid sistemalar

*Tayanch so'z va iboralar: Sinerezis hodisasi, Gellar, emulsiyalar, Aerozollar, Suspenziyalar, Tuproq kolloidlari.*

Dispers faza zarrachalarining katta-kichikligi oddiy mikroskopda ko'rinadigan dispers sistemalar mikroeterogen sistemalar deyiladi.

Mikroeterogen sistemalar tabiatda, qishloq xo'jaligida, oziq-ovqat sanoatida va boshqa sohalarda keng tarqalgan.

**Emulsiyalar** bir-biri bilan aralashmaydigan ikki suyuqlikdan tashkil topgan mikroeterogen sistemalaridir. emulsiya hosil bo'lishi uchun suyuqliklar bir-birida juda oz erishi kerak. Masalan emulsiya hosil qiluvchi suyuqliklardan biri sifatida suv olinsa, oz eriydigan suyuqlik shartli ravishda "moy" deb ataladi. Suyuqliklarning qaysi biri dispers faza bo'lishiga qarab, ular ikki turga bo'linadi. Birinchi tur emulsiyalarga, agar "moy" tomchilari suv ichida tarqalgan bo'lsa, moyning suvdagi (M/S) emulsiyasi deyiladi, ikkinchi tur emulsiyalarga, agar suv tomchilari "moy" ichida tarqalgan bo'lsa, suvning moydagi (S/M) emulsiyasi deyiladi.

Agar emulsiyada dispers fazaning miqdori 0,1% ni tashkil etsa, ularni **suyultirilgan emulsiyalar** deyiladi. Dispers faza miqdori 74%

gacha bo'lsa, konsentrlangan, 74% dan ortiq bo'lsa, o'ta **konsentrlangan emulsiyalarga** bo'linadi. Vaqt o'tishi bilan dispers faza tomchilari bir-biri bilan birlashib, ikki qavtga ajralishi **koalestsentsiya** deyiladi.

Barqaror emulsiyalar hosil qilish uchun sistemaga suyuqliklarning sirt tarangligini kamaytiruvchi, suyuqliklar sirtida mustahkam parda hosil qilib dispers faza zarrachalarini bir-biri bilan yopishib ketishiga yo'l qo'ymaydigan uchinchi modda-emul'gatorlar qo'shish kerak. emulgator sifatida ishlatiladigan sirt-aktiv moddaning tarkibida gidrofil va gidrofob gruppalar bo'lishi kerak. Kuchli gidrofil' xususiyatga ega emul'gator M/S tipidagi emulsiyalar olish uchun xizmat qiladi. Girofob xossaga ega bo'lgan emul'gatorlar S/M tipidagi emulsiyalar olishda ishlatiladi.

Bir tipdagi emulsiyaning ikkinchi tipdagi emulsiyaga o'tish hodisasi emulsiya fazalaring almashinuvi deyiladi.

Qattiq dispers faza va suyuq dispersion muhitdan iborat dag'al dispers sistemalar **suspensiyalar** deyiladi.

Suspensiya va emulsiyalar kolloid eritmalaridan quyidagi xossalari bilan farq qiladi;

a) suspensiya bilan emulsiya optik jihatdan bir jinsli emas, sedimentatsion beqaror;

b) suspensiya bilan emulsiya ikki va uch qavatga bo'linishi va ularning tarkibiy qismlari bir-biridan ajralishi mumkin. Dispers sistemalarning bu xossalariidan foydalanib texnologiyada bir modda boshqa moddalardan ajratib olinadi.

Emulsiyalar ma'lum qovushqoklikka ega, ularning qovushqoqligi dispers faza konsentratsiyasiga, dispresion muhit tabiatiga va boshqa omillarga bog'liq ravishda o'zgaradi.

Tabiatda va sanoatda ko'p uchraydigan dispers sistemalarga **kukunlar** kiradi. Ular jumlasiga chang xoliga qadar maydalangan ko'mir (chang holatidagi yoqilg'i), qurum, turli qurilish materiallarini kiritish mumkin. Kukun zarrachalari bir biriga yopishib mushtlashib (yiriklashib) qolishi ham mumkin. Kukunlarning yiriklashib granulalar holatiga o'tishida sistemalarning sirt energiyasi kamayadi, shu sababli granulyatsiya hodisasi o'z-o'zicha sodir bo'ladigan hodisalar jumlasiga kiradi. Lekin kukun qo'llanganda bu jarayon aktivlashadi, chunki uning natijasida katta qovushqoqlikka ega bo'lgan

chegara qavat paydo bo'lganida zarrachalar orasidagi o'zaro adgezion ta'sir kuchayib zarrachalar bir-biri bilan birlashib ketadi.

Dispers muhit suyuq emas qattiq moddadan iborat bo'lgan ul'tramikrogeterogen sistemalar **qattiq zollar** deb ataladi. Bunday dispers sistemalarning dispers fazasi gaz, suyuqlik va qattiq moddalardan iborat bo'lishi mumkin. Dispersion muhiti qattiq va dispers fazasi gazdan iborat bo'lgan sistemalar **qattiq ko'piklar** deb ataladi. Bunda gaz puffakchalarining katta kichikligiga qarab qattiq ko'piklar mikrogeterogen, makrogeterogen yoki dag'al dispers sistemalar shaklida bo'ladi.

Qattiq dispersion muhitli va suyuq dispers fazali sistemalar **qattiq emulsiyalar** deyiladi.

Dispers sistemalarning alohida bir turiga **yarim kolloidlar** mansubdir. YArim kolloiddarning asosiy xususiyati shundaki, bu sistemalar ko'p suyultirilganda chin eritma xossalariga ega bo'lib qoladi, lekin moddaning kontsentratsiyasi ortib xarorat pasaytirilsa, eritmada mitsellalar hosil bo'ladi. YArim kolloidlar, molekular va turli disperslik darajasiga ega bo'lgan mitsellalar borligi uchun polidispers sistemalar xisoblanadi.

Ko'pchilik yarim kolloidlar elektrolitlar bo'lib, ular yakka ionlarga va assotsilangan (murakkab) ionlarga ajrala oladi. Agar yarim kolloidlarning assotsilangan ioni anion bo'lsa bunday yarim kolloidlar anion-faol yarim kolloidlar deyiladi. Agar assotsilangan ion kation bo'lsa u holda kation-faol yarim kolloidga ega bo'lamiz. Masalan, sovun eritmasi anion-faol yarim kolloid, alkolloidlarning eritmalari esa kation-faol yarim kolloidlardir. YArim kolloidlar nixoyatda yaxshi emul'gatorlar xisoblanadi.

Suyuqlik yoki qattiq jism zarrachalarining gaz muhitida (masalan, xavoda) tarqalishi natijasida hosil bo'lgan mikrogeterogen dispers sistemalar **aerozollar** deb ataladi. Barcha aerozollar tabiiy va texnik aerozollar deb ikkiga bo'linadi. Tabiiy aerozollar er atmosferasida sodir bo'ladigan turli tuman jarayonlar natijasida kelib chiqadi. Texnik aerozollar insonning ishlab chiqarish faoliyati tufayli paydo bo'ladi. Sanoatda paydo bo'ladigan aerozollar, ko'pincha inson salomatligiga salbiy ta'sir ko'rsatadi va tabiatga ham zarar etkazadi. SHu sababli texnik aerozollarni yo'qotish ilm va fan hamda jamiyat oldida turgan aktual masalalardan biri bo'lib xisoblanadi. Lekin qishloq xo'jaligida ekinlarga sepiladigan, sanoatda buyoq sifatida

ishlatiladigan sun`iy aerosollar ko`pchilik holda mexnat unumdorligini oshiradi. Masalan, sun`iy aerosollar ba`zi kasalliklarni ingalyatsiyalash yuli bilan davolashda qariyb 100 yildan beri ishlatilib kelinadi.

