

A. ABDUSAMATOV, S. ZAKIROV, R. ZIYAYEV

FIZIK VA KOLLOID KIMYO

DARSLIK

O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi qishloq
xo'jaligi oliy o'quv yurtlarining talabalari uchun darslik sifatida
tavsiya etgan.

Toshkent – 2013 yil

Mazkur darslik Davlat Ta'lim Standartlari asosida tuzilgan na'munaviy va ishchi dasturga muvofiq yozilgan bo'lib, O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 2009 yil 27 oktabrdagi 373-sonli buyrug'iiga asosan Toshkent davlat agrar universiteti va qishloq xo'jalik oliy o'quv yurtlarining talabalari uchun darslik sifatida tavsiya etilgan.

Bu darslikning I - IX boblarida fizik - kimyo va X - XIV boblarda kolloid kimyoga tegishli materiallar o'z aksini to'liq topgan.

Darslikda har bir bobga ta'luqli tayanch iboralar, kashfiyotlar yilnomasi, na'munaviy masalalar yechimi keltirilgan.

Ayniqsa, har bir bobning oxirida reyting nazorat savollari va masalalar berilgan. Talabalar bu savol va masalalarni bajarishni bilsa, bevosita fizik va kolloid kimyonini chuqur va puxta o'zlashtirgan bo'ladi.

Umuman, darslik zamonaviy ta'lim tizimi talablariga mos kelishini inobatga olib yozilgan.

TAQRIZCHILAR:

X. Akbarov-O'zbekiston Milliy universiteti fizik-kimyo kafedrasi mudiri, kimyo fanlari doktori, professor.

K.X. Roziqov -Toshkent davlat agrar universiteti fizika va kimyo kafedrasi professori, kimyo fanlari doktori.

«Физическая и коллоидная химия» A. Абдусаматов, С. Закиров, Р. Зияев.

Данный учебник составлен на основе государственных стандартов образования согласно образцовым учебным и рабочим программам и предназначен для студентов сельскохозяйственных университетов и институтов.

В этой книге полностью отражены материалы физической химии в I - IX главах и коллоидной химии в X - XIV главах.

В каждой главе учебника приводятся опорные термины, летописи открытий и решения типовых задач. Особенno в конце каждой главы приведены вопросы и задачи для рейтингового контроля.

Если студенты усвоят решение этих вопросов и задач, то они расширят и углубят свои знания по физической и коллоидной химии.

В общем учебник написан в соответствии требованиям современного системы образования.

"Physical and colloidal chemistry" A. Abdusamatov, S. Zakirov, R. Ziyaev.

Given book is formed on base state standard formation according to exemplary educational and worker program and Is intended for student agricultural universitus and institute.

In this book completely reflected material of physical chemistry in I - IX cphaptes and colloidal chemistry in X - XIV chapter.

If students will adopt the decision of these questions and tasks, that they will deepen their own knowledges on physical and colloidal chemistry.

In general book is written in correspondence to requirements of the modern system of education.



O'zbekiston Respublikasi mustaqil bo'lgandan beri ta'lif sohasiga juda katta e'tibor berilmoqda.

Oliy ta'lif muassasalarida tayyorlanayotgan mutaxassislar milliy an'analarni yaxshi bilishi, zamonaviy fanlarni to'liq o'zlashtirishni bilishlari va o'z kasbining fidoysi bo'lishlari lozim.

Davlat qonuni va qarorlari asosida yangi turkum - o'quv dasturlari va rejalarini tuzildi. Bu yangi o'quv dasturlari va rejalarida qo'yilgan zamonaviy talablarga javob beradigan o'quv qo'llanmalar, darslik, electron darsliklar yaratish va ularni oliy ta'lif muassasalarining dolzarb masalalaridan biri deb hisoblash mumkin.

Ushbu darslik yuqorida qayd etilgan dolzarb masalalarni amalga oshirish maqsadida qilingan ishlarining biridir.

Mazkur darslik qishloq xo'jalik universiteti va institutlarida ta'lif olayotgan bakalavriyat talabalar uchun qo'llanma sifatida tavsiya etilgan bo'lib, uchinchi marta nashr qilishga tayorlangan.

Bu darslik asosan ikki qismdan iborat bo'lib, I-IX boblarida fizik kimyoga va X-XIV boblarida kolloid kimyoga tegishli materiallar to'liq yoritilgan.

Darslikning har bir bobi tayanch iboralar, kashfiyotlar yilnomasi, namunaviy masalalar yechimi bilan to'ldirilgan. Hamda har bir bobning oxirida reyting nazorat savollari va masalalari berilgan. Bu esa talabalarning fizik va kolloid kimyoning puxta o'zlashtirishga imkon beradi.

Mazqur darslikni tayyorlashda A. A. Rahimov va S. K. Musayevlarning shu sohaga oid manbalaridan keng foydalandik.

Mualliflar ushbu darslikni ko'rib chiqib, o'zlarining qimmatli fikr va mulohazalarini bildirgan kimyo fanlari doktorlari, professorlar X. Akbarov va K. X. Roziqovlarga o'z minnatdorchiliklarini bildiradilar.

K I R I S H

Qishloq xo'jalik mutaxassislari qishloq xo'jaligining unumdorligini oshirish uchun ishlab chiqarishning agrosanoat integratsiyasini, dehqonchilik va chorvachilikning intensiv texnologiyasini yaxshi o'zlashtirishlari, gen injeneriya, bioorganik kimyo, biotexnologiya kabi yangi sohalardan xabardor bo'lish bilan birga bu fanlarning asosi hisoblangan fizik va kolloid kimyonи chuqur bilishlari kerak. Bu fanni bilish o'simliklar organizmida va tuproq tarkibida sodir bo'lib turadigan turli jarayonlarni to'g'ri tushunishga yordam beradi.

Keyingi yillarda yangi zamonaviy fizik asbob-uskunalarning yaratilishi hamda ulardan qishloq xo'jalik mahsulotlarini analiz qilishda foydalanilishi, o'simliklarni himoya qilishning kimyoviy vositalari, sintetik tola, plastmassa va boshqalarning ko'plab ishlab chiqarilishi ham bo'lajak qishloq xo'jaligi mutaxassislarning fizik kimyo bilan kolloid kimyonи yaxshi o'rganishlarini taqoza etadi.

Mazkur darslik qishloq xo'jalik universiteti va institutlarida ta'lim olayotgan bakalavriat talabalari uchun tavsiya etilgan.

FIZIK KIMYO

FIZIK KIMYONING VUJUDGA KELISHI VA RIVOJLANISHI

Fizik kimyo fani — atom, molekula, moddalardagi kimyoviy xodisalar, kimyoviy o'zgarishlar va tuzilishlarni fizika usullarida o'rganib, fizika qonun-qoidalari asosida yechib beradigan fan sifatida 1750 yilda vujudga kelgan.

Rus olimi M. V. Lomonosov fizik kimyo fanining asoschisi hisoblanadi, u fizik kimyo terminini birinchi bo'lib ishlatgan. 1751 yil Peterburgda Fanlar akademiyasining talabalariga fizik kimyodan ma'ruza o'qiydi. Shu ma'ruzalar asosida 1754 yili M. V. Lomonosov birinchi marta «Haqiqiy fizik kimyoga kirish» o'quv qo'llanmasini va «Fizik kimyodan tajribalar» nomli eksperiment ishlar uchun programma yozadi. M. V. Lomonosov ta'rifi bo'yicha, «Fizik kimyo - kimyoviy operatsiyalar natijasida murakkab moddalarda sodir bo'ladigan o'zgarishlarni fizika qonun-qoidalari va tajribalari asosida tushuntirib beruvchi fan”dir.

M. V. Lomonosov kimyoda fizik tekshirish metodlarini qo'llab, o'zining fanda eng katta ahamiyatga ega bo'lgan «modda massasi va energiyasining saqlanish qonuni» ni kashf etdi. Bu qonuniyat bilan borliq materiyadan tashkil topganligi, materiya doimo harakatda, o'zgarishda ekanligi va bir holatdan ikkinchi holatga o'tib turishi tushuntirildi.

U, eritma-erigan modda molekulalari bilan erituvchi modda molekulalarining o'zaro ta'siri mahsulotidir, deydi. Eritma muzlash temperaturasining pasayishi kontsentratsiyaga bog'liqligini ko'rsatadi M. V. Lomonosov birinchi bo'lib molekula to'g'risida tushuncha yaratib, molekula bilan atom o'rtadagi tafovutlarni aniqlab berdi.

U yuqorida qayd etilgan kashfiyotlari bilan dunyoda birinchi fizik-kimyogar bo'lib tanildi.

1836 yili rus olimi G. I. Gess kimyoviy reaksiyalar vaqtida umumiy issiqlik effekti doimiy qiymatga ega bo'lib, u oraliq reaksiyalar issiqlik effektlariniig yig'indisiga teng bo'lishi qonunini kashf etadi. Bu qonun fizik kimyoda termokimyoning asosiy qonunlaridan biri hisoblanadi.

Rus olimlaridan N. N. Beketovning 1865 yildan boshlab fizik kimyo kursidan ma'ruza o'qishi, N. N. Lyubavinning shu fandan birinchi darslik yozishi, A. M. Butlerovning moddalarning kimyoviy tuzilish nazariyasini yaratishi, 1869 yili D. I. Mendeleyev tomonidan kimyoviy elementlar davriy qonunining kashf etilishi fizik kimyoning taraqqiyotiga keng yo'l ochib berdi.

D. I. Mendeleyev birinchi bo'lib qishloq xo'jaligini rivojlantirish uchun kimyodan keng foydalanish kerakligini vazifa qilib qo'ydi va shu bilan agrokimyo faniga asos soldi.

Atoqli rus olimi K. A. Timiryazev va uning shogirdi D. N. Pryanishnikov agrokimyo fanini rivojlantirib, qishloq xo'jaligida hosildorlikni oshirishda kimyo asosiy omillardan biri ekanligini isbotladilar.

Fizik kimyoni rivojlantirishda I.A. Kablukovning ishlari ham ahamiyatlidir. U Mendeleyevning eritmalar gidrat nazariyasidan foydalanib, elektrolitlarning suvdagi eritmalarida ionlarning gidratlanish hodisasi va elektritolitik dissotsilanish jarayonlarida kimyoviy o'zaro ta'sir ko'rsatish hodisalarini ochib berdi. U birinchi bo'lib, Moskva qishloq xo'jalik oliy o'quv yurtida fizik kimyo kafedrasini tashkil qiladi va bo'lajak agronom mutaxassislarga fizik kimyodan ma'ruzalar o'qidi.

N.S. Kurnakov fizik-kimyoviy analiz metodlarini kiritishi bilan, N.A. Shilov murakkab kimyoviy reaksiyalarning kinetikasini yaratishi bilan, N.N. Semyonov zanjirsimon reaksiyalar nazariyasini kashf qilishi bilan, P. A. Rebinder sirt taranglikni aniqlashning yangi metodini yaratishi bilan, N.D. Zelinskiy, M.M. Dubinin, A.L. Frumkin, A.V. Kiselevlar gazlarning adsorbsiya nazariyalarini yaratishi bilan, V.A. Kargin polimer moddalar fizik kimyosini yaratishi bilan shu fanning rivojlanishiga katta hissa qo'shdilar.

K.K. Gedroyts tuproqning xususiyatlarni o'rganib, uning hosildorligini oshirish ustida ko'p ishlar qildi.

Fizik kimyoning rivojlanishida chet ellik olimlarning ham hissalari katta. Masalan, Ya. Vant-Goff, V. Ostvald eritmalariga oid bir qancha qonunlar kashf etdilar, S. Arrhenius elektrolitik dissotsilanish nazariyasini yaratdi. P. Kyuri, M.Skladovskaya Kyuri radioaktivlik hodisalarini kashf qildilar, V. Nernst tefmodinamikaning uchinchi qonunini yaratishga muvaffaq bo'ldi va hokazo.

O'zbekistonda fizik kimyoni rivojlantirishda N.A. Kolosovskiy, M.N. Usanovich, X.R. Rustamov, A.M. Murtazayev va B.G. Zaprometovlar o'z ishlari bilan katta hissa qo'shdilar. Akademik X.U. Usmonov va uning shogirdlari yuqori molekulyar moddalarining fizik kimyosini o'rganishda hamda yangiliklar yaratishda katta ishlar qildilar.

O'zbekiston Fanlar Akademiyasining akademigi M.N. Nabihev va uning shogirdlari mineral o'g'itlarning fizik kimyosini o'rganishda hamda ularni qishloq xo'jaligida ishlatib, yuqori hosil olishda katta ishlar qilmoqdalar.

Hozirgi vaqtida fizik kimyo fanining rivojlanishiga yuzlab rus olimlari o'z hissalarini qo'shmaqdalar va fanda erishilgan yutuqlarni xalq xo'jaligining barcha tarmoqlariga tatbiq etmoqdalar.

Qishloq xo'jaligining ko'p sohalarida, chunonchi agronomiyada, agrokimyoda, tuproqshunoslikda, zooinjeneriyada fizik-kimyoning zamonaviy analiz metodlaridan muvaffaqiyatli foydalanilmoqda. Masalan, xromatografiya, radioxromatografiya, rentgenografiya, elektron mikroskopiya, infraqizil spektroskopiya, potentsiometriya, krioskopiya, fotometriya va boshqa usullar keng qo'llanilmoqda.

Fizik kimyo moddani tekshirishning fizika ishlab chiqqan nazariy va eksperimental metodlaridan keng foydalanadi. Bular orasida gazlarning molekulyar-kinetik nazariyasi, kvantlar mexanikasi, kimyoviy termodinamika, nishonlangan atomlar-metodlari ayniqsa ahamiyatlidir. Fizik kimyoning amaliy ahamiyati ham katta. Masalan, qishloq xo'jaligida samarali yangi o'g'itlar chiqarish, o'simliklarning kasallik va zararkunandalariga qarshi kurashning kimyoviy usullarini takomillashtirish, tuproqning agronomik xususiyatlarini yaxshilash va boshqalarda fizik-kimyoning muhim roli bor. Tekshirishning eng yangi fizik-kimyoviy metodlari - rentgenografiya elektronmikroskopiya, infraqizil spektroskopiya, termik analiz va boshqalar yordamida tuproqdagi turli xil minerallarning strukturasi o'rganilgan. Kolorimetriya elektro yurituvchi kuchlar metodi (pH metriya); xromatografiya, nishonlangan atomlar metodi, alanga fotometriyasi, refraktometriya kabi fizik-kimyoviy analiz metodlaridan o'simliklarni, tuproqni, o'g'itlarni, zaharli kimyoviy moddalar va boshqalarni analiz qilishda foydalaniladi.

Tayanch iboralar: moddalarning agregat holatlari; ideal gaz; Boyle-Mariot qonuni; Gey-Lyussak qonuni; Avogadro qonuni; izotermik, izobarik, izoxorik holatlar, Klapeyron-Mendeleyev tenglamasi; Van-der-Vaals tenglamasi; universal gaz doimiysi; Dalton qonuni; sirt taranglik; sirt aktiv va sirt noaktiv moddalar; qovushqoqlik; oquvchanlik; to'yingan bug' bosimi; qaynash va suyuqlanish temperaturalar; Truton qoidasi; solishtirma va molyar bug'lanish issiqqliklari.

Tabiatdagi barcha moddalar sharoitga qarab turli holatda—qattiq, suyuq, gaz va plazma holatida bo'ladi. Bu holatlar moddaning agregat holati deviladi. Moddaning agregat holati uni tashkil etuvchi zarrachalar orasidagi masofaga va bu zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchining katta-kichikligiga qarab aniqlanadi. Moddaning agregat holatiga tashqi sharoit bosim va temperatura katta ta'sir ko'rsatadi. Bosim va temperatura o'zgarganda moddani tashkil etuvchi zarrachalar orasidagi masofa o'zgarib, natijada modda asta-sekin bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga o'tishi mumkin. Masalan, temir 1535°C ga qadar qattiq holatda bo'ladi, 1535°C da suyuq holatga o'tadi, qaynash temperaturasidan yuqori temperaturaga qadar qizdirilganda esa bug'ga aylanadi, ya'ni gaz holatiga o'tadi.

Gaz holatidagi havoni kompressorlarda yuqori bosimda va past temperaturagacha sovitish yo'li bilan suyuq holatga o'tkazish mumkin. Kimyo zavodlarida ana shu yo'l bilan havodan azot va kislород ajratib olinadi.

Suv normal atmosfera bosimida 0°C ga qadar qattiq holatda (muz), 0°C bilan 100°C orasida suyuq holatda va 100°C dan yuqori temperaturada gaz holatida bo'ladi.

Ba'zi moddalar tashqi sharoit har qancha o'zgartirilganda ham agregat holatini o'zgartirmaydi. Masalan, kalsiy karbonat (CaCO_3) asosan qattiq holatda bo'lib, uni suyuq holatga ham, gaz holatiga ham o'tkazib bo'lmaydi, chunki u qizdirilganda suyuqlanmasdan va bug'lanmasdan to'g'ridan-to'g'ri kalsiy oksid bilan uglerod (IV)-oksidga ajraladi. Moddalarning agregat holati o'zgarganda xossalari ham qisman o'zgaradi. Shuning uchun moddaning qanday sharoitda qaysi agregat holatda bo'lishini bilish katta ahamiyatga ega.

Moddaning agregat holati zarrachalarining harakatlanish xarakteri bilan bir-biridan farq qiladi. Zarrachalarning eng tartibsiz harakati plazma holatidagi moddalarda bo'ladi. Plazma juda yuqori temperaturalarda hosil bo'ladi, bunda modda molekula yoki atomlarning ionlari va elektronlar aralashmasiga aylanadi. Plazmaning o'ziga xos xususiyati shundaki, u umuman elektroneytraldir (musbat zaryadlar soni manfiy zaryadlar soniga teng). Plazmani ko'pincha zaryadlarining ichki taqsimlanishi jixatidan bir jinsli neytral deb bo'lmaydi. Shuning uchun unda zaryadlarning tebranma harakati vujudga kelib, natijada plazma elektromagnit tebranishlar manbaiga aylanadi. Yuqori temperaturaga ega ko'p kosmik jismlarda modda plazma holatida bo'ladi, plazma termoyadro jarayonlarini o'rganish paytida laboratoriya qurilmalarida ham hosil qilinadi.

Moddalarning agregat holatini o'rganishni biz gaz holatini o'rganishdan boshlaymiz.

GAZ HOLATI

Gaz holatida moddaning zarrachalari (atomlar, molekulalar) orasidagi masofa ancha katta bo'ladi. Shu sababli ayrim zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari juda kam bo'lib, gaz holatidagi moddani istalgancha siyraklashtirish, yoki, aksincha, suyuq yoki qattiq

holatga o'tgunga qadar siqish mumkin. Modda gaz holatida ikki, uch va undan ko'p zarrachalardan tarkib topgan komplekslar hosil qilishi ham mumkin. Gaz modda suyuq holatga o'tkazilganda uning hajmi minglab marta kamayadi. Bunda gaz molekulalarining hajmi o'zgarmaydi, balki ular orasidagi masofa qisqaradi, xolos.

Gazlarda molekulalar orasidagi masofa katta va molekulalarning hajmi juda kichik bo'lganligi sababli gazlarga oid qonunlarni keltirib chiqarishda gaz molekulalari orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari va molekulalarning hajmi hisobga olinmagan. Molekulalari orasidagi o'zaro ta'sir kuchini va molekulalari hajmini hisobga olmasa ham bo'ladigan gazlar *ideal gaz* deb ataladi. Asosiy gaz qonunlari ana shunday ideal gazlar uchun keltirib chiqarilgan.

Gazlarga oid birinchi qonun gaz hajmining bosimiga bog'liqligini ifodalaydi: O'zgarmas temperaturada berilgan miqdor gazning hajmi uning bosimiga teskari proportsional bo'ladi, ya'ni

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

bunda, p — gazning bosimi, V — gaz hajmi.

Bu qonunni birinchi marta 1662 yilda Boyl-Mariott ta'riflagani uchun Boyl-Mariott qonuni deyiladi.

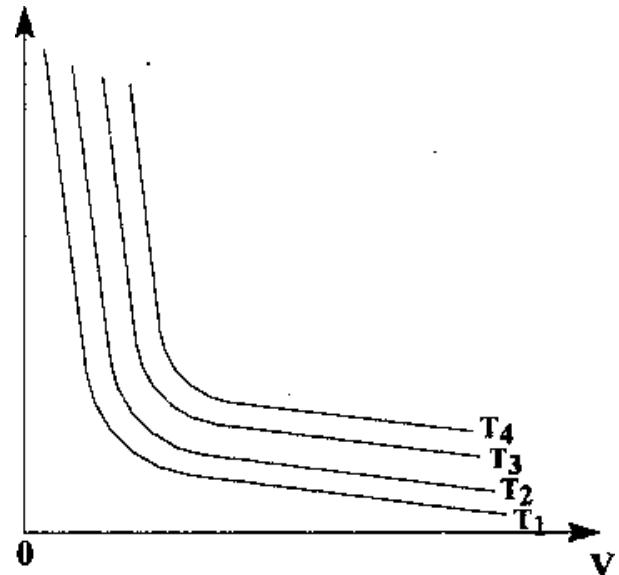
Fizik kimyoda qonun-qoidalarni ifodalashning grafik usullaridan ham keng foydaianiladi. Bosimning hajmga bog'likligini diagrammada tasvirlasak, teng tomonli giperbola hosil bo'ladi (1-rasm).

Rasmdagi giperbolalar turli temperaturadagi bir xil miqdor gazga taalluqlidir. Bu egrilari chiziqlar ideal gazning izotermalari deyiladi.

Gazlarga oid ikkinchi qonun Gey-Lyussak konuni deyiladi va u o'zgarmas bosimda temperatura o'zgarganda gazning bosimi qanday o'zgarishini ifodalaydi.

O'zgarmas bosimda berilgan miqdor gazning hajmi absolyut temperaturaga to'g'ri proportsional bo'ladi. Bu qonunning matematik ifodasi quyidagicha:

$$V/T = \text{const}$$



1-rasm. Ideal gaz izotermalari.

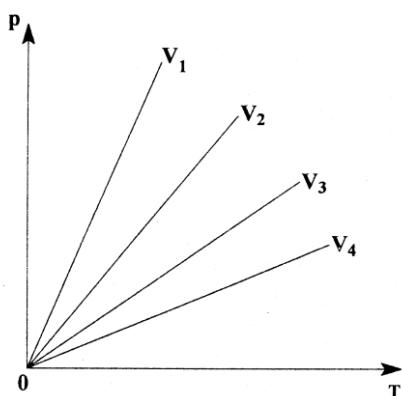
bunda T — absolyut temperatuda(273, 16+t).

Agar hajm o'zgarmas bo'lsa, o'zgarmas miqdordagi gazning bosimi absolyut temperaturaga to'g'ri proportsional ravishda o'zgaradi:

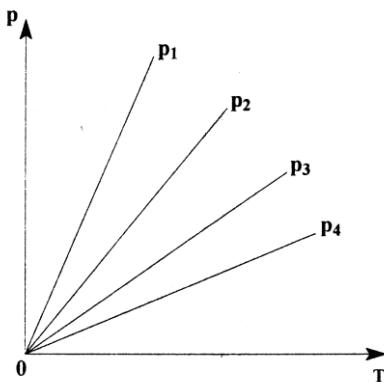
$$P/T = \text{const}$$

Gey-Lyussak qonuni grafik tarzda koordinata boshidan chiqadigan to'g'ri chiziqlar to'plami bilan ifodalovchisi. Ular bosim o'zgarmas bo'lganda ideal gaz izobaralari (2-rasm), hajm o'zgarmas bo'lganda esa izoxoralar (3- rasm) deyiladi.

Gazlarning holati bosim, hajm va temperaturaga bog'liq bo'lganligi sababli bu uchta kattalikni ifodalovchi tenglama gazning holat tenglamasi deyiladi. Bu tenglamani keltirib chiqarish va tushunish uchun Avogadro qonunini ham bilish kerak. Avogadro qonuniga ko'ra bir xil temperatura va bir xil bosimdagi turli gazlarning teng hajmlardagi molekulalar soni o'zaro teng bo'ladi.



2-rasm. Ideal gaz izobaralari.



3-rasm. Ideal gaz izoxoralari.

Ideal gazning holat tenglamasi Boyl-Mariott va Gey-Lyussak qonunlarini birlashtirib, Avogadro qonunini hisobga olish yo'li bilan keltirib chiqarilgan. U quyidagicha ifodalanadi:

$$PV=nRT$$

Bu tenglama Klapayron-Mendeleyev tenglamasi ham deyiladi.

Bu tenglamani dastlab 1834 yilda Klapayron keltirib chiqargan, 1874 yilda D.L.Mendeleyev uni 1 mol gaz uchun tatbiq etishni ko'rsatgan. Bunda n gazning mollar sonini bildiradi; R esa bir mol gazga tegishli o'zgarmas koeffitsiyent bo'lib, uning qiymati gazning turiga va uning mavjud bo'lisl shart-sharoitlariga bog'liq. Bu koeffitsiyent universal gaz doimiysi deyiladi; $R=PV/T$ va bosim hamda hajm qanday birliklarda o'lchanishiga qarab quyidagi qiymatlarga ega bo'ladi: $R=0.08205$

$1 \cdot \text{atm}/\text{grad} \cdot \text{mol} = 62400 \text{ml} \cdot \text{mm}/\text{grad} \cdot \text{mol} = 8.313 \cdot 10^7 \text{erg}/\text{grad} \cdot \text{mol} = 8,313 \text{Joul}/\text{grad} \cdot \text{mol} = 1.987 \text{kal}/\text{grad} \cdot \text{mol}$. Klapayron-Mendeleyev tenglamasi 1 mol uchun ($n=1$) quyidagi ko'rinishga ega:

$$PV=RT$$

Bu yerda V -bir mol gazning hajmi.

Bu tenglamaga kiruvchi kattaliklardan ikkitasining qiymati ma'lum bo'lganda uchinchi kattalikni hisoblab topish mumkin.

Ideal gazning holat tenglamasini keltirib chiqarishda molekulaning hajmi va molekulalarning o'zaro ta'sir kuchlari hisobga olinmagan. Real gazlarga o'tilganda esa bularni e'tiborga olish kerak bo'ladi.

Gaz va suyuqliklar nazariyasini rivojlantirishga katta hissa qo'shgan golland olimi Yan Diderik Van-der-Vaals ideal gazning holat tenglamasiga ba'zi o'zgartishlar kiritib, uni real gazlar uchun tatbiq etsa bo'ladigan holga keltirdi; shu sababli bu tenglama Van-der-Vaals tenglamasi deyiladi:

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

bunda a — berilgan gaz uchun uzgarmas kattalik; a/V^2 — gaz molekulalarining ichki o'zaro tortishuv kuchi bo'lib, gazning ichki bosimi deyiladi; b — molekuluning hajmiga bog'lik kattalkk, lekin u molekula hajmiga teng emas. b ning qiymati molekula hajmidan taxmiian to'rt marta katta bo'lishi aniklangan. Gazning hajmn kichraygan sari a/V^2 kattalasha boradi; V kichrayganda $V-b$ — ning ham nisbiy qiymati kattalashadi. Aksincha, hajm katta bo'lganda (past bosim va yuqori temperaturalarda) a/V^2 nisbat kichik bo'ladi va V ning qiymati kattaligi sababli hisobga olmasa ham bo'ladi. Katta hajm va kichik bosimlarda Van-der-Vaals tenglamasining bu ikki a'zosining ahamiyati qolmaganligi sababli yuqoridagi tenglama ideal gazning holat tenglamasiga aylanadi.

Klapayron Benua Pol Emil (1799-1864) frantsuz fizigi 1820-1830 yillarda Peterburgda

Aloqa yollari institutida ishlagan.

Boyl Robert (25.1.1627—30.XII.1691), ingliz olimi, London qirollik jamiyatning a'zosi, 1638 yilda Iton kolledjini, 1644 yilda Jeneva akademiyasini tugatdi. Uning fizika soxasidagi tadqikotlari bosim o'zgarishi bilan havo hajmining o'zgarishi qonunini kashf etishiga (1662) olib keldi. U tovush, yorug'lik, elektr va issiqlik ustida ishladi. 1661 yilda «Ximik—skeptik» kitobida element haqida tushuncha berdi, 1663 yilda kisiota va ishqorlarni aniqlashda birinchi bo'lib indikatorlardan foydalandi.

F. Engels ta'rifi bo'yicha "R. Boyl kimyoni fanga aylantirdi".

Edm Mariott (1620—1684), frantsuz olimi, Parij fanlar akademiyasining asoschisi va birinchi a'zosi. U gaz va suyuqliklar ustida ko'p ishladi va gazlarda bosim ortishi bilan hajm o'zgarish qonunini yaratdi. Mariott suyuqlikning ko'tarilishi naynnng ingichka yo'g'onligiga bog'liqligini, suvni muzlashi, shamol xosil bo'lishi sabablarini birinchi bo'lib aniqladi.

Gey-Lyussak Jozef Yan (6.XII.1778—9.V.1850), frantsuz kimyogari va fizigi. 1800 yilda Parij politexnika maktabini tugatdi. 1809 yildan politexnika maktabida kimyodan, so'ngra Sorbonnada fizikadan professor bo'lib ishladi.

1808 yili o'zgarmas bosimda gazlarning hajmi temperatura ta'sirida o'zgarishini aniqladi. Shu yili bor, kaliy va natriylarni olish usulini topdi. 1819 yili u birinchi bo'lib, tuzlar suvda eruvchanligining temperaturaga bog'liqlik grafigini tuzdi. 1829 yilda sanoatda yog'och qipig'idan oksalat kisiota olish usulini topdi.

Gey-Lyussak Parij fanlar akademnyasining a'zosi va 1822, 1834 yillarda akademnyaning prezidenti bo'ldi. 1829 yilda Peterburg fanlar akadsmiyasining faxrli a'zoligiga saylandi.

Avogadro Amedeo (9.VIII.1776 — 9.VIII.1856). Italiya fizigi va kimyogari. U Turin universitetining yuridik fakultetini tugatgan. Ammo 1800 yildan boshlab matematika va fizikani mustaqil o'rgandi. 1809 — 1819 yillarda fizikadan dars berdi. 1834 — 1850 iillarda Turin universitetida fhzikadan professor bo'lib ishladi.

1811 yilda gazlarning bir xil hajmlarida bir xil temperatura va bosimda molekulalar soni bir xil bo'lishi haqidagi qonunni kashf qildi. Universal doimiy kattalik 1 mol ideal gazdagagi molekulalar soni ($6,02 \cdot 10^{23}$) Avogadro soni deyiladi.

U birinchi bo'lib molekulaning massasinnani aniqlash usulini topdi va kislorod, uglerod, azot, xlorlarning atom og'irligini aniqladi. U suv, ammiak, metan, etil spirt va etilen molekulalaridagi atomlarni miqdoriy aniqladi. 1820 — 1840 yillarda elektrokimyo bilan shug'ullandi.

Avogadro Amedeo Turin fanlar akademnyasining a'zosi edi.

Mendeleyev Dmitriy Ivanovich (8.11.1834 — 2.11.1907), rus olimi. 1855 yili Peterburg pedagogika institutini tugatdi. 1855 — 1856 yillarda gimnaziyada o'qituvchi, so'ngra Peterburg universiteti va texnologik instnttlarda professor bo'lib ishladi.

1860 yili suyuqliklarning absolyut qaynash temperaturasini aniqladi, 1861 yili rus tilida organik kimyodan darslik yozdi. 1869 yili tabiatning muhim qonuni — kimyoviy elementlar davriy qonunini kashf etdi.

1865-1887 yillarda eritmalarining gidrat nazariyasini yaratdi. D. I. Mendeleyev 1874 yilda Klapeiron tenglamasini Avogadro qonunidan foydalanib 1 mol gaz uchun tatbiq etish mumkinligini ko'rsatdi. Shuning uchun bu tenglama Klapeyron-Mendeleyev nomini oldi.

D. I. Mendeleyev davriy qonunni kashf qilib va kimyoviy elementlar davriy sistemasini tuzib kimyoning rivojlanishiga katta hissa qo'shganligi uchun 101 element uning nomiga qo'yildi. 1962 yilda olimlarning kimyo va kimyo texnologiyasi sohasidash zo'r ishlari uchun D. I. Mendellev nomidagi mukofot va Oltin medal ta'sis etildi.

Gazlarning molekulyar-kinetik nazariyası. Gazlarning molekulyar-kinetik nazariyasiga quyidagi printsiplar asos qilib olingan:

1. Gaz zarrachalari to'xtovsiz betartib harakatda bo'ladi. Zarrachalar bir yo'nalishda xarakatlanmaydi, ularning hamma yo'nalishlarda harakatlanish ehtimolligi bir xil.