Aerosollar ham xuddi boshqa dispers sistemalar singari disperslash va kondensatlash usullari bilan hosil qilinadi.

Aerosollarni suyuq kolloid sistemalardan ajratib turadigan asosiy ko`rsatkichi shundan iboratki, gaz muhitda molekularning erkin xarakat uzunligi aerosol dispers faza zarrachalari diametridan katta bo`lishi mumkin.

Aerosollar ham ma`lum elektrokinetik xossalarga ega. Chunki qutubli suyuqlik havoda sachratilganida uning mayda tomchilari havodagi manfiy yoki musbat ionlarni ham o`ziga olib, tomchi musbat yoki manfiy zaryadli bo`lib qoladi.

Aerosollar optik hossalari jihatidan liozollar bo`ysungan qonunlarga bo`ysunadi. Aerosollarning dispersion muhiti bilan liozollarning dispersion muhiti zichligi va yorug`likni sindirish koeffitsenti jihatidan bir-biridan keskin farq qiladi.

Aerosollar zarrachalarining issiq jism atrofida sodir bo`ladigan harakati termoforez deb ataladi.

Aerosol kuchli ravishda yoritilganda sodir bo`ladigan hodisa fotoforez deb ataladi. Fotoforez musbat va manfiy bo`lishi mumkin. Musbat fotoforezda zarrachalarining harakati yorurlik manbaidan boshlanadi, manfiy fotoforezda esa aksincha, zarrachalar harakati yorug`lik manbai tomon yo`nalgan bo`ladi.

Aerosol dispers fazasi zarrachalarining sovuq jismlar sirtiga qamralib qolishi termopretseptatsiya deb ataladi. Ana shu hodisa tufayli pech`, radiator yaqinidagi de vorlarda chang-to`zon o`tirib qoladi.

Tuproq kolloidlari erning sirt qavatida uchraydigan kolloidlar bo`lib, ularda dispers faza rolini diametri 1 nm dan 100- 200 nm gacha bo`lgan juda mayda tuproq zarrachalari, dispers muhit rolini esa tuproq eritmasi bajaradi.

Tuproq kolloidlari hosil bo`lishida tuproq eritmasining roli katta. Tuproq eritmasi tuproqning suyuq fazasi bo`lib u o`zida turli moddalarni eritgan suvdan iborat. Tuproq eritmasining tarkibi tuproq hosil qiluvchi tog` jinslarining hossalari, tuproqning tipiga, erga o`g`it solingan solinmaganligiga bog`liq. SHo`rmas tuproqlarning

eritmasida kal'tsiy bikarbonat ancha miqdorda bo'ladi, lekin sul'fat, nitrat va fosfatlar oz miqdorda uchraydi. Bunday tuproq eritmasining osmotik bosimi 10 atm dan oshmaydi. SHO'r tuproqlardagi tuproq eritmasida sul'fat, xlorid va sodaning miqdori juda ko'p bo'lganligi uchun bunday eritmaning osmotik bosimi 30-40 atm. gacha etadi. Agar tuproq eritmasining osmotik bosimi o'simlik organizmidagi osmotik bosimidan ortiq bo'lsa, tuproqdan o'simliklarga suvning chiqishi qiyinlashadi va bunday tuproqda ekin qurib qoladi. Tuproq eritmasidagi kolloid zarrachalarining umumiy miqdori turli xil tuproqlarda turlicha bo'ladi. Engil tuproqlarda kolloidlar kam, og'ip tuproqlarda ko'p uchraydi.

Tuproq kolloidlari uch guruhga bo'linadi.

1. Mineral kolloidlar (tuproqning kolloid - dispers holatdagi mineralari)

2. Organik kolloidlar (chirish natijasida hosil bo'ladigan gumus kislotalar)

3. Organik mineral kolloidlar (mineral organik moddalardan iborat murakkab dispers sistemalar). Tuproq kolloidlarining agronomik ahamiyati nixoyatda katta. CHunki tuproq kolloidlarining miqdori va tarkibi tuproqning shimish qobiliyatiga, tuproqda qumoq-qumoq zaruriy strukturalar hosil bo'lishiga, hamda tuproqning boshqa xossalriga katta ta'sir ko'rsatadi.

Tuproqning shimishi deganda tuproqning gazlarni, suyuqliklarni, erigan moddalarni va tuproq orqali o'tgan suvdagi qattiq zarrachalarni ushlab qolish xususiyatini tushunish kerak. XX asrning boshlarida rivojlangan K.K.Gedroyts ta'limotiga muvofiq tuproqning shimish hususiyatiga biologik, kimyoviy, fizik kimyoviy, fizik va mexanik shimish xususiyatlari kiradi.

Tuproqning biologik shimish xususiyati tuproqdagi mikroorganizmlar faoliyatidan kelib chiqadi. Kimyoviy shimilishda erigan modda tuproqdagi turli komponentlar bilan kimyoviy reaksiyalarga kirishib, yomon eruvchan moddalar hosil qiladi, hosil bo'lgan moddalar esa tuproqning qattiq fazasi tarkibiga o'tadi.

Fizik kimyoviy shimish tuproq kolloidlari ishtirokida sodir bo'ladi. Tuproq kolloidlari o'z kationlarini almashtira oladi. Bunda almashina oladigan kationlar almashinuvchan yoki shimiluvchan kationlar deyiladi. Tarkibida shimiluvchan kation bor mayda tuproq zarrachalarining ja'mi tuproqning shimiluvchan kompleksi deyiladi.

Fizik shimishda erigan modda molekularining tuproqning mayda dispers zarrachalarining sirtiga adsorbilanishi kiradi. Mexanik shimishga esa tuproqdan o'tgan suvdagi qattiq zarrachalarning tuproqda tutilib qolishiga aytiladi.

Tuproq kolloidlari tufayli tuproqda struktura agregatlar hosil bo'ladi, ya'ni tarkibida shimilgan kal'tsiy ioni bo'lgan va suvda erimaydigan (parchalanmaydigan) chirindi modda tuproq zarrachalarini qovushtirib, diametri 1-10 mm bo'lgan qumoq-qumoq donalar hosil qiladi va suv ta'sirida yoyilib ketmaydi. Tuproqda shunday strukturaga ega bo'lgan agregatlarning bo'lishi ekinning o'sishiga katta yordam beradi.

Bu jihatdan akad. K.S. Axmedov va uning shogirdlari taklif etgan suvda eruvchi yuqori polimer moddalar katta ahamiyatga egadir.

Ishlab chiqarish jarayonida va tabiatni muxofaza qilishga oid muammolarni echishda qator dispers sistemalarga duch kelinadi. SHu sababli dispers sistemalarning rolini bilish va ularni boshqarish masalasi ishlab chikarishda, qishloq xo'jaligida uchraydigan konkret masalalarni hal kilishda va tabiatni muxofaza qilishda katta ahamiyatga ega.

Masalan, sanoatning deyarli barcha soxalarida turli hil ishlab chiqarishlarda aerozollar hosil bo'ladi. SHu kabi zararli gaz va chang holidagi aerozollardan xavoni tozalash zarur. Bunga erishishda asosan ikki usul ishlatilishi mumkin: 1. Tarkibida zararli qo'shimchalar bo'lgan aerazolning hosil bo'lishini tuxtatish. 2. Aerazolni emirilishga majbur qilish.

SHu bilan birga tabiatni muxofaza kilishda atmosferadagi turli xil gaz holatdagi chiqindilardan, chang, tutun kabi dispers sistemalardan tozalash va ularni hosil bo'lishini oldini olish choralarini ko'rish katta ahamiyatga ega.

Ayniqsa suvning ifloslanishini oldini olishda dispers sistemalarning hosil bo'lish konuniyatlarini bilish va undan oqilona foydalanish muxim. Suvda uchraydigan (va uni bulg'atuvchi) moddalarning hammasini uch guruxga bo'lish mumkin:

1. Oksidlanadigan moddalar.
2. Oksidlanmaydigan moddalar.
3. Mikrogeterogen va ul'tramikrogeterogen dispers sistemalar ham suvni iflos qiluvchi moddalarga kiradi.

Shuning uchun asosan vodoprovod uchun kerakli ichimlik suv tayyorlashda oqar suvni 5 ta ketma-ket jarayon yordamida tazalanadi. Bular mexanik fil'trlash, tindirish, shag'al va qum orqali asta-sekin fil'trlash, aeratsiya, nihoyat xlor qo'shib suvni sterillashdan iborat.

Oqava suvlarni suv xavzalariga tashlashdan avval suvga ishlov berish lozim. Oqava suvlarga uch marta ishlov berish tavsiya etiladi. Birlamchi ishlovda oqava suvni fil'trlab yirik axlat va qattiq moddalardan tozalanadi, so'ngra suv tindiriladi, bunda loyqa hosil qiluvchi moddalar suv tubiga cho'kadi. SHundan keyin suvga ikkilamchi ishlov berish zarur bo'lmasa, unga xlor ko'shib so'ngra oqar suvga yoki, boshqa suv xavzasiga tushirilib yuboriladi. Bundan tashqari oqava suvlarni tozalashda adsorbsiya, mexanik, texnik, kimeviy, biokimyoviy usullar ishlatiladi.

Turli ishlab chikarish jarayonlarida ko'pincha dispers sistemalar hosil bo'ladi. Masalan, ruda boyituvchi fabrika pul'pasi, asosan suspenziyadan iborat, shuning uchun rudani boyituvchi fabrikalarning oqava suvlaridan qayta foydalanishda koagulyatsiya, flokulyatsiya va peptizatsiya muhim ahamiyatga ega.

Ishlab chikarish jarayonida gel' hosil bo'lishi katta ahamiyatga ega. Gel' hosil bo'lishiga yordam beruvchi qo'shimcha sifatida difil molekullardan tuzilgan moddalar qo'llaniladi.

Kimyo sanoatining rivojlanishi chiqindi moddalarning miqdorini ko'payib borishiga, ya'ni xavo, tuproq va suvning ifloslanishiga olib kelmokda. SHuning uchun chiqindilarni qayta ishlash va ulardan tuproqni, xavoni, suvni tozalashda yuqori molekulari koagullovchi, flokullovchi va gel' hosil qiluvchi moddalarning yangi yuqori unumli turlarini yaratishda O'zbekistonda ma'lum ishlar amalga oshirilib, ishlab chiqarishga qo'llanilmokda. Ya'ni O'zbekistonda mavjud xom ashyolar asosida har hil barqarorlashtiruvchi moddalar yaratishda o'zbek olimlari va muxandislarining tinimsiz izlanishlari natijasida yuqori unumli barqarorlashtiruvchi moddalar, o'simliklarni himoyalovchi yangi preparatlarning yaratilishiga va ishlab chiqarishga tadbir etilishiga olib keldi.

Kolloid kimyo fani kelajakda yanada ko'proq rivojlanadi va uning yutuqlari mustaqil O'zbekistonning xalq xo'jaligini tarmoqlarida qo'llanilaveradi.

**Ko'pik** gaz va suyuqlikdan iborat yuqori konsentrlangan mikrogetrogen sistemadir. Ko'pikning disperslik darajasi juda past bo'ladi va shuning uchun ko'piklar dag'al dispers sistemalar jumlasiga kiradi.

Konsentrlangan ko'piklar xosil qilish uchun xuddi emulsiyalardagi kabi stabilizator kerak bo'ladi. Bunda stabilizatorlar suyuqlikning sirt tarangligini kamaytirib, mexanik jihatdan mustahkam pardalar xosil bo'lishini ta'minlaydi. Faqat pishiq va elastik pardalardan iborat ko'piklar uzok vaqt tura oladi.

Amaliy jihatdan qaraganda ko'pikning ikki ko'rsatkichi, ya'ni stabillanishi va emirilish vaqti katta ahamiyatga ega. Ko'pikka turli moddalar ko'shish bilan bu ikki jarayonning tezligiga katta ta'sir ko'rsatish mumkin. Ko'pik umrining uzoq-qisqaligiga xarorat va eritmaning rN qiymati ham katta ta'sir ko'rsatadi.

Xozirgi vaktida struktura to'rlari qattiq moddalardan iborat qattiq ko'piklar **aerogellar** nixoyatda katta ahamiyatga ega. Konditer ko'piklar (tort va boshqa noz ne'matlar) ham qattiq ko'piklar jumlasiga kiradi.

#### **Savol va topshiriqlar**

1. Mikrogetrogen sistemalar, suspenziya, aerosol va emul'siya tushunchalariga aniq ta'rif bering.
2. Tuproq kolloidlari nimadan iborat va ularning qanday ahamiyati bor?

## GLOSSARIY (TAYANCH SO'ZLAR)

**Absolyut entropiya** – absoiyut nulga nisbatan hisoblangan entropiya.

**Aktivlanish energiyasi** – to'qnashuvlarning samarali yakunlanishini ta'minlanlashga etarli bo'lgan va molekullarning o'rtacha energiyasidan yuqori energiya.

**Amfiprot erituvchi** – ham kislota, ham asos hossasiga ega bo'lgan erituvchi.

**Azeotrop aralashma** – diagrammasida ekstremal nuqtasi bo'lgan va ajralmay qaynaydigan aralashma.

**Absolyut harorat** – bu, selsiy shkalasi bo'yicha nuldin 273.16<sup>0</sup> past bo'lgan va absolyut nul deb ataluvchi gradusdan boshlab hisoblanadigan haroratdir.

**Adsorbsiya** - modda zarrachalarining (molekula, atom, ionlarning) ikkinchi modda yuzasiga yutilish jarayoni.

**Agregat holat** – moddalar odatda gaz, suyuq va qattiq holatda bo'ladi, bularni moddalarning agregat holati deyiladi.

**Agregastiya** - yuqori dispers zarrachalarni o'zaro birikib, yirik zarrachalar hosil qilishiga aytiladi.

**Additiv xossalalar** – biror sistema, modda yoki eritmaning ba'zi hossaloriga ularning tarkibiy hossalaring yig'indisidan iborat bo'lishi.