2. Zarrachalar xarakatlanayotganda elastik sharlar qonuniga muvofiq bir-biriga va idish devorlariga uriladi; bu to'qnashuvlarda energiya almashinushi sodir bo'lmaydi.

3. Zarrachaning bir to'qnashuvdan ikkinchi to'qnashuvgacha o'tgan yo'li (erkin xarakatlanish masofasi) zarrachaning o'lchamlaridan ancha katta bo'ladi. Shu sababli zarrachalarni massasi m bo'lgan matematik nuqtalar sifatida qarash mumkin.

Kinetik nazariyaga kura gaz bosimini zarrachalarning idish devorlariga urilishining yig'indisi deyish mumkin. Umuman olgaida, gaz molekulalari turlicha tezlik bilan harakatlanadi, lekin xar qaysi gaz uchun muayyan temperaturada molekulalarning o'rtacha arifmetik tezligi o'zgarmas kattalikdir. O'rtacha arifmetik tezlik u_a berilgan temperaturadagi molekulalar tezliklari yig'indisini barcha molekulalar soniga bo'lish yo'li bilan topiladi:

$$u_a = (u_1 + u_2 + u_3 + \dots + u_n)/n$$

Hisoblashlarda, ko'pincha, o'rtacha kvadrat tezlikdan foydalanishga to'g'ri keladi. Urtacha kvadratik tezlik u molekulalar tezliklari kvadratining yig'indisini barcha molekulalar soniga bo'lib, olingan natijani kvadrat ildizdan chikarish yo'li bilan topiladi:

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

Gazdag molekulalarning betartib harakatiga mexanika qonunlarini tatbiq etib, bosim bilan hajmni gaz molekulalari harakatining o'rtacha kvadratik tezligi bilan bog'laydigan asosiy tenglama olingan:

$$pV = Nm\bar{u}^2/3$$

bunda: N — gazdag molekulalar soni, m — molekula massasi. Bu tenglama mol gaz uchun quyidagicha yoziladi:

$$pV = N_0 m \bar{u}^2 / 3$$

bunda N_0 — Avogadro soni.

Bu tenglamadan foydalanim, ideal gazlarga oid barcha qonunlarni keltirib chiqarish, molekulaning kinetik energiyasini, gaz molekulalarining o'rtacha harakatlanish tezligini va boshka kattaliklarni hisoblab topish mumkin.

Gazlar aralashmasi. Tabiatda va texnikada, ko'pincha, gazlar aralashmasi bilan ish ko'rishga to'g'ri keladi. Masalan, o'simlik va xayvonlar havodan nafas oladi, havo esa gazlar aralashmasidir. Tuproqdagi havo ham azot, kislород, argon, uglerod (IV)-oksid kabi gazlar aralashmasidan iborat. Gazlar aralashmasida past va o'rtacha bosimlarda har qaysi gaz o'zining xossalalarini saqlab qoladi. Gaz aralashmalari uchun partsial bosimlar qonuni (Dalton qonuni) katta ahamiyatga ega.

Gazlar aralashmasining umumiyl bosimi uning tarkibiga kiruvchi gazlar partsial bosimlarining yig'indisiga teng. Aralashma tarkibiga kiruvchi har qaysi gaz aralashma turgan hajmni egallaganda qancha bosim ko'rsatsa, shu bosim ana shu gazning partsial bosimi deyiladi.

Bu qonun quyidagicha ifodalanadi:

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

Bu ifodaga ideal gazning holat tenglamasi tatbiq etilsa bo'ladi.

$$P = RT(n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k)/V$$

Gazlar aralashmasining tarkibini bilgan holda, bu qonundan foydalanim, gazlar aralashniasining umumiyl bosimini topish mumkin.

Dalton Jon (6.IX.1766—27.VII.1844), ingliz ximigi va fizigi. 1781—1793 yillarda

maktabda, 1793 yildan Manchesterdagi kolledjda fizika va matematikadan dars berdi.

Uning ilmiy ishlari fizika va kimyo fanlariga old bo'lib, osmon rangini, issiqlikning tabiatini, yorug'likning sinishi va qaytarilishini o'rgandi. Natijada u gazlarning aralashish va bug'lanish nazariyasini yaratdi.

1801 yilda gazlarning partsial bosimi, 1802 yilda gazlarning o'zgarmas bosimda temperatura ta'sirida kengayishi, 1803 yilda gazlarning erishi ularning partsial bosimga bog'liqligi qonunlarini kashf etdi.

MODDANING QATTIQ HOLATI

Qattiq moddaning tuzilishi. Moddaning qattiq holati agregat holatlarning biri bo'lib, u atomlarning (molekulalar, ionlarning) geometrik jihatdan batartib joylashganligi bilan ajralib turadi. Qattiq holatda modda zarrachalari orasidagi masofa shu zarrachalarning o'lchamlariga deyarli teng bo'ladi. Shu sababli zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari katta bo'lgani uchun qattiq holatdagi moddalar muayyan shakl va hajmga ega bo'ladi.

Qattiq moddalar ichki tuzilishiga, ya'ni zarrachalarining bir-biriga nisbatan qanday tartibda joylashganligiga qarab kristall va amorf moddalarga bo'linadi. Bir moddaning o'zi ham kristall, ham amorf holatda bo'lishi mumkin (masalan, kristall holdagi kvarts bilan amorf holdagi qumtuproq), lekin kristall holat doimo amorf holatga qaraganda barqaror bo'ladi.

Moddaning amorf holati shakli, optik, mexanik, elektr va boshqa fizikaviy xossalaring anizotropiyasi (ya'ni yo'naliishga bog'liq bo'lmashligi) va suyuqlanish temperaturasining qat'iy muayyan bo'lmashligi bilan xarakterlanadi.

Tabiatda amorf holatdagi moddalar kristall moddalarga qaraganda kamroq uchraydi. Tabiiy va sun'iy smolalar doimo amorf holatda bo'ladi. Amorf jismlarning eng tipik vakili odatdagisi silikat shishadir, shu sababli amorf holat ***shishasimon holat*** ham deyiladi.

Amorf moddalar tuzilishi jihatdan suyuqliklarga o'xshaydi va ulardan zarrachalarining harakatchanligi juda kamligi bilan farq qiladi. Shu sababli amorf moddalar o'ta sovitilgan suyuqliklarga o'xshatiladi.

Kristall holatning asosiy tashqi belgilari — moddaning aniq muayyan temperaturada suyuq holatga o'tishi va tashqi muayyan geometrik shaklga ega bo'lishidir. Undan tashqari, kristallning xossalari (masalan, issiq o'tkazuvchanligi) hamma yo'naliishda ham bir xil bo'lavermaydi.

Kristall moddalarda zarrachalar ma'lum tartib bilan joylashgan bo'ladi va fazoviy kristall panjarani hosil qiladi. Fazoviy kristall panjaraning ko'p rurarta takrorlanib, jismning butun hajmini hosil qiladigan qismi elementar yacheyska deyiladi.

Kristall panjaralar zarrachalarning fazoda joylashish xarakteri va zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir turiga qarab molekulyar, atomli, ionli va metall kristall panjaralarga bo'linadi.

Bu panjaralarning har biriga kristalllik kattiq jismlarining ma'lum tipi muvofiq keladi.

Molekulyar kristall panjaralari moddalarda kristall panjara tugunlarida neytral molekulalar bo'ladi. Agar molekulalar qutblangan bo'lsa, ular bir-biriga qarama-qarshi zaryadlangan qutblar bilan yondashib turadi. Molekulalar qutblanmagan bo'lganda ham ular muayyan tartibda joylashgan bo'ladi. Molekulalarning bunday joylashuvini qutichaga to'ldirib qo'yilgan stol tennisi sharchalarining joylashuviga o'xshatish mumkin. Bunday kristall panjarada molekulalar o'zaro vandervaals kuchlari tufayligina tortishib turadi. Shu sababli molekulyar panjara ancha bo'sh va unda molekulalar o'z xossalarni saqlab qolgan bo'ladi. Azot, vodorod, kislород kabi gazlar past temperaturadan qattiq holatga o'tganida molekulyar kristall panjara hosil qiladi. Oson suyuqlanadigan ko'pchilik organik moddalar kristallari

ham molekulyar panjarali bo'ladi.

Kristall panjaraning ikkinchi tipi ionli kristall panjaradir. Ionli kristall panjara ionlardan tarkib topgan bo'ladi. Masalan, natriy xlorid (osh tuzi) kristall panjarasini olib ko'raylik. Unda har qaysi natriy ioni oltita xlor ioni bilan, har bir xlor ioni esa oltita natriy ioni bilan qurshab olingan (4-rasm).

Natriy ioni musbat, xlor ioni esa manfiy zaryadli bo'lGANI uchun bu zaryadlangan zarrachalar o'zaro elektrostatik kuchlar bilan tortishib turadi, demak, bunday moddalar molekulalarida ionli bog'lanish mavjud bo'ladi. Ion panjarali moddalarning suyuqlanish temperaturasi yuqori bo'ladi. Deyarli barcha tuzlar, ba'zi oqsidlar va asoslarning kristall panjaralari ionli bo'ladi.

Atomli kristall panjara hosil qilgan moddalarda panjara o'zaro puxta kovalent bog'lanish bilan bog'langan elektroneytral atomlardan tarkib topgan bo'ladi. Masalan, olmosning kristall panjarasi atomli panjaradir.

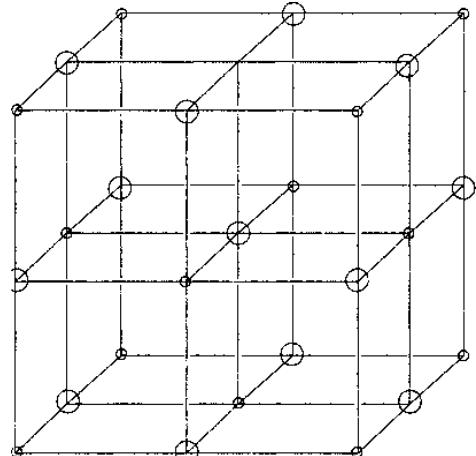
Unda har qaysi uglerod atorni boshqa to'rtta uglerod atomi bilan bog'langan. Kovalent bog'lanish ancha puxta bo'lganligi sababli bunday kristallar juda qattiq, suyuqlanish temperaturasi yuqori bo'ladi.

Metall kristall panjarada musbat ionlar tebranib turadi: musbat ionlar orasida erkin elektronlar barcha yo'nalishlarda harakatda bo'ladi Bu elektronlar panjara ichida bir iondan ikkinchisiga bemalol o'tib yurganligi sababli erkin elektronlar deyiladi. Metallning elektr, issiqlik o'tkazuvchanligi, magnit xossalari va metallar uchun xos boshqa xususiyatlar ana shu erkin elektronlar tufaylidir. Elektronlar bir atomdan ikkinchi atomga o'tib yurlb, go'yo ularni o'zaro bog'laydi, bunday bog'lanish ham anchagina puxta bo'lganligi sababli har qanday deformatsiyaga bardosh beradi. Shuning uchun metallarni bolg'alash, yupqa list qilib yoyish, ingichka sim tarzida cho'zish mumkin, bunda uning ichki tuzilishi o'zgarmaydi.

Kristallning har bir zarrachasi (molekula, atom yoki ionni) qurshab turadigan va u bilan o'zaro ta'sirlashadigan zarrachalar soni shu kristall panjaraning koordinatsion soni deyiladi. Koordinatsion son, odatda, 3, 4, 6 va 8 ga teng bo'ladi. Kristall panjarani hosil qiluvchi ionlarning o'lchamlari bir-biridan qancha kam farq qilsa, panjaraning koordinatsion soni shuncha katta bo'ladi va masalan, metallarda 12 gacha yetishi mumkin. Kristall panjaraning puxtaligi va barqarorligi uni hosil qiluvchi ionlar, atomlar yoki molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlariga bog'liq bo'ladi. Zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari muayyan miqdor energiya bilan xarakterlanadi, bu energiya kristall panjaraning energiyasi deyiladi. Panjara energiyasi qancha katta bo'lsa, kristall panjara shuncha puxta bo'ladi.

Tuproq tarkibida qattiq kristall moddalar — gilsimon minerallar ko'p bo'ladi. Gilsimon minerallarning soni juda ko'p, lekin tuproqda eng ko'p uchraydigan va uning unumdoorligiga ta'sir etadigan minerallar, asosan, uch gruppaga bo'linadi: kaolinit, montmorillonit va gidroslyuda gruppalar. Gilsimon minerallar bir-biridan, asosan, tuzilishi bilan farq qiladi. Turli gilsimon minerallarning kristall panjarasi bir xil elementar struktura birliklaridan tuzilgan, bu birliklar kremliy va kislorod, shuningdek alyuminiy, kislorod va vodorod atomlaridan tarkib topgan bo'ladi. Bundan tashqari, gilsimon minerallar tarkibiga temir, kaliy, magniy, marganes va boshqa elementlar ham kirishi mumkin. Gilsimon minerallar, asosan qatlamlı strukturaga ega bo'ladi.

Tuproqning. eng muhim fizik-kimyoviy va suv xususiyatlari — yutish sig'imi,



4-rasm. NaCl ning kristall panjarasi.

gidrofilligi, yopishqoqligi, muhit uning mineralogik tarkibiga bevosita bog'liq bo'ladi. Tuproqning yutish sig'imi qancha katta bo'lsa, unda oziq elementlar shuncha ko'p bo'ladi. Montmorillonit gruppasidagi minerallarning yutish sig'imi eng katta (100—150 mg-ekv/100 g) bo'lgani sababli tuproqda bunday minerallarning bo'lishi zaruriy oziq elementlaming ko'p to'planishiga sabab bo'lib, o'simliklarning o'sishiga ijobiylari ta'sir etadi. Lekin tuproqda montmorillonit juda ko'p bo'lsa, tuproq quriganida yuzasida qattiq qatlam hosil bo'ladi, so'ngra u yorilib, tuproqning suv singdiruvchanligi turlicha bo'lib qoladi. Bunday tuproqlarning fizik-kimyoviy xossalari yaxshilash uchun ular tarkibida kumus miqdorini oshirish kerak.

Kaolinit gruppasidagi minerallar tuproqqa salbiy ta'sir etadi. Kaolinitning yutish sig'imi kichik (7—10 mg-ekv/100 g) ligi sababli tarkibida shunday minerallar ko'p bo'lgan tuproqning unumdosligi past bo'ladi. Tarkibida kaolinit ko'p bo'lgan tuproqlarga kaliy va boshqa asoslar qo'shilganda tuproqning xossalari yaxshilanadi. Gidroslyuda gruppasidagi minerallar tarkibida o'simlik oson o'zlashtiradigan kaliy ko'p (6—7% gacha), shuning uchun tarkibida gidroslyuda minerallar ko'p bo'lgan tuproqlarga kaliyli o'g'itlar solishning hojati qolmaydi. Tuproq tarkibidagi minerallar, asosan, rentgenstruktura analizi yordamida aniqlanadi.

MODDANING SUYUQ HOLATI

Moddaning suyuq holati istalgan bosim va temperaturada muayyan hajmni egallashi bilan gaz holatidan farq qiladi, ya'ni bosim va temperatura o'zgarganda suyuqlikning hajmi deyarli o'zgarmaydi. Moddalar suyuq holatda oquvchan bo'ladi va qanday idishga solinsa shu idishning shaklini oladi. Suyuqliklar siqilishga ham, tortilishga ham qarshilik ko'rsatadi, ularning molekulalari fazoda ma'lum tartibda joylashishga harakat qiladi.. Demak, suyuqliklar xossalari ko'ra qattiq jismlar bilan gazlar o'rtasida oraliq holatni egallaydi.

Suyuqliklarning ichki tuzilishi gazlar va kristallarning ichki tuzilishiga qaraganda ancha murakkab. Suyuqliklarda molekulalar orasidagi masofa shu qadar kichikki, suyuqlikning xossalari ko'p jixatdan molekulalarining hajmiga va ular orasidagi o'zaro tartishuv kuchiga bog'liq, gazlarda esa bu omillarni hisobga olmasa ham bo'ladi. Qutblangan suyuqliklarning xossalari yuqorida aytilganlardan tashqari, turli molekulalarning ayrim qismlari orasidagi o'zaro ta'sirga ham bog'liq. Qutblangan molekulalar bir-biriga turli ishorali kutblari bilan yakinlashganda o'zaro tortilib ikki va undan ortiq molekuladan iborat komplekslar hosil qiladi. Bundan komplekslar hosil bo'lish hodisasi assotsilanish deyiladi. Assotsilangan suyuqliklar jumlasiga suv, spirtlar, atseton, suyuq ammiak va boshqalar kiradi. Assotsilanganda bug'lanish issiqligi ko'payadi, sujoiqlikning uchuvchanligi kamayadi. Temperatura ko'tarilishi bilan suyuqliklarning assotsilanish darajasi kamayadi.

SIRT TARANGLIK VA UNI ANIQLASH USULLARI

Suyuqlik molekulalari orasida o'zaro tortishuv kuchlari ta'sir etib turadi. Suyuqlik ichidagi molekula hamma tomondan boshqa molekulalar bilan kurshab olinganligi sababli unga ta'sir etadigan tortishuv kuchlari o'zaro muvozanatlashgan bo'ladi. Suyuqlik sirtidagi molekulalarga esa faqat pastki va yon tomondan tortishuv kuchlari ta'sir etadi. Suyuqlikka tashqaridan ta'sir etuvchi kuchlar esa tortishuv kuchlariga nisbatan juda kichik bo'lganligi sababli sirtdagagi molekulalar go'yo suyuqlik ichiga tortilgandek bo'ladi. Shu sababli har qanday suyuqlik o'z sirtini kichraytirishga intiladi, ya'ni suyuqlik sirti qancha kichik bo'lsa, uning hola,ti shuncha barqaror bo'ladi. Suyuqlik tomchisining shar shaklida bo'lishiga sabab

ana shudir, chunki shaming sirti berilgan hajmda eng kichik bo'ladi. Suyuqlik sirtini oshirish uchun tashqaridan ish sarflash kerak, ya'ni uning sirt taranglik kuchini yengish kerak.

Suyuqlik sirtini 1 sm^2 ga oshirish uchun sarflash lozim bo'lgan ish sirt taranglik koefitsiyenti yoki to'g'ridan-to'g'ri **sirt taranglik** deyyladi. Sirt taranglik grekcha 0 (sigma) xarfi bilan belgilanadi. Sirt taranglik Mgj/m^2 yoki mn/m larda o'lchanadi.

Suyuqliklarning sirt tarangligi suyuqliknинг табиатига ва температурага bog'liq bo'ladi.

Ba'zi suyuqliklarning 20°C dagi sirt tarangligi

Modda	Dietil efir	Etil spirit	Sirka kislota	Uglered tetraxlorid	Benzol	Anilin	Glitserin	Suv	Simob
$\sigma, \text{mn/m}$	16.3	22.3	23.5	26.8	28.9	40.8	63.0	72.7	471.6

Temperatura ortishi bilan moddalarning sirt tarangligi kamayadi. Misol tariqasida suvning turli temperaturalardagi sirt taranglik qiymatlarini keltiraniiz:

Temperatura	0	10	20	30	60	80
$\sigma, \text{mn/m}$	75.6	74.2	72.7	71.2	66.2	62.5

Suyuqlikda erigan moddalar ham uning sirt tar'angligini o'zgartiradi. Suyuqliknинг sirt tarangligini oshiradigan moddalar **sirt-aktiv**, sirt tarangligini kamavtiradiganlari esa sirt-noaktiv moddalar deyiladi. Sirt taranglikni aniqlashning ko'p qo'llaniladigan usullari **kapillyar ko'tarilish usuli** va **stalagmomenteriya** (tomchilarni sanash) usulidir.

Suyuqliknинг kapillyar ichida ko'tarilish usuli ho'llaydigan suyuqliklarning sirt taranglik tufayli kapillyarda ko'tarilishiga asoslangan. Kapillyar suyuqlikka botirliganda suyuqlik kapillyar devorlarini ho'llab, sirt taranglik kuchpi tufayli yuqoriga ko'tariladi. Suyuqliknинг kapillyar nayda ko'tarilish balandligi ***h***, nayning radiusi ***r*** va suyuqlik zinchligi ***d*** bo'lsa, uning sirt tarangligi **σ** ushbu formuladan topiladi:

$$\sigma = 0.5rhdg$$

bunda ***g*** — og'irlik kuchi tezlanishi.

Bu formuladan yana shu narsa ham ko'rindaniki, kapillyarning radiusi qancha kichik bo'lsa, suyuqlik shuncha baland ko'tariladi. Qishda tuproq ezilib, zinchlashganligi sababli, radiusi kichik kapilb/arlari ko'pa}db ketadi va qishi bilan tuproqda to'plangan suv baxorda shu kapillyarlar orkali tez ko'tarilib, bug'lanib ketadi. Tuproqda namlikni saqlab qolish uchun yer erta baxorda boronalanadi. Bunda kapillyarlar buzilib, suvning bug'lanishi kamayadi. Natijada tuproqda namlik ko'p saqlanib qoladi va ekinlardan yaxshi hosil olinadi.

Stalagmomenteriya (tomchilarni sanash) usuli. Kapillyar uchidan oqib tushayotgan suyuqlik tomchisi sirt taranglik kuchi ta'sirida shar shaklini oladi. Tomchining massasi sirt taranglik kuchini yenggandagina tomchi uzilib tushadi. Bu usulda silt taranglikni aniqlash uchun muayyan hajmdagi stalagmomenteridan avval suv, so'ngra tekshirilayotgan suyuqlik

tomchilatib tushiriladi. Suv tomchilari soni (n_0) yozib olinadi. Sirt taranglik ushbu formulaga ko'rsh hisoblanadi:

$$\sigma = \sigma_0 n_0 d / n d_0$$

n — tekshirilayotgan suyuqlik tomchilari soni. Bu formuladagi suvning zichligi (d_o) tekshirilayotgan suyuqlik zichligi (d) va toza suvning sirt tarangligi (σ_0) tajriba temperaturasida jadvaldan olinadi.

Suyuqliklarning qovushqoqligi. Suyuq holatdagi modda zarrachalari "doimo bir-biriga tegib turadi. Shu sababli suyuqlik qatlamlari xarakatlanganda katta ichki ish^Aalanish vujudga keladi. Bunday ichki ishqalanish molekulalar orasidagi o'zaro tortishuv kuchlariga bog'liq bo'ladi va suyuqiikning qovushqoqligi deyiladi.

Suyuqliklarning qovushqoqligi temperaturaga qarab o'zgaradi: temperatura pasayganda qovushqoqlik juda ortib ketadi. Qovushqoqlik puazlarda (1 puaz=1 g/sm-sek) yoki santipuaz va mikropuazlarda o'lchanadi.

Qovushqoqlik (η) bilan suyuqiikning solishtimia hajmi orasidagi bog'lanish A. I. Bachinskiy formulasi bilan ifodalanadi:

$$\eta = C/(v - W)$$

bunda v — suyuqiikning solishtirma hajmi.

Suvning qovushqoqligi

Temperatura, °C	Qovushqoqlik, paskal·sekund	Temperatura, °C	Qovushqoqlik, paskal·sekund
0	0.00178	40	0.00066
15	0.00113	60	0.00048
20	0.00100	80	0.00035
25	0.00089	100	0.00029

C va W temperaturaga ham, bosimga ham bog'liq bo'limgan o'zgarmas kattaliklar. Fizik ma'nosi jihatdan W Van-der-Vaals tenglamasidagi o'zgarmas kattalik v ga o'xshaydi. Demak, $v - W$ suyuqliknинг «erkin hajmini» bildiradi. Temperatura ko'tarilganda molekulalar orasidagi masofa kattalashib, suyuqliknинг hajmi ortadi; bunda, yuqoridagi frrmulaga ko'ra, qovushqoqlik kamayadi. Qovushqoqlik viskozimetr yordamida o'lchanadi. Qovushqoqlikka teskari kattalik (I/η) oquvchanlik deyiladi. Qovushqoqlikni bilish tabiatda, tirik organizmlarda sodir bo'ladigan ko'pgina muhim jarayonlarning qanday borishini aniklashda, sanoatda sodir bo'ladigan jarayonlarni bilishda muhim ahamiyatga ega.

SUYUQLIKLARNING BUG'LANISHI VA QAYNASHI

Suyuqlikda molekulalar doimo harakatda bo'ladi, lekin molekulalarning harakat tezligi bir-biridan farq qiladi. Suyuqliknинг sirtqi qavatidagi molekulalar tezligi va, demak, kinetik energiyasi katta bo'lganda molekulalararo tortishuv kuchlarini yengib, suyuqlik ustidagi fazoga ajralib chiqishi mumkin., Bunda suyuqlik bug'lanadi. Suyuqliknинг bug'lanishi temperaturaga bogliq. Past temperaturalarda suyuqlik molekulalari orasidagi o'zaro tortishuv kuchlari molekulalarning o'rtacha kinetik energiyasidan ancha katta bo'ladi va shu sababli juda kam molekulalarga suyuqlikdan ajralib chiqsa oladi. Temperatura ko'tarilishi bilan suyuqlik molekulalarining harakatlanish tezligi va,, deinak, kinetik energiyasi ortib borib, suyuqlikdan tobora ko'proq molekulalar ajralib chiqsa boshlaydi. Suyuqlik

bug'langanda eng tez harakatlanayotgan, kinetik energiyasi ko'p molekulalar chiqib ketishi sababli suyuqlik soviydi. Suyuqlikning sirti qancha katta bo'lsa, undan shuncha ko'p molekulalar ajralib chiqadi, ya'ni bug'lanish tezlashadi. Suyuqlikning bug'lanishiga tashqi bosim ma'lum darajada qarshilik ko'rsatadi, ya'ni bosim katta bo'lsa, bug'lanish kamayadi, chunki tashqi fazoga ajralib chiqish uchun molekulalardan ko'p kuch talab qilinadi.

Agar suyuqlik berk idishda turgan bo'lsa, suyuqlikdan chiqayotgan molekulalar bir-biriga va idish devorlariga urilib yana suyuqlikka kaytib tushishi mumkin. Dastlab, suyuqlik bug'langan sari bug'dagi molekulalar kontsentratsiyasi ortib boradi va natijada suyuqlikka qaytib tushadigan molekulalar soni ham ko'payadi. Ma'lum vaqtdan keyin suyuqlikdan chiqib ketayotgan molekulalar soni suyuqlikka qaytib tushayotgan molekulalar soniga tenglashadi, ya'ni muvozanat qaror topadi. Suyuqlik bilan muvozanatda bo'lgan bunday bug' to'yingan bug', u ko'rsatadigan bug' bosimi esa suyuqlikning to'yingan bug' bosimi deyiladi. To'yingan bug' bosimi idishdagi suyuqlikning temperaturasiga bog'liq bo'ladi. Har qdnday moddaning o'zgarmas temperaturadagi to'yingan bug' bosimi shu modda uchun xos o'zgarmas kattalikdir.

Suyuqlikning bug' bosimi tashqi bosimga tenglashganda faqat suyuqlikning erkin sirtidan molekulalar ajralibgina qolmay, balki uning butun hajmida bug' pufakchalari xosil bo'la boshlaydi va suyuqlikdan ajralib chiqadi. Bunday jarayon suyuqlikning qaynashi deyiladi. Suyuqlikning bug' bosimi tashqi bosimga tenglashgandagi temperatura suyuqlikning qaynash temperaturasasi deyiladi. Tashqi bosim o'zgarganda suyuqlikning qaynash temperaturasasi harn b'zgaradi, tashki bosim kamaygan sari suyuqlik ham pastroq temperaturada qaynay boshlaydi. Bug' bosimi atmosfera bosimiga teng bo'ladigan temperatura normal qaynash temperurasasi deyiladi.

Suyuqlik bug'langanda issiqlik yutiladi. 1 g suyuqiik muvozanat holatida bug'langanida yutiladigan issiqlik solishtirma bug'lanshi issiqligi, 1 mol suyuqlik bug'langandagisi esa molyar bug'lansh issiqligi deyiladi. Turli suyuqliklarning solishtirma bug'lanish issiqligi turlicha bo'ladi, shu sababli taqqoslash maqsadida ko'proq mol bug'lanish issiqligidan foydalaniadi. Turli suyuqliklarning atmosfera bosimida qaynash temperurasidagi molyar bug'lanish issiqligi L_{qayn} ularning absolyut shkala bo'yicha olingan qaynash temperurasiga (T_{qayn}) to'g'ri proportsional bo'ladi:

$$L_{qayn} = K_{qayn} \cdot T_{qayn}$$

bunda K_{qayn} proportsionallik koeffitsiyenti bo'lib, ko'pchilik suyuqliklar uchun taxminan 21 — 22, agar bug'lanish issiqligi kal/g hisobida olinsa $K_{qayn} \approx 21$ ga teng; agar L_{qayn} joullar bilan ifodalansa, $K_{qayn} \approx 87.9$ ga barobar bo'ladi:

$$L_{qayn} \cdot T_{qayn} \approx 87.9$$

ga teng. Bu tenglik Truton qoidasi deyiladi va amaliy hisoblashlarda ko'p foydalilanadi.

SUV MOLEKULALARINING TUZILISHI

Suv o'simlik va xayvonlar organizmi hamda ularning normal hayot kechirishi uchun juda muhim modda hisoblanadi. Inson organizmida kishining yoshiga qarab 50—70% miqdorda suv bo'ladi. Ba'zi jonivorlarning 98 protsenti suvdan iborat. Sabzavot va mevalar tarkibida 80 protsentgacha suv bo'ladi. Suv oqsil kolloidlari tarkibiga kiradi va tirik hujayra hamda to'qimalarning tuzilishida bevosita ishtirop etadi. Shu sababli suvning xossalari va ichki tuzilish xususiyatlarini o'rganishning ahamiyati katta.

O'tgan asrning oxirlarida suyuq holdagi suv oddiy H_2O molekulalar bilan bir qatorda qo'shaloq (H_2O)₂, uchlamchi (H_2O)₃ va undan murakkab zafrachalardan tarkib topgan assotsiatlardan iborat deb hisoblanar edi. Lekin bu tajribada tasdiqlanmadidi. Keyingi

vaxtlarda rentgenostruktura analizi suyuq suvda molekulalar ma'lum darajada tartib bilan joylashganligini ko'rsatdi. Odatdagi va yuqori temperaturalarda bunday tuzilish kvartsning strukturasiga o'xshab ketadi. 4°C dan past temperaturada suvning zichligi kamayib, odatdagi muzning strukturasiga o'xshab qoladi. Hozirgi paytda suyuq suvni o'zaro tetraedrik bog'langan molekulalar birlashmasi bilan qisman yoki batamom erkin molekulalardan tarkib topgan deyish mumkin. Bunday birlashgan molekulalar (ular o'zaro vodorod bog'lanish orqalibirikkan) ayniqsa suvning muz holatida ko'proq bo'ladi. Muzning temperaturasi 0°C ga qadar ko'tarilganda, ya'ni u eriy boshlaganda, issiqlik xarakati tufayli suv molekulalari orasidagi vodorod bog'lanishlar uzila boshlaydi. Lekin 0°C va undan yuqori temperaturalarda issiqlik xarakati energiyasi muz kristali molekulalari orasidagi barcha vodrod bog'lanishlarni uzishga yetarli bo'lmaydi. Suvda dinamik muvozanat qaror topadi, bunda erkin molekuialar bilan bir qatorda o'zaro vodorod bog'lanish orkali bog'langan molekuialar ham bo'ladi. Muz eriganda issialik yutiladi, uning asosiy qismi ana shu vodorod bog'lanishlarni uzishga sarflanadi. Muz eriganda hajm kichrayadi, bu esa suv molekulalarining muzdagi zichligi suyuq suvdagi zichligidan kichik ekanligini ko'rsatadi. Muz strukturasida har qaysi molekula o'ziga eng yakin boshka to'rtta molekula bilan vodorod bog'lanish orqali bog'lanib, tetraedrik struktura hosil qiladi. Shunday struktura g'ovak bo'ladi. Muz eriganda esa bunday struktura buziladi, shu sababli muayyan miqdordagi suv muzlaganda lining hajmi kattalashadi. Suvning zichligi muzning zichligidan katta bo'ladi va 4°C da maksimal qiymatga yetadi.

Suvning tabiatdagi eng muxim xususiyati uning boshqa moddalarni o'zida eritishidir. Usimliklar ham ozik moddalarning ko'pchiligin, asosan, suvda erigan holda o'zlashtiradi.

TURLI AGREGAT HOLATDAGI MODDALARDA KIMYOVIY BOG'LANISH TURLARI

Moddalardagi kimyoviy bog'lanish turlari, asosan, moddaning agregat holatiga emas, balki shu modda qanday elementlardan tarkib topganligiga, ularning qutblanganlik darajasiga, elektrmanfiy yoki elektrmusbatligiga qarab aniqlanadi.