**Aktivatsiya** – atom yoki molekullarni energiya berish orqali faol holatga o'tkazish.

**Aktivlik koeffitsienti** – ion, modda aktivligi kasr sonidan iborat aktivlik koeffitsienti va konstantasiya ko'paytmasidan iborat bo'ladi.

**Aktivlik qatori** - metallar aktivliklariga qarab, bir qatorga teriladi: K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Au qatordagi har bir metall o'zidan keyin turgan metallni tuzidan siqib chiqaradi.

**Allotropiya** – bir kimyoviy elementning bir necha oddiy modda hosil qilishi. Masalan, grafit, olmos, ko'mir.

**Amalgamalar** - metallarni simob bilan qotishmalari. Ular qattiq va suyuq bo'lishi mumkin.

**Angstrom** - A<sup>0</sup>, uzunlik o'lchov birligi 1 A<sup>0</sup> q 10<sup>-8</sup> sm.

**Anod** – galvanik elementlarning musbat qutibi.

**Avagadro soni** –  $6.024 \cdot 10^{23}$ , bir grammolekuladagi molekular soni yoki bir gramm atomdagi atomlar soni.

**Broun xarakati** - gaz va suyuqlik molekulari va erigan yoki muallaq holda bo'lgan qattiq modda zarrachalarini bir-biriga urilib, doimo xarakatda bo'lib turishi.

**Bufer eritmalar** – biror tuz bilan shu tuzni hosil qiluvchi kuchsiz kislota (yoki asos) tutuvchi eritmalar. Ularda vodorod ionlarining konstantriyasi deyarli doimo bo'ladi.

**Bizinchi turdagi abadiy dvigatel** – energiya olmasdan ish bajaradigan dvigatel.

**Vodorod bog'lanish** - valent bog'lanishlarga nisbatan ancha kuchsiz bo'lgan vodorod va kislorod atomlari orasida sodir bo'ladigan bog'lanish.

**Vodorod ko'rsatkich** - eritmadagi vodorod ionlarining konstantriyasi bo'lib, neytral eritmada  $10^{-7}$  g/l, ishqoriy muhitda undan ko'p va kislotali  $10^{-7}$  dan kam va kislotali muhitda bundan ko'p bo'ladi. Uning qiymati vodorod ionlari konstantriyasini logorifimini teskari qiymati pH bilan belgilanadi va neytral muhitda  $\text{pH}=7$  va ishqoriy muhitda  $\text{pH}$  7-14 kislotalida  $\text{pH}$  0 -7 bo'ladi.

**Gel**– Kolloid eritmada kolloid zarrachalarini o'zlari bilan birga erituvchi molekularini ilashtirgan holda hosil bo'lgan iviqqa gel deyiladi.

**Gomogen sistema** – bir fazadan iborat sistemalarga aytiladi.

**Geterogen sistema** - turli fizik va kimyoviy hossalarga ega turli fazalardan iborat sistema.

**Gidratlar** – ko'pgina moddalar eriganda ularning molekulari erituvchi molekulari bilan birikadi, bu hosil bo'lgan birikmalar solvatlar deyiladi, agarda erituvchi suv bo'lsa gidratlar deyiladi. Ba'zi gidratlar yetrali darajada barqaror bo'lib ular eritmadan tashqarida hosil bo'ladilar, bularni kristallogidroitlar deb ataladi., masalan,  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba Cl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}$

**Gidrodlanish issiqligi** – suv molekularini erigan modda molekulari bilan o'zaro bog'lanishi jarayonida ajralib chiqadigan issiqlikka aytiladi

**Daniel elementi** – Mis (II) sulfat va ruh sulfat eritmalariga botirilgan mis va ruh plastinkalaridan iborat element.

**Dina** – kuch birligi 1 dina 0,00102 gramm kuchga teng.

**Dipol** - qutblangan molekular.

**Dipol momenti** qutiblangan molekularning qutiblanish darajalari. U, ya'ni  $m$ , dipol uzunligi  $l$ , qutib zaryadi  $e$  bilan belgilansa  $m \propto l \cdot e$  bo'ladi.

**Disperslik** – dispers fazaning maydaligi, masalan, chin eritmada eritmaning dispersligi molekula yoki ion o'lchamigacha bo'lishi mumkin.

**Dissotsilanish darajasi** – eritmada ionlarga ajralgan molekular sonini umumiy erigan molekular soniga nisbati.

**Distetika** – binar aralashmalar suyuqlanish egrisining maksimal nuqtasi. Bu asosan aralashmalarda hosil bo'lgan kimyoviy birikmalarning suyuqlanish haroratiga to'g'ri keladi.

**Diffuzion potentsiol** – ikki eritmani ajratib turadigan yuza orqali ionlar diffuziyasi natijasida hosil bo'ladigan potentsial.

**Dielektrik** – elektr tokini o'tkazmaydigan jisim.

**Dielektrik o'tkazuvchanlik** – ionlar o'zaro tortilishi yoki itarilishining vakuumga nisbatan ayni erituvchida necha marta kamayishi.

**Diffuziya** – molekularning haotik xarakati tufayla sistemada konsentratsiyaning tenglashuvi.

**Dissotsilanish darajasi** – ionlarga ajralgan molekular sonining jami molekular soniga bo'lgan nisbati.

**Ekstragent** – ekstraksiya uchun qo'llaniladigan suyuqlik.

**Ekstraksiya** – bir erituvchida erigan moddani shu erituvchi bilan aralashmaydigan va moddani yahshiroq erita oladigan boshqa bir erituvchi bilan ajratib olish jarayoni.

**Ekstrakt** – ekstraksiya natijasida ajratib olinadigan modda.

**Elektrod** – elektrolit eritmasi yoki suyuqlanmasi bilan kontaktda bo'ladigan elektron o'tkazuvchi faza (metall yoki yarim o'tkazgich).

**Elektrokimyo** – elektrolit eritmaları yoki suyuqlanmalarining fizik – kimyoviy hossalarni o'rganadigan bo'lim.

**Elektrolit** – erituvchi bilan ta'sirlashib ionlarga ajraladigan va eritmaning elektr o'tkazuvchanligini ta'minlaydigan modda.

**Elektrolitik dissotsiatsiya** – eritmada moddalarning ionlarga ajralish jarayoni.

**Elektroliz** – elektr toki ta'sirida sodir bo'ladigan oksidlanish – qaytarilish reaksiyasi.

**Energiya (grekcha *energeia* – harakat, faoliyat )** – materiya barcha ko'rinishlari xarakati va o'zaro ta'sirining umumiy sifat o'lchovi.

**Entalpiya** – sistemaning o'zgarish bosimdagidagi energiyasi/

**Entropiya** – sistemaning foydali ishga aylanmaydigan energiyasi.

**Eritma** – ikki yoki undan ortiq komponentdan va ularning o'zaro ta'sir mahsulotlaridan tashkil topgan gomogen termodinamik barqaror sistema.

**Erkin energiya** - sistemaning foydali ishga aylanadigan energiyasi.

**Erkinlik darajasi soni** – sistema holatini belgilaydigan va fazalar sonini o'zgartirmay turib o'zgartirilishi mumkin bo'lgan termodinamik parametrlar soni.

**Evtetik harorat** – ikki komponent baravariga kristalga tushadigan eng pastki harorat.

**Faza** – o'zining barcha nuqtalarida bir xil fizikaviy hossalari bilan xarakterlanadigan va chegara sirti bilan ajratilgan geterogen sistemaning bir qismi.

**Flegma** – rektifikatsion kolonnaning yuqori qismidagi kondensatning bir qismi.

**Formal kinetika** – kimyoviy reaksiyalar tezligini matematik ifodasini beradi.

**Fotokimyoviy reaksiyalar** – spektrning ko'rinadigan va ultrabinafsha sohalarida elektromagnit tebranishlari ta'sirida boradigan reaksiyalar.

**Fraksion haydash** – bir necha bosqichda amalga oshiriladigan haydash.

**Galvanik element** – kimyoviy energiyani elektr energiyasiga aylantiradigan ikki elektroddan iborat qurilma.

**Geterogen jarayon** – fazalar chegarasi yuzasida sodir bo'ladigan reaksiyalar.

**Geterogen kataliz** – q-g, q-s fazalar chegarasida sodir bo'ladigan jarayon.

**Geterogen sistema** – ikki yoki undan ortiq fazadan iborat sistema.

**Gidratlanish issiqligi** – 1 mol suvsiz qattiq tuzga barqaror kristallogidrat hosil bo'lishi uchun tegishli kristallizatsion suvning bog'lanishidan ajraladigan issiqlik.

**Gomogen kataliz** – katalizator va reaksiyaga kirishuvchi barcha moddalar bir umumiy fazani tashkil etadigan kataliz.

**Gomogen sistema** – faqat bir fazadan iborat sistema.

**Holat parametrlari** – gaz holatini belgilashga imkon beradigan o'zgaruvchilar ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ) ga holat parametrlari deyiladi.

**Ichki energiya** – sistemaning umumiy energiya zahirasi.

**Ikkinchi turdagi abadiy dvigatel** – barcha issiqlikni ishga aylantira oladigan dvigatel.

**Ionlarning solvat(gidrat)lanishi** – ionlarning erituvchi molekullari bilan o'zaro ta'sirlashuvi.

**Ish** - molekullarning tartibli xarakati natijasida energiyaning berilish formasi.

**Issiqlik** – molekullarning haotik xarakati natijasida energiyaning berilish formasi.

**Izobarik jarayon** – o'zgarmas bjsimda bir holatdan ikkinchi holatga o'tish jarayoni.

**Izotermik jarayon** – o'zgarmas haroratda bir holatdan ikkinchi holatga o'tish jarayoni.

**Izotonik koeffitsient** – elektrolit dissotsilanishi natijasida ionlarning necha marta oshishini ko'rsatuvchi kattalik.

**Izoxorik jarayon** – o'zgarmas hajmda bir holatdan ikkinchi holatga o'tish jarayoni.

**Kalorimetr** – kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektini o'lchash asbobi.

**Karrali ekstraksiya** – ko'p martali ekstraksiya.

**Kataliz** – katalizator ishtirokida reaksiya tezligining o'zgarishi.

**Katalizator** – reaksiya tezligini o'zgartirib, reaksiya ohirida o'zgarmay qoladigan modda.

**Ketma – ket reaksiyalar** – izma keyin boradigan bir necha bosqichli reaksiyalar.

**Kimyoviy kinetika** – kimyoviy jarayonlar tezligini belgilovchi qonuniyatlar va reaksiya tezkigiga ta'sir etuvchi omillarni o'rganuvchi bo'lim.

**Kimyoviy potensial** – ko'p komponentli sistemadagi individual moddaning energetik holati.

**Kimyoviy reaksiyalar molekulyarligi** – reaksiyaning elementar aktida ishtirok etuvchi molekullar (zarrachalar) soni.

**Kimyoviy termodinamika** – kimyoviy jarayonlarda energiyaning o'zgarishini va turli moddalarning energetik tafsilotini o'rganadi.

**Kinetik energiya** – xarakat energiyasi.

**Komponent** – sistemaning tarkibiy qismi bo'lgan va undan tashqarida mustaqil mavjud bo'la oladigan individual modda.

**Konduktometrik titrlash** - eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan titrlash usuli.

**Konduktometrik yacheyka** – eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini o'lchash asbobi.

**Konduktometriya** – eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan fizik – kimyoviy kattaliklarni aniqlash usuli.

**Kongruent suyuqlanish** – suyuqlanma tarkibi qattiq kimyoviy birikma tarkibiga muvofiq keluvchi suyuqlanish.

**Molekulyar kinetika** – kimyoviy reaksiyalar mehanizmi to'g'risidagi ta'limot.

**Molyar issiqlik sig'imi** – 1 mol moddaning haroratini bir birlik (IK) ka oshirish sarflanadigan issiqlik miqdori.

**Murakkab reaksiyalar** – ikki yoki undan ortiq oddiy reaksiyalardan tashkil topgan reaksiyalar.

**Neytrallanish issiqligi** – vodorod va gidroksil ionlaridan bir mol suvning hosil bo'lish reaksiyasi issiqlik effekti.

**Oddiy haydash** – suyuqlikni uzluksiz qaynatish va hosil bo'lgan bug'ni chiqarib turish jarayoni.

**Osmos** – erituvchining yarim o'tkazgich membrana orqali konsentratsiyasi past bo'lgan eritmadan konsentratsiyasi yuqori bo'lgan eritma tomon bir tomonlama diffuziyasi jarayoni.

**Osmotik bosim** – osmos jarayoniga ta'sir etib, eritma sathini toza erituvchi sathigacha tushiradigan bosim.

**Parchalaanish kuchlanishi** – elektrolizni amalga oshirishga imkon beradigan eng past kuchlanish.

**Potensial energiya** - holat va o'zaro ta'sir energiyasi.

**Protofil erituvchi** – protonga ko'proq moyil erituvchi.

**Protogen erituvchi** – proton biriktira olishdan ko'ra uni ajratishga ko'proq moyil erituvchi.

**Qaytar reaksiyalar** – bir vaqtning o'zida ikki qarama – qarshi yo'nalishda boradigan reaksiyalar.

**Reaksiya tartibi** - kimyoviy reaksiya tezligi kinetik tenglamasiga kiruvchi konsentratsiyalar dsrajalari yig'indisi.

**Rektifikatsion kolonna** - rektifikatsiya jarayonini amalga oshirish qurilmasi.

**Rektifikatsiya** – uzluksiz fraksion haydash.

**Sistema – atrof** – muhitdan amalda yoki hayolan ajratilgan jism yoki jismlar guruhi.

**Solishtirma issiqlik sig'imi** – 1 gramm moddaning haroratini bir birlik (1K) ka oshirish sarflanadigan issiqlik miqdori.

**Standart molyar hajm** – normal harorat ( $T=273,15$  K) va normal bosim (101,325 kPa) da 1 mol gaz egallaydigan hajm.

**Suyuqlanish diagrammasi** – fazalardan biri qattiq bo'lgan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

**Termodinamika** – O'rganilayotgan sistemada issiqlik energiyasining boshqa energiya turlariga o'tish qonuniyatlarini o'rganadi.