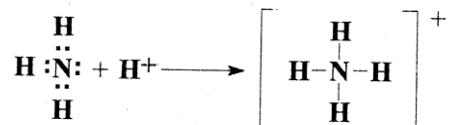
Kimyoviy bog'lanishning asosiy turlari ikkita — ionli va kovalent bog'lanish. Ionli bog'lanishda (bunday bog'lanish elektrovalent bog'lanish ham deyiladi) elektron bir atomning elektron qavatidan ikkinchi atomning elektron qavatiga o'tadi. Masalan, osh tuzi niclekulasi xosil bo'lishida natriyning tashqi qavatidagi elektron xlor atomiga o'tib, natijada natriy atomi musbat, xlor atomi esa manfiy zaryadlanadi. Bunday bog'lanish atomlarning 8 elektronli barqaror tashqi qavat hosil qilishga intilishidan kelib chiqadi. Ion bog'lanish sodir bo'lishi uchun o'zaro birikayotgan atomlarning elektronga moyilligi bir-biridan keskin farq qilishi kerak. Haqiqiy ion bog'lanishli kimyoviy birikmalarning soni urichalik ko'p emas. Haqiqiy kovalent bog'lanishli (atom bog'lanish ham deyiladi) kimyoviy birikmalarning soni esa juda ko'p. Kovalent boglanishda birikayotgan atomlarning ikkalasi ham ma'lum sondagi elektronlarini berib, umumiyl elektron juft hosil qiladi. Bu elektronlar jufti ikkala atomga ham taalluqli bo'lib, ularni bog'lab tur'adi.

Birikmalarning juda ko'pchiligida yuqorida aytilgan ikki tip bog'lanishlar o'rtasida araliq holatni egallaydigan bog'lanishlar bo'ladi. Bunday bog'lanishlar qutbli yoki kovalent qutbli boglanishiar deyiladi.

Ularda elektronlar jufti atomlardan biriga tomon ko'prok yaqinlashgan bo'ladi. Bunday bog'lanishli molekulalarga HF, HCl va boshqa molekulalar misol bo'la oladi (boglovehi elektronlar jufti F, Cl atomlariga yaqin joylashgan).

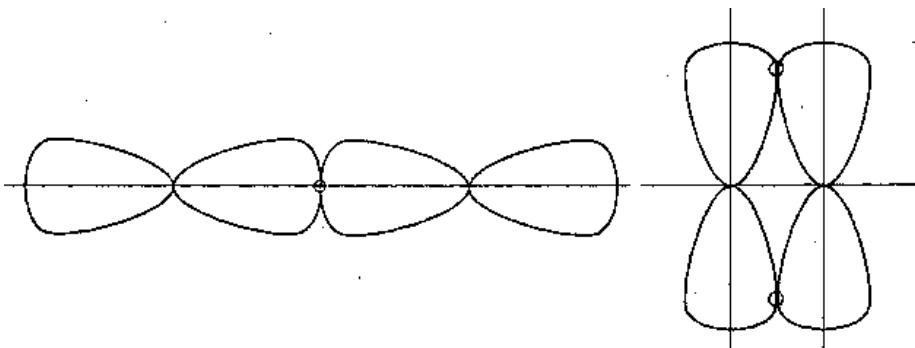
Kovalent bog'lanish hosil bo'lishida umumiyl elektronlar jufti ikkala atomning

elektronlari hisobiga emas, balki bitta atomning erkin elektronlari jufti hisobiga vujudga kelishi ham mumkin, masalan:



Bunday bog'lanish koordinatsion yoki donor-aktseptor bog'lanish deyiladi. Bog'lanish hosil bo'lishi uchun o'zining elektronlarini bergan atom yoki ion donor, «begona» elektron juftdan umumiy foydalanayotgan atom esa aktseptor deyiladi. Donor-aktseptor bog'lanish kompleks birikmalarda ko'proq uchraydi.

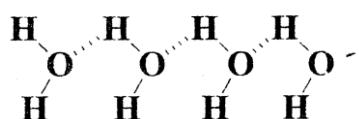
Atomlar o'zaro birikkanda ularning elektron bulutlari bir-birini ma'lum darajada qoplaydi, ya'ni bir-biriga «singib ketadi». Elektron bulutlar bir-birini qancha ko'p qoplasa, bog'lanish shuncha puxta boladi. Bundan tashqari, elektron bulutlar bir-birini atomlarning birikish yo'nalishi, ya'ni bog'lanish chizig'i bo'yicha qoplasa, bog'lanish puxta bo'lib, σ -bog'lanish deyiladi. Agar elektron bulutlar bir-birini bog'lanish chizig'iga perpendikulyar yo'nalishda qoplasa, bog'lanish ancha bo'sh bo'ladi va u π bog'lanish (5-rasm) deyiladi, π -bog'lanish atomlar orasida karrali bog'lanish (masalan, $\text{HC}\equiv\text{CH}$) bo'lgan hollarda kuzatiladi.



5-rasm. σ - va π -bog'lanishlar sxemasi.

Bog'lanishlar hosil bo'lishida elektronlar ishtirok etmaydigan hollar ham bor. Bulardan biz vodorod bog'lanishni misol keltiramiz. Vodorod bog'lanishni dastlab 1887 yilda rus ximigi M. A. Ilinskiy kashf etgan. U gidroksil gruppa OH tarkibiga kiruvchi vodorod boshqa molekulaning kislороди bilan bog'lanishi mumkinligini aniqladi. Vodorod bog'lanishning tabiatи hali uzil-kesil aniqlangan emas. Lekin bu bog'lanishning sababi vodorod atomining yadrosi — proton nihoyatda kichik, uning sirtidagi musbat zaryad zichligi esa juda katta katta ekanligidan bo'lsa kerak, deb taxmin qilinadi. Vodorod bog'lanish vodorodning ikkita elektrmanfiy atom bilan (F, O, N, ba'zan Cl va S) o'zaro ta'sirlashuvi natijasida vujudga'keladi. Molekulalararo va ichki molekulyar vodorod bog'lanishlar bo'ladi. Ichki moJekulyar bog'lanishda vodorod bitta molekula ichidagi ikki atomni o'zaro bog'laydi.

Molekulalararo vodorod bog'lanish kovalent bog'langan protonning boshqa molekuladagi atomning erkin elektronlariga tortilishidan vujudga keladi. Masalan, suv molekulasida vodorod bog'lanish mavjud.



Vodorod bog'lanish normal bog'lanishga nisbatan juda bo'sh, masalan, suv bug'langanda bu bog'lanishlar uzeladi. Lekin shunga qaramay, vodorod bog'lanish birikmalarining fizik xossalariiga katta ta'sir etadi. Suv va spirtlarning assotsilanganligi va shu sababli nisbatan yuqori temperaturada qaynashi vodorod bog'lanish tufaylidir. Organik birikmalarining molekulalari orasida ham ko'pincha vodorod bog'lanish vujudga keladi. Oqsillar, nuklein kislotalar va polisaxaridlarning stukturasiida vodorod bog'lanish ayniqsa katta rol o'ynaydi.

Ilinskiy Mixail Aleksandrovsh (13.XI.1856—18.XI.1941), rus organik kimyogari va texnologgi. 1882 yilda Berlin Oliy texnika maktabini tugatgan. 1882—1885 yillarda o'qituvchi, 1886—1889 yillari kimyo fabrikasida, 1889—1918 yillari. Irdingen kimyo zavodida laboratoriya boshlig'i, 1918—1924 yillari Moskva universitetida, 1931 yildan Organik yarim xomashyo va bo'yoqlar institutida ishlagan.

Uning asosiy ilmiy ishi bo'yoq moddalarga bag'ishlandi. 1887—1888 yillarda molekulalarda vodorod bog'lanish nazariyasini yaratdl Erkin radikallar mavjudligi haqidagi flkrni aytdi. 1899—1914 yillarda antraxinonning yangi sulfokislotalari, kislotali va kub antraxinon bo'yoqlar olish usullarini, aminoantraxinonlarni benzoillash usullarini topdi. 1934—1935 yillarda alizarinsafirol va to'qsariq bo'yoq moddalarini olish usulini topdi.

Kashfiyotlar yilnomasi

- 1662 y. - Ingliz kimyogari R. Boyl va frantsuz olimi E. Mariott bir-biridan behabar xolda gaz hajmining bosimiga teskari proportsional bog'lanishda bo'lishini aniqladilar (Boyl-Mariott qonuni).
- 1802 y. - Frantsuz olimi J. L. Gey-Lyussak o'zgarmas bosimda gazlarning hajmini temperaturaga nisbatan o'zgarmasligini aniqladi (Gey-Lyussak qonuni).
- 1802 y. - Ingliz olimi D. Dalton gazlar aralashmasi uchun partsial bosimlar qonunini yaratdi. «1803 y. - D. Dalton gazlarning erishi ularning partsial bosimiga bog'liqligini aniqladi.
- 1808 y. - J. L. Gey-Lyussak gazlarning hajmiy nisbatlar qonunini kashf etdi.
- 1811 y. - Italian olimi A. Avogadro bir xil sharoitda (bosim va .temperaturada) turli gazlarning teng xajnjalaridagi molekulalar soni o'zaro tengligini aniqladi (Avogadro qonuni).
- 1834 y. - Frantsuz olimi B. Klapeyron ideal gazlar uchun holat tenglamasini keltirib chiqardi.
- 1839 y. - J.L. Gey-Lyussak moddalar eruvchanligini, ularning agregat holatiga bog'liq emasligini aniqladi.
- 1837 y. - Golland olimi LVan-der Waals real gazlar uchun gazlarning holat tenglamasini ifodaladi.
- 1874 y. - Buyuk rus kimyogari DJ. Mendeleyev, B. Klapeyron tenglamasini umuinalashtirib 1 mol uchun tadbiq etdi (Klapeyron-Mendeleyev tenglamasi).
- 1916 y. - V. Kossel ion bog'lanish nazariyasini, G. Luis esa kovalent bog'lanish nazariyasiga asos soldilar.

Namunaviy masalalar yechish:

1-masala. Massasi 51 g bo'lgan ammiak 20°C temperaturada va 250 kPa bosimda qanday xajmni egallaydi?

Berilgan: $m(\text{NH}_3)=51\text{g}$; $t=20^{\circ}\text{C}$ yoki $T=20+273=293^{\circ}\text{K}$; $P=250\text{kPa}$; $P_0=101,3\text{kPa}$

Noma'lum: $V_0(\text{NH}_3)=?$ $V(\text{NH}_3)=?$

Yechimi: Ammiak moddasining miqdori:

$$n(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{M_r(NH_3)} = \frac{51}{17} = 3 \text{ mol}$$

Normal sharoitda 3 mol ammiakning xajmi:

$$V_0(NH_3) = V_m \cdot n(NH_3) = 22,4 \cdot 3 = 67,2 \text{ l. ni tashkil etadi.}$$

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

Boyl-Mariott va Gey-Lyussakning birlashgan qonunidan kelib chiqqan formuladan foydalanib, ammiak xajmini ayni berilgan sharoitdagisini topamiz:

$$V(NH_3) = \frac{P_0 T V_0(NH_3)}{P T_0} = \frac{101,3 \cdot 293 \cdot 67,2}{250 \cdot 273} = 29,21 \text{ NH}_3$$

Javob: 29,2 l NH₃

2-masala. Normal sharoitda gaz 100m³ xajmni egallaydi. Shu gazning 122m³ bosimi 9,825•10⁴ Pa bo'lishi uchun gazni necha gradusgacha qizdirish lozim?

Berilgan: V₀=100m³; V₁=122m³; R₀=101325 Pa;
R₁=9,825•10⁴ Pa; t₀=0°C yoki T₀=273°K

Nomalum t₁=?

$$\text{Yechimi: } \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \quad T_1 = \frac{P_1 V_1 T_0}{P_0 V_0} \text{ bo'ladi.}$$

$$T_1 = \frac{9,825 \cdot 122 \cdot 273}{101325 \cdot 100} = 323,84 K$$

$$t_1 = T_1 - 273 = 323,84 - 273 = 50,84^{\circ}C$$

Javob: 50,84°C

3-masala. 25°C da vodorod molekulasi harakatining o'rtacha kvadrat tezligini hisoblang.

Berilgan: t⁰=25°C yoki T=273+25°C=298°K

Ma'lum: M_r(H₂)=2g/mol; R=8,314•10³ kJ/kmol·K

Nomalum: $\bar{u} = ?$

Yechimi: Gazlarning molekulyar kinetik nazariyasi asosida keltirib chiqarilgan formuladan \bar{u} o'rtacha harakat tezligini topamiz:

$$RT = \frac{m \bar{u}^2}{3}$$

bundan

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{m}}$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 298}{2}} = 609,47 \text{ m/sek.}$$

Javobi: 609,47m/sek.

4-masala. 1kmol CH₄ 2,0265•10³kPa bosimda 2m³xajmni egallaydi. Shu sharoitdagi temperaturani aniqlang.

Berilgan: m=1kmol; V=2m³; P=2,0265•10³kPa

Jadvaldan olingan: a=0,228j.m³/kmol; b=0,0428j·m³/ kmol

Ma'lum: R=8,314•10³ kJ/kmol.k

Noma'lum: T=? yoki t⁰=?

Yechimi: Shu sharoitdagi temperaturani Van-der Vaals tenglamasi asosida topamiz

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \quad \text{yoki} \quad T = \frac{(P + \frac{a}{V^2}) \cdot (V - b)}{R}$$

$$T = \frac{(2,0265 \cdot 10^3 + \frac{0,228}{2^2}) \cdot (2 - 0,0428)}{8,314 \cdot 10^{-3}} = 477^0 K$$

yoki $t = T - T_0 = 477 - 273 = 204^{\circ}\text{C}$

5-masala. Xajmi $0,05\text{m}^3$ bo'lgan ballonda 291^0Kda $0,042\text{kg}$ kislorod va $0,036\text{kg}$ ammiak saqlanadi. Har bir gazning partsial bosimi va aralashmaning umumiy bosimini toping?

Berilgan: $V = 0,05\text{m}^3$; $T = 291^0\text{K}$; $m(O_2) = 0,042\text{kg}$; $m(NH_3) = 0,036\text{kg}$;

Ma'lum: $R = 8,314 \text{ Dj/mol}\text{K}$; $M_r(O_2) = 0,032\text{kg/mol}$; $M_r(NH_3) = 0,017\text{kg/mol}$

Noma'lum: $R(O_2) = ?$; $R(NH_3) = ?$;

Yechimi: 1) Kislorod va ammiakning kmol miqdorini topamiz:

$$n(O_2) = \frac{m(O_2)}{M_r(O_2)} = \frac{0,042}{0,032} = 1,3125 \text{ kmol}$$

$$n(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{M_r(NH_3)} = \frac{0,036}{0,017} = 2,1176 \text{ kmol}$$

2) Kislorod va ammiakning partsial bosimlarnini hisob- laymiz:

$$P(O_2) = \frac{nRT}{V_{YM}} = \frac{1,3125 \cdot 8,314 \cdot 291}{0,05} = 63530 \text{ Pa}$$

$$P(NH_3) = \frac{2,1176 \cdot 8,314 \cdot 291}{0,05} = 102400 \text{ Pa}$$

3) Aralashmaning umumiy bosimi topiladi:

$$P_{UM} = P(O_2) + P(NH_3) = 63530 + 102400 = 165930 \text{ Pa}$$

Javob: 165930 Pa yoki $165,93 \text{ kPa}$.

6-masala. 25°C da stalogrammetrdan oqib tushayotgan toluolning 38 tomchisining massasi $1,4864\text{g}$ keladi. Shu asbobdan oqib chiqayotgan suvning 25 tomchisining massasi $2,6570\text{g}$. Shu temperaturadagi suvning sirt tarangligi $67,91 \cdot 10^{-3} \text{ n/m}$ bo'lsa, toluolning sirt taranglik qiymatini hisoblang.

Yechimi: $\sigma(toluol) = \sigma(suv) \frac{m(toluol) \cdot n(suv)}{m(suv) \cdot n(toluol)}$ formuladan toluolning sirt tarangligini

topamiz:

$$\sigma(toluol) = 67,91 \cdot 10^{-3} \frac{1,4864 \cdot 25}{2,6570 \cdot 38} = 24,99 \cdot 10^{-3} \text{ n/m}$$

Javobi: $24,99 \cdot 10^{-3} \text{ n/m}$.

7-masala. 27°C va $6,066 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ bosimda ammiakning zichligini aniqlang.

Yechimi: zichlik $\rho = \frac{m}{V_a}$ v $PV = \frac{m}{M} RT$ Klapeyron-Mendeleev tenglamasi-

dan foydalanib qo'yidagi tenglamani keltirib chiqaramiz:

$$\rho = \frac{PM}{RT} = \frac{6,066 \cdot 10^4 \cdot 0,017}{300 \cdot 8,314 \cdot 10^3} = 0.4137 \text{ kg/m}^3$$

Javobi: $0,4137 \text{ kg/m}^3$.

Reyting nazorat savollari va masalalar

1. Moddalarning gaz, suyuq va qattiq xolatlari orasidagi o'xshashlik va farq nimalardan iborat?

2. Moddaning gazsimon xolatini bayon qiling.
3. Qanday gazlar real va ideal gazlar deb ataladi?
4. Mendeleev-Klapeyron tenglamasi qanday fizik qonunlarni biriktirgan?
5. Universal gaz qonuni qanday fizik ma'noga ega?
6. Van-der Vaals tenglamasini yozing.
7. Gazlarning molekulyar kinetik nazariyasining mohiyati nimada?
8. Dalton qonuni ta'riflang va matematik ifodasini yozing.
9. Moddalarning qattiq xolatini bayon qiling.
10. Qanday asosiy kristall panjara turlarini bilasiz?
11. Moddalarning suyuq xolatini bayon qiling.
12. Sirt taranglik koeffitsienti nima?
13. Sirt taranglikni qanday aniqlash usullarini bilasiz?
14. Suyuqlikning qovushqoqligi va oquvchanligi nima?
15. Suyuqliklarning qaynash temperaturasi va solishtirma bug'lanish issiqligi deb nimaga aytiladi?
16. Suv molekulasingin tuzilishini bayon qiling.
17. Qanday kimyoviy bog'lanish turlarini bilasiz?
18. Moddalarning plazma xolatini bayon qiling.
19. Uglerod (IV)-oksid 22°C temperaturada va 500 kPa bosimda xajmi $20 \text{ l bo'lgan idishda saqlangan}$. Uning massasini aniqlang.
20. $2,55 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosimda azot $0,125 \text{ m}^3$ xajmni egallaydi. O'zgarmas temperaturada shu gaz xajmini 10 m^3 ga etkazish uchun bosim qancha bo'lishi kerak?
21. 82°C va 86620 Pa bosimda biror gaz 150 m^3 xajmni egallaydi. N.sh.da bu gazning xajmi qancha bo'ladi?
22. 298°K va $9,594 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ bosimda gaz $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ xajmga ega. Shu gaz 353°K va $1,04 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bosimda qancha xajmni egallaydi?
23. Xloroform bug'i $1,34 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$, 364°K va $9,7 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ bosimda $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ xajmni egallaydi. Gazning doimiy konstantasi (R) ni (KDm/k.mol.K) aniqlang.
24. 312°K va 98740 Pa bosimda $1,73 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ gaz $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ xajmni egallasa, 293°K da shu gazni zichligi va molekulyar massasini (kg/mol) qancha bo'ladi?
25. Bosimi 1013250 Pa bo'lgan 1 mol metan qanday temperaturada $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ xajmni egallaydi?
26. 400°K da suv bug'i molekulalari harakatining o'rtacha arifmetik va o'rtacha kvadrat tezliklarini hisoblang?
27. Kislorod molekulasingin 20°C dan o'rtacha kvadrat harakat tezligini hisoblang.
28. Hajmi $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ bo'lgan idishda 408°K da $21,5 \text{ kg}$ benzol va $0,218 \text{ kg}$ toluol aralashmasi saqlansa, aralashmaning bosimi qanday bo'ladi?
29. 20°C da suv va butil spirtining uch xil eritmasi tomchilar soni stalognometrda ketma-ket o'lchangan. Suyuqliklarning massasi (kg) $4,64 \cdot 10^{-3}$; $4,616 \cdot 10^{-3}$; $4,622 \cdot 10^{-3}$ va $4,40 \cdot 10^{-3}$ ga teng. Tomchilar soni esa 29; 41; 57 va 75 ta. Har bir spirt eritmasining sirt tarangligini aniqlang. Suvning ayni temperaturada sirt tarangligi $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ teng.
30. Truton qoidasiga ko'ra $t_{qay}=132^\circ\text{C}$ bo'lgan xlor benzolning normal sharoitdagি solishtirma va molyar bug'lanish issiqliklarini hisoblang.

31.

II-bob. KIMYOVIY TERMODINAMIKA VA TERMOKIMYO ASOSLARI

ENERGIYA VA UNING MAVJUD BO'LISH SHAKLLARI. TERMODINAMIKA FANI

Tayanch iboralar: kamyoviy termodinamika; termodinamik sistema; faza va komponentlar; gomogen va geterogen sistemalar; izolyatsiyalangan va ochiq sistemalar; ichki energiya; entalpiya; ekzotermik va endotermik jarayonlar; qaytar va qaytmas jarayonlar; ekstensivlik va intensivlik parametrlar; termodinamik holat funksiyalar; termokimyoviy tenglamalar; erish, hosil bo'lish va yonish issiqliklari; entropiya; xarakteristik funksiyalar; kamyoviy moyillik; termodinamik potentsiallar; erkin va boglangan energiya.

Olamdagi har qanday jismda istalgan temperaturada molekula va atomlar to'xtovsiz harakatda bo'ladi. Ularning kinetik energiyalari yig'indisi jismning issiqlik energiyasini tashkil etadi. Molekulalardagi yoki jismning kristall panjarasidagi atomlarning o'zaro ta'sirlashuv potentsial energiyasi uning kamyoviy energiya zapasidir. Umuman, sodda qilib aytganda, kinetik energiya — jismning harakatdagi ish bajarish energiyasi, deyish mumkin. Energiyaning bu ikki turi kinetik va potentsial energiya bir-biriga o'tib turishi mumkin. Masalan, biror jism yuqoriga ko'tarilganda uning kinetik energiyasi kamayib, potentsial energiyasi ortadi. Bunda yerning tortish kuchiga qaxshi ish bajarilgan sari, kinetik energiya potentsial energiyaga aylana boradi.

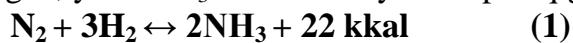
Biz kundalik turmushda doimo bir turdag'i energiyaning boshqa turdag'i energiyaga aylanishiga duch kelamiz. Masalan, metall parmalaganda parma qiziydi—mexanik energiyaning bir qismi issiqlik energiyasiga aylanadi, elektr toki motorni harakatga keltiradi—elektr energiyasi mexanik energiyaga aylanadi, ko'mir yoqilganda kkiyoviy energiya issiqlik va yorag'lik energiyasiga aylanadi va hokazo. Ammo bunda bir turdag'i energiyaning qancha miqdorda ikkinchi turdag'i energiyaga aylanganini bila olmaymiz.

Buni bilishda bizga termodinamika yordam beradi. Termodinamika grekcha «termo» va «dinamis», ya'ni «issiqlik» hamda «kuch» so'zlaridan olingan bo'lib, ma'nosi issiqlik bilan bog'liq bo'lgan kuchlar (energiya) to'g'risidagi fan demakdir. Bu fan turli xil energiyalarni va ularning o'zgarishini o'rganadi.

Termodinamika turli jarayonlarda energiyaning bir turdan ikkinchi turiga va sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga o'tishini, shuningdek, berilgan sharoitda jarayonlarning o'z-o'zicha borish yo'naliishi va chegarasini o'rganadigan fandir.

Termodinamika fan sifatida o'tgan asrning birinchi yarmida paydo bo'ldi va issiqlik jarayonlari hamda bug' mashinalarining ishini o'rganish natijasida rivoj topdi.

Kamyoviy termodinamika qonunlarini chuqur bilish turli kamyoviy jarayonlarni biz istagan yo'naliishda olib borish imkonini beradi. Masalan, azotni biriktirish muammosi bilan ko'pgina olimlar shug'ullangan, ya'ni NH_3 olish reaksiyasi ko'p vaqtgacha amalga oshmadi.



Nemis olimi Gaber termodinamik hisoblashlar asosida ammiak-ning chiqishi, ya'ni (1) reaksiyaning o'ng tomonga ketishi bosim va temperuuraga bog'liq ekanligini va ammiak sintezining eng qulay sharoiti 1000 atm bosim hamda 475—525°C ekanligini aniqladi.

Termodinamik usul hozirda metallurgiyada, plastmassalar, o'g'itlar, kamyoviy tolalar ishlab chiqarish sanoatida, yoqilg'ilarni qayta ishlashda va boshqalarda keng qo'llaniladi.

Termodinamika usulining kamchiligi shundaki, bu usul jarayonning ketish vaqtini aniqlab berolmaydi, chunki vaqt termodinamika tenglamalariga kirmaydi. Termodinamika usulini faqat makrosistemalar uchungina qo'llash mumkin. Bu usulni alohida atom, molekula, elektronlar uchun tatbiq etib bo'lmaydi.

Termodinamika qonunlarini o'rganishdan oldin termodinamikada keng qo'llaniladigan asosiy tushunchalar: sistema, jarayon va ularning turlari bilan tanishib chiqamiz. Atrof-muhtdan fikran ajratilgan jism yoki o'zaro ta'sir etadigan jismlar to'plami termodinamikada sistema deyiladi.

Hajm jihatdan termodinamik sistema turlicha: igna uchicha kichik va quyosh sistemasidek katta bo'lishi mumkin. Asosiy masala bunday sistemalarga termodinamika qonunlarini tatbiq etish mumkinligi yoki mumkin emasligidadir. Shu nuqtai nazardan alohida zarracha va cheksiz fazo termodinamik sistema bo'la olmaydi, chunki bularga termodinamika qonunlarini tatbiq etib bo'lmaydi.

Termodinamik sistemalar oddiy (kimyoviy bir jinsli), murakkab (kimyoviy har xil jinsli), igomogen (fizik bir jinsli), geterogen (fizik har xil jinsli), izolvatsivalangan (yopiq) yoki izolyatsivalanmagan (ochiq) bo'lishi mumkin. Oddiy sistemalarda hajmning hamma qismlari bir xil tarkibga va xossaga ega bo'ladi. Aksincha bo'lsa murakkab sistema deyiladi. Agar sistemaning tarkibiy qismlari bir-biridan chegara sirtlar bilan ajralgan oo'lmasa gomogen, aksinchasi geterogen sistema deyiladi. Agar sistema bilan tashqi muhit orasida modda ia energiya almashinuvi bo'lmasa, bunday sistema izolyatsiyalangan, aksinchasi izolyatsiyalanmagan sistema deyiladi.

Sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirtlar bilan ajraladigan va o'zining termodinamik xossalari bilan farq qiladigan qismi faza deyiladi. Sistemaning tarkibiy qismlari komponentlar deyiladi.

Termodinamik sistemaning xossalari uning parameMari yoki mustaqil o'zgaruvchilari bilan aniqlanadi. Sistemaning o'z-o'zicha o'zgara oladigan parametrlari mustaqil o'zgaruvchilari deyiladi. Masalan, gaz uchun bosim P va temperatura T yoki hajm V va T mustaqil o'zgaruvchilar bo'lishi mumkin. Agar mustaqil o'zgaruvchilar o'zgarmas holatga kelsa, sistemaning termodinamik xossalarda o'zgarish ro'y bermaydi. Bu holat sistemaning termodinamik muvozanat holati deyiladi.

Sistemaning barcha parametrlari ikki guruhga bo'linadi. Sistemaning miqdori va o'lchamiga bog'liq parametrlar ekstensivlik parametrlari deyiladi va bularga hajm, massa, entropiya kiradi. Sistemaning miqdoriga va o'lchamiga bog'liq bo'lmasan parametrlar intensivlik parametrlari deyilib, bularga temperatura, bosim, potentsial, molyar yoki solishtirma hajm kiradi.

Termodinamik sistemaning bir holatdan boshqa holatga o'tishi jarayon deyiladi.

Agar jarayon davomida termodinamik sistema qator o'zgarishlardan keyin yana awalgi holatga qaytsa, bunday jarayon aylanma jarayon yoki tsikl deyiladi. Bunda jarayon holat funktsiyalarining o'zgarishi nolga teng bo'ladi. Barcha termodinamik funktsiyalar ham holat funktsiyalari bo'lavermaydi. Masalan, jarayonning holat fiunktsiyalari bo'lgan sistemadan chiqadigan yoki unda yutiladigan issiqlik miqdori Q , sistema bajaradigan ish A sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liqidir. Termodinamikada sistema tomonidan yutiladigan issiqlik musbat ishora bilan, chiqadigan issiqlik manfiy ishora bilan belgilanadi (termokimyoda aksincha ishoralar qabul qilingan). Agar energiyaning berilish shakli bo'lgan ish A sistema tomonidan tashqi kuchlarga qarshi bajarilsa musbat, agar tashqi kuchlar sistema ustida ish bajarsa manfiy ishora bilan olinadi. Bajarilgan ish joullarda (j) yoki kilojoullarda (kj) o'lchanadi.

Agar jarayon o'zgarmas temperaturada bolsa ($T=const$) izo termik, agar o'zgarmas

bosimda bolsa ($P=const$) izobarik, agar o'zgarmas hajmda borsa ($V \text{ const}$) izoxorik jarayon deyiladi.

Agar jarayon vaqtida sistema tashqi muhit bilan issiqlik almashinmasa ($Q=const$) bu adiabatik jarayon deyiladi.

Izoxorik jarayondan boshqa har qanday termodinamik jarayonda energiyaning bir qismi kengayish ishiga sarflanadi. Izoxorik jarayonda sistemaga berilgan energiya faqat uning ichki energiyasining o'zgarishiga sarflanadi.

Termodinamikaga M. V. Lomonosov, D. P. Konovalov, R. Mayer, R. Klauzius, G. I. Gess, R. Joul, Gelmgolts, S. Karno, V. Gibbs, YA. Vant-Goff, V. Nernst va boshqalar asos solgan hamda uning rivoj lanishiga katta hissa qo'shganlar.

M. V. Lomonosov — issiqlikning mexanik nazariyasi asoschisi. Uzoq vaqtarga qadar issiqlikning tabiat haqida ikki xil fikr hukm surib keldi. Birinchi gipotezaga ko'ra jism qizdirilganda u issiqlik oladi, sovitilganda esa issiqlik beradi, ya'ni qizigan jism shu jism moddasi bilan issiqlik aralashmasidan iborat. Boshqacha aytganda, issiqlik ham modda. U istalgan jismga kira oladi va undan chiqqa oladi. Bu fikrni 1613 yilda ilgari surgan Italiya astronomi va fizigi Galileo Galiley (1564—1642) issiqlik moddasiga flogiston, ya'ni teplorod deb nom berdi. Uning fikiriga ko'ra flogiston jismlar orasida turlicha taqsimlanadi. Jismda u qancha ko'p bo'lsa jism temperaturasi shimcha yuqori bo'ladi.

Ikkinchi gipotezani 1620 yilda ingliz filosofi R. Bekon ilgari surdi. U bolg'a bilan urilganda temir parchasining qizishiga va jismlar bir-biriga ishqalanganda uchqun hosil bo'lishiga asoslanib, issiqlik jismdagi nihoyatda mayda zarrachalarning ichki harakatidan iborat vajism temperaturasi undagi zarrachalarning harakat tezligi bilan aniqlanadi, degan xulosaga keldi. Bu nazariya fanda issiqlikning mexanik nazariyasi degan nom oldi. Uni asoslash va rivojlantirishga' rus olimi M.V.Lomonosov katta hissa qo'shdi.

"Juda yaxshi ma'lumki,—deb yozgan edi M V. Lomonosov,— issiqlik harakat tufayli vujudga keladi: qo'l bir-biriga ishqalanganda isiydi, yog'och alanga olib ketadi, tosh toshga urilganda uchqun paydo bo'ladi, temirga tez-tez kuchli zarba tushib tursa, qizib ketadi, zarba to'xtatilganda issiqlik kamayib, nihoyat jism soviydi".

M.V.Lomonosov shunday xulosaga keladi: "Bularning hammasidan ravshanki, issiqlik uchun yetarli asos harakatdadir".

Harakat materiyasiz sodir bo'la olmasligi sababli issiqlik uchun yetarli asos biror materianing harakatida bo'lishi kerak. Jismlar ikki xil harakatda bo'ladi: umumiylar harakat — bunda bir jism tinch holatda turgan boshqa jismga nisbatan o'z joyini o'zgartiradi va ichki harakat — bukda materianing sezilmas zarrachalari o'z o'rnini o'zgartiradi. Umumiylar harakat juda tez bo'lganda ham issiqlik hosil bo'lishi kuzatilmaydi, aksincha, bunday haryakat bo'limganda ham issiqlik paydo bo'lishi kuzatiladi. Demak, ravshanki, issiqlik materianing ichki harakatidir.