**Tutash reaksiyalar** – biri ikkinchisiga bog'liq bo'lgan reaksiyalar.

**Yonma - yon reaksiyalar** – dastlabki moddalar bir vaqtda bir necha yo'nalishda reaksiyaga kirishadigan reaksiyalar.

**Zanjir reaksiyalar** – radikallar, atomlar yoki ionlar ishtirokidagi qator muntazam takrorlanuvchi oddiy reaksiyalar.

**Yonish issiqligi** – bir gramm (yoki 1 gramm molekula) to'la yonganda ajralib chiqadigan issiqlik.

**Yarim emirilishi davri** – radiaktiv elementing boshda olingan miqdorining yarimisi emirilguncha ketgan vaqti, masalan u ning yarim emirilishi davri  $4.6 \cdot 10^9$  yil.

**Izomorfizm** – Kimyoviy tabiatlari jihatidan bir-birilariga yaqin bo'lgan moddalarni bir xil shakildagi kristallar hosil qilishiga aytiladi.

**Izoterma** – jarayonni o'zgarmas haroratda qanday qonuniyat bilan borishini ko'rsatuvchi matematik va geomerik ifodasi.

**Izotonik koefistient** – Ideal eritmalar tenglamalarni elektrolit eritmaları (real eritmalar) uchun qo'llanganda, masalan,  $RV$  q  $RT$  tenglamasini  $PV$  q  $i$   $RT$  ko'rinishidagi  $i$  kattaligiga aytiladi. Uning qiymati, masalan, nazariy molekulalar og'irligini amaliy topilgan molekulalar og'irligiga bo'lgan nisbati orqali topiladi.

**Ichki energiya** – U, xarakteristik funkstiyalar qatoriga kiradi, kritik jihatdan U moddani tashkil qilgan atom va molekularlar xarakatining energiya zahirasi.

**Ionlar harakatchanligi** – ionlarni eritmadagi xarakat tezligini ko'rsatadi.

**Issiqlik sig'im** – a) solishtirma issiqlik sig'im, bu 1 g modda haroratini 1<sup>0</sup>S ga ko'tarish uchun sarflanadigan issiqlik; b) molyar issiqlik sig'im, bu 1 mol moda haroratini 1<sup>0</sup>S ga ko'tarish uchun sarflanadigan issiqlik

**Chin eritmalar** – molekulyar dispers eritmalar, ya'ni erigan modda molekulari, ba'zan ion holigacha maydalangani eritmalar.

**Kataliz** – kimyoviy reakstiya tezligini ba'zi moddalar ya'ni katalizatorlar ishtirokida o'zgartirish jarayoni.

**Krioskopik doimiy** – 1000 g erituvchida 1 mol modda erigan eritmaning toza erituvchining muzlash (qotish) haroratiga nisbatan pasayishini ko'rsatuvchi kattalik. Bu kattalik turli erituvexilar uchun turlicha bo'ladi.

**Kimyoviy muvozanat** – to'g'ri va teskori reakstiyalar tezligi tenglashgandagi sodir bo'ladigan jarayon.

**Kristalik moddalar** - muayyan shaklga va muayyan suyuqlanish haroratiga ega bo'lgan qattiq moddalar.

**Kristallogidrat** – tarkibida suv bo'lgan kristalik moddalar, masalan,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , suv molekulari bu moddalarining kristalik tuzilishida ishtirok etadi.

**Normal eritma** – bir litr eritma tarkibidagi erigan moddaning garmm ekvivalent hisobidagi miqdori.

**Normal vodorod elektrod** – turli metall elektrodlarning potentsiallarini bir-biriga solishtirish uchun standart elektrod sifatida ishlatiladigan elektrod.

**O'zgarish issiqligi (yoki o'tish issiqligi)** – bir allotropik yoki polimorf holatdan boshqasiga o'tish issiqligi.

**Molyar eritma** – bir litr eritmada ergan moddaning mollar soni bilan ifodalanadi.

**Metastabil holat** – tashqi ta'sirlar natijasida o'z barqarorligini tez yo'qotadigan holat, masalan, suvning 0<sup>0</sup>S dan past haroratidagi suyuq holati ozgina silkitish natijasida muz holatga o'tadi.

**Mikron** – r, 1 r q 0,001 mm q  $10^{-4}$  m.

**Metallar korroziyasi** - metallarning havo, suv, kislota va boshqa moddalar ta'sirida emirilishi; masalan temirni zanglashi.

**Osmotik bosim** – erituvchidan yarim o'tkazgich parda orqali ajratilgan eritmaning o'z konsentrativiyasini kamaytirishga intilishi.

**Parsial bosim** - gazlar aralashmasidagi ayrim bir gaz hissasiga to'g'ri keladigan bosim.

**Refraktometriya** – moddalarni tekshirishda qo'llaniladigan optik usullardan biri.

**Reaktsiya tezligi** - ta'sir etuvchi moddalar konsentrativiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishi.

**Kritik harorat** – suyuqlik bilan uning bug'i o'rtasidagi chegara va farq yo'qolgan harorat.

**Reaktsiyaning issiqlik effekti** – kimyoviy reaksiyalar vaqtida chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik energiyasi.

**Solishtirma og'irlik** (zichlik) – modda massasini uning hajmiga bo'lgan nisbati.

**Solishtirma hajm** – 1 g modda egallagan hajm (solishtirma og'irlikka teskari proporsional kattalik.)

**Stereokimyo** – atomlarni molekulada fazoviy joylashish haqidagi ta'limot.

**Tashish soni** – elektrolit eritmasidagi ionlarning vaqt birligi ichida elektr maydoni ta'sirida kation va anionlar tomonidan tashib o'tilgan elektr miqdoriga aytiladi.

**Termik analiz** – fizik- kimyoda bir va undan ko'p komponentli sistemalarni holat diagrammalarini tuzishda qo'llaniladigan usul.

**Termodinamika** – issiqlik energiyasi bilan mexanik energiyani bir-biriga aylanishini o'rganadigan fan.

**Termodinamik xossa** – harorat, bosim hajm va tarkibdan bog'liq bo'lgan xossalalar.

**Termostat** – sistema haroratini doimiy saqlab turadigan asbob yoki qurilma.

**Termokimyo** – fizik – kimyoviy (reaktsiya, erish, bug'lanish v.h.k) jarayonlarda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdorini va u bilan bog'liq hodisalarni o'rganadigan soha.

**Titir** - 1 ml eritmada erigan modda miqdori.

**Titrlash** – hajmiy analizda titri ma'lum bo'lgan eritma yordamida titrini aniqlash.

**Hosil bo'lish issiqligi** - odiy moddalardan kimyoviy birikmalarning bir gramm molekulasini hosil bo'layotgandagi ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik.

**Uchlamchi nuqta** - turli sistemalarda bosim harorat; tarkib-harorat diagrammalaridagi uchta fazaning o'zaro muvozanat nuqtasi.

**Faza** - Sstemaning boshqa qismlaridan chegara siriti bilan ajralgan, ulardan o'z termodinamik hossalari va kimyoviy tarkibi bilan farq qiladigan qismi faza deb ataladi.