Keyingi o'tkazilgan tajribalar Lomonosovning issiqlik haqidagi bu fikrlari tamoman to'g'ri ekanligini ko'rsatdi.

Ish deganda nimani tushunamiz? Mexanik ish bajarish — qarshilikni, molekulyar kuchlarni, og'irlik kuchini va boshqa kuchlarni yengish demakdir. Jismni qismlarga bo'lish, yukni ko'tarish, reoslardan poyezdlarni tortish, prujinani siqish — bularning hammasi ish bajarish ma'lum vaqt oralig'ida qarshilikni yengish demakdir. Gazni, suyuqlikni, qattiq jismni siqish — ish bajarishdir. Bu ishlar bir-biriga o'xshamasa ham, ularda bitta umumiylar bor, ish harakat bilan bog'liqdir; yuk ko'tariladi, poyezd siljiydi, porshen dvigatel silindrda sirpanadi. Harakatsiz ish yo'q, lekin ish tartibli harakat bilan bog'liq; yukning hammasi yuqoriga tomon siljiydi, porshen silindrda bir yo'naliishda harakatlanadi. Demak, ish tartibli harakatning bir sistemadan boshqa sistemaga uzatilishidan iborat. Issiqlik ham harakatning

bir sistemadan boshqa sistemaga uzatilishidan iborat. Shu jihatdan ular bir-biriga o'xshaydi. Lekin ular orasida printsipial farq bor. Issiqlik—molekulalarning tartibsiz harakatining uzatilishi. Ish — tartibli, bir tomonqa yo'halgan harakatning uzatilishi.

Tartibsiz harakatning iloji boricha ko'p qismini qanday qilib tartibli harakatga aylantirish, issiqlik yordamida qanday qilib eng ko'p ish bajarish murnkin — terrnodinamikaning muhim vazifasi ana shu masalani hal etishdan iborat.

Lomonosov Mixail Vasilevich (19.XI.1711—15.IV.1765), rus olimi, Peterburg Fanlar akademiyasining akademigi. 1731—1735 yillarda Moskva slavyan akademiyasida, 1735 yilda Peterburg universitetida, 1736—1739 yillarda Marburg universitetida ta'lif olgan.

1741—1745 yillarda Peterburg Fanlar akademiyasida ishlagan. Uning asosiy ilmiy ishlari matematika, fizika, kimyo, astronomiya va er haqidagi ilmlarga bag'ishlandi. 1936 yilda moddalar massasining saqlanish qonunini, 1744—1748 yillarda issiqlikning mexanik nazariyasini yaratdi.

1747—1752 yillarda fizik kimyo faniga asos soldi. Anorganik pigment, shisha, chinni, rangli shishalar olish texnologiyasini, temir mis, oltingugurt, sulfat va xlorid kislotalar olish usullarini yaratdi. Neft, ko'mir, torf va kahrabolarning organik dunyodan hosil bo'lishini isbotladi.

M.V.Lomonosov ilm-fanning deyarli barcha sohalari bilan shug'ullangan ulug' olim, 1956 yili kimyo va tabiiy-fanlar sohasidagi katta ishlar uchun M. V. Lomonosov nomidagi Oltin medal ta'sis etilgan.

Bekon Rodjer (1214—1292), ingliz filosofi va tabiatshunosi. U Oksford universitetida ta'lif olgan. 1247 yilgacha Parij va so'ngira Oksford universitetlarida ishlagan. U tabiatshunosiik bilan birga alkimyo bilan ham shug'ullangan, metallarning kelib chiqishi, tarkibi, olinishi va tozalash usullarini topgan. U yonayotgan modda yopiq idishda havoning yo'qligidan o'chadi, degan fikrni birinchi bo'lib aytgan olimdir.

ICHKI ENERGIYA VA ENTALPIYA

Turli xil termodinamik jarayonlarda jism ichidagi energiya o'zgarishlari uning ichki energiyasining o'zgarishi bilan bog'lab tushuntiriladi. Ichki energiya moddaning to'liq zapas energiyasini ifodalaydi. Ichki energiya harakatlanayotgan molekulalarning kinetik energiyasi, ularning potentsia) energiyasi, elektronlar energiyasi. atom yadrolari energiyasi va nur energiyasining yig'indisidan iborat, lekin bunga umuman jismning kinetik energiyasi va jism holatining potentsial energiyasi kirmaydi. Ichki energiya moddaning tabiatni va miqdoriga, shuningdek, uning rnavjud bo'lish sharoitlariga bog'liq. Ichki energiya odatda U harfi bilan ifodalanadi. Kimyoviy jarayonlarda ichki energiyaning hammasi to'liq namoyon bo'lmaydi. shuning uchun biz real jarayonlarda ichki energiya zapasining o'zgarishinigina o'rganamiz. Ichki energiya jismnyng holati bilan aniqlanadi, ya'ni u holat funksiyasidir, shu jihatdan u ish bilan issiqlikdan farqlanadi. Ish bilan issiqlik jarayonning qanday o'tganligiga bog'liq, ichki energiyaning o'zgarishi esa moddaning bir holatdan ikkinchi holatga qanday yo'l bilan o'tganligidan qat'i nazar ana shu ho-latlarning o'ziga bog'liq. Masalan, moddaning boshlang'ich holatida ichki energiyasi U_1 , oxirgi holatida U_2 bo'lsa, ichki energiyaning o'zgarishi

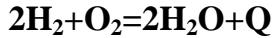
$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Shunday qilib, moddaning har qaysi holatiga muayyn ichki energiya muvofiq keladi.

Sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda uning ichki energiyasi ortishi yoki kamayishi mumkin, shunga ko'ra ichki energiyaning o'zgarishi ΔU musbat yoki manfly ishorali bo'ladi. ΔU musbat bo'lsa sistemaga issiqlik yutilgan, manfiy bo'lsa sistemadan

issiqlik olingen (chiqarilgan) deymiz.

Faraz qilaylik yopiq idishda quyidagicha ekzotermik reaksiya borayotgan bo'lsin:



Dastlabki moddalarning (H_2 va O_2) ichki energiya zapasi U_1 , reaksiya mahsulotiniki (H_2O) U_2 deylik, Reaksiya vaqtida issiqlik 'ajralib chiqyapti va demak, $U_1 > U_2$. Bu energiyalarning farqi issiqlik energiyasiga aylanmoqda. Bu issiqlik miqdorini tajriba yo'li bilan aniqlasak bo'ladi va ΔU orqali topa olamiz. Lekin ichki energiyalar U_1 va U_2 ning absolyut qiymatlarini aniqlab bo'lmaydi. Agar biror sistenlaga ma'lum miqdorda Q issiqlik bersak va agar si sterna haj mi o'zgarmasa ($V=\text{const}$), bu berilgan issiqlik sistema ichki energiyasini oshirishga sarflanadi:

$$Q_v = \Delta U \text{ yoki } Q_v = U_2 - U_1$$

Natijada sistema temperaturasi ortadi. Umumiy holda esa sistemaga berilgan issiqlik uning ichki energiyasining o'zgarishiga va ish bajarishga sarf bo'ladi, buni biz termodinamikaning birinchi qonunida ko'ramiz.

Yana bir termodinamik funktsiya entalpiyadir (H). Entalpiya izobarik jarayonlarda termodinamik sistemaning holatini ko'rsatuvchi muhim kattaliklardan biridir. Ichki energiya kabi entalpiya ham jarayonning borish yo'liga bog'liq bo'lmay, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq. U ichki energiya bilan quyidagicha bog'langan:

$$H = U + PV$$

bu yerda P — bosim, V — sistemaning hajmi.

Termodinamik tenglamalar yordamida entalpiyaning absolyut qiymatini aniqlab bo'lmaydi.

Shuning uchun amalda sistema entalpiyasining o'zgarishi ΔH aniqlanadi:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

bu yerda H_1 va H_2 — sistemaning tegishlicha dastlabki va oxirgi holatdagi entalpiyalari.

Suyuq va qattiq holatlar uchun U va H bir xil ma'noga ega bo'lib, gaz holatdagi sistemalarda U bilan H o'zaro farqlanadi.

Demak, ichki energiya va entalpiyaning qiymati qanday o'zgarishiga qarab sistemaning (moddaning) kimyoviy energiyasi ortadi yoki kamayadi.

TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI

Termodinamikaning birinchi qonuni energiyaning saqlanish qonunining xususiy holi bo'lib, energiya ish va issiqlik tarzida bir-biriga aylanadigan jarayonlarda energiyaning o'zgarishini ifodalaydi.

Energiyaning saqlanish qonuni termodinamik sistemalarga tatbiq qilinsa shunday ifodalanadi: izolyatsiyalangan (tashqi muhit bilan energiya almashinmaydigan) sistemaning energiyasi o'zgarmaydi, faqat ekvivalent nisbatlarda bir turdan ikkinchi turga aylanishi mumkin. Masalan, 1 kgm mexanik ish 9,81 Joul issiqlik energiyasiga ekvivalent (shu sababli keyingi vaqtarda ish bilan issiqlik bir xil birlikda — Joullarda o'lchanadigan bo'ldi).

Termodinamikaning birinchi qonuni matematik tarzda quyidagicha ifodalanadi:

$$Q = \Delta U + A \text{ yoki } \Delta U = Q - A$$

ya'ni bar qanday jarayonda sistemaga berilgan issiqlik ichki energiyaning o'zgarishiga (Q) va tashqi kuchlarga qarshi ish (A) bajarishga sarflanadi yoki har qanday sistema ichki energiyasining o'zgarishi ΔU sistemaga berilgan issiqlik bilan sistemaning bajargan ishi orasidagi ayirmaga teng.

Termodinamikaning birinchi qonunidan muhim' xulosa kelib chiqadi: issiqlik sarflamay turib ish bajarib bo'lmaydi. Bu qonunning boshqacha ta'rifi ham bor: izolyatsiyalangan

sistemada barcha turdag'i energiyalar yig'indisi o'zgarmas miqdordir.

Birinchi qonunning matematik ifodasiga uchta kattalikdan faqat bittasi — ichki energiyaning o'zgarishi sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlari bilan aniqlanadi va bu holatga qaysi yo'l bilan o'tilganiga bog'liq emas. Qolgan ikkita kattalikning (Q va A) qiymati esa jarayon qaysi usulda bajarilganiga bog'liq.

Ichki energiya tushunchasi sistemaga, ish va issiqlik tushunchalari jarayonlarga oid bo'lGANI uchun, agar sistemada bo'ladigan o'zgarishjuda kichik bo'lsa,

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

Bu yerda, δQ — sistemada yutiladigan cheksiz kichik issiqlik miqdori; dU — sistema ichki energiyasining cheksiz kichik o'zgarishi; δA — sistema bajaradigan cheksiz kichik ish.

Agar sistema ish bajarmasa, berilgan issiqlik faqat sistema ichki energiyasini ortishiga ketadi va sistemaning temperaturasi ortadi, bunda

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

Agar jarayon vaqtida sistemaning ichki energiyasi o'zgarmay qolsa, berilgan issiqlik faqat ish bajarishga sarf bo'ladi Bunda sistemaning ichki energiyasi, demak, temperaturasi o'zgarmaydi:

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

Agar sistema tashqaridan issiqlik olmasa va tashqariga issiqlik bermasa ya'ni issiqlik almashinish bo'lmasa, u holda sistema o'zining ichki energiyasi hisobiga ish bajaradi:

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

Termodinamikaning 1 qonuniga ko'ra izolyatsiyalangan (alohida olingan) sistemaning umumiy energiyasi doimo o'zgarmas qiymatga ega bo'ladi.

Termodinamikaning 1 qonuni juda katta falsafiy ahamiyatga egadir. U energiyaning yo'qolib ketmasligini tasdiqlash bilan birga, moddaning ham yo'qolmasligini tasdiqlaydi, chunki energiya moddasiz bo'lismumkin emas. Moddaning har qanday o'zgarishi energiyaning o'zgarishiga olibkeladi.

Misol tariqasida ideal gazning kengaygan vaqtida bajargan ishini ko'rib chiqamiz. Biror silindra V hajmli ideal gaz bor va silindrini porshen bilan silindr o'rtasida isqalanish yo'q deb faraz qilaylik. Porshen yuzasi S , gazning bosimi p . Unda gazning porshenga bosimni pS . Bu bosim tosh va porshenning umumiy og'rligi P bilan muvozanatda turadi, deylik:

$$P=pS$$

Bu yerda P — gazning kengayish kuchi.

Agar gaz bir oz isitilsa, gaz kengayib, porshenni h balandlikka ko'taradi.

Gaz: kengayganda bajjargan ish:

$$\begin{aligned} \delta A &= Ph = PSh & (4) \\ Sh &= \Delta V \end{aligned}$$

bo'lganligi uchun

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

bu yerda ΔV hajm o'zgarishi.

Hajmning cheksiz kichik o'zgarishida bajargan cheksiz kichik ish miqdori:

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

Izoxorik jarayon uchun, ya'ni $V=const$ bo'lganda $\Delta V=0$. Unda $\Delta dA=0$, ya'ni izoxorik jarayonda gaz kengayganda bajarilgan ish nolga teng. Bu holda $\Delta Q=\Delta U$ va gazga berilgail issiqlik gazning ichki energiyasini oshirishga sarflanadi.

Izobarik jarayonda, ya'ni $p=const$ bo'lganda ($dA=PdV$ ni integrallasak (V_1 va V_2 chegarasida))

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

ya'ni bajarilgan ish bosimning hajm o'zgarishlariga ko'paytmasiga teng:

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

$p=const$ bo'lganda 1 mol gazning holat tenglamasi

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

Bu qiymatlar (8) tenglamaga qo'yilsa,

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

Demak, o'zgarmas bosimda 1 mol gazning keng^yishdagi bajargan ishi universal gaz doimiysining temperaturalar farqiga ko'paytmasiga teng,

Agar $T_2 - T_1 = 1^\circ$ bo'lsa, $A = R$ bo'ladi, ya'ni 1 mol ideal gaz 1° ga isitilgandagi kengayishda bajarilgan ish universal gaz doimiysi R ga teng.

Izotermik jarayon ($T=const$) V va p o'zgaruvchan bo'ladi. Ideal gazning holat tenglamasi $pV = RT$ dan foydalanib (6) tenglamada p ni V bilan almashtiramiz:

$$P = RT/V; dA = RTdV/V \quad (11)$$

(10) tenglamani V_1 va V_2 oraliq'ida integrallaymiz:

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

Shunday qilib, izotermik jarayonda 1 mol ideal gaznyang kengayishida bajarilgan ish:

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

Gazning bosimi uning hajmiga teskari proportsional bo'lgani uchun

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

deb yozsak bo'ladi.

Adiabatik jarayonda, ya'ni $Q=const$ va $dQ=0$ bo'lganda, gazning bosimi, temperaturasi va hajmi o'zgaradi:

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

bundan

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

Shunday qilib, adiabatik jarayonda gazning kengaysh ishi ichki energiyaning kamayishi hisobiga ro'y beradi.

Gaz adiabatik kengayganda soviydi, adiabatik siqilganda isiydi. Bu hodisalardan texnikada, masalan, sovitish apparatlarida foydalaniladi.

Termodinamikaning birinchi qonuni ko'pchilik tadqiqotchilarining hech nima sarflamay turib ish bajaradigan dvigatel qurish haqidagi o'y-fikirlarni puch ekanligini ko'rsatdi. Shu sababli bu qonun quyidagicha ham ta'riflanadi:

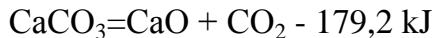
birinchi turdag'i abadiy dvigatelning bo'lishi mumkin emas.

TERMOKIMYO

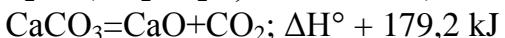
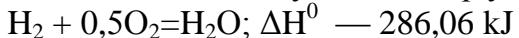
Deyarli barcha kimivviy reaksiyalarda issiqlik holidagi energiya yutiladi yoki chiqariladi. Yutilgan yoki chiqarilgan energiya miqdori reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi. Fizik kimyoning va kimyoviy termodinamika reaksiyalarining (jarayonlarning) issiqlik effektini, moddalarning issiqlik sig'imi o'rganadigan bo'limi termokimyo deyiladi. Issiqlik chiqishi bilan boradigan reaksiyalar ekzotermik, issiqlik yutilishi bilan boradiganlari endotermik reaksiyalar deyiladi. Issiqlik effekti odatda reaksiyaga kirishayotgan 1 mol modda uchun olinadi va kilokaloriya eki kilojoullarda ifodalanadi.

Issiqlik effekti tajribada kalorimetrlar yordamida o'lchanadi.

Termodinamikada sistemaga berilgan va unga yutilgan issiqlik musbat, sistemadan olingan, ya'ni undan ajralib chiqqan issiqlik esa manfiy ishora bilan belgilanadi, termokimyoda buning aksicha, yutilgan issiqlik manfiy, ajralib chiqadigan issiqlik esa musbat ishora bilan belgilanadi. Masalan:



reaksiyalarning birinchisida issiqlik ajralib chiqadi, ikkinchisida esa issiqlik yutiladi. Bu termokimyoviy ifodalash bo'lsa, termodinamikaviy ifodalash quyidagicha bo'ladi:



Oddiy moddalardan 1 mol murakkab moddaning hosil bo'lishida ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik shu murakkab moddaning hosil bo'lish issiqligi deyiladi. Issiqlik chiqishi bilan hosil bo'lgan moddalar odatdag'i sharoitda issiqlik yutilishi bilan hosil bo'lgan moddalarga qaraganda barqarorroq bo'ladi.

Murakkab moddaning 1 moli oddiy moddalarga ajralganda chiqqan yoki yutilgan issiqlik ajralish, issiqligi deyiladi. 1 mol modda 300 — 400 mol erituvchida eriganda ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik erish issiqligi deyiladi. Erish issiqligi erigan modda bilan erituvchining nisbiy miqdoriga bog'liq bo'ladi. Qattiq modda suvda eritilganda moddaning kristall panjarasi buziladi va bunda energiya sarflanadi. Shu bilan bir vaqtida erigan modda molekulalari erituvchi molekulalari bilan reaksiyaga kirishadi (gidratlanish yoki solvatlanish reaksiyalari), bunda, odatda issiqlik ajralib chiqadi. Demak, erish issiqligi kristall panjaraning buzilish issiqligi bilan gidratlanish yoki solvatlanish issiqligining algebraik yig'indisidan iborat.

Termodinamikaning birinchi qonuni issiqlik effekti bilan sistema ichki energiyasining yoki entalpiyaning o'zgarishi orasidagi munosabatni aniqlashga imkon beradi. O'zgarmas hajmda boradigan, ya'ni izoxorik jarayonlar uchun

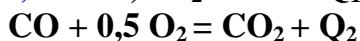
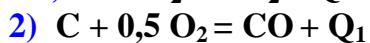
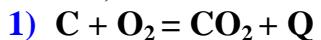
$$Q_V = -\Delta U$$

ya'ni, bunday jarayonlarning issiqlik effekti sistema ichki energiyasining kamayishiga teng. Izobarik jarayonlar uchun esa

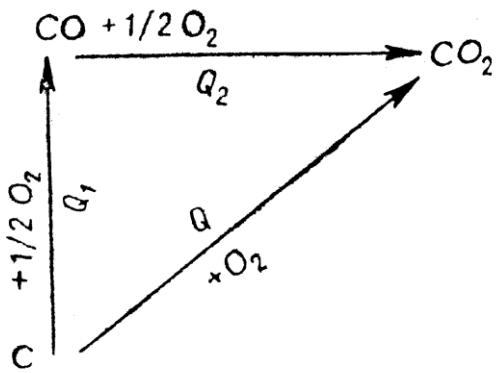
$$Q_P = -\Delta H$$

ya'ni, o'zgarmas bosimda boradigan jarayonlarning issiqlik effekti sistema entalpiyasining kamayishiga teng. V va N ning o'zgarishi sistema bosib o'tgan yo'lga bog'liq bo'lmasligi uchun o'zgarmas bosim va hajmda boradigan jarayonlarning issiqlik effekti ham sistema bosib o'tgan yo'lga bog'liq emas va uning qiymati sistemaning boshlang'ich hamda oxirgi holatlari bilan belgilanadi.

Reaksiya issiqlik effektining jarayon bosib o'tgan yo'lga bog'liq emasligini 1836 yilda rus akademigi Gess tajribada aniqladi. Gess qonuniga ko'ra, kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti reaksiyada ishtirok etadigan moddalarning boshlangich va oxirgi holatlarigagina bog'liq, lekin boshlang'ich holatdan oxirgi holatga qanday yo'l bilan o'tilganiga bog'liq emas. Masalan, uglerod kislrorodda yondirilganda karbonat angidrid ikki xil yo'l bilan hosil bo'lishi mumkin (6-rasm):

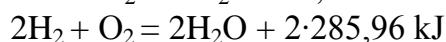
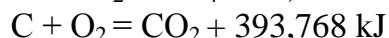


$$\text{Q} = \text{Q}_1 + \text{Q}_2$$



6-rasm. Gess qonunini tasvirlovch sxema.

Moddalar o'zaro reaksiyaga kirishib boshqa moddalarga aylanishida qancha issiqlik chiqishi yoki yutilishini aniqlash uchun Gess qonuniga ko'ra, boshlang'ich va oxirgi moddalarning hosil bo'lish issiqligini bilish kerak. Masalan: $\text{CH}_4+2\text{O}_2=\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O}+\text{Q}$ reaksiyada moddalarning elementlardan hosil bo'lish issiqliklari quyidagicha:

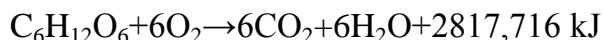


Reaksiyaning issiqlik effekti:

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

Demak, Gess qonuniga ko'ra, reaksiyaning issiqlik effekti reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lish issiqliklari yig'indisi bilan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisi orasidagi ayirmaga teng.

Gess qonuni fiziologiyada katta ahamiyatga ega: organizmda ovqat mahsulotlar oksidlanganda qancha energiya chiqarishi shu qonun asosida hisoblab topiladi va ovqatlarning kaloriyaliligi hamda to'yimliligi aniqlanadi. Masalan, glyukozaning bevosita oksidlanishida



2817,7 kJ issiqlik chiqadi. Lekin organizmda glyukozaning oksidlanishi bevosita yukoridagi reaksiya asosida emas, balki u bir qancha oraliq bosqichlar orqali boradi. Ammo shunday murakkab jarayonlar natijasida ham oxirida karbonat angidrid va suv hosil bo'ladi. Demak, Gess qonuniga ko'ra, 1 mol glyukozaning ana shunday murakkab jarayonlar orqali oksidlanishidan chiqqan energiyalarning umumiy miqdori 2817,7 kJ ga teng. Bu energiyaning ko'p qismi ishga aylanadi va oz qismigina tana temperaturasini bir me'yorda saqlab turishga sarflanadi.

Termokimyo yordamida olingan ma'lumotlar kimyoviy ishlab chiqarishning optimal texnologik rejimlarini tanlashga, shuningdek, moddalarning energetik xarakteristikalarini bilan ularning tuzlishi, tarkibi, barqarorligi va reaksiyaga kirishish xususiyati orasidagi bog'lanishni aniqlashga imkon beradi.

Gess German Ivanovich (7.VIII.1802—12.XII.1850), rus kimyogari. Fanlar akademiyasining akademigi.

Derpt va Stokholm universitetlarida o'qigan. 1830 yildan Peterburg texnologik institutida professor bo'lib ishlagan. U termokimyo fanining asoschilaridan biri. U bir gramm ekvivalent har qanday kuchli kislotani kuchli ishqor bilan neytrallaganda bir xil miqdorda issiqlik energiya (13,5 kkal) si chiqishini aniqladi. 1840 yilda termokimyoning asosiy qonunini — reaksiyaning issiqlik effekti reaksiyaga kirishayotgan moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq ekanligi haqidagi qonunni kashf etdi.

Olim Kavkaz neftining tarkibini, maydalangan platina sirtiga modda yutilishini va undan katalizator sifatida foydalanish mumkinligini aniqlagan. Kumush telluriddan kumush ajratib olgani uchun kumush tellurid Gess sharafiga gessit deb ataldi.

TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI. ENTROPIYA VA UNING O'ZGARISHI

Termodinamikaning birinchi qonuni termodinamik jarayonning energetik balansini to'zishga imkon beradi, ya'ni izolyatsiyalangan sistemada energiyaning umumiyligi zapasi o'zgarmas ekanligini ko'rsatadi. Lekin bu qonun energiyaning o'zatilish yo'naliishi, termodinamik jarayonning sodir bo'lislis ehtimolligi va yo'naliishi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi. Tabiatda sodir bo'ladijan va ishlab chiqarishda amalga oshiriladigan jarayonlar faqat ma'lum yo'naliishdagina o'z-o'zicha ketishi mumkin. Birinchi qonun bu jarayonlarning teskari yo'naliishda ham borishini ta'qilamasada, ular teskari yo'naliishda o'z-o'zicha bormaydi. Masalan, eritma o'z-o'zicha hosil bo'ladi, lekin tashkil etuvchi komponentlarga o'z-o'zicha ajralmaydi. Issiqlik energiyasi faqat issiqlik jismidan sovuq jismga o'z-o'zicha o'tadi, elektr energiyasi yuqori potentsialli joydan past potentsialli joyga o'z-o'zicha boradi, suv yuqoridan pastga o'z-o'zicha oqib tushadi. Boshqacha aytganda, energiya intensivlik faktori katta joydan intensivlik faktori kichikroq; joyga o'z-o'zicha o'zatiladi. Energiyaning qiymatini aniqlaydigan ikkinchi faktor sig'im faktori bo'lib, unga elektr miqdori, moddaning xajmi, issiqlik sig'imi kiradi.

Qaytar va qaytmas jarayonlar. Agar sistema bir muvozanat holatidan ikkinchi holatga uzlusiz oraliq muvozanat holatlari orqali juda sekin o'tsa, bunday o'zgarish qaytar jarayon deyiladi. Bunda ikki muvozanat holat orasida holat parametrlari juda kam o'zgaradi va holat parametrlarini juda kam o'zgartirish yo'li bilan sistemanı avvalgi muvozanat holatiga qaytarish mumkin.

Qaytar jarayonlarga qattiq kristall jismning suyuqlanishini, suyuqliklarning bug'lanishini, kimyoviy birikmalarining dissotsialanishini va boshqalarni misol keltirish mumkin. To'yingan eritmadan kristallga tushirishni amalda qaytar jarayon deb hisoblash mumkin, bunda bosim va temperaturaning salgina o'zgarishi ham bur hosil bo'lishi yoki kondensatlanishga va, demak, moddaning cho'kishi yoki erishiga sabab bo'ladi. Muvozanatdagi jarayonni qaytar jarayon deyish mumkin, shuningdek, har qanday qaytar jarayon muvozanatga keladi. Qaytar jarayonlar o'z-o'zicha sodir bo'lmaydi, ularni amalga oshirish uchun tashqaridan energiya sarflash kerak.

Qaytmas jarayonlar, odatda, o'z-o'zicha va faqat bir yo'naliishda — muvozanat holatiga yaqinlashadigan yo'naliishda boradi va bu muvozanat qaror topgach, jarayon to'xtaydi. Masalan, issiqlikning qaynoq jismidan sovuqroq jismga o'tishi, o'ta sovitilgan suyuqlikning kristallanishi yoki o'ta qizdirilgan suyuqlikning bug'lanishi, gazlar yoki suyuqliklarning o'zaro diffuziyalanishi va boshqalar.

Qaytar va qaytmas jarayonlarni xarakterlash uchun termodinamikada ko'p qo'llaniladigan intensivlik faktori va sig'im faktori tushunchalariga to'xtalib o'tamiz. Intensivlik faktori ayni turdag'i energiyaning kuchlanishini, boshqacha aytganda, potentsialini bildiradi. Masalan, elektr energiyaning intensivlik faktori elektr zaryad potentsialidir, hajmiy energiyaning intensivlik faktori — bosim, temperatura esa issiqlikning intensivlik faktoridir. Energiyaning miqdorini bildiradigan sig'im faktoriga elektr energiyada elektr miqdori, hajmiy energiyada moddaning hajmi, issiqlik uchun issiqlik sig'imi kiradi.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga ko'ra izolyatsiyalangan sistemalarda o'z-o'zicha

boradigan jarayonlar energiyaning yuqori darajadan past darajaga o'tish yo'nalishidagina borishi mumkin va jarayon sistemaning barcha qismlarida energiya tenglashgunga qadar davom etadi. Ikkinchisi qonunga shunday ta'rif berish mumkin: Har qanday sistema energiyaning intensivlik faktori tenglashadigan muvozanat holatiga kelishga harakat qiladi. Bu qoidani issiqlikka tatbiq etsak shunday ifodalanadi: issiqlik sovuq jismidan issiqlik jismga o'z-o'zicha o'tishi mumkin emas.

Har qanday energiyaning miqdori intensivlik faktorining sig'im faktoriga ko'paytmasiga teng: elektr energiyasi — potentsialning elektr miqdoriga ko'paytmasiga, hajmiy energiya — bosimning hajmiga ko'paytmasiga, issiqlik miqdori esa jism issiqlik sig'imining temperaturaga ko'paytmasiga teng. Sistemaning ayrim qismlarida energiyaning intensivlik faktori turlichcha bo'lqandagina bu sistemada jarayon o'z-o'zicha boradi. Jarayon qaysi yo'nalishda o'z-o'zicha borishini ko'rsatish uchun entropiya degan tushuncha kiritilgan.

Issiqlikning hammasi boshqa tur energiyaga tuliq aylana olmaydi, uning shu sharoitda energiyaning boshqa turlariga aylana olmaydigan, guyo "ahamiyatsiz" qismi ham bor. Ana shu qismining ulchovi, entropiya deyiladi. Entropiya — izolyatsiyalangan sistemalarda jarayonnydg qaytmaslik ulchovi, energiyaning o'z-o'zicha boshqa formalarga aylana olmaydigan turga o'tish o'lchovidir. Termodinamik holat funksiyasi bo'lgan entropiya tushunchasini fanga XIX asrning o'rtalarida R. Klauzius kiritган.

Ma'lumki, sistema ehtimolligi kamroq bo'lgan holatdan ehtimolligi ko'proq bo'lgan holatga o'z-o'zicha o'tishga harakat qiladi. L. Boltzman entropiya S sistema holati termodinamik ehtimolligi (W) ning logarifmiga proporsional bo'lishini ko'rsatdi:

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

bunda: K — Boltzman doimiysi ($K = R/N = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/grad; bunda R — universal gaz doimiysi, N — Avogadro soni).

Entropiya S jarayonda yutilgan yoki chiqqan issiqlik Q va temperatura T orasida quyidagi bog'lanish bor:

$$dS=\delta Q/T$$

Bu tenglama termodinamika ikkinchi qonuning analitik ifodasidir. Agar jarayon o'zgarmas temperaturada borsa, u holda

$$\Delta S=Q/T$$

Demak, istalgan jarayonda entropianing o'zgarishi yutilgan yoki ajralib chiqqan issiqlikning temperaturaga nisbati bilan o'lchanadi. Bundan ko'rindiki, entropiya holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi sistemaning boshlangich va oxirgi holatlarigagina bog'liq. Entropiya J/grad·kg, J/grad·mol yoki J/ grad·kmol hisobida ifodalanadi.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni jarayonlarning qaytarligi bilan bog'liq. Agar jarayon to'g'ri va teskari yo'nalishda olib borilganda sistema va uni o'rab turgan muhit o'zining avvalgi holatiga qaytsa, bunday jarayon termodinamik qaytar jarayon deyiladi. Agar jarayon natijasida sistemada yoki uni urab turgan muhitda yuqolmaydigan o'zgarishlar qolsa, u holda jarayon qaytmas deyiladi.

Entropiya jarayonlarning qaytarlik o'lchovi bo'lib, qaytar jarayonda uning o'zgarishi nolga teng, ya'ni $S=const$.

Qaytmas jarayonlar boradigan sistema uchun esa

$$dS>\sigma Q/T$$

ya'ni qaytmas jarayonlarda sistemaning entropiyasi maksimumga qadar ortib boradi. Bu shart ($dS>0$) faqat izolyatsiyalangan sistemalar uchun umuman to'g'ri keladi. Sistemaning ayrim qismlarida esa unga teskari jarayonlar ham sodir bo'lishi mumkin.

Statistik termodinamikaga ko'ra entropiya sistemadagi molekulalarning tartibsizlik o'lchovidir. Molekulalarning issiqlik harakati qancha kuchli, tartibsizligi yuqori darajada

bo'lsa, sistemaning entropiya qiymati ham shuncha katta bo'ladi.

Shunday qilib, termodinamikaning ikkinchi qonuniga quyidagicha ta'rif berish mumkin:
izolyatsiyalangan sistemaning entropiyasi qaytmas jarayonlarda ortib boradi, qaytar jarayonlarda o'zgarmasdan qoladi, lekin u hech qachon kamaymaydi.

Entropiya haqidagi tushunchadan foydalanib, termodinamikaning ikkala qonunini birlashtirish mumkin:
qaytar jarayonlar uchun

$$TdS = dU + \delta A$$

yoki

$$dU = TdS - \delta A$$

va umuman barcha jarayonlar uchun

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

Demak,

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

Bu formula jarayon qaytar bo'lgandagina sistema maksimal ish bajarishini ko'rsatadi.

TERMODINAMIK POTENTSIALLAR

Qaytar protsessda berilgan sharoitlarda sistema bajargan ishni hisoblab topishga yordam holatini aniqlovchi o'zgaruvchilar asosida olingan funktsiyalar termodinamik potentsiallar deyiladi. Termodmamik potentsiallar holat funktsiyalaridir, ya'ni ularning o'zgarishi faqat boshlang'ich va oxirgi holatga bog'liq, lekin o'tilgan yo'lga bog'liq emas. Qaysi funktsiya termodinamik potentsial rolini o'ynashi sistema qanday sharoitda ekanligiga qarab belgilanadi.

Termodmamik potentsiallar jumlasiga izoxoro-izotermik potentsial F , izobaro-izotermik potentsial Z , ichki energiya U va entalpiya H kiradi. Amalda izoxoro-izotermik va izobaro-izotermik potentsiallar ko'p qo'llanilgani uchun biz shularning o'zgarishlarini batafsilroq ko'rib chiqamiz.

O'zgarmas temperatura va hajmda boradigan jarayonlar uchun termodinamika ikkala qonunlar ifodasidan quyidagicha yozish mumkin:

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

yoki

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

Bu yerda ham tenglik ishorasi qaytar jarayonga taalluqli va maqsimal ish A' ni ko'rsatadi. Funktsiya $U - TS$ izoxoro-zotermik potentsial deyiladi va (F) harfi bilan belgilanadi:

$$F = U - TS$$

F ichki energiya bilan bog'langan energiya (TS) ning ayirmasiga tengligi sababli erkin energiya ham deyiladi.

Yuqoridagi izotermik jarayonda bajarilgan maksimal ish

$$\Delta A = -\Delta F$$

O'zgarmas temperatura va bosimdagi sistemalar uchun termodinamik potentsial Z bilan yoziladi izoterimik potentsial deyiladi:

$$Z = U - TS + pV$$

Bu potentsialning o'zgarishi ham sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlarigagina bog'liq, ya'ni

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1$$

Izobaro-izotermik jarayonlarda bajarilgan maksimal ish shu potentsialning o'zgarishiga

teng:

$$\Delta F = -\Delta Z$$

Ikkala potentsialning ham ifodasida entropiya minus ishorali bo'lgani uchun qaytmas jarayonlarda potentsiallarning qiymati ortmaydi, balki kamayadi va minimumga intiladi. Boshqacha aytganda, Izobaro-izotermik jarayonlar izobar potentsial Z ning kamayish yo'nalishidagina o'z-o'zicha borishi mumkin. Jarayonning o'z-o'zicha borish chegarasi, ya'ni muvozanat sharti potentsialning minimal qiymatga yetishidan iborat bo'ladi.

Izoxoro-izotermik jarayonlar uchun tegishli shart-sharoitlar izoxor potentsial F ning o'zgarishi orqali ifodalanadi.

ERKIN VA BOG'LANGAN ENERGIYA

Termodinamika qonunlaridan bizga ma'lumki, sistema umumi energiyasi (ichki energiyasi) U ning bir qismi F ish bajarishga sarflanishi mumkin, qolgan qismi G ishga aylanmaydi; umumi energiya uchun $U=F+G$. Har qanday sistema umumi energiyasining o'zgarmas temperaturada foydali ishga aylana oladigan qismi (F) erkin energiya deyiladi. O'z-o'zicha boradigan jarayonlarda energiya yuqori potentsiali holatga o'tganligi sababli bunday jarayonlarda erkin energiya kamayadi. Shuning uchun o'z-o'zicha boradigan jarayonlarda erkin energyaning o'zgarishi F manfiy qiymatga ega bo'ladi:

$$\Delta F < 0$$

Bundan quyidagicha xulosa chiqarish mumkin: "istemaning erkin energivasi berilgan sharoitda minimal qivmatga ega bo'lgandagina sistema barqaror muvozanat holatida turishi mumkin". Demak, erkin energyaning kamayishi bilan boradigan jarayonlargina o'z-o'zicha sodir bo'ladi. Erituvchining o'simlik hujayrasiga kirishi o'z-o'zicha boradigan jarayon bo'lib, bunda erkin energiya kamayadi. Bunda ajralib chiqadigan erkin energiya hujayra devorlarini kengaytirish va suyuqlikni ma'lum balandlikka ko'tarish ishini bajaradi, bu hodisa o'simliklar hayotida muhim rol o'ynaydi.

O'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarni amalga oshirish uchun tashqaridan energiya sarflash kerak. Ana shu energiya sistema ichki energiyasining ortishiga sarflanadi, bunda

$$\delta F > 0$$

Demak, erkin energyaning ortishi bilan boradigan jarayonlar o'z-o'zicha sodir bo'lmaydi.

Ichki energyaning hech qanday sharoitda foydali ishga aylantirib bo'lmaydigan va faqat issiqlikka aylanib, tarqalib ketishi mumkin bo'lgan qismi G bog'langan energiva deviladi. Bog'langan energiya entropiya o'zgarishining absolyut temperaturaga ko'paytmasi (TdS) sifatida topiladi.

Har qanday sistemada erkin energiya potentsial energiya sifatida bo'ladi. Sistemaning erkin energiyasi qancha ko'p bo'lsa, u shuncha ko'p ish bajaradi. Masalan, siyraklashtirilgan gazda shu temperaturadagi siqilgan gaznikiga qaraganda erkin energiya kam, bog'langan energiya ko'p bo'ladi. Demak, siyraklashtirilgan gaz siqilgan gazga nisbatan kam ish bajaradi.

TERMODINAMIKANING UCHINCHI QONUNI

Termodinamikaning uchinchi qonuniga ko'ra ideal kristallar holida mavjud bo'ladigan tuzgi moddalarining entropiyasi absolyut nol temperaturada nolga teng, undan yuqori temperaturalarda albatta noldan katta. Bu degan so'z, absolyut nolda jismda molekulalarning joylashuvi batamom tartibli bo'ladi. Masalan, niolekulyar kristalda absolyut nol

temperaturada panjara tugunlaridagi molekulalar muayyan muvozanat holatini egallaydi va koitforniatsiyasi bir xil bo'ladi.

Toza moddaiarning qattiq, suyuq va gaz holatdagi issiqlik sig'implari, shuningdek, holati o'zgarganda entalpiyaning qancha o'zgarishi ma'him bo'lsa, uchinchi qonundan foydalanib, turli temperaturalar (T) uchun absolyut entropiyaning qiymatini hisoblab topish mumkin:

$$S_T = \int_{T_{\text{suyuql.}}}^{T_{\text{qayn.}}} \left(\frac{C_p(\text{qattiq})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{suyuql.}}}{T_{\text{suyuql.}}} \right) + \int_{T_{\text{suyuql.}}}^{T_{\text{qayn.}}} \frac{C_p(\text{suyuql.})}{T} dT$$

Spravochnik jadvallarda absolyut entropiya 298° K va 1 atm bosim uchun beriladi hamda kal/mol-grad birliklarida (ko'pincha) joui/mol-grad bilan ifodalanadi. Shuni aytish kerakki, qattiq jismlar uchun absolyut entropiyaning qiymati o'rtacha 10—15 e. b. ga teng, Olmos uchun uning qiymati 0.6 e. b. ga tengligi bu modda strukturasining nihoyatda' tartibli ekanligini ko'rsatadi. Suyuqlik va gazlar uchun absolyut entropiyaning qiymati 15 bilan 80 e. b. orasida bo'ladi.

TERMODINAMIKANING BIOLOGIYADA VA AGRONOMIYADA QO'LLANILISHI

O'simlik va hayvonlar, ya'ni tirik organizmlar umuman murakkab biologik sistema bo'lib, tabiatning bir qismidir. Shu sababli tabiatning unuimiy qonunlari, jumladan termoclinamika qonunlari tirik organizmlarga ham taalluqlidir. Bu-qonunlarni tirik organizmga tatbiq etishda organizmni tevarak-atrofdagi muhit assimilyatsiya-dissimilyatsiya faktorlari va shart-sharoitlari bilan birligida bir butun holda qarash kerak. Har qanday organizm hayot faoliyatida tashqi muhitdan moddalarni va, demak, energiyani yutib, so'ngra qayta ishlangan holda tashqi muhitga chiqaradi. Bu jarayonlar materiyaning saqlanish qonuniga, binobarin, termodinamikaning birinchi qonuniga bo'y sunadi.

Tirik organizm hayot faoliyati uchun zarur energiyani kimyoviy energiyaning asosiy manbai bo'lgan oziq-ovqat mahsulotlaridan oladi. Bu moddalar organizmda parchalanganda energiya ajralib chiqadi va u organizmda issiqlik hosil qilishga, mexanik ish bajarishga, turli xil sintez reaksiyalariga sarflanadi. Shu sababli tirik organizmning parchalanish mahsulotlarida kimyoviy energiya ancha kam bo'ladi, demak, termodinamikaning ikkinchi qonuni tirik organizmlarda ham amal qiladi.

Biologiyada tirik organizmlardagi almashinish jarayonlarining borish yo'nalishida entropiya qanday o'zgaradi, degan masalaning muhim ahamiyati bor. Ma'lumki, ba'zi oddiy sistemalarda, masalan, gazlarning diffuziyalanishida yoki qutblanmagan suyuqliklar aralashtirilganda ichki energiya juda kam o'zgaradi. Bunday jarayonlarni oxirigacha olib boruvchi asosiy harakatlantiruvchi kuch entropiyaning ortishi hisoblanadi. Tirik organizmlarda esa entropiyaning o'zgarishi organizmdagi almashinish jarayonlarining borishida hal qiluvchi faktor bo'lolmas ekan. Lekin organizmda sodir bo'ladigan barcha fizik'va kimyoviy jarayonlarda entropiya o'zgaradi va shu ma'noda entropiya organizmning hayot faoliyatining faktorlaridan biri hisobianadi. Organizm entropiyasi ma'lum oralig'ida o'zgarmay qolishi, ko'payishi yoki kamayishi mumkin. Bunga sabab shuki, organizmda moddalar almashinish jarayonlari va unda sodir bo'ladigan o'zgarishlarning yo'rialishi organizmning yashash sharoitiga moslashishga va evolyutsiya jarayonida saqlanib qolishga intilishi bilan aniqlanadi Shunday qilib organizmdagi moddalar almashinish jarayonlari va o'zgarishlarning yo'nalishi uniumiy entropiyaning ortishiga intilish bilan emas, balki

butunlay biologik qonuniyatlar bilan aniqlanadi. Evolyutsion rivojlanish jarayonida organizm yashashga moslashish uchun alohida moddalar almashinish tipini vujudga keltiradi va bunda atrof-muhitdan zaruriy miqdorda erkin energiyani yaratish hisobiga entropiyaning o'zgarish darajasi turlicha bo'lishi mumkin. Shuning uchun entropiyaning o'zgarishi evolyutsion jarayonning harakatlantiruvchi kuchi bo'la olmaydi.

Termodinamika ikkinchi qonunini va undan kelib chiqadigan xulosalarni biologik sistemalarga tatbiq etishning biologik hodisalarga to'g'ri yondashish uchun katta ahamiyati bor. Bundan tashqari, organizm — muhit sistemasi bir butun holda ko'rolganda uning entropiyasining ortib borishi termodinamika qonunlari tirk organizmlar uchun ham to'liq amal qiladi, deyishga imkon beradi.

Kashfiyotlar yilnomasi

- 1744y Rus olimi M. V. Lomonosov issiqlikning molekulyar–kinetik nazariyasini asosiy qoidalarini ta'riflab berdi.
- 1759-1763yy Dj. Blek kalorimetri ixtro qildi. Moddalarning issiqlik sig'imi, bug'lanish va suyuqlanish issiqligini tajribada aniqladi. "Issiqlik muvozanati" tushunchasini fanga kiritdi.
- 1782-1783yy A. Lavuaze va P. Laplas "muzli" kalorimetr yaratib, bir qator qattiq va suyuq moddalarning solishtirma issiqlik sig'imi tajribada aniqladilar.
- 1824y S. Karno issiqlik va ishning ekvivalentlik printsipini ta'rifladi. Fanga izotermik, izobarik, adiabatik, qaytar va qaytmas jarayonlar kabi tushunchalarni kiritdi.
- 1836y rus kimyogari G. I. Gess tajribalar asosida kimyo viy reaksiyaning issiqlik effekti reaksiyaga ishtirok etuvchi moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liqligini aniqladi (Gess qonuni).
- 1842y R. Mayer energiyaning saqlanish qonuni, ya'ni termodinamikaning I-qonunini ta'rifladi.
- 1847y G. Gelmgolts energiyaning saqlanish qonuniga aniq ta'rif va matematik ifodasini berdi.
- 1848y V. Tompson fanga absolyut temperatura (Kelvin) shkalasini kiritdi.
- 1850y R. Klauzius termodinamikaning II-qonuniga ta'rif berdi va fanga "ichki energiya" tushunchasini kiritdi.
- 1851y V. Tomson energiyaga termodinamik ta'rif berib, termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarini ta'rifladi.
- 1854y R. Klauzius "entropiya" va "ideal gaz" tushunchalarini fanga kiritdi.
- 1858y G. R. Kirxgof reaksiyaning issiqlik effekti temperaturaga bog'liqlik qonunini kashf etdi.
- 1869y F. Mase fanga "xarakteristik funktsiyalar" tushunchasini kiritdi; ularning differentsiyallash natijasida barcha termodinamik xossalarni topish mumkinligini ko'rsatdi.
- 1873y A. Gorstman izolatsiyalangan sistemada entropiyaning barcha mumkin bo'lgan o'zgarishlari nolga intilishini ko'rsatdi.
- 1875y R. Bertlo moddalarning kimyoviy moyilligini o'lchash uchun reaksiyaning issiqlik effektidan foydalanishni taklif etdi.
- 1875-1878yy D. Gibbs kimyoviy termodinamikaning asosiy yo'nalishlarini ishlab chiqdi. Geterogen sistemalarda muvozanat shartlarini o'rgandi va fanga "kimyoviy potensial" tushunchasini kiritdi.
- 1882y G. Gelmgolts (Dj. Gibbs kashfiyotidan bexabar) "erkin" va "bog'langan

energiya" tushunchalarni kiritdi va Gibbs-Gelmgolts tenglamasi yaratildi.

- 1906y V. Nernst termodinamikaning III-qonunini ta'rifladi.

Namunaviy masalalar yechish:

1-masala. o'zgarmas bosimda $1.01325 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ gazning 1m^3 dan 5m^3 gacha kengayishida bajargan ishni toping;

Yechimi: Izobarik kengayishda bajarigan ish:

$$A = P(V_2 - V_1)$$

$$A = 1.01325 \cdot 10(5-1) = 4.053 \cdot 10 \text{ N/m} = 4.058 \cdot 10 = 405.8 \text{ kJ}$$

Javobi: 405.8 kJ.

2-masala. Agar $C_v = 25.5 \text{ kJ/kmol}\cdot\text{K}$ bo'lsa, 56 kg azotni 300°K dan 350°K gacha izoxorik qizdirish jarayoni uchun talab qilinadigan issiqlik miqdorini aniqlang.

Yechimi: Izoxorik iaravondagi issiqlik miqdori:

$$Q_v = nC_v(T_2 - T_1)$$

Bu yerda n -moddaning miqdori kmol bo'lib, uni quyidagicha hisoblanadi:

$$n(N_2) = m(N_2)/M(N_2) = 56/28 = 2 \text{ kmol}$$

$$\text{Demak, } Q_v = 2 \cdot 25.5(350-300) = 2550 \text{ kJ}$$

Javob: 2550kJ

3-masala. Adiabatik jarayonda argonning hajmi 4 marta ortgan. Gazning -bosimi necha barobar o'zgaradi?

Yechimi: $PV^\gamma = \text{const}$ adiabatik tenglamasi: $\gamma = C_p/C_v = 1.26$. Adiabatik tenglamasi va Gey-Lyussak qonunidan foydalanib:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \text{ dan } P_1/P_2 = (V_2/V_1)^\gamma$$

bu tenglamaga qiymatlarni qo'yib:

$$P_1/P_2 = 4^{1.26} \text{ tenglarini logarifmlasak } \lg(P_1/P_2) = 1.26 \lg 4 = 1.26 \cdot 0.6021 = 0.7586$$

$$\text{Antilogarifmlar jadvalidan } P_1/P_2 = 5.783$$

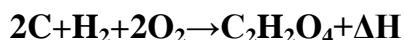
4-masala. Agar yonish entalpiyalari:

$$\Delta H(C) = -393.78 \cdot 10^6 \text{ J/kmol};$$

$$\Delta H(H_2) = -286.03 \cdot 10^6 \text{ J/mol};$$

$\Delta H(H_2C_2O_4) = -245.65 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$ ma'lum bo'lsa, oddiy moddalardan shavel kislotasining hosil bo'lish entalpiyasini hisoblang.

Yechimi: Elementlardan shavel kislotasining hosil bo'lish reaksiya tenglamasini yozamiz.



Stexiomtrik koeffitsientlarni e'tiborga olgan holda

$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{yonish}})_{\text{dastlabki modda}} - \sum (\Delta H_{\text{yonish}})_{\text{mahsulot}}$ formula bo'yicha shavel kislotaning hosil bo'lish entalpiyasini hisoblaymiz:

$$\Delta H = 2(-393.78 \cdot 10^6) + (-286.03 \cdot 10^6) - (-245.65 \cdot 10^6) = -827.94 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

Javobi: $-827.94 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$

5-masala O'zgarmas temperaturada teng hajmli 0.5 kmol O_2 va 0.2 kmol neon aralashtirilgandagi entropiyaning o'zgarishini aniqlang.

Yechimi: Sistema entropiyasining o'zgarishi har bir gaz entropiyasining o'zgarish yig'indisiga teng:

$$\Delta S(\text{umum}) = \Delta S(\text{O}_2) + \Delta S(\text{Ne})$$

Teng hajmli gazlami aralashtirilganda har qaysi gaz hajmi ikki marta ortadi:

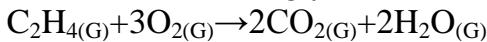
$$\Delta S(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) R \ln(V_{\text{umum}}/V(\text{O}_2)) = 0.5 \cdot 8.315 \cdot 10^3 \cdot 2.3 \lg 2 = 2869 \text{ J/kmol.}$$

$$\Delta S(\text{Ne}) = n(\text{Ne}) R \ln(V_{\text{umum}}/V(\text{Ne})) = 0.2 \cdot 8.315 \cdot 10^3 \cdot 2.3 \lg 2 = 1380 \text{ J/kmol}$$

$$\Delta S_{\text{umum}} = 2869 + 1380 = 4249 \text{ J/kmol}\cdot\text{K}$$

Javobi: 4249 J/kmol·K

6-masala. Etilenning yonish reaksiya tenglamasi:



25°C da dastlabki moddalar va reaksiya mahsulotlari uchun standart S° entropiyarani bilgan holda, reaksiyada entropianing o'zgarishini ΔS° Reaksiya hisoblab toping.

Berilgan:

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) &= -219.45 \text{ J/mol}\cdot\text{K}; \\ \Delta S^\circ(\text{CO}_2) &= 213.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}; \\ \Delta S^\circ(\text{O}_2) &= 205.03 \text{ J/mol}\cdot\text{K}; \\ \Delta S^\circ(\text{H}_2\text{O}) &= 69.96 \text{ J/mol}\cdot\text{K};\end{aligned}$$

Yechimi: Berilgan qiymatiarni $\Delta S^\circ_{\text{reaksiya}} = \sum S^\circ_{\text{reaksiya}} - \sum S^\circ_{\text{dast.modda}}$ formulaga qoyib qiymatini topamiz:

$$\Delta S^\circ_{\text{reaksiya}} = (2213.5 + 2 \cdot 69.96) - (219.45 + 3 \cdot 205.03) = -267.38 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

Javobi: $\Delta S^\circ_{\text{reaksiya}} = -267.38 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

Reyting nazorati uchun savol va masalalar

1. Energiya nima? Sizga ma'lum bo'lgan energiya turlarini keltiring.
2. Termodinamikaning I-qonunini ta'riflang va uning matematik ifodasini yozing.
3. Termodinamik sistema nima? Uning qanday turlarini bilasiz.
4. Ichki energiya va entalpiya nima? Ularning fizik manosi nimadan iborat? Ular orasidagi bog'lanishni ko'rsating;
5. Izotermik jarayonda ishni hisoblash formulasini keltiring.
6. Adiabatik jarayonda ish va ichki energiya qaysi formulalar bilan ifodalanadi?
7. Gess qonunini ta'riflang. Gess qonuni bilan termodinamikaning I-qonuni orasidagi bog'lanishni ko'rsating.
8. Kimyoviy reaksiyaning termodinamik tenglamasi bilan termokimyoviy tenglamasi orasida qanday farq bor?
9. Termodinamikaning II-qonuniga ta'rif bering.
10. Termodinamik qaytar va qaytmas jarayonlar deb nimaga aytildi? Misollar keltiring.
11. Entropiya nima? Uning ahamiyati haqida nimalarni bilasiz?
12. Termodinamikaning I va II-qonunlarining birlashgan tenglamasini yozing.
13. Termodinamik potentsiallar jumlasiga qanday kattaliklar kiradi?
14. Erkin va bog'langan energiyalar deb qanday energiyaga aytildi?
15. Gibbs-Gelmgolts tenglamasini yozing.
16. Termodinamikaning III-qonunini ta'riflang.
17. Termodinamika qonunlarining biologiya va qishloq xojaligidagi ahamiyatini bayon qiling.
18. 80 g metan yonganda qancha issiqlik ajralib chiaadi? Metanning yonish issiqligi 890,18 kJ/mol ga teng.
19. $6.02 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ bosimda gaz 750 kJ ish bajargan. Gazning hajmi qanday o'zgarishini hisoblang.
20. Agar $C_v = 30 \text{ kJ/kmol K}$ bolsa, 710 kg xlorni 25°C dan 75°C gacha izoxorik holda isitish uchun kerak bo'ladigan issiqlik miqdorini aniqlang.
21. Adiabatik jarayonda gazning hajmi 2 marta ortganda gaz bosimi necha martaga o'zgaradi? $C_p/C_v = 1,35$
22. O'zgannas bosimda 3000 N/m^2 da gaz 4 m^3 dan 6 m^3 gacha kengayishida ichki energiya 15 kJ ga o'zgaradi. Shu vaqtida qancha issiqlik yuttireshini aniqlang.

23. Agar $\Delta H_{\text{yonish}}(\text{CH}_3\text{COOH})=-871.90 \cdot 10^6$ J/kmol; $\Delta(H_2)=-286.03 \cdot 10^6$ J/kmol; $\Delta H_{\text{yonish}}(\text{C})=-393.78 \cdot 10^6$ J/kmol; bo'lsa, 25°C da sirkal kislotaning elementlardan hosil bo'lish entalpiyasini hisoblang.

24. Agar $\Delta H_{\text{hosl bol.}}(\text{CH}_4)=-74.93 \cdot 10^6$ J/kmol; $\Delta H_{\text{hosl bol.}}(\text{H}_2\text{O})=-286.03 \cdot 10^6$ J/kmol; $\Delta H_{\text{hosl bol.}}(\text{CO}_2)=-393.78 \cdot 10^6$ J/kmol bo'lsa, standart sharoitda metanning yonish entalpiyasini hisoblang.

25. O'zgarmas temperaturada teng hajmli 0,2 kmol vodorod va 0.5 kmol geliy aralashtirilgandagi entropiya o'zgarishini aniqlang.

26. O'zgarmas temperatura hajmlari tegishlicha 2 va 4 m³ bo'lgan 0,05 kmol kislorod va 0.02 kmol geliy aralashgandagi entropiya o'zgarishini aniqlang.

27. 1 mol suv 100°C da bug'lantirganda, uning entropiyasining o'zgarishini aniqlang. Suvning solishtirma qaynash issiqligi 2255.2 J teng.

28. Agar 25°C da moddalarning absolyut entropiyasi: $S^\circ(\text{C})=5.69$ J/molK; $S_q^\circ(\text{H}_2)=130.6$ J/molK; $S_q^\circ(\text{O}_2)=205.0$ J/molK; $S^\circ_{\text{suyuq}}(\text{CH}_3\text{COOH})=159.8$ J/molK teng

III-bob. ERITMALAR HAQIDA TA'LIMOT

ERISH JARAYONI D. I. MENDELEYEVNING GIDRATLAR NAZARIYASI

Tayanch iboralar: chin va kolloid eritmalar; dag'al dispers sistemalar; eritma kontsentratsiyasi; foiz, molyar, norma! va molyar kontsentratsiyalar; titr; dipoi momenti; dielektrik sindiruvchanlik; erish jarayoni; gidrat va solvatlar; osmos xodisasi; osmotik bosim; ideal eritmalar; izotonik, gipertonik va gipotonik eritmalar; plazmoliz; to'yingan bug' bosimi; erigan moddaning molyar qismi; qaynash va muzlash temperaturalari; ebulioskopik va krioskopik konstantalar; izotonik koeffitsient; dissotsilanish darajasi va konstantasi.

Qadimgi kimyogarlar «Kimyo — tabiiy jismalarni qanday eritishni o'rgatadigan san'atdir»-deb yozgan edilar. Kimyo faniga berilgan bu ta'rif juda tor ma'noda bo'lsa ham, moddalarning kimyoviy o'zgarishida erish jarayonining juda katta ahamiyati borligini ko'rsatadi.

Ulug' rus olimi M.V.Lomonosovning 1745 yilda nashr qilingan va fizik kimyoga doir dastlabki ilmiy ishi — dissertatsiyasi «Kimiyo erituvchilarning ta'siriga doir», -deb atalib, erish jarayoniga bag'ishlangan edi.

Erish jarayoni, sodda qilib aytganda, bir modda zarrachalarining ikkinchi modda zarrachalari orasida bir tekis taqsimlanishidan iborat, bunda eritmalar hosil bo'ladi.

Tarkibida ikki yoki bir necha modda bor bir jinsli sistemalar eritmalar deyiladi. Erish jarayoni bir modda molekulalari va ionlarining boshqa modda molekulalari yoki ionlari orasida oddiy taqsimlanishidangina iborat bo'lib qolmay, balki ayni moddalar orasida turli xil fizik va kimyoviy o'zaro ta'sirlar ham bo'lishi mumkin.

Eritmada qaysi moddaning miqdori ko'p bo'lsa yoki qaysi modda o'z agregat holatini o'zgartirmagan bo'lsa shu modda erituvchi, qolgani esa erigan modda deyiladi. Eritmalar erigan modda zarrachalarining katta-kichikligiga qarab chin eritmalar, kolloid eritmalar va dag'al dispers sistemalarga bo'linadi. Chin eritmada erigan modda zarrachalarining o'lchami 1 nanometr (10^{-9} mm) dan kichik, kolloid eritmada 1 dan 100 nanometrgacha, dag'al dispers sistemalarda esa 100 nanometrdan katta bo'ladi.

Eritmalar agregat holatiga ko'ra, uch gruppaga bo'linadi: 1) gazlar aralashmasi (masalan, havo); 2) suyuq eritmalar; 3) qattiq eritmalar (masalan, mis bilan nikel qotishmasi, bu qotishmadan chaqa pul yasaladi). Xalq xo'jaligida, ayniqsa qishloq xo'jaligida asosan, suyuq eritmalar bilan ish ko'riganligi sababli biz suyuq eritmalarini batafsil ko'rib chiqish bilan cheklanamiz.

Suyuq eritmalarga gazlarning suyuqlikdagi, suyuqliklarning suyuqlikdagi va qattiq moddalarning suyuqlikdagi eritmalarini kiradi.

Eritmaning eng muhim xarakteristikasi uning kontsentratsiyasidir. Eritmaning muayyan miqdoridagi erigan modda miqdori eritmaning kontsentratsivasi deyiladi. Erigan moddaning miqdori eritmaning massasiga yoki hajmiga nisbatan olinishiga qarab og'irlik yoki hajmiy kontsentratsiya bo'ladi. Eritmaning og'irlik kontsentratsiyasi, odatda, protsentlarda ifodalanadi yoki eritmaning zichligi bilan beriladi. Masalan, 100 grammida 10 g tuz va 90 g suv bor eritma 10 protsentli eritma deyiladi.

Erigan moddaning massasi mollarda yoki 1 1 eritmadagi gramm ekvivalentlarda berilganligiga qarab hajmiy kontsentratsiya molyarlik yoki normallik bilan ifodalanadi. Agar 1 1 eritmada n mol erigan modda bo'lsa, hajmiy kontsentratsiya $C=n/V$ ga teng.

Hajmiy kontsentratsiyaga titr ham kiradi.

1 sm³ eritmadi erigan moddaning grammlar soni bilan ifodalanadigan kontsentratsiya titr deyiladi. Ba'zan kontsentratsiya 1000 g erituvchidagi erigan moddaning molyar soni bilan ham ifodalanadi (molyar kontsentratsiya).

Har xil agregat holatdagi moddalarning erish jarayoniga erituvchi va erigan modda molekulalarining qutblanganligi katta ta'sir ko'rsatadi. Qutblanganlik shundan iboratki, ayrim moddalar molekulasida elektr zaryadlari notekis taqsimlanganligi sababli molekulaning bir qismida musbat zaryadlar, ikkinchi qismida esa manfiy zaryadlar ko'payib qoladi. Molekulaning qutblanganlik darajasini tushuntirish uchun dipol degan tushuncha kiritiladi. Kattalik jihatidan teng, lekin ishorasi qarama-qarshi bo'lган va bir-biridan ma'lum 1 masofada turgan ikki elektr zaryad (e^+ va e^- dan iborat sistema) dipol deyiladi. Zaryadlar o'ichamining ular orasidagi masofaga ko'paytmasi dipol moment deyiladi va μ bilan ishoralanadi:

$$\mu=el$$

Dipol momenti SI sistemada k. m. bilan ifodalanadi (elektron zaryadi $1.6 \cdot 10^{-19}$ Kl (kulon) ga, molekulaning chiziqli o'ichami esa 10^{-10} , m ga teng). Ba'zi moddalar molekulalarining dipol momenti qiymatlari 2-jadvalda keltirilgan.

Eritmalarning qutblanganlik darjasini ularning dielektrik doimiysi (dielektrik singdiruvchanligi) degan kattalik bilan ham baholanadi. Bu kattalik ikkita elektr zaryad orasidagi tortilish yoki itarilish kuchi ayni muhitda vakuumdagidan ($\epsilon=1$) qancha kichik ekanligini ko'rsatadi. Odatda, kuchli darajada qutblangan molekulali suyuqliklarning diaelektrik doimiysi katta bo'ladi.

2-jadval

Ba'zi moddalar molekulalarining dipol momentlari (dina $1/2\text{cm}^2$)

Molekula	$\mu \cdot 10^{16}$	Molekula	$\mu \cdot 10^{16}$
C ₆ H ₆	0	CH ₃ OH	1.68
HC1	1.03	C ₂ H ₅ OH	1.70
NH ₃	1.46	CH ₃ COOH	1.73
CH ₂ C1 ₂	1.55	H ₂ O	1.84

Molekulalari qutblangan moddalar qutblangan erituvchilarda eritilganda turli kattalikdagi assotsiatlar (birlashgan molekulalar) hosil qiladi. D.I.Mendeleyev etil spirit suvda eritilganda eritmaning umumiylajmiy hajmi kamayib issiqlik chiqishini, ba'zi qattiq moddalar suvda eritilganda esa eritmaning temperaturasi pasayishini ko'rsatdi va shu asosda o'zining gidratlar nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra erish murakkab fizik-kimyoviy jarayon bo'lib, bunda erigan modda molekulalari erituvchi molekulalari bilan o'zaro ta'sirlashib, beqaror birikmalar — solvatlar hosil qiladi. Agar erituvchi suv bo'lsa, hosil bo'lган birikma gidrat deyiladi. Gidratlar kontsentratsiya va temperatura o'zgarishi bilan parchalanadi yoki boshqa birikmalarga aylanadi. Masalan, bir chaqmoq qand suvgaga botirilganda gidratlanish sodir bo'ladi, ya'ni suv molekulalari qand molekulalarini o'rabi oladi va ular bilan gidrat hosil qiladi. Bunda, tabiiyki, issiqlik ajralib chiqadi. Lekin gidrat hosil qilish uchun suv molekulalari kristalldan qand (shakar) molekulalarini ajratib olishi kerak, buning uchun esa energiya sarflash lozim. Demak, agar gidratlanish jarayonida kristall

panjaradan molekulani ajratib olishda sarflanganiga qaraganda ko'p issiqlik chiqsa, erish jarayonida eritma isiydi, Aksincha, agar qattiq modda kristalini parchalashga gidratlanishda ajralib chiqkaniga qaraganda ko'p issiqlik talab qilinsa, u holda erish jarayonida eritma soviydi. Spirt suvda eritlganda umumiy hajmining kamayishi ham gidratlar hosil bo'lishi va molekulalarning bir-birini zichlashtirishi bilan tushuntiriladi.