**Fotokimyoviy reaksiya** - yorug'lik ta'sirida boradigan kimyoviy jarayonlar.

**Ebulioskopik doimiy** - 1 mol modda 1000 g erituvchida erigan (1 molyallik) eritmaning muzlash haroratini toza erituvchidan pasayishini ko'rsatuvchi kattqlik.

**Evtetik nuqta** - moddalar qotishmalarining eng past qotish harorati.

**Elektr o'tkazuvchanlik** - moddalarning elektr o'tkazish qobiliyati.

**Elementar yacheyka** - kristalning butun tuzilish hususiyatini ko'rsatuvchi eng kichik qismi.

**Energiya kvanti** - energiya kvanti  $E$  bilan belgilanib.  $E = h \nu$  tengligi orqali ifodalanadi; bunda  $h$  - Plank doimiysi,  $\nu$  - tebranish chastotasi.

**Eruvchanlik ko'paytmasi** - qiyin eriydigan elektrolitlarning to'yingan eritmalaridagi ionlar konsentratstiyalarining ko'paytmasi o'zgarmas haroratda o'zgarmas kattalikdir, masalan  $[Ag^+][Cl^-]$  q nP.

**Erish issiqligi** - 1 mol (yoki 1 g) modda eriganda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik.

## FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Саъдуллаев Б.У.. Физикавий кимё. Тошкент, Университет, 2014, 436 бет.
2. Howard Devoe Thermodynamics and chemistry. A.P.Ch.E. University of Moryland, 2015.
3. Anatol Malijevisky. Physical Chemistry in brief, Instite of Chemistry, Prague, 2005.
4. Akbarov H.I. Fizikaviy kimyo. Kursi bo,,yicha universitetlarning 2-kurs bakalavrlari uchun Seminar mashg,,ulotlaridan uslubiy qo,,llanma. M. Ulug,,bek nomidagi O'zMU bosmaxonasi. Toshkent, 2018. - 79 b.
5. Рустамов Х.Р. Физик кимё.-Тошкент.-Ўзбекистон.-2000.
6. Усмонов Х.У., Рустамов Х.Р., Рахимов Х.Р. Физик химия.-Тошкент.-Ўқитувчи.-1974.
7. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия.-М.: Мир.-1978.
8. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия.-М.-1988.
9. Хачкурузов Г.А. Основы общей и химической термодинаики.-М.: Высшая школа.-1979.
10. Физическая химия. Под. ред. П.В. Никольского. -М.: Химия.-1988.
11. Статистик термодинамика: ўқув-қўлланма. -Тузувчи Б.У. Сагдуллаев. -Тошкент. -1990.
12. Смирнова Е.А. Курс статической термодинамики и физической химии: учеб. пособие 2-изд.-М.: Выс. школа. -1982. -456 с.
13. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики: учеб. пособие.-М.: Высшая школа. -1978.-393 с.
14. Никольский Б.П. Физическая химия.-Л.-1987.
15. Кудряшев И.Б., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. -1991.
16. Кемпбел Ж. Современная общая химия. -Т.2.-М.: Мир.-1970.
17. Судариков С.А., Капуцкий Ф.Н. Физическая химия. -Минск.-Высшейшая школа.-1981.
18. Н.А. Базезин. Практикум по физической и коллоидной химии.-М.: Просвещение.-1972.
19. Климов И.И., Филько А.И. Сборник задач и вопросов по физической и коллоидной химии. -М.: Просвещение.-1983.
20. Холдорова Т.Х. Физик ва коллоид химиядан масала ва машқлар.-Тошкент. -Ўқитувчи. -1993.-240 б.
21. SH.P.Nurullayev. Fizikaviy kimyo (chet el o,,quv adabiyotlari ma"lumotlari asosida to,,ldirilgan va qayta ishlangan nashri). Darslik. -Т.: Iqtisod-moliya, 2016. - 384 бет.

22. Sh.P. Nurullayev, A.J.Xoliqov, J.S.Qayumov. Analitik, fizikaviy va kolloid kimyo (Fizikaviy kimyo qismi). Darslik. - T.: Iqtisod- moliya, 2018. - 264 bet.
23. A.S.Sidikov, M.N.Mavlonova. Kolloid kimyo. Darslik. - T.: Fan va texnologiyalar, 2019. - 446 bet.
24. SH.P.Nurullayev, H.S.Talipova va boshqalar. Analitik, fizikaviy va kolloid kimyo (fizikaviy kimyo fanidan amaliy mashg`ulotlar). O`quv qo`llanma. 1-2 tomlar, -T., Navro`z. 2018. - 347 bet.
25. H.S.Talipova, A.S.Sidikov, O.S.Boboqulova, J.S.Qayumov. Fizikaviy kimyodan laboratoriya va amaliy mashg`ulotlar to`plami. O`quv qo`llanma. - T.: Sano-standart, 2015. - 271 bet.
26. H.S.Talipova, J.S.Qayumov, O.S.Boboqulova, N.Sh.Zulyarova. Analitik, fizikaviy va kolloid kimyo (kolloid kimyo qismi) fanidan laboratoriya va amaliy mashg`ulotlar. O`quv qo`llanma. TKTI. 2019. 216 bet.
27. Raymond Chang, Jonn W.Thoman, JR, Physical Chemistry for the chemical sciences, 2014, University Science Books.
28. Terence Cosgrove. Colloid Science:Principles, methods and applications, 2010.
29. Drew Mer. Surfaces, interfaces and colloids. 1999. John Weley and Sons, New York, 492 p.
30. Atkins, Peter W.; de Paula, Julio (2010). Physical Chemistry (9th ed.). *Oxford University Press. ISBN 978-0-19-954337-3.*
31. SH.P.Nurullayev. Fizikaviy kimyo. Darslik. - T.: Iqtisodmoliya, 2014. - 496 bet.
32. H.S.Talipova, J.S.Qayumov, N.Sh.Zulyarova. Fizikaviy kimyo fanidan ma`ruzalar matni. O`quv-uslubiy qo`llanma. TKTI. 2018. 391 bet.
33. H.S. Talipova, J.S.Qayumov, O.S.Boboqulova, N.Sh. Zulyarova. Kolloid kimyo fanidan ma`ruzalar matni. O`quv-uslubiy qo`llanma. TKTI. 2019. 403 bet.
34. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии. Интернет. Сайт МГУ, 2006.
35. Т.М. Boboev, X.R.Raximov. Fizikaviy va kolloid kimyo. Toshkent, 2004.
36. K.S. Axmedov, X.R.Raximov. Kolloid kimyo. —O`zbekistonl. Toshkent, 1993.
37. Axmedova M.A. Kolloid kimyo fanidan laboratoriya mashg`ulotlari. Uslubiy ko`rsatma Toshkent, O`zMU, 2005, 2006.
38. Grigorov O.N. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии

## MUNDARIJA

|                                                                                                                   |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Kirish. Fizikaviy kimyo va uning muammolari. Fizikaviy kimyoning rivojlanish tarixi .....</b>                  | <b>3</b>   |
| <b>I bob. Ideal gaz qonunlari.....</b>                                                                            | <b>9</b>   |
| 1.1. Gaz qonunlari. ....                                                                                          | 9          |
| 1.2. Boyl - Mariott qonuni .....                                                                                  | 11         |
| 1.3. Gey - Lyussak qonuni.....                                                                                    | 11         |
| 1.4. Sharl qonuni.....                                                                                            | 12         |
| <b>II bob. Kimyoviy termodinamika asoslari .....</b>                                                              | <b>21</b>  |
| 2.1. Termodinamik sistemalar va o'zgaruvchilar. Qaytar va qaytmas jarayonlar .....                                | 21         |
| 2.2. Issiqlik, ish va ichki energiya. Ideal gazning kengayish ishi. Termodinamika birinchi qonuni. Entalpiya..... | 28         |
| 2.3. Termokimyo. Gess qonuni va undan kelib chiqadigan xulosalar.....                                             | 36         |
| 2.4. Issiqlik sig'imi. Reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqligi .....                                  | 45         |
| 2.5. Termodinamika ikkinchi qonuni. Entropiya. Karno sikli.....                                                   | 53         |
| 2.6. Xarakteristik funksiyalar .....                                                                              | 62         |
| <b>III bob. Kimyoviy muvozanat.....</b>                                                                           | <b>69</b>  |
| 3.1. Massalar ta'siri qonuni. Kimyoviy reaksiyaning izoterma tenglamasi .....                                     | 69         |
| 3.2. Reaksiyaning izoxora va izobara tenglamalari. ....                                                           | 76         |
| 3.3. Termodinamikaning uchinchi qonuni. Mutloq entropiya.....                                                     | 81         |
| <b>IV bob. Kimyoviy kinetika.....</b>                                                                             | <b>85</b>  |
| 4.1. Kimyoviy reaksiya tezligi.....                                                                               | 87         |
| 4.2. Reaksiya tartibi va tezlik konstantasi .....                                                                 | 88         |
| 4.3. Elementar (oddiy) reaksiyalar. Reaksiyalarning molekulyarligi.....                                           | 94         |
| 4.4. Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri .....                                                                 | 99         |
| 4.5. Aktivlanish energiyasi, aktiv to'qnashuvlar nazariyasi .....                                                 | 103        |
| 4.6. O'tish holati nazariyasi.....                                                                                | 105        |
| <b>V bob. Kataliz .....</b>                                                                                       | <b>107</b> |
| 5.1. Katalizning umumiy qoidalari va qonuniyatlari. ....                                                          | 107        |
| 5.2. Gomogen kataliz. ....                                                                                        | 108        |
| 5.3. Maxsus kislota-asosli kataliz.....                                                                           | 109        |

|                                                                                               |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.4. Kompleks birikmalar katalizlaydigan gomogen katalitik reaksiyalar .....                  | 110        |
| 5.5. Fermentativ kataliz .....                                                                | 111        |
| 5.6. Katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta'siri .....                                | 113        |
| 5.7. Geterogen kataliz nazariyalari .....                                                     | 118        |
| 5.8. Geterogen katalitik reaksiyalarning turlari .....                                        | 131        |
| <b>VI bob. Moddaning kolloid holati va kolloid eritmalarning olinishi</b> .....               | <b>137</b> |
| 6.1. Kirish. Kolloid kimyo tarixi .....                                                       | 137        |
| 6.2. Kolloid kimyo zamonaviy kimyoning nazariy asosi .....                                    | 141        |
| 6.3. Dispers sistemalar. Kolloid sistemalarning klassifikatsiyasi ..                          | 146        |
| 6.4. Kolloid sistemalarning olinishi usullari .....                                           | 152        |
| <b>VII bob. Kolloid eritmalarning molekulyar-kinetik va optik xossalari</b> .....             | <b>159</b> |
| 7.1. Kolloid eritmalarning molekulyar-kinetik xossalari .....                                 | 159        |
| 7.2. Kolloid eritmalarning osmotik bosimi .....                                               | 163        |
| 7.3. Sedimentasiya .....                                                                      | 166        |
| 7.4. Dispers sistemalarning optik xossalari .....                                             | 170        |
| <b>VIII bob. Sirt hodisalar</b> .....                                                         | <b>178</b> |
| 8.1. Dispers sistemalarning sirt hodisalari .....                                             | 178        |
| <b>IX bob. Adsorbsiya</b> .....                                                               | <b>192</b> |
| 9.1. Adsorbsiya .....                                                                         | 192        |
| 9.2. Adsorbsiya issiqligi .....                                                               | 195        |
| <b>X bob. Kolloid sistemalarning elektr xossalari</b> .....                                   | <b>201</b> |
| 10.1. Kolloid sistemalarning elektr xossalari .....                                           | 201        |
| 10.2. Elektrokinetik potensial va unga ta'sir etuvchi omillar .....                           | 204        |
| <b>XI bob. Koagulyatsiya</b> .....                                                            | <b>214</b> |
| 11.1. Dispers sistemalarning barqarorligi va koagulyatsiya .....                              | 214        |
| 11.2. Kolloidlarning barqarorligi haqida fizik nazariya .....                                 | 218        |
| 11.3. Barqarorlik haqidagi hozirgi zamon DLFO nazariyalari .....                              | 223        |
| <b>XII bob. Reologiya va mikroheterogen sistemalar</b> .....                                  | <b>231</b> |
| 12.1. Dispers sistemalarning struktur-mexanik xossalari .....                                 | 231        |
| 12.2. Kolloid sistemalarda hosil bo'ladigan strukturalar va ularning xossalari .....          | 233        |
| 12.3. Dispersion muhiti gaz, suyuq va qattiq moddadan iborat bo'lgan kolloid sistemalar ..... | 238        |
| <b>Glossariy (tayanch so'zlar)</b> .....                                                      | <b>246</b> |
| <b>Foydalanilgan adabiyotlar</b> .....                                                        | <b>256</b> |

**Sh.Sh. Xudoyberdiyev, H.T. Avezov,  
M.A. Tursunov, S.A. Karomatov**

**FIZIKAVIY VA KOLLOID KIMYO**

**60710100 – Kimyoviy texnologiya ta’lim yo’nalishi talabalari  
uchun darslik**

|                         |                      |
|-------------------------|----------------------|
| <i>Muharrir:</i>        | <i>A. Qalandarov</i> |
| <i>Texnik muharrir:</i> | <i>G. Samiyeva</i>   |
| <i>Musahhih:</i>        | <i>Sh. Qahhorov</i>  |
| <i>Sahifalovchi:</i>    | <i>M. Bafoyeva</i>   |

Nashriyot litsenziyasi AI № 178. 08.12.2010. Original-  
maketdan bosishga ruxsat etildi: 30.12.2022. Bichimi 60x84.  
Kegli 16 shponli. «Times New Roman» garn. Ofset bosma  
usulida bosildi. Ofset bosma qog’ozi. Bosma tobog’i 16,2. Adadi  
100. Buyurtma №804.

“Sadridin Salim Buxoriy” MCHJ  
“Durdona” nashriyoti: Buxoro shahri Muhammad Iqbol ko’chasi, 11-uy.  
Bahosi kelishilgan narxda.

“Sadridin Salim Buxoriy” MCHJ bosmaxonasida chop etildi.  
Buxoro shahri Muhammad Iqbol ko’chasi, 11-uy. Tel.: 0(365) 221-26-45