SUYULTIRILGAN NOELEKTROLIT ERITMALAR. OSMOTIK BOSIM VA VANT-GOFF QONUNI

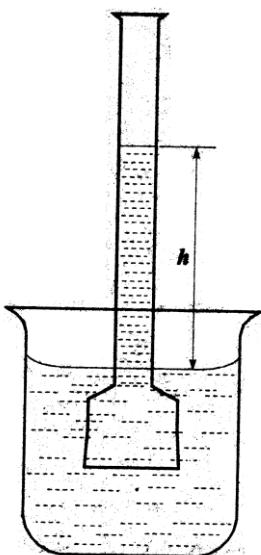
Yuqorida aytib o'tilganidek, eritmada erigan modda molekulalari bilan erituvchi molekulalari orasida fizik va kimyoviy o'zaro ta'sirlar bo'lgani sababli eritmaning xossalari erigan moddaning va toza erituvchining xossalardan farq qiladi. Bundan tashqari, eritmada erigan modda miqdori ko'p, ya'ni eritmaning kontsentratsiyasi yuqori bo'Isa, erigan modda molekulalarining bir-biri bilan o'zaro ta'siri ham kuchli bo'lib, bu ham eritmaning xossalarni anchagina o'zgartirib yuboradi va ularni o'rganish qiyinlashadi. Shu sababli eritmalarining ko'p xossalari suyultirilgan eritmarda o'rganilgan va eritmala doir ko'p qonunlar ham suyultirilgan eritmalar uchun keltirib chiqarilgan. Suyultirilgan eritmarda erigan modda zarrachalari orasida eruvchining juda ko'p molekulalari bo'lganligidan bu zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir shu qadar kuchsizki, u eritmaning xossalari deyarli ta'sir etmaydi. Suyultirilgan eritmalarining xossalari erigan modda zarrachalarining tarkibiga va ularning o'ichamiga bog'liq bo'lmaydi, shu jihatdan suyultirilgan eritmalar gazlarga o'xshaydi. Bunday eritmalarining xossalari hajm birligidagi zarrachalar soniga, ya'ni kontsentratsiyaga bog'liq bo'ladi, xolos.

Endi eritmalar uchun xos bo'lgan osmos hodisasi bilan tanishib chiqamiz. Biror moddaning bitta erituvchida ikki xil kontsentratsiyali eritmasidan olib, ularni o'zaro yarim o'tkazgich parda (to'siq) bilan ajratamiz. Bunday parda erituvchi molekulalarni o'tkazib, erigan modda molekulalarini tutib qoladi, deb faraz qilamiz. Ko'p hayvon va o'simlik to'qimalari ana shunday parda vazifasini o'tay oladi.

Eritmalar bir-biridan ana shunday parda yordamida ajratilganda erituvchi molekulalari past kontsentratsiyali eritmadan yuqori kontsentratsiyali eritmaga o'ta boshlaydi. Aslida erituvchi yuqori kontsentratsiyali eritmadan past kontsentratsiyali eritmaga ham o'tadi, lekin bunda juda oz molekulalar o'tganligi sababli uni hisobga olmasa ham bo'ladi. Erituvchi molekulalari past kontsentratsiyali eritmadan (yoki toza erituvchidan) yuqori kontsentratsiyali eritmaga o'tganida eritmaning hajmi ortadi va kontsentratsiyasi pasayadi. Bu hodisa (erituvchining parda orqali eritmaga o'tishi) osmos hodisasi deyiladi. Erituvchi molekulalari yuqori kontsentratsiyali eritmaga o'tishida unga qandaydir bosim bilan ta'sir qiladi. Ana shu bosim osmotik bosim deyladi. Issiq havo ta'sirida so'liy boshlagan o'simlik bargiga suv purkalganda uning qaytadan «tirilishi» ham osmos hodisasiga asoslangan. Bunda o'simlikning barg hujayrasi sirtidagi qotiq parda hujayradagi moddalarni tashqariga chiqarmaydi, lekin tashqaridan suv molekulalarini hujayra ichiga o'tkazadi, natijada hujayra shishib, yana o'zining avvalgi holiga keladi. O'simliklardagi osmos hodisasini dastlab nemis olimi V. Pfeffer kashf etgan va o'rgangan. U o'zi yasagan osmometr yordamida osmotik bosimning temperaturaga va eritmaning kontsentratsiyasiga bog'liqligini aniqlagan.

Eritmaning osmotik bosimini o'ichash uchun devorlari yarim o'tkazgich xususiyatiga ega, uchi nay qilib cho'zilgan idishga eritma solinib, suvli idishga botirib qo'yiladi (7-rasm).

Bunda tashqi idishdagi suv ichki idishdagi eritmaga kiradi va eritma nay bo'ylab ko'-tarila boshlaydi. Natijada ichki idishdagi eritmaning gidrostatik bosimi ham orta boshlaydi va suv molekulalarining teskariga, ya'ni ichki idishdan tashqi idishga o'tishi ham ko'payadi.



7-rasm. Osmotik bosimni o'ichash asbobi.

Nihoyat naydagi ko'tarilayotgan eritmaning balandligi ma'lum darajaga yetgach, suvning tashqi idishdan ichki idishga va ichki idishdan tashqi idishga o'tish tezliklari tenglashadi va nayda eritma ko'tarilmay qoladi. Ana shunday muvozanatga to'g'ri keladigan bosim osmotik bosimni bildiradi. Shunday qilib, yarim o'tkazgich to'siq bilan ajratilgan sof erituvchi bilan muvozanatga keltirish uchun eritmaga qo'yilishi lozim bo'lgan bosim osmotik bosimga teng.

Tajribalarning ko'rsatishicha, juda suyultirilgan eritmalarda osmotik bosim n erigan moddaning kontsentratsiyasiga (C) va absolyut temperaturaga (T) to'g'ri proporsional bo'ladi: $\pi = CRT$

bunda, R — universal gaz doimisi. Bu tenglama ideal gazlarning holat tenglamasiga ($PV=nRT$) juda o'xshaydi, faqat P o'rniغا π va n/V o'rniغا eritmaning kontsentratsiyasi C olingan. Bu tenglama Vant Goff qonunining tenglamasi bo'lib, u quyidagicha ta'riflanadi: suyultirilgan eritmada erigan modda shu temperaturada gaz holida bo'ib, eritma egallagan hajjni egallaganda qancha bosimni ko'rsatsa, eritmaning osmotik bosimi shu bosimga teng bo'ladi.

Osmotik bosimning yuqorida keltirilgan tenglamasi elektrolitik dissotsilanishga uchramaydigan barcha suyultirilgan eritmalar uchun mos keladi. Dissotsilanadigan eritnalarda zarrachalar soni ko'p bo'lganligi sababli ularning osmotik bosimi bu tenglama asosida topilganidan ancha katta bo'ladi. Osmotik bosimi bir xil bo'lgan eritmalar izotonik eritmalar deyiladi.

Osmos o'simliklarning o'sishi va rivojlanishida ham muhim rol o'ynaydi. Osmotik bosim tufayli suv o'simliklarning hujayralariga kiradi va daraxt uchlaridagi barglarga borib yetguncha o'nlab metr yuqoriga ko'tariladi. Har qanday tirik hujayraning yarim o'tkazgich xususiyatlari qobig'i yoki sirtqi protoplazma qatlami bo'ladi. Hujayra eritmaga botirliganda eritmaning kontsentratsiyasi hujayra shirasining kontsentratsiyasidan past bo'lsa, hujayraga suv shimaladi. Agar bu farq juda katta bo'lsa, hujayra shirasining osmotik bosimi ham juda katta bo'ladi va suv ancha yuqoriga ko'tariladi.

O'simlik organizmining o'sishi va rivojlanishida tuproq eritmasining osmotik bosimi bilan hujayra shirasining osmotik bosimi orasidagi nisbat katta ahamiyatga ega. Hujayra shirasining osmotik bosimi tuproq eritmasining osmotik bosimidan katta bo'lgandagina o'simlik normal rivojlanishi mumkin.

Osmotik bosim o'simliklarda suvning harakatlanishini va uning ildizdan barglarning uchiga qadar ko'tarilishini ta'minlovchi asosiy kuchdir. Barg hujayralaridan suv bug'lanib ketganda u suvni o'zak hujayralaridan osmotik bosim tufayli so'rib oladi, o'zaklar esa ildiz hujayralaridan, ildiz tuproqdan suvni so'rib oladi.

No'xat yoki boshqa dukkakli o'simliklarning quritilgan urug'i suvga solib qo'yilganda suvni yutib, hajmi kattalashadi, bo'kadi. Urag'larning bo'kishidan hosil bo'lgan bosim bir necha ming atmosferaga yetishi mumkin. Hujayra kontsentrlangan eritmaga botirliganda, hujayra shirasidagi suv erytmaga o'tib, hujayra siqiladi va bujmayib qoladi. Bu hodisa plazmoliz deyiladi.

Sabzavot va mevalarni konservalash ham osmotik bosimidan foydalanishga asoslangan. Konserva suvida shakar yoki tuzning kontsentratsiyasi yuqori bo'lishi yuqori osmotik bosim hosil qiladi, bunda plazmoliz natijasida mikroorganizmlar nobud bo'ladi.

Vani-Goff Yakob Kendrik (30.VIII.1852—1.III.1911), gollandiyalik kimyogar. Delft politexnika maktabida, Parij oliv meditsina maktabida, Utrecht, Bonn va Leyden universitetlarida ta'lim olgan. Amsterdam (1878—1896) va Berlin (1896—1911) universitetlarida professor bo'lib ishlagan. Fizik kimyo va stereokimyo faniga asos soluvchilardan biri. Organik birikmalar molekulasidagi atomlarning fazoviy joylashish nazariyasini birinchi bo'lib ta'rifiab berdi.

Allen birikmalarda izomeriya bo'lishini oldindan aytib berdi. Kimyoviy reaksiyalarning klassifikatsiyasini va temperaturani 10°C ga ko'tarilganda reaksiya tezligi 2-4 marta oshishini aniqladi (Vant-Goff qoidasi). Suyultirilgan eritmalardagi moddalarning miqdoriy nazariyasini yaratdi. Suyuqlikdagi osmotik bosim qonunini kashf qildi, bu qonun Vant-Goff qonuni deyiladi. 1901 yll Nobel mukofotiga sazovor bo'ldi. Vant-Goff Peterburg fanlar akademiyasining muxbir a'zosi va boshqa ko'pchilik fanlar akademiyalari a'zosi edi.

ERITUVCHI VA ERITMA USTIDAGI BOSIMNING TEMPERATURAGA QARAB O'ZGARISHI. RAUL QONUNI

Ma'lumki, har qanday suyuqlik ustidagi bosim deyilganda uning to'yingan bug' bosimi tushiniladi. Suyuqliknинг to'yingan bug' bosimi berilgan temperaturada o'zgarmas kattalikdir. Temperatura ko'tarilishi bilan har qanday moddaning to'yingan bug' bosimi ortadi. Bunga sabab, avvalo temperatura ko'tarilishi bilan molekulalar harakatining o'rtacha kinetik energiyasi ortishi va natijada suyuqlik molekulalarining o'zaro tortishish kuchini yengib, suyuqlikdan ajraladigan va bug'ga o'tadigan molekulalar sonining ko'payishidir. Ikkinchidan, bug'lanish endotermik jarayon, ya'ni u issiqlik yutilishi bilan boradi, shu sababli temperatura ko'tarilganda to'yingan bug' bosimi ortadi. Bu fikrlar, asosan, sofi erituvchilar uchun to'g'ri keiadi. Eritma ustidagi bug' bosimi esa temperatura bilan bir qatorda shu eritmadiagi erigan moddaning miqdoriga ham bog'liq bo'ladi. Erituvchinmg eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi toza erituvchining ustidagi bug' bosimidan doimo kichik bo'ladi. Eritmaning kontsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, uning ustidagi bug' bosimi shuncha kichik bo'ladi. Chunki, kontsengratsiya ortgan sari eritmaning hajm birligida erituvchining miqdori kamaya boradi.

Fransuz olimi Fransa Mari Raul (1830---1901) kam uchuvchan moddalarning suyultirilgan eritmalari uchun quyidagi qonunni kashf etdi: erituvchining suyultirilgan eritma ustidagi to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng:

$$(\mathbf{P}_I^0 - \mathbf{P}_I)/\mathbf{P}_I^0 = N_2$$

bunda \mathbf{P}_I^0 - toza erituvchining to'yingan bug' bosimi, \mathbf{P}_I - uning eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi; N_2 — erigan moddaning molyar qismi.

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

bunda n_2 — erigan moddaning mol sonlari, n_1 — erituvchining mol sonlari. Raul qonuni tenglainasini o'zgartirib yozsak.

$$\mathbf{P}_I = \mathbf{P}_I^0 N_1$$

bunda N_1 — eritmadiagi erituvchining molyar qismi, demak, berilgan eritma uchun bug'

bosimining pasayishi erigan modda bilan erituvchining tabiatiga va temperaturaga bog'liq bo'lmay, faqat eritmaning kontsentratsiyasiga bog'liq. Bu qontan Raulning tonometrik qonuni deb ataladi. Raul qonuni juda suyultirilgan (va ideal) eritmalar uchungina to'la muvofiq keladi, Eritmaning kontsentratsiyasi ortgan sari bu qonundan chetga chiqish darajasi ham orta boradi.

Raul Fransua Mari (10.V.1830-1.IV.1901) frantsuz fizigi va kimyogari. Parij fanlar akademiyasining muxbir a'zosi. Parij universitetini bitiryb, Sen-De kollejida o'qituvchi bo'ldi, 1867—1901 yillarda Grenobl universitetida ishladi. Uning asosiy ilmiy ishiari eritmalariga oid bo'lib, eritma ustidagi bug' bosimi erigan moddaning miqdoriga bog'liqligini aniqladi. Tozalangan benzolda tiofen borligini aniqladi. Raul Peterburg fanlar akademiyasining muxbir a'zosi edi.

Suyuitirilgan eritmalarining muzlash va qaynash temperaturalarning kontsentratsiyaga qarab o'zgarishi. Ma'lumki, suyuqlikning to'yigan bug' bosimi atmosfera bosimiga teng bo'ladigan temperatura shu suyuqlikning qaynash temperaturalasi deyiladi. Moddaning qattih holatdagi bug' bosimi uning suyuq holatdagi bug' bosimiga, teng bo'ladigan temperatura, ya'ni moddaning kristallana boshlash temperaturalasi uning muzlash temperaturalasi deyiladi. Qattiq modda biror erituvchida eritilganda erituvchining bug' bosimi pasayishini 'yuqorida ko'rib o'tdik. Bug' bosimi pasayganda eritma toza erituvchiga qaraganda yuqoriroq temperaturalada qaynaydi, chunki bunda bug' bosimini tashqi atmosfera bosimiga yetkazish uchun yuqoriroq temperaturagacha qizdirish kerak bo'ladi.

Elektrolitik dissotsilanish sodir bo'lmaydigan suyuitirilgan eritmalar qaynash temperaturalasining ko'tarilishi Δt_{qayn} erigan moddaning molyal kontsentratsiyasiga (C) proportsional bo'ladi:

$$\Delta t_{qayn} = E_{qayn} C$$

bunda E_{qayn} — har qaysi erituvchi uchun o'zarmas bo'lgan proportsionallik koeffitsientini; u erituvchining ebulioskopik konstantasi deyiladi. C ning qiymati, odatda, 1000 g erituvchida erigan moddanins molar soni bilan ifodalanadi.

Yuqoridagi tenglamaga C ning qiymatini ($C=g/M$) qo'ysak, $M=E_{qayn} \text{ g} / \Delta t_{qayn}$ yoki $M=Eg1000/b\Delta t$ kelib chiqadi (b -erituvchi miqdori).

Bu formula yordamida kontsentratsiyasi ma'lum bo'lgan eritmaning qaynash temperaturalasini o'lchash yo'li bilan erigan moddaning molekulyar massasini aniqlash mumkin. Ba'zi erituvchilarining ebulioskopik konstantasi qiymatlari 3-jadvalda berilgan.

3-jadval

Ba'zi erituvchilarining ebulioskopik konstantasi

Erituvchi	$E_{qayn}, ^\circ\text{C}$	Erituvchi	$E_{qayn}, ^\circ\text{C}$
Suv	0.52	Benzol	2.64
Etil spirt	1.14	Xloroform	3.80
Dietil efir	1.83	Uglerod tetraxlorid	4.83

Eritmaning muzlash temperaturalasi esa toza erituvchining muzlash temperaturalasidan doimo past bo'ladi. Raul turli moddalarning suvdagi bir molyar eritmasi (1000 gramm suvda 1 mol. Modda erigan) — 1.86°C da muzlashini aniqladi. Bu liol eritma muzlash temperaturalasining pasayishi erigan moddaning tabiatiga emas, balki erigan modda molekulalari soniga bog'liq ekanligini ko'rsatadi.

Tajribadan olingan ma'lumotlarga ko'ra elektrolitik dissotsillanish sodir

bo'lmaydigan suyultirilgan eritmalarda eritma muzlash temperaturasining pasayishi erigan moddaning molyal kontsentratsiyasiga proportsionaldir:

$$\Delta t_M = KC$$

bunda Δt_M — eritma muzlash temperaturasining pasayishi. K — krioskopik konstanta, turli erituvchilar uchun uning qiymatlari jadvallarda beriladi; C — eritmaning molyal kontsentratsiyasi. Kontsentratsiya C 1000 g erituvchida erigan moddaning mol sonlari bilan ifodalanadi. $C=1$. bo'lgahda $\Delta t_M = K$, ya'ni koeffitsiyent K 1000 g erituvchida 1 mol modda eritilgandagi eritma muzlash temperaturasining pasayishini ko'rsatadi. Shu sababli bu koeffitsiyent erituvchi muzlash temperaturasining molekulyar pasayishi yoki erituvchining krioskopik (grekcha «krios» — sovuq, muz demakdir) konstantasi deyiladi. Konstanta K ning qiymati har qaysi erituvchi uchun o'zgarmas miqdor bo'lib, erigan moddaning tabiatiga bog'liq emas.

Erigan moddaning molekulyar massasini va eritmalarining osmotik bosimini krioskopik usulda aniqlash. Eritma muzlash temperaturasining pasayishi asosida erigan moddaning molekulyar massasini topish mumkin. Buning uchun quyidagicha ish yuritamiz.

Muzlash temperaturasining pasayishi formulasida kontsentratsiya C ni erigan moddaning mol miqdori bilan ifodalagan edik. Agar erigan moddaning grammlar miqdorini m , uning molekuiyar massasini M desak, $C=m/M$ bo'ladi, buni muzlash temperaturasining pasayish formulasiga qo'yamiz:

$$\Delta t_M = km/M$$

bundan

$$M = km / \Delta t_M$$

Masalan, 1000 g suvda 4.37 g spirt eritllganda muzlash tempsraturasining pasayishi 0.177°C bo'ldi. Ma'lumki, suv uchun $K=1.86$. Bularni formulaga qo'ysak,

$$M = 1.86 \cdot 4.37 / 0.177 = 46$$

Tajribada molekulyar massari krioskopik usulda aniqlash uchun 8-rasmida tasvirlangan asbobdan foydalilanildi.

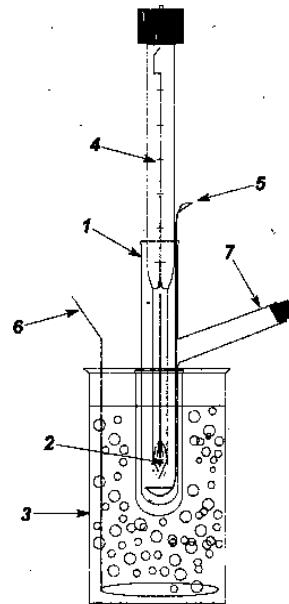
Idish 1 ga tarozida tortilgan erituvchi qo'yiladi. Idish 3 ga temperaturasi erituvchining muzlash temperaturasidan ancha past bo'lgan sovituvchi aralashma solinadi. Idish 1 dagi suyuqlikni asta-sekin va bir me'yorda sovitish maqsadida uning atrofida havo bo'shlig'i hosil qilish uchun unga keng probirka 2 kiydirilgan. Temperatura termometr 4 bilan o'lchanadi. Sovituvchi aralashmani aralashtirgich 6 bilan va 1 idishdagi erituvchini aralashtirgich 5 bilan aralashtirib turib toza erituvchining muzlash temperaturasi aniqlab olinadi. So'ngra asbobning yon tomonidagi nayi 7 orqali tarozida tortilgan modda solinadi. Yaxshi aralashtirib, sovitiladi va eritmaning muzlash temperaturasi aniqlanadi. Ikkala o'lchashdagi farqdan muzlash temperaturasining pasayishi aniqlanadi va bu qiymatni yuqoridagi formulaga qo'yib erigan moddaning molekulyar massasi topiladi.

Osmotik bosimni ham krioskopik usulda aniqlash mumkin. Buning uchun muzlash temperaturasining pasayishi formulasi $\Delta t_M = KC$ dan kontsentratsiya (C) qiymatini Vant-Goff formulasi ($\pi = RCT$) ga qo'yamiz:

$$\pi = RT \Delta t_M / K$$

Suvdagи suyultirilgan eritmalar uchun R , T va K ning son qiymatlarini bu formulaga qo'ysak, eritmaning osmotik bosimini krioskopik usulda aniqlash tenglamasi kelib chiqadi:

$$\pi = \frac{0.082 \cdot 273}{1.86} \Delta t_M; \pi = 12.04 \Delta t_M$$



8-rasm. Molekulyar massani krios-kopik usulda aniqlash asbobi.

Tegishli erituvchilarda eritilganda qarama-qarshi zaryadlangan zarrachalarga- ionlarga dissotsilanadigan (ajraladigan) moddalar eiektrolitlar deyiladi. Molekulalarining qancha qismi inlarga ajralishiga (dissotsilanish darajasiga) qarab elektrolitlar kuchli, o'rtacha va kuchsiz elektrolitlarga bo'lindi. Erituvchilarda eritilganda molekulalari ionlarga ajralmaydigan moddalar noelektrolitlar deyiladi.

ELEKTROLITLAR ERITMALARIDA VANT-GOFF VA RAUL QONUNLARIDAN CHETLANISH. IZOTONIK KOEFFITSIYENT

Vant-Goff va Raul qonunlari noelektrolitlarning suyultirilgan eritmalarini uchun empirik ravishda aniqlangan. Lekin tajriba erituvchining eritma ustidagi bug' bosimining pasayishi, qaynash temperaturasining ko'tarilishi va muzlash temperaturasining pasayishi, shuningdek, osmotik bosimi elektrolitlarning eritmalarida noelektrolitlarning eritmalaridagiga qaraganda katta bo'tishini ko'rsatdi Shu sababli elektrolitlar uchun Vant-Goff izotonik koeffitsiyent i deyiladigan ko'paytma kiritdi. Bu koeffitsiyent eritmaning kuzatilgan osmotik bosimi P_k hisoblab topilgan osmotik bosim P_h dan necha marta katta ekanligini ko'rsatadi, ya'ni

$$I = P_k / P_h$$

Shunga ko'ra, Ya.G. Vant-Goffning tenglamasi elektrolitlaitdng eritmalariga tadbiq etilganda quyidagicha bo'ladi:

$$\pi = iCRT$$

Noelektrolitlar uchun koeffitsiyent i birga teng, elektrolitlar uchun esa birdan katta bo'ladi. Elektrolit suyultirilgan sari uning qiymati kattalasha boradi. Elektrolitlar eritmalarida Vant-Goff va Raul qonunlaridan chetlanish elektrolitik dissotsilanish nazariyasini bilan tushuntiriladi.

ELEKTROLITIK DISSOTSILANISH NAZARIYASI

Kislota, tuz va asoslar suvda eritilganda elektr tokini o'tkazadigan eritmalar hosil bo'ladi. Bu hodisani tekshirish natijasida S. Arrhenius 1887 yilda elektrolitik dissotsilanish nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra, elektrolit moddalar suvda eritilganda ularning molekulalari musbat va manfiy zaryadlangan zarrachalarga ajraladi — dissotsilanadi. Bunda

qanday modda eritilganiga qarab eritmada musbat ionlar — vodorod hamda metall ionlari va manfiy ionlar — gidroksil hamda kislota qoldig'i ionlari xosil bo'ladi. Elektrolitlar eritilganda molekulalarining hammasi emas, balki bir qismi ionlarga dissotsilanadi.

Molekulalarning ionlarga ajralish darajasi dissotsilanish darajasi bilan belgilanadi. Ionlarga ajralgan molekulalar sonining eritmadi umumiylar soniga nisbati dissotsilanish darajasi α deyiladi.

Molekulalarning ionlarga dissotsilanishi eritmadi zarrachalar sonini ko'paytiradi; natijada eritmaning hajm birligidagi zarrachalar bilan o'lchanadigan kontsentratsiyasi ham ortadi.

Masalan, dissotsilanishga qadar eritmada erigan moddaning Nta molekulasi bo'lgan bo'lisa, dissotsilangan molekulalar soni αN , dissotsilanmagan molekulalar soni esa $(1-\alpha)N$ bo'ladi. Dissotsilangan har qaysi molekula n ion hosil qiladi, deb faraz qilsak, αN molekula dissotsilanganda αNn ta ion hosil bo'lishi kerak. Dissotsilanmagan molekula va ionlarning umumiylar soni

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

Bunda, izotonik koeffitsient i quyidagiga teng:

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

yoki

$$i = 1 + \alpha(n-1)$$

$$\alpha = (i-1)/(n-1)$$

Binar elektrolit uchun $i = 1 + \alpha$

Shunday qilib, eritma osmotik bosimining ko'tarilishi, muzlash temperaturasining pasayishi, qaynash temperaturasining ko'tarilishi va erituvchining eritma ustidagi bug' bosimining kamayishi sabablari tushunarli bo'lib qoldi.

S.Arrenius nazariyasining ahamiyati kattaligi bilan birga bu nazariya faqat kuchsiz elektrolitlarga, eritmada ionlar orasidagi o'zaro ta'sirni hisobga olmasa ham bo'ladigan kontsentratsiyali elektrolitlargagina tatbiq etilishini unutmaslik kerak.

Katta kontsentratsiyali eritmalarda S.Arrenius nazariyasi asosida hisoblab topilgan ma'lumotlar haqiqiyasidan ma'lum darajada farq qilishi tabiiydir.

Arrenius Svante Avgust (19.II.1859—2.X.1927), shved fizik-kimyogari, Shvetsiya qirolik fanlar akademiyasining a'zosi, Upsal universitetida ta'lim olgan. Upsal, Vyurtsburg, Grats, Amsterdam, Stokholm universitetlarida ishlagan. 1905 — 1927 yillari Stokgolmda Nobel nomidagi ilmiy tekshirish instiutida direktor bo'lган.

Fizik kimyoga asos soluvchilardan biri bo'lib, eritmalar va kimyoviy reaksiya kinetikasi ustida ishladi. Eritmalarda molekulalarning ionlarga parchalanishi va elektrolitik dissotsilanish nazariyasini yaratdi. Reaksiyaning tezligi temperaturaga bog'liqligini va temperatura oshishi bilan molekulalarning to'qnashishi kuchayishini aniqladi. Ko'pchilik fanlar akademiyalarining a'zosi va Fanlar akademiyasining Faxriy a'zosi, Nobel mukofoti laureati.

Kashfiyotlar yilnomasi

- 1747y J.Nolle osmos xodisasini bayon qildi va fanga osmotik bosim haqidagi tushunchani kiritdi.
- 1788y Ch.Bregden eritma muzlash temperaturasining pasayishi erigan modda miqdoriga bog'liqligini aniqradi.
- 1802y D.Dalton gazlarning eruvchanligi ularning partsial bosimiga bog'liqligini kashf etdi (Dalton qonuni).
- 1803y U.Genri ma'lum hajmda erigan moddaning miqdori gaz bosimiga to'g'ri proportsional bog'lanishda ekanligini ko'rsatdi (Gess qonuni).

- 1881y D.P.Konovalov eritmalarining to'yingan bug' bosimi bilan ularning tarkibi orasidagi bog'lanishga oid ikkita qonunni kashf etdi.
- 1882y F. M. Raul suyultirilgan eritma ustidagi erituvjhining to'yingan bug' bosimi, hamda suyultirilgan eritmalarining muzlash temperaturasining pasayishi erigan moddaning miqdoriga bog'liqligini ifodalovchi o'zining qonunlarini yaratdi.
- 1884-1887yy S.Arrenius elektritolitik dissotsilanish nazariyasining asosiy qoidalarini bayon qildi. 1885y F.M.Raul «krioskopiya» tushunchasini kiritib, suyultirilgan eritmalarining muzlash temperturasini pasayishi asosida erigan noelektrolit moddalarning molekulyar massasini aniqlash mumkinligini ko'rsatdi (krioskopiya usuli).
- 1886y Ya. Vant-Goff suyultirilgan eritmalarining osmotik bosimi qonunini kashf etdi. 1886y D.P.Konovalov suyuq ararashmalarning haydash nazariyasini asoslab berdi. 1886-1887yy V.Osvald kislota -asoslar nazariyasini yaratdi. 1887y D.I.Mendeleyev eritmalar ustida ilmiy ishlar olib borib, o'zining solvatlar (gidratlar) nazariyasini yaratdi. 1888-1889yy E.O.Bekman krioskopik va ebulioskopik usullarni taklif etdi. Bu maqsadda maxsus termometr (Bekman termometri) kashf etdi. 1889-1891 yy V.A.Kistyakovskiy fanga ionlarning solvatlanishi haqida tushunchani kiritdi (I.V.Kablukovdan bexabar holda).
- 1890y I.F.Shreder «ideal eritmalar» tushunchasini fanga kiritdi.
- 1899y I.V.Kablukov erigan elektritolitik modda ionlarining suv bilan gidratranishini izohrab berdi. 1901y Ya.X.Vant-Goff eritmalar ustida olib borgan ishlari, hamda kimyoviy termodinamika va eritmalaragi osmotik bosim qonunlarini kashf etganligi uchun kimyo fani bo'yicha 1-nchi bo'lib Nobel mukofotiga sazavor bo'ldi. 1903y S.A.Arreniusning elektroritik dissotsiatsiya nazanyasi kimyo fanining rivojranishiga katta ahamiyati e'tirof etilib, u Nobel mukofotining 3-nchi sohibi bo'ldi.

Namunaviy masalalar yechish:

1-masala. 20°C da 20%li H_2SO_4 eritmasingizning izotonik koeffitsientini aniqlang. Eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi 2100 n/m^2 , toza suv ustidagi to'yingan bug' bosimi 2340 n/m^2 .

Yechimi: Dastlab erituvchi n (H_2O) va erigan modda n(H_2SO_4) ning mol miqdori topiladi. 100g 20%li H_2SO_4 eritmada 20g toza sulfat kislota va 80g suv bo'lishini e'tiborga olib:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4)=g/M=20/98=0.204 \text{ mol} \quad n(\text{H}_2\text{O})=g/M=80/18=4.44 \text{ mol}$$

Erektritolitlar uchun Raulning 1-qonuni:

$$(P_0-P)/P_0 = in/n+n_0$$

Bu tenglamaga Berilgan qiymatlarni qo'yib, tenglmani i -ga nisbatan echamiz:

$$(2340-2100)/2340=0.204i/(0.204+4.44);$$

$$240(0.204i+4.44)=2340 \cdot 0.204i$$

$$48.96i+1066=477.36i; i=2.48$$

Javobi; 2.48

2-masala. 25kg suvda 0.48 kg glitsirin saqlovchi eritma -0.387°C temperaturada muzlaydi. Glitsirinning molekulyar massasini va eritmaning 0°C dagi osmotik bosimini hisoblang.

Yechimi: a) Glitsirinning molekulyar massasini hisoblash uchun Raulning II-qonunidan foydalilaniladi:

$$\Delta t=Km \quad (1)$$

Bunda m - molyar kontsentratsiya:

$$m=a1000/(Mb) \quad (2)$$

(2) ni (1) ga qo'yib Δt ni topamiz:

$$\Delta t = K \cdot 1000 / (M \cdot b)$$

bundan $M = K \cdot 1000 / (\Delta t \cdot b)$

$$\Delta t = 0^\circ - (-0.387^\circ) = 0.387^\circ$$

$$M_r(\text{glitsirin}) = 1.86 \cdot 0.48 \cdot 1000 / (25 \cdot 0.387) = 92$$

b) Osmotik bosimni hisoblaymiz: $P_{osm} = CRT$; $\Delta t = Km$

Suyultirilgan eritmalar uchun m-molyar kontsentratsiya bilan C -molyar kontsentratsiyani teng deb olsa bo'ladi. Unda:

$$P_{osm} = \Delta t \cdot RT / K = (8.387 / 1.86) \cdot 8.315 \cdot 10^3 \cdot 273 = 472.3 \cdot 10^3 \text{ n/m}^2$$

$$\underline{\text{Javobi:}} 92; 472.3 \cdot 10^3 \text{ n/m}^2$$

3-masala. 25°C da toza suv bug' bosimi 3167.73 Pa , shu temperaturada 20% li glyukoza eritmasining bug' bosimi qanday bo'ladi?

Yechimi: Glyukozaning 20% li eritmasida erituvchi va erigan modda - glyukozaning mol sonini topamiz:

$$n_1(H_2O) = 80 / 18 = 4.44 \text{ mol}; n_2(C_6H_{12}O_6) = 20 / 180 = 0.1 \text{ mol}$$

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$$

Berilgan qiymatlarni formulaga qo'yib P ni topamiz:

$$\frac{3167.73 - P}{3167.73} = \frac{0.11}{0.11 + 4.44} \quad \text{dan } P = 3091.14 \text{ Pa bo'ladi.}$$

$$\underline{\text{Javobi:}} 3091.14 \text{ Pa}$$

4-masala. 1 kg suvda 0.2394 g ammiak saqlagan eritma -0.0142°C da muzlaydi. Eritmaning dissotsilanish darajasini hisoblang.

Yechimi: Ma'lumki, $K(H_2O) = 1.86$; $\Delta t = 0 - (-0.0142) = 0.0142^\circ\text{C}$

Tajriba natijalari asosida $M_{TAJ}(NH_4OH)$ ni topamiz

$$M_{TAJ}(NH_4ON) = \frac{K \cdot \alpha \cdot 1000}{\epsilon \cdot} = \frac{1.86 \cdot 0.2394 \cdot 1000}{1000 \cdot 0.0142} = 31,3$$

$$i = \frac{M_{naz}}{M_{tajr}} = \frac{35}{31,3} = 1,119 \quad \text{Izotonik koeffitsientini } \alpha \text{ bilan bog'lnish tenglamasidan:}$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{\gamma - 1} = \frac{1,119 - 1}{2 - 1} = 0,119 \quad \text{yoki } 11,9\%$$

$$\underline{\text{Javobi:}} \alpha = 11,9\%$$

5-masala. Elektrolitik dissotsiatsiya darjasasi $\alpha = 0,8$ bo'lган $0,2 \text{ M NaCl}$ eritmasining muzlash temperaturasi va 20°C dagi osmotik bosimini hisoblang.

Yechimi: Elektrolitning muzlash temperaturasining pasayishi Raulning II- qonuni asosida topiladi: $\Delta t_{MUZ} = iK \cdot C$

$NaCl$ eritmada dissotsialanib 2ta ion hosil qiladi, ya'ni $\gamma = 2$;



$$\alpha = \frac{i - 1}{\gamma - 1} \quad \text{formuladan } i \text{ ni topamiz:}$$

$$i = \alpha(\gamma - 1) + 1 = 0,8(2 - 1) + 1 = 1,8$$

Muzlash temperurasining pasayishi:

$$\Delta t_{MUZ} = iK \cdot C = 1,8 \cdot 1,86 \cdot 0,2 = 0,67^\circ\text{C}$$

Elektrolitning muzlash temperaturasi: $t_{Muz} = 0^{\circ} - 0,67 = -0,67^{\circ}C$

Osmotik bosim quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$P_{osm} = i \cdot CRT = 1,8 \cdot 0,2 \cdot 0,082 \cdot 293 = 8,65 \text{ atm}$$

1atm = 101,325Pa ekanligini e'tiborga olib:

$$P_{osm} = 8,65 \text{ atm} = 8,65 \cdot 101,325 = 876461,25 \text{ Pa} = 876,46 \text{ kPa}$$

Javobi: 876,46kPa.

Reyting nazorati uchun savol va masalalar

1. Erish jarayonining mohiyatini asoslab bering.
2. D.LMendeleyevning gidratlar nazariyasini mohiyati nimadan iborat?
3. Eritma deb nimaga aytildi? Eritmalar kimyoviy bilrikmalardan qanday farq qiladi?
4. Erigan modda zarrachalarining katta-kichikligiga, hamda agregat holatlariga ko'ra qanday eritmalar bo'ladi?
5. Eritma kontsentratsiyasining ifodalash usullari: erigan moddaning massa ulushi, normal, molyar va molyal kontsentratsiya deb nimaga aytildi?
6. Osmos xodisasi nima?
7. Osmos xodisasining mexanizmi va biologik ahamiyatini izohlang.
8. Vant-Goff qonunini ta'riflang va matematik ifodasini yozing.
9. Qanday eritmalariga izotonik, gipertonik va gipotonik eritmalar deyiladi?
10. Osmos xodisasi va osmotik bosim tushunchasi asosida o'simliklarning sho'rli suvda tez so'llishini izohlang.
11. Raulning I-nchi qonunini ta'riflang va uning matematik ifodasini yozing.
12. Raulning II-qonuni. Krioskopiya va ebulioskopiya nima?
13. Krioskopik va ebulioskopik usulda moddalaming molekulyar masasi va osmotik bosimni aniqlash usulining mohiyatini bayon qiling.
14. Elektrolitik eritmalarda Vant-Goff va Raul qonunlarini ehetlanishini izohlang.
15. Izotonik koefitsient nima?
16. Zichligi 1.252 g/sm^3 bo'lgan 7.2 n NaOH eritmasini foiz(%) kontsentratsiyasini aniqlang.
17. Zichligi 0.92 g/sm^3 bo'lgan 47%li etil spirtining molyar va molyal kontsentratsiyalarini aniqlang.
18. 293°K da $2'KT^4 \text{ m}^3$ suvda $0.368 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ mochevina eritilgan eritma 74630 Pa osmotik bosimga ega bo'lsa, erigan modda mochevinaning molyar massasini aniqlang.
19. Eritmaning bug' bosimi 2281.7 n/m^2 , toza suvning bug' bosimi 2414.7 n/m^2 bo'lqandagi 10% li sulfat kislota eritmasining 20°C dagi izotonik koefitsientini aniqlang.
20. 0.1kg suvda $6.0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ saxaroza erishi natijasida hosil bo'lgan eritma qanday temperaturada qaynaydi? $E_{suv}=0.52$.
21. $2 \cdot 10^2 \text{ kg}$ suvda 410^{-3} kg glyukoza erishi, hamda 0.22 kg benzolda $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ nitrobenzolning erishi natijasida hosil bo'lgan eritmalarining muzlash temperaturalarini aniqlang.
22. Agar dengiz suvining muzlash temperaturasi -2.3°C bo'lsa, uning 0°C dagi osmotik bosimini hisoblang. $K_{suv}=1.86$.
23. 37°C dagi osmotik bosimi 759937 n/m^2 bo'lsa qon eritmasining muzlash temperaturasini hisoblang.
24. 1 kg suvda $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ monosaxarid bo'lgan eritma $-0,186^{\circ}\text{C}$ da muzlaydi. Monosaxaridning 0°C dagi osmotik bosimi va molekulyar massasini aniqlang.
25. 100g suvda 10^{-2} kg erigan modda bo'lgan binar elektrolit $-4,46^{\circ}\text{C}$ da muzlaydi. Uning dissotsiatsiya darajasi $\alpha=0.83$. Erigan moddaning morekulyar massasini aniqlang.
26. Etil spirtining 20°C suvdagi miqdori 0.0874 g , u eritma -0.1777°C da muzlasa,

etilspirtining morekulyar massasini aniqlang.

27.0.01M K₂SO₄ ning 18°C dagi osmotik bosimini hisoblang, Kaliy sulfatning $\alpha=0.87$ ga teng.

IV-bob. ERITMALARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

Tayanch iboralar: dielektriklar; yarim o'tkazgichlar; elektroliz; Faradey qonunlari; elektr o'tkazuvchanlik; elektr yurituvchi kuch; ionlarning harakatlanish tezligi; solishtirma va ekvivalent elekt o'tkazuvchanlik; ionlarning harakatchanligi; Kolraush qonuni; elektr o'tkazuvchanlik koeffisiyenti; suvning ion ko'paytmasi; pH-vodorod ko'rsatgich; konduktometrik titrlash.

Fizik kimyoning kimyoviy energiyani elektr energiyasiga, va aksincha, elektr energiyasini kimyoviy energiyaga aylanishi bilan bog'liq bo'lgan qonuniylatlarni o'rganadigan bo'limi elektrokimyo deb ataladi. Elektrokimyo katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib, elektroliz, elektr o'tkazuvchanlik va elektr yurituvchi kuchlar haqidagi ta'limotlarni o'rganadi.

Barcha moddalar elektr o'tkazuvchanligi jihatidan o'tkazgich, yarim o'tkazgich va izolyatorlar (dielektriklar)ga bo'linadi. O'tkazgichlarning o'zi I tur va II tur o'tkazgichlarga bo'linadi. I tur o'tkazgichlarga barcha metallar va ularning qotishmalarini, shuningdek ko'mir va grafit kiradi.

II tur o'tkazgichlarga elektrolitlarning (tuzlar, kislota va asoslarning) eritmalarini va suyuqlanmalarini kiradi. Bularda elektr toki elektrolit ionlari orqali uzatiladi (ionli -utka-zuvchanlik), natijada modda kimyoviy jihatdan o'zgaradi.

ELEKTROLIZ. FARADEY QONUNLARI

Eritmalarda elektr toki ta'sirida kimyoviy reaksiyalar (asosan, ajralish reaksiyalarini) sodir bo'ladigan j arayon elektroliz deyiladi.

Elektroliz elektr toki ta'sirida parchalanish demakdir.

Elektroliz jarayon sanoat va qishloq xo'jaligida katta ahamiyatga ega. Masalan, xlor va o'yuvchi ishqorlar osh tuzi eritmasini elektroliz qilib olinadi. Ammiak sintezi uchun zarur bo'lgan toza vodorod suvni elektroliz qilish yo'li bilan olinadi.

Elektrolizda elektrodlarga o'zgarmas tok manbaidan potentsiallar ayirmasi beriladi. Manfiy zaryadlangan elektrod katod, musbat zaryadlangan elektrod esa anod deyiladi.

Elektroliz jarayonida elektrod-elektrolit chegarasida elektrokimyoviy reaksiyalar sodir bo'lib, bunda elektrod bilan eritmadagi ionlar (molekulalar) o'zaro elektron almashadi. Katodda elektronlar elektroddan ionga (yoki molekulaga), anodda esa iordan (molekuladan) elektrodga o'tadi, bunda ionlar yoki molekulalar o'zining elektr zaryadini yo'qotadi yoki o'zgartiradi.

Elektrodlarda sodir bo'ladigan elektrokimyoviy reaksiyalarda faqat elektronlar elektr tashishi, eritmadagi ionlar esa valentligini o'zgartirishi, lekin elektrodlarda zaryadsizlanmasligi ham mumkin.

Ingliz olimi M. Faradey elektrolizni tajribada o'rganib, ikkita muhim qonunni kashf etdi:

1) elektroliz vaqtida elektrodlarda ajraladigan moddalar miqdori elektrolit orqali o'tgan elektr miqdoriga to'g'ri proportsionaldir;

2) turli xil elektrolitlardan bir xil miqdordagi elektr o'tkazilganda elektrodlarda ajraladigan (o'zgaradigan) moddalar miqdori shu moddalarining kimyoviv ekvivalentlariga

to'g'ri proporsionaldir.

AgNO₃, CuSO₄ va H₂SO₄ eritmalarini orqali bir kulon elektr o'tkazilganda katodda 1.118 mg kumush, 0.3293 mg mis va 0.010446 mg vodorod ajralib chiqadi. Bu kattaliklar elektrokimyoviy ekvivalentlar deyiladi. Kimyoviy ekvivalent elektrokimyoviy ekvivalentga nisbati o'zgarmas kattalik bo'lib, u 96487±1.6 K/g-ekv (yaxlitlangani 96500) ga teng va u Faradey soni F deyiladi. Shunday qilib, elektroliz usuli bilan 1 g-ekv modda ajratib olish yoki uni o'zgartirish uchun bir Faradey elektr sarflash kerak.

Zanjir orqali o'tgan elektr miqdorini aniq o'lchash metodi Faradey qonuniga asoslangan. Bunday o'lchashlar uchun kumushli, misli, yodli va boshqa kulonometrlar ishlataladi. Bu asboblarda elektroliz mahsulotlari tortiladi, titrlanadi yoki uning hajmi o'lchanadi. Elektroliz mahsulotlarining miqdori ma'lum bo'lgach, sarflangan elektr miqdori oson topiladi.

Elektroliz sanoatdagi juda ko'p jarayonlarda, ayniqlsa, kimyo sanoatida keng qo'llaniladi; suyuqlantirilgan kriolit Na₃AlF₆ dan alyuminiy olish, suyuqlantirilgan MgCl ni elektroliz qilib magniy olish, misni qo'shimchalardan tozalash, ishqor va tuz eritmalarini elektroliz qilib toza vodorod olish va boshqalar. Bundan tashqari, buyumlar sirtiga boshqa metallar qoplash, ya'ni xromlash, nikellash, kadmiylash kabi ishlar ham elektrolitik usulda bajariladi.

Faradey Mayk (22.IX.1791—25.VIII.1867), ingliz fizigi va kimyogari, London Qirollik jamiyatining a'zosi. U mustaqil bilim olib, 1813 yildan G.Devi laboratoriyasida ishlagan. 1815 yildan kimyo sohasida ishlab, ohakni kimyoviy analiz qilish, temir qotishmalarini o'rganish, po'latning sifatini yaxshilash bilan shug'ullandi. Benzol (1825), izobutilen (1825), sulfonaftalinni (1826) kashf qildi. 1828 yili birinchi bo'lib, etilenga sulfat kislota ta'sirida etilsulfat oldi. 1933 yilda elektrolizning miqdoriy qonunlarini aniqladi. Fanga dielektrik singdiruvchanlik tushunchasini kiritdi.

U ko'pchilik mamlakatlar Fanlar akademiyasi va Peterburg fanlar akademiyasining a'zosi edi.

IONLARNING HARAKATLANISH TEZLIGI VA UNI ANIQLASH USULLARI

Ilgari aytib o'tganimizdek, elektroliz vaqtida anion va kationlar elektr tashuvchilar hisoblanadi. Har bir ion o'zining zaryadiga teng elektr tashiydi. Agar anion bilan kation-ning zaryadlar kattaligi bir xil bo'lib, ular baravar tezlik bilan harakatlanayotgan bo'lsa, anionlarning tashigan elektr miqdori kationlarning tashigan elektr miqdoriga teng bo'ladi.

Ionlarning harakatlanish tezligi ularning . tabiatiga, maydon kuchlanganligiga, kontsentratsiyaga, temperaturaga, muhitning qovushqoqligiga va boshqalarga bog'liq bo'ladi. Ionlarning harakatlanish tezligi odatda juda kichik, molekulalarning gazlardagi harakatlanish tezligidan bir necha marta kichik bo'ladi. Bunga sabab shuki, ionlarning muayyan yo'nalishdagi harakatlanish tezligiga muhit, erituvchining molekulalari katta qarshilik ko'rsatadi. Tok berilganga qadar ionlar turli yo'nalishda tartibsiz harakatda bo'ladi; tok berilgandan keyin esa anionlar anod tomonga, kationlar katod tomonga harakatlanadi. Bu tartibli harakatga erituvchining tartibsiz harakatda bo'lgan molekulalari qarshilik ko'rsatadi.

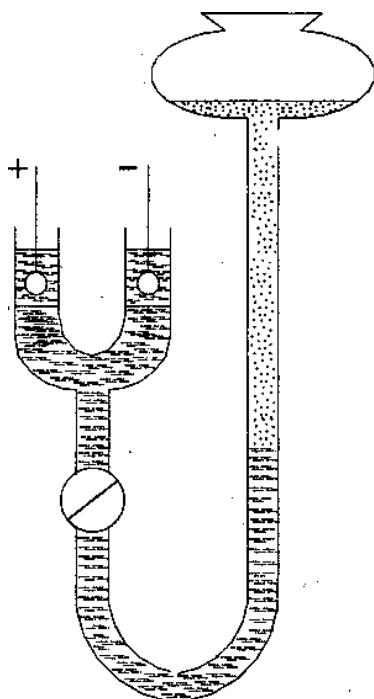
Ionlarning harakatlanish tezlkini aniqlashning turli usullari bor. Eng oddiy usul rangli ionlarning harakatlanish tezligini (9- rasm) aniqlash usulidir.

U-simon nayga ikkita elektrod va taxminan 1/3 qismiga qadar kaliy xlorid eritmasi quyladi, ajratgich voronkaga esa ionlaridan biri rangli bo'lgan tuz, masalan, kaliy permanganat KMnO₄ eritmasi quyladi. Ajratgich voronka jo'mragini sekin ochib, U-simon nayga elektrodlar kaliy xlorid eritmasiga botgunga qadar pastdan KMnO₄ eritmasi Kiritiladi.

Bunda ikkala eritma orasidagi chegara aniq bilinib turishi kerak. So'ngra elektrodlarga o'zgarmas elektr toki berilsa, ma'lum vaqt o'tgandan keyin ajralish chegaralari siljiganligi ko'rindi. Bizning misolimizda musbat elektrodda eritmalar chegarasi ko'tariladi. Shundan keyin U-simon nayning ikkala tirsagidagi eritmalar chegarasi orasidagi farq (sm hisobida)

o'lchab blinadi va shunga ketgan vaqt aniq-lanadi. Iyonning harakatlanish tezligi quyidagicha topiladi:

$$W_{MnO_4} = \frac{h}{t} \text{ sm / sek}$$



bunda h — chegaralar farqi, t — vaqt, sekund hisobida. Bu metodning aniqlik darajasi yuqori bo'lmanligi sababli kam qo'llaniladi. Iyonlarning harakatlanish tezligi, odatda elektr o'tkazuvchanlik asosida hisoblab topiladi.

Hisoblashda, ko'pincha, ionlarning absolyut tezlik qiymatidan foydalaniladi. Elektrodlar orasidagi masofa 1 sm, potentsiallar ayirmasi 1 v bo'lganda, ionning 1 sekundda sm hisobida bosgan yo'li ionning absolyut tezligi deyiladi. Quyndagi 4-jadvalda ba'zi ionlarning 18°C dagi absolyut tezliklari qiymati keltirilgan.

9-rasm. Ionlarning harakatlanish tezligini o'lchash asbobi.

4-jadval

Ionlarning 18°C dagi absolyut tezliklari (sm/sek)

Kation	Tezligi	Kation	Tezligi
H ⁺	0.000620	OH ⁻	0.002050
NH ₄ ⁺	0.000760	Br ⁻	0.000812
K ⁺	0.000762	I ⁻	0.000796
Ag ⁺	0.000642	Cl ⁻	0.000791
Na ⁺	0.000520	NO ₃ ⁻	0.000740

ERITMALARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

Moddalarning tashqi elektr maydon ta'sirida elektr tokini o'tkazish xususiyati elektr o'tkazuvchanlik deyiladi. Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi elektrolitik dissotsilanish natijasida eritmada paydo bo'ladigan ionlar tufaylidir. Eritmalarda elektr zaryadini tashuvchilar ionlar bo'lgani sababli eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ionlarning kontsentratsiyasiga to'g'ri proportional bo'ladi. Kontsentratsiya o'zgarmas bo'lganda esa elektr utkazuvchanlik ionlarning harakatlanish tezligiga to'g'ri proportional bo'ladi. Elektr o'tkazuvchanlik vaqt birligi ichida elektrolit orqali o'tgan elektr miqdori (kulonlar) bilan o'lchanadi. Elektr o'tkazuvchanlik qarshilikka teskari kattalik bo'lgani uchun quyidagicha yoziladi:

$$L = I/R \text{ om}^{-1} \quad (17)$$

Qarshilik o'tkazgichning uzunligi 1 ga to'g'ri va ko'ndalang kesimi S ga teskari proportional bo'ladi:

$$R = \rho I/S \quad (18)$$

bunda ρ — solishtirma qarshilik, ya'ni uzunligi 1sm, ko'ndalang kesimi 1sm² bo'lgan o'tkazgichning qarshiligi. (17) formulaga R ning qiymatini qo'ysak:

$$L = (I/\rho)(S/I)$$

Solishtirma qarshilikka teskari qiymat — I/ρ solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deyiladi va grekcha kappa χ harfi bilan belgilanadi. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik 1 kub santimetr eritmaning elektr o'tkazuvchanligi bo'lib, $\text{om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ birlikda o'lchanadi.

Quyidagi 5-jadvalda ba'zi elektrolitlar eritmalarining solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qiymatlari keltirilgan.

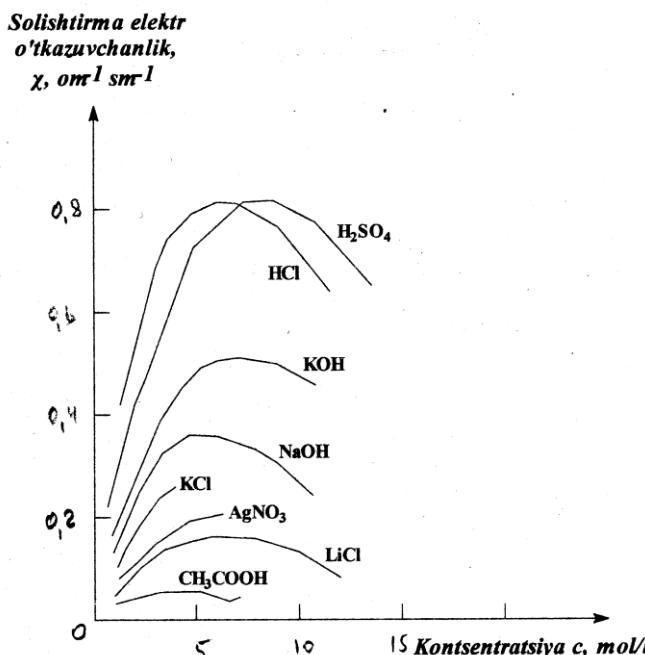
5-jadval

Ba'zi elektrolitlar eritmalarining 18°C dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi ($\text{om}^{-1}\text{sm}^{-1}$)

Eritma kontsentratsiyasi, %	KCl	NaOH	H_2SO_4	NaCl
5	$6.9 \cdot 10^{-2}$	0.19	0.21	$6.7 \cdot 10^{-2}$
10	0.14	0.31	0.39	0.12
15	0.20	-	0.54	0.16

Eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi eritmada ionlar kontsentratsiyasiga bog'liq (10-rasm). ionlarning kontsentratsiyasi qanchalik yuqori va ularning absolyut tezligi qancha katta bo'lsa, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik shuncha yuqori bo'ladi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik kontsentratsiya ortishi bilan ma'lum maksimum qiymatga qadar ko'payib boradi, shundan keyin ionlar orasidagi o'rtacha masofa kamayishi bilan ionlararo ta'sir kuchlari ortganligidan ionlarning harakatchanligi



10-rasm. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning ionlar kontsentratsiyasiga bog'liqligi.

Kamayishi sababli solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ham kamayadi. Bundan tashqari kontsentratsiya ortishi bilan elektrolitning dossotsiyatlanish darajasi kamayadi. Shu sababli, elektr o'tkazuvchanlikni o'rganish uchun ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik (λ) tushunchasidan foydalilaniladi. U berilgan eritmada 1 g-ekv. elektrolitdan hosil bo'lgan ionlarning o'tkazuvchaligini ko'rsatadi va quyidagicha ifodalanganadi:

$$\lambda = 1000 \cdot \chi/c$$

bunda, χ – solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, c – eritmaning g·ekv/l da ifodalangan kontsentratsiyasi.

Demak, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik elektrodlar orasida masofa 1 sm bo'lganda tarkibida 1 g·ekv erigan modda bor eritmaning elektr o'tkazuvchanligidir. Ekvivalent-elektr o'tkazuvchanlik $\text{sm}^2 \cdot \text{om}^{-1} / \text{g} \cdot \text{ekv}$ da ifodalanadi.

ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK, IONLAR KONTSENTRATSIYASI VA IONLARNING HARAKATCHANLIGI ORASIDAGI BOG'LANISH. KOLRAUSH QONUNI

Eritmalarda elektr zaryadini tashuvchilar ionlar bo'lganligi sababli eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ionlarning kontsen-tratsiyasiga to'g'ri proportsional bo'ladi. Berilgan kontsentratsiyada esa elektr o'tkazuvchanlik ionlarning harakatlanish tezligiga to'g'ri proportsional bo'ladi.

Ionning harakatlanish tezligi lining tabiatiga, maydon kuchlanganligiga, kontsentratsiyaga, temperaturaga, muhitining qovushqoqligiga va boshqalarga bog'liq bo'ladi. Agar kationning absolyut harakatlanish tezligini u sm/sec , anionnikini v sm/sec bilan belgilasak, uF kationining harakatchanligi, vF — anionning harakatchanligi deyladi. Kationning harakatchanligini I_k , anionning harakatchanligini I_a bilan belgilaymiz.

Kationlar tashigan (n_k) va anionlar tashigan (n_a) elektr ulushi tashish soni deyiladi:

$$n_k = i_k / i = u / (u + u) = I_k / (I_k + I_a) \quad (19)$$

$$n_a = i_a / i = V / (u + V) = I_a / (I_k + I_a) \quad (20)$$

bunda i_k va i_a kationlar hamda anionlar tashigan elektr miqdori

$$i = i_k + i_a$$

Bunda, kationlar tashish sonining anionlar tashish soniga nisbati kationlar va anionlar absolyut tezliklarining yoki harakatchanliklarining nisbatiga teng:

$$n_k / n_a = u / V = I_k / I_a$$

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni λ bilan belgilasak, to'liq dissotsilanadigan kuchli elektrolitlar uchun:

$$\lambda = I_k + I_a \quad (21)$$

kuchsiz elektrolitlar uchun esa

$$\lambda = \alpha (I_k + I_a) \quad (22)$$

bunda α — elektrolitning dissotsilanish darajasi.

Eritma cheksiz suyultirilganda, ya'ni, $I_k \rightarrow_k I_\infty$, $I_a \rightarrow_a I_\infty$ va $\alpha = 1$, $\lambda = \lambda_\infty$ bo'lganda (22) tenglama quyidagi holga keladi:

$$\lambda_\infty = _k I_\infty + _a I_\infty \quad (23)$$

Bu degan so'z, kation va anionlar harakatchanligining yig'indisi eritmaning cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligiga teng. $_k I_\infty$ va $_a I_\infty$ ionlarning eng katta harakatchanligi deyladi. (21) tenglama Kolraushning ionlarning harakatlanish qonuni degiyiladi. Ionlarning xarakatchanligi $\text{sm}^2 / \text{om} \cdot \text{g} \cdot \text{ekv}$ bilan o'lchanadi. Ionlarning harakatchanligi (I_k va I_a) ularning absolyut tezliklari (u hamda v) ga to'g'ri proportsional bo'lgani sababli harakatchanlikning elektr o'tkazuvchanlik birliklarida ifodalasak, quyidagicha bo'ladi:

$$I_k = FU \text{ va } I_a = FV$$

Bu tengliklarni (23) tenglamaga qo'ysak,

$$\lambda_\infty = F(u + v) \text{ bo'ladi,}$$

ya'ni eritmaning cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi Faradey sonining ionlar absolyut harakatlanish tezliklari yig'indisiga ko'paytirilganiga teng. Eritmaning elektr o'tkazuvchanligi erituvchining tabiatiga, jumladan uning qovushqoqligiga bog'liqligi aniqlangan:

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

bunda η — toza erituvchining qovushqoqligi; $const$ — temperatura funktsiyasidir, ya'ni bu qiymat berilgan erituvchi uchun temperaturaga qarab o'zgaradi. Bu ifoda Valden qoidasi deyiladi.

Kolraush Frldrix Vilgelm Georg (14.X.1840—17.I.1910), nemis fizigi va fizik-kimyogari, Berlin Fanlar akademiyasining a'zosi Gyoettingen universitetini tugatib (1863), Frankfurt universitetida ishladi. So'ngra Gyoettingen, Tsyurix, Vyurtsburg, Strasburg universitetlarida ishladi. 1895 — 1905; illarla Berlindagi fizika-texnika instituti direktori bo'ldi. Uning fizik kimyo sohasidagi ilmiy ishlari elektrolitlarni o'rganishga bag'ishlangan. Elektrolit eritmalarini cheksiz suyultirilganda elektr o'tkazuvchanlikning aktivlik qonunini (Qolraush qonunini) topdi. Kuchli elektrolitlar elektr o'tkazuvchanligining ularning kontsentratsiyasiga bog'liqlik tenglamasini tavsiya etdi. Kolraush Peterburg fanlar akademiyasining chet eldag'i muxbir a'zosi edi.

Valden Paul (Pavel Ivanovlch) (26.VII.1863—22.I.1957), fizik-kimyogar, Peterburg fanlar Akademiyasining akademigi. 1889 yil Riga politexnika institutini tugatib, 1894—1902 yillarda shu institut professori, 1902 — 1905 yillarda direktori bo'lib ishladi. 1919 yildai boshlab chet ellarda, awwal Rostok, so'ngra Frankfurt Mayn va Tyubingen universitetlarida professor bo'lib ishladi. Ilmiy ishlari fizik-kimyoga va stereokimyoga taalluqli.

U tuzlarning suvli erntmalari elektr o'tkazuvchanligining, ularning molekulyar og'irligiga bog'liqligini aniqladi. Stereoizomerlarda bir turdan ikkinchi turga aylanish hodisasini kashf qildi, neftda optik faol birikmalar borligini aniqladi. U fanlar akademiyasining chet eldag'i faxriy a'zosi edi.

KUCHSIZ ELEKTROLITLAR ERITMALARINING DISSOTSILANISH DARAJASINI VA KUCHLI ELEKTROLITLAR ERITMALARINING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK KOEFFITSIYENTINI ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK USULI BILAN ANIQLASH

Arrenius nazariyasiga ko'ra, elektrolitlar eritmalarida ionlarga dissotsilanadi va dissotsilanish darajasi ionlarga ajralgan molekulalar sonining dastlabki eritilgan molekulalar soniga nisbati bilan aniqlanadi. Eritma suyultirilgan sari elektrolitning dissotsilanish darajasi ortib boradi. Bunda ionlar ko'payadi va demak, eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ham ortib borishi kerak. Oldingi paragrafda. aytib o'tilganidek, konisentrangan eritinalarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi eritma suyultirilganda dastlab ortadi, chunki kontsentratsiyaning kamayishiga qaraganda dissotsilanish natijasida hajm birligidagi ionlar soni tezroq ko'payib boradi. Eritma yanada suyultirilganida esa hajm birligidagi muddaning umumiy miqdori va demak, 1 ml dagi ionlar soni kamaya hoshlaydi, natijada elektr o'tkazuvchanlik ham kamayadi.

Suyultirilganda ionlar sonining ko'payish chegarasi muddaning ionlarga to'liq dissotsilanishidir, shundan keyin ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ortmaydi. Boshqacha aytganda, cheksiz suyultirilgan eritmadiagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik muddaning ionlarga to'liq dissotsilangan holatiga muvofik keladi. Istalgan boshqa suyultirishdagi elektr o'tkazuvchanlik χ_v esa muddaning ionlarga qisman dissotsilangan holatiga to'g'ri keladi. Bu ikki xil elektr o'tkazuvchanlikning nisbati λ_v/λ_∞ maksimum mumkin bo'lган ionlardan qanchasi ayni suyultirishda hosil bo'lганligini, ya'niy elektrolitning dissotsilanish darajasini ko'rsatadi:

$$\lambda_v/\lambda_\infty = \alpha$$

λ_v ning qiymati tajribada o'lchab, λ_∞ uchun esa jadvallar yordamida topiladi va

yuqoridagi formuladan elektrolitning dissotsilanish darajasi hisoblah chiqariladi. Kuchli elektrolitlar uchun λ/λ_∞ nisbat elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti deyiladi va f bilan belgilanadi. Bu koeffitsiyent ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning qiymati λ elektrolitning berilgan kontsentratsiyas! uchun muvofiq keladigan nazariy qiymatidan necha marta kam ekanligini ko'rsatadi:

$$f = \lambda/\lambda_\infty$$

Kuchli elektrolitlar to'liq dissotsilangan va eritmada ionlar soni o'zgarmas bo'lsa ham ularda $\lambda=\lambda_\infty$ deb bo'lmaydi.

Tajribalar ko'rsatishicha, bu tenglik eritma cheksiz suyultirilganda, ya'm harakatlanayotgan kation yoki anionga ion atmosferasining ta'siri susaygan holdagina to'g'ri bo'ladi. Demak, kuchli elektrolitlar elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyentining qiymati ionlar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlariga bog'liq. Bundan tashqari, elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyentining qiymati elektrolitning kontsentratsiyasiga va uning valentligiga bog'liq. Masalan, 0.1 n eritmada 1—1 valentli elektrolit (masalan, KC1) uchun $f=0.86$; 1—2 valentli elektrolit (masalan, K₂SO₄) uchun $f=0.75$, 1—3 valentli elektrolit (masalan, K₃PO₄) uchun $f=0.4$ va hokazo. Eritma suyultirilgan sari bu farqlar yo'qola boradi va f ning qiymati kattalashadi va juda suyultirilgan eritmalarda 1 ga teng bo'ladi.

SUVNING ELEKTROLITIK DISSOTSILANISHI

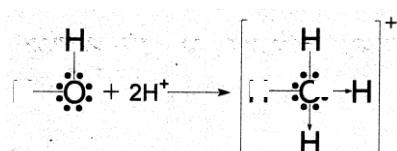
Suv hosil qiladigan ionlar, ya'ni vodorod va gidroksil ionlari fiziologik jihatdan juda aktiv hisoblanadi. Shuning uchun suvning elektrolitik dissotsilanishini o'rganish katta ahamiyatga ega. Suv kuchsiz elektrolit bo'lganligi sababli kam darajada bo'lsa ham har holda dissotsilanadi:



Bunda hosil bo'lgan ionlar ko'p bo'lmasada, fiziologik ta'sir ko'rsatish uchun yetarli miqdorda bo'ladi. Suvning dissotsilanish konstantasi quyidagicha ifodalanadi:

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

Suyda vodorod ioni suv molekulasi bilan birikib, gidroksoniy ionini hosil qiladi:



Lekin soddallashtirish maqsadida gidroksoniy ionini ham H* orqali belgilaymiz. Termodinamik jihatdan dissotsilanish konstantasi quyidagicha ifodalanadi:

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

ya'ni, kontsentratsiya o'rniqa aktivliklar (a) qo'yiladi.

Tajribalar absolyut toza suvda dissotsilanmagan 555 mln suv molekulasiiga H⁺ va OH⁻ ionlariga dissotsilangan bitta molekula to'g'ri kelishini ko'rsatdi. Absolyut toza suvda dissotsilanmagan molekulalar kontsentratsiyasi o'zgarmas miqdor bo'lgani sababli ion ko'paytmasi ham o'zgarmas miqdor bo'ladi. Demak, suvning dissotsilanish tenglamasini soddallashtirib, ion ko'paytmasi ko'rinishida ifodalash ham mumkin:

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Suvning dissotsilanish. konstan-tasini aniqlash uchun kimyoViy toza suv olish kerak. Odatdagи distillangan suvni absolyut toza deb boMmaydi, chiinki uning tarkibida liar xil qo'shimchalar va ayniqsa, erigan karbonat angidrid ko'p bo'ladi. Karbonat angidrid suv bilan reaksiyaga kirishib, karbonat kislota hosil qiladi. Shu sababli bdatdagi distillangan suv neytral emas, balki kislotali muhitga ega bo'ladi. Absolyut toza suvning dissotsillanish konstantasi dastlab Kolraush va Geydveyler (1894 y) elektr o'tkazuvchanlik metodi bilao aniqlaganlar. Ular suvni maxsus asboblarda tozalab, bir necha bor haydash yo'li bilan havosiz joyda absolyut toza suv hosil qiiganlar va shu joyda elektr o'tkazuvehanligini o'lchaganar.

Kolraush va Geydveyler ma'lumotiga ko'ra suvning ionlar kontsentratsiyasi ko'paytmasi (dissotsillanish konstantasi) $22^\circ C$ da 10^{-14} ga teng:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K(H_2O) = 10^{-14}$$

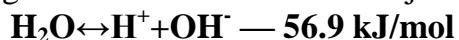
Suvning ionlar ko'paytmasi qiymatini bilgan holda suvdagi vodorod va gidroksil ionlarining kontsentratsiyasini oson hisoblab topish mumkin. Absolyut toza suvda H^+ va OH^- ionlari miqdori o'zaro teng bo'ladi:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = [H^+]^2 = K(H_2O) = 10^{-14}$$

bundan vodorod ionlarining kontsentratsiyasi:

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

Suv molekulalarining ionlarga dissotsilanishi endotermik jarayondir:



18 g suv ionlarga ajralganda 56.9 kJ issiqlik yutiladi, aksincha 1g H^+ ionlari 17g OH^- ionlari bilan birikkanda 56.9 kJ issiqlik chiqadi.

Le-Shatele printsipiga ko'ra, temperatura ko'tarilganda'muvozanat o'ng tomonga siljiydi, ya'ni endotermik reaksiya kuchayib, vodorod va gidroksil ionlarining kontsentratsiyasi ortadl. Demak, suvning ionlar ko'paytmasi ham ortadi (6-jadval).

6-jadval

Turli temperaturada suvning ion ko'paytmasi

T, $^\circ C$	$K(H_2O) \cdot 10^{14}$	T, $^\circ C$	$K(H_2O) \cdot 10^{14}$	T, $^\circ C$	$K(H_2O) \cdot 10^{14}$
0	0.1139	25	1.008	60	5.474
10	0.2920	35	2.089	80	9.614
20	0.6009	45	4.018	100	59.0

Tabiat havzalaridagi suv tarkibida erigan kislota (karbonat kislota) yoki ishqoriy tuzlar bo'ladi.

Shunga ko'ra, bunday suvlarda vodorod ionlarining yoki gidroksil ionlarining miqdori ko'proq bo'lishi mumkin.

Suvga o'zi bilan bir xil ioni bor elektrolit qo'shilgan suvning dissotsiatlanishi kamayadi. Masalan, suvga H^+ ioni hosil qiladigan xlorid kislota qo'shilganda muhitda H^+ ionlari kontsentratsiyasi ko'payib ketadi. Suvning dissotsilanish konstantasi o'zgarmas' miqdor bo'lgani sababli bunda OH^- ionlari miqdori kamayishi kerak. Haqiqatan ham OH^- ionlar H^+ ionlari bilan assotsilanib yana suv molekulasiiga aylanadi, boshqacha bo'lganda, suvning dissotsiatlanish darajasi kamayadi.

Suvga ishqor qo'shilganda esa OH^- ionlari ko'payadi va shu bilan bir qatorda H^+ ionlari kontsentratsiyasi ham kamayadi. Ionlar kontsentratsiyalarining o'zgarishi bir-biriga

proprtsional ravishda boradi. Lekin shuni ta'kidlash kerakki, qancha miqdor kislota yoki ishqor qo'shilganidan qat'i nazar, suvli muhitda doimo vodorod va gidroksil ionlari bo'ladi.

Shunday qilib, suvli eritmalarda vodorod hamda gidroksil ionlarining kontsentratsiyasi o'zaro teng yoki ionlardan binning kontsentratsiyasda yuqori bo'lishi mumkin ekan. Vodorod hamda gidroksil ionlarining kontsentratsiyalari o'zaro teng bo'lgan muhit neytral vodorod ionlar kontsentratsiyasi gidroksil ionlari kontsentratsiyasidan yuqori bo'Igan muhit kislotali va nihoyat vodorod ionlari kontsentratsiyasi gidroksil ionlari kontsentratsiyasidan. kam bo'lgan muhit ishqoriy muhit deyiladi.

KONDUKTOMETRIK TITRLASH

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan elektrokimyoiy analiz usuli konduktometriya deyiladi. Konduktometrik usulda ma'lum tarkibli eritmalardagi tuz, kislota va asoslarning kontsentratsiyasi, tabiiy suvlardagi qattiq qoldiq aniqlanadi va hokazo. Konduktometrik titrlar ya'ni elektr o'tkazuvchanlikni o'lchab turib titrlash usulining ayniqla, sanoatda va qishloq xo'jaligida katta ahamiyati bor. Odatdagi indikatorlar yordamida titrlash mumkin bo'lmay qolgan hollarda bu usul, ayniqla, qo'l keladi.

Konduktometrik titrlash metodining mohiyati shundan iboratki, qo'shilayotgan eritmada ionlar titrlanayotgan eritmada ionlar bilan birikib, kam dissotsilanadigan birikma (masalan, H_2O) yoki kam eriydigan modda (masalan, AgCl) hosil qiladi. Olingan eritmada esa yo'qolgan ionlar o'rmini ekvivalent miqdordagi boshqa ionlar egallaydi. Ionlarning harakatchanligi bir-biridan farq qilgani sababli eritmaning elektr o'tkazuvchanligi o'zgaradi. Masalan, natriy gidroksid eritmasi xlorid kislota eritmasi bilan titrlanganda eritmaga OH^- ionlari o'rniga harakatchanligi kamroq bo'lgan Cl^- ionlari o'tadi, natijada eritmaning elektr o'tkazuvchanligi kamayadi. Masalan, natriy gidroksid suyultirilgan eritmasining $18^{\circ}C$ dagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi:

$$\lambda_{NaOH}=43.3+174=217.3$$

Uyuvchi natriy xlorid kislota bilan to'liq neytrallanganda eritmada faqat Na^+ va Cl^- ionlari qoladi va eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi:

$$\lambda_{NaCl}=43.3+65.3=108.6$$

ga teng bo'ladi. Demak, o'yuvchi iatriy eritmasi astasekin xlorid kislota qo'shilganda eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi 217.3 dan 108.6 ga qadar kamayadi. Kislota ortiqcha miqdorda qo'shilganda eritmada ionlar miqdori ekvivalent miqdordan ortib ketadi, bundan tashqari juda harakatchan H^+ ionlar paydo bo'ladi. Shuning uchun elektr o'tkazuvchanlik ortib boradi, va nihoyat, xlorid kislota bilan natriy xloridning ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklari yig'indisiga tenglashadi.

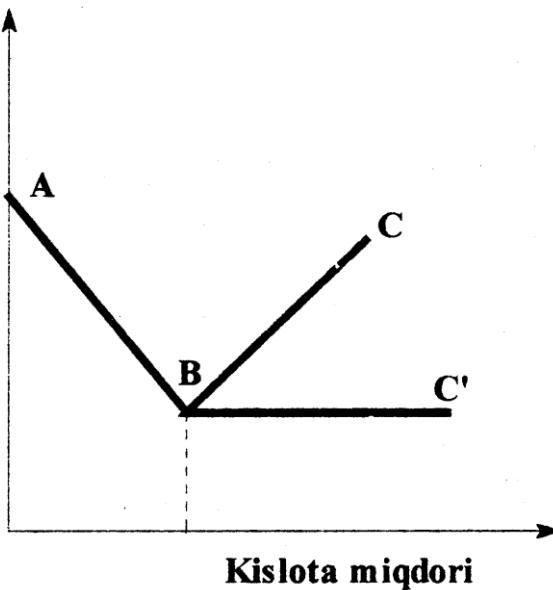
Agar elektr o'tkazuvchanlikning qo'shilgan kislota miqdoriga qarab o'zgarish diagrammasini chizsak (abstsissalar o'qiga qo'shilgan kislota bilan titrlashda ortib ketadi, chunki kam dissotsilanadigan kislota qo'shilganda elektr o'tkazuvchanlik kam o'zgaradi. Bunda diagrammaning ung qismi (BC) deyarli gorizontal bo'ladi. Kuchli kislota kuchsiz asos bilan titrlanganda ham deyarli xuddi shunday hoi ro'y beradi).

Kuchli asosni kuchsiz kislota bilan titrlash elektr o'tkazuvchanlik minimumiga qadar kamaygandan keyin juda sekin ortadi, chunki kam dissotsilanadigan kislota qo'shilganda elektr o'tkazuvchanlik kam o'zgaradi. Bunda diagrammaning ung qismi (BC) deyarli gorizontal bo'ladi. Kuchli kislota kuchsiz asos bilan titrlanganda ham deyarli xuddi shunday hoi ro'y beradi.

Konduktometrik titrlash ba'zi hol-larda tuzlarning miqdorini aniq-lash uchun ham qo'llaniladi. Masalan, $AgNO_3$ eritmasi KCl eritmasi bilan titrlanganda $AgCl$ eho'kmaga

tushadi. Bunda Ag^+ ionlarining K^+ ionlariga almashinishi elektr o'tkazuvchanlikka kam ta'sir etganligi uchun eritmadan Ag^+ ionlari to'liq yo'qotilguncha eritmaning elektr o'tkazuvchanligi deyarli o'zgarmaydi.

Nisbiy elektr o'tkazuvchanlik



11-rasm. Konduktometrik titrlash egri chizig'i.

Shundan keyin ham KCl qo'shilsa eritmadagi elektrolitlarning umumiy miqdori, va demak, elektr o'tkazuvchanlik ortadi. Shunday qilib, AgNO_3 bilan qo'shilgan KCl ning ekvivalent miqdorlariga to'g'ri kelgan nuqtada elektr o'tkazuvchanlik egri chizig'i sinadi, ya'ni shu nuqtadan boshlab elektr o'tkazuvchanlik keskin ortib ketadi (1 egri chiziq, 12-rasm).

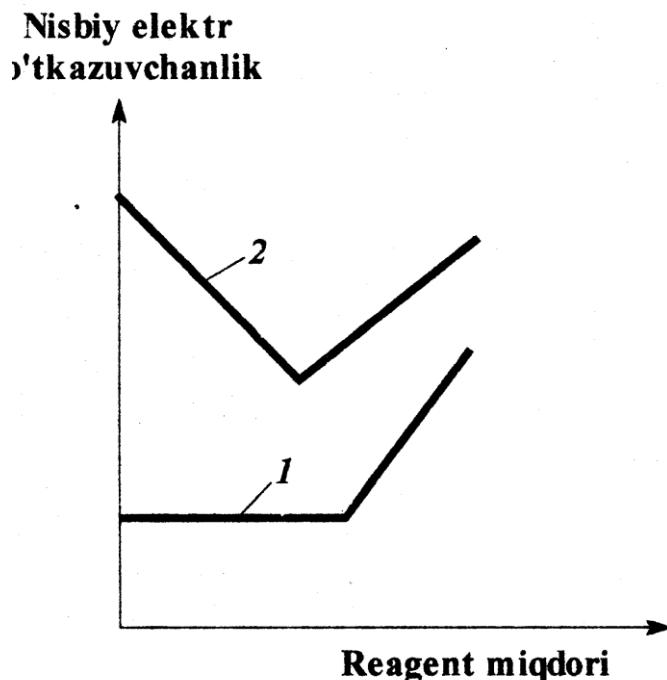
Konduktometrik titrlash elektr o'tkazuvchanlik o'lchanadigan odatdagи qurilmalarda o'tkaziladi. Elektr o'tkazuvchanlik eritmadagi barcha ionlarga bog'liqligi sababli birorta ion miqdorini boshqa ionlar ishtirokida topish yetarlicha aniq natija bermasligi mumkin. Shu sababli keyingi paytlarda konduktometrik titrlash o'rniga yuqori chastotali titrlash usulidan ko'proq foydalanilmoqda.

ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK USULLARINING AGRONOMIYADA QO'LLANILISHI

Elektr o'tkazuvchanlikni o'lhash orqali qishloq xo'jaligida muhim zaruriy ma'lumotlar olinadi. Urug\ don, paxta kabi qishloq xo'jalik maxsulotlarining namligini aniqlash, tabiiy suvlarning minerallashganlik darajasini aniqlash, tuproqdagi tuzlarning miqdorini aniq-lash kabi ishlar, asosan, eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini o'lhash yo'li bilan bajariladi. Bu ishlarni bajarishda konduktometriya usullaridan keng ko'lamda foydalaniladi.

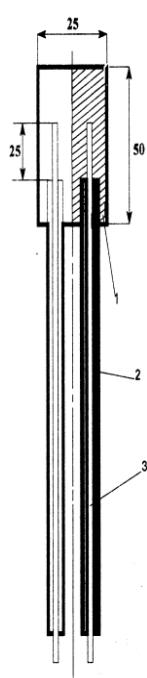
Don mahsulotlarining namligini o'lhash asboblari (nam o'lchagichlar)ning ishlash printsipi juda oddiy bo'lib, bunda namligi o'lchanadigan namuna, (don) maxsus idishdagi ikki elektrod orasiga qo'yiladi va Kolraush ko'prigi yordamida shu namunaning qarshiligi o'lchanadi. Donda namlik qancha ko'p bo'lsa uning elektr qarshiligi shuncha kam bo'ladi. Asbobning shkalasi xar qaysi turdag'i don uchun namlikning massa protsentlarida

darajalangan bo'ladi. Bu usul juda oddiyligi bilan bir katorda ish tez bajarilib, juda aniq natija olinadi, shu sababli qishloq xo'jalik praktikasida ko'p qo'llaniladi.



12-rasm. Cho'ktirish reaksiyalarida konduktometrik titrlash: 1- AgNO_3 ni KCl bilan titrlash, 2- MgSO_4 ni $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bilan titrlash.

Hozirgi paytda qishloq xo'jaligida tuproq namligini oraliq muhit sifatida gipsdan foydalanib, datchiklar yordamida konduktometrik usulida aniklash keng qo'llanilmoqda. Bu usulda tuproqqa ma'lum chuqurlikda datchiklar kiritib qo'yiladi. Datchiklar ichiga korroziyalanmaydigan elektrodlar qo'yilgan gips bloklardan iborat bo'ladi (13-rasm.).



Haydalma qatlama tagiga joylashtirilgan simlar yordamida barcha datchiklar kommutatsion shitlarning klemmalariga ulanadi. Gipsli datchikning qarshiligi tuproqning namligiga bog'liq: namlik qancha kjori bo'lsa, qarshilik shuncha kam bo'ladi. Qarshilik ko'chma asbob yordamida, asbobni kommutatsion shchitning klemmalariga navbatmanavbat ulash yo'li bilan o'lchanadi. Bir necha datchiklardan olingen axborot asosida umumiyl maydonligi tuproqning o'rtacha namligi aniqlanadi va sug'orish zaruriyati masalasi hal qilinadi. Hozirgi paytda tuproqdagagi tuzlar miqdori tuproq so'rimi (eritmasi)ning elektr o'tkazuvchanligini o'lchash asosida aniqlanmoqda. Shu maqsadda ishlataladigan asboblar tez o'lchagichlar deyiladi. Konduktometrik usulda solishtirma elektr o'tkazuvclianlik o'lchanadi. Uning kiymati tuzning kontsentrasiyasiga, dissotsilanish darajasiga va ionlarning xargatlanish tezligiga bog'liq:

$$\chi = caF = (v_k + v_a)$$

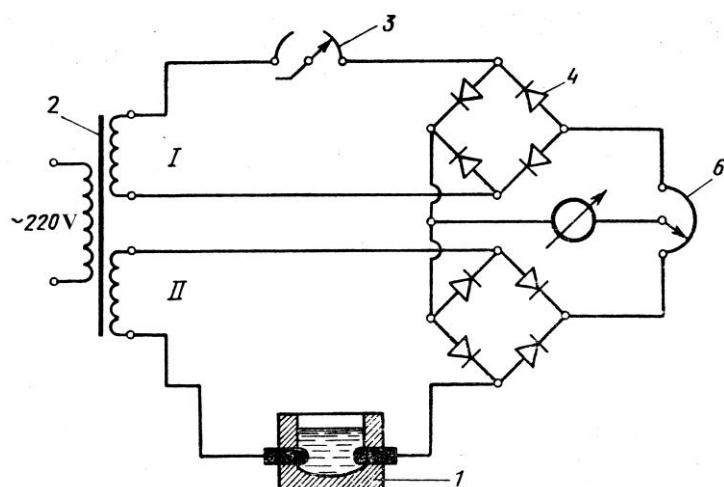
13-rasm. Tuproq namligini o'lchaydigan datchik.
1-gips, 2-izolyatsiya, 3-mis sim.

bunda, c – tuzning kontsentratsiyasi, $g \cdot \text{ekv/l}$, α – uning dissotsiatlanish darajasi, F – Faradey soni, v_k va v_a elektr maydon kuchlanganligi 1 v/sm bo'l-ganda kation va anionlarning harakatlanish tezligi (ionning absolyut tezligi).

Mamlakatimizda turli tuz o'lcha-gichlar ЛИС-56, ПС-3 va «ВСЕГ-ИНГЕО» ishlab chiqariladi. Bular orasida ko'p ishlatiladigan PC-3 tuz o'lchagichdir.

14-rasmda shu asbobning printsipial ishlash sxemasi kursatilgan. Sxemaning I va II konturlarida har xil e.yu.k. vujudga keladi. Konturlardan biriga tekshirilayotgan eritmali elektrod idish 1, ikkinchisiga esa o'zgaruvchan qarshilik 3 ulangan. To'g'rilan-gandan keyin ikkala konturda toklar galvanometr 5 ga keladi va u

shu toklarning farqini kursatadi. O'zgaruvchan qarshilik 3 ni o'zgartirish yo'li bilan galvanometri nolga keltirish mumkin. Bunda to'g'rilangan toklar o'zaro teng, elektrod idishning qarshiligi esa o'zgaruvchan qarshilikka teng bo'ladi. Asbob o'zgaruvchan tok manbaidan yoki asbobga o'matilgan batareyadan tok olib ishlaydi.



14-rasm. Tuz o'lchagich ПС—3 ning printsipial sxemasi.

1- elektrod idish, 2 — manba transformatori, 3 — o'zgaruvchan qarshilik, 4- to'g'rilagich, 5 — galvanometr, 6 — potentsiometr.

Kashfiyotlar yilnomasi

- 1800y U.Nikolson va A. Karleyl suvning elektrolizini amalga oshirdi.
- 1807-1808yy G. Devi natriy, kaliy, magniy va kalsiy metallarning, ularning tuzlarini suyuqlanmasini elektroliz qilib sof holda ajratib oldi.
- 1833-1834yy M. Faradey elektroliz qonunlarini kashf etdi. Fanga «elektrod», «katod», «anod», «kation», «anion» va «elektro kimyoviy ekvivalent» kabi tushunchalarini kiritdi.
- 1877y R. E. Lents «ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik» tushunchani kiritdi.
- 1879y F. Kolraush cheksiz suyultirilgan eritmalar elektr o'tkazuvchanligining additivlik qonunini kashf etdi (Kolraush qonuni).
- 1886y A. Muasson elektroliz usulida ftorni erkin xolda hosil qildi.
- 1888y P. Valden tuzlarning suvli eritmalarini elektr o'tkazuvchanligi, tuzlarning molekulyar massasiga bog'liqligini aniqladi.
- 1903y F. Kyuster va M. Gryuters konduktometrik titrlash usulini ishlab chiqdi.

- 1906y A. Muasson fitor elementini kashf etgani uchun Nobel mukofotiga sazovor bo'ldi (kimyo sohasi bo'yicha oltinchi Nobel mukofoti sohibi).

Namunaviy masalalar yechish:

1-masala. Mis(II)-xlorid eritmasi orqali 1,2A tok 2 soat davomi da o'tkazilganda katodda qancha mis ajralib chiqadi?

Berilgan: $i = 1,2\text{A}$; $t = 2\text{soat}$ yoki $t = 7200 \text{ sek}$; $E(\text{CuCl}_2) = 61,25$

Noma'lum: $m = ?$

Yechimi: Faradey qonuni formulasidan elektroliz natijasida ajralib chiqadigan misning massasi aniqlanadi:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot i \cdot t}{96500} = \frac{61,25 \cdot 1,2 \cdot 7200}{96500} = 5,484 \cdot 10^{-3} \text{kg}$$

Javob: $5,484 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$

2-masala. Sulfat kislota eritmasi 4 min davomida 2,6A tok ta'sirida elektroliz qilinganda n.sh.da qancha xajm(m^3) kislород ajraladi?

Berilgan: $t = 240\text{Cek}$; $i = 2,6\text{A}$; $E(\text{O}_2) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$

Noma'lum: $m = ?$ va $V = ?$

Yechimi: 1) Faradey qonuning elektroliz formulasidan:

$$m = \frac{E \cdot i \cdot t}{96500} = \frac{8 \cdot 10^{-3} \cdot 2,6 \cdot 240}{96500} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$$

2) Normal sharoit uchun kislород xajmi hisobланади:

$$0,0224 : 32 \cdot 10^{-3} = V_0 : 5,2 \cdot 10^{-5}$$

$$V_0 = \frac{5,2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,0224}{32 \cdot 10^{-3}} = 3,64 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

Javob: $3,64 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$

3-masala. 18°C da solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ om}^{-1} \text{ m}^{-1}$ bo'lgan $0,1\text{kn}$ ammiak eritmasining dissotsilanish darajasi va konstantasini hisoblang. Ionlarning harakatchanligi $1(\text{NH}_4^+) = 6,4 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$; $1(\text{OH}^-) = 17,4 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$.

Yechimi: Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklar o'zaro quyidagicha bog'langan:

$$\lambda_V = \frac{\rho}{C}$$

Bu yerda: λ_V -ayni suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik; C – eritma kontsentratsiyasi kg-ekv m^3

$$\lambda_V = \frac{P}{C} = \frac{3,3 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 0,33 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$$

Chekciz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik:

$$\lambda_\infty = 1_K + 1_A = 6,4 + 17,4 = 23,8 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$$

$$\alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty} = \frac{0,33}{23,8} = 0,0139 \text{ yoki } 1,39\%$$

Suyultirish qonuniga ko'ra:

$$K_D = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{0,0139^2 \cdot 0,1}{1 - 0,0139} = 1,96 \cdot 10^{-5}$$

Javob: $\lambda_v = 0,33 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$; $\lambda_\infty = 0,0139 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$; $K_D = 1,96 \cdot 10^{-5}$

4 – masala. 18°C da ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik $\lambda_v = 1,474 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$ bo'lgan $0,01\text{kn}$ sirka kislota eritmasining elektrolitik dissotsilanish darajasini hisoblang.

Yechimi: Ayni kontsentratsiyali CH_3COOH eritmasining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $1,474$. Cheksiz suyultirilgan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik:

$$\lambda_\infty = l(\text{H}^+) + l(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

$l(\text{H}^+)$, $l(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ anion va kationlarning elektr harakatchanligini qiymatlari jadvaldan toniladi:

$$\begin{aligned} \lambda_\infty &= 31,5 + 3,5 = 35 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}; \\ \lambda_v &= 1,474 \\ \alpha &= \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{1,474}{35} = 0,0421 \text{ yoki } 4,21\% \end{aligned}$$

Javob: $4,21\%$

Reyting nazorati uchun savol va masalalar

1. Elektr o'tkazuvchi moddalarning turlari va ular orasidagi farq nimadan iborat?
2. Elektroliz va Faradey qonunlari.
3. Ionlarning harakatlanish tezligi nima? Uni aniqlash usullarini bayon qiling
4. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik nima? Unga qanday omillar ta'sir qiladi?
5. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik nima, bu eritmaning suyultirishi bilan qanday bog'langan?
6. Kolraush qonunini ta'riflang.
7. Ionlarning harakatchanligi nima?
8. Kuchsiz elektrolit eritmalarining dissotsilanish darajasini elektr o'tkazuvchanlik usulida qanday aniqlanadi?
9. Kuchli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanlik koeffitsieti nima?
10. Suvning ionlarga dissotsilanishi va suvning ion ko'paytmasi.
11. Konduktometrik titrlash nima? Uning mohiyatini tushintiring.
12. Elektr o'tkazuvchanlikning agronomiya va biologiyada ahamiyati.
13. Solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $6,68 \cdot 10^{-2} \text{ om}^{-1} \text{ m}^{-1}$ bo'lgan $0,5 \text{ kn}$ CH_3COOH eritmasining elektrolitik dissotsilanish darajasini va konstantasini hisoblang. Ionlarning harakatchanligi $1 \text{ n}^+ = 31,5 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$; $1 \text{ CH}_3\text{COO}^- = 3,5 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$.
14. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik $1,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$ bo'lgan $0,1\text{kn}$ ammiak eritmasining elektrolitik dissotsilanish darajasini hisoblang. $1 \text{ NH}_4^+ = 6,4 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$; $1 \text{ on}^- = 17,4 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$.
15. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik 18°C da $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ om}^{-1} \text{ m}^{-1}$ bo'lsa, $0,01\text{kn}$ sirka kislota eritmasining elektrolitik dissotsilanish darajasini hisoblang. Ionlarning harakatchanligi $1 \text{ n}^+ = 31,5 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$; $1 \text{ CH}_3\text{COO}^- = 3,5 \text{ m}^2/\text{om} \cdot \text{kg-ekv}$.
16. Zichligi $1,005\text{g sm}^3$ bo'lgan $4,33\%$ li sirka kislotaning 18°C temperaturadagi solishtirma elektr o'tkazuvchanlik $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ om}^{-1} \text{ m}^{-1}$ bo'lsa, sirka kislotaning dissotsilanish darajasini toping.
17. Kaliy xlorid eritmasi elektroliz qilinganda 22°C da va 99975 Pa bosimda $18,85 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ xlor gazi ajraldi}$. Elektrolizerda qancha KOH hosil bo'lgan?
18. Mis(II)- sulfat eritmasidan $0,2\text{A}$ tok 1soat 25 minut davomida o'tkazilganda qancha

mis ajralib chiqadi?

19. 18°C temperatura va 986586 Pa bosimda $3 \cdot 10^{-5}\text{ m}^3$ vodorod ajralib chiqishi uchun natriy ishqori eritmasidan 2 minut davomida qancha tok o'tkazish mumkin?

20.

V-bob. KIMYOVİY KINETİKA VA KATALİZ

Tayanch iboralar: gomogen va geterogen reaksiyalar; reaksiyaning o'rtacha va haqiqiy tezligi; massalar ta'siri qonuni; mono-, bi- va trimolekulyar reaksiyalar; birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalar; zanjir reaksiyalar; Vant-Goff qoidasi; reaksiyaning tezlik temperatura konstantasi; aktivlanish energiyasi; energetik g'ov; geterogen va gomogen kataliz; katalizatorning zaharlanishi (katalitik zahar); katalizning multiplet nazariyasi; aktiv ansamblar va elektron – kimyoviy nazariyalari; fermentlar.

Kimyoviy kinetika kimyoviy reaksiyalarning tezligi haqidagi ta'lilot bo'lib, u kimyoviy reaksiyalarning vaqt bo'yicha o'zgarishi qonuniyatlarini o'rganadi. Turli kimyoviy reaksiyalar xar xil tezlikda boradi. Ba'zi tez boradi, boshqalari shu darajada sekin boradi, boshqalari shu darajada sekin boradiki, yuzaki qaraganda hatto reaksiya bormayotganga o'xshaydi. Portlash bir onda sodir bo'ladigan reaksiyaga misoldir. Bunda sekundning ulushlari qadar vaqt ichida portlovchi qattiq, gazsimon maxsulotlarga aylanadi. Temirning zanglashi, ya'ni jarayoni asta-sekin boradigan reaksiyadir. Korroziyanish tufayli yiliga ishlab chiqariladigan metallning taxminan 12 protsenti befoyda yo'qoladi. Korroziyanish jarayoni tevarak atrof muhitiga bogliq. Masalan, namlik yuqori va havosi o'rtacha issiq mamlakatlarda pulat va temir buyumlar o'rtacha mintaqalardagiga qaraganda tezroq zanglaydi.

Bir idishga xona temperaturasida vodorod bilan aralashtirib solinsa, har qancha uzoq, vaqt bo'ylab ham idishda suv tomchisi paydo bo'lmaydi. Bunda vodorod kislorod bilan umuman birikmaydiganga o'xshaydi, aslida esa sekin boradi - idishda suv tomchisi hosil bo'lishi ming yil o'tishi kerak. Lekin shu idish qizdirilganda tez orada «terlaydi», suv hosil bo'ladi. 500°C da esa bu gazlar bir onda portlash bilan birikib, suv hosil qiladi.

Biror reaksiyadan amalda foydalanishda uning qanday tezlik bilan borishini bilishning ahamiyati katta. Masalan, kimyoviy reaksiyalardan foydalaniladigan ishlab chiqarish jarayonlarida apparatning unumдорлиги reaksiyaning tezligiga bog'liq. Agar ko'mirning yonish reaksiyasi bir onda sodir bo'ladigan bo'lsa, biz ko'mirdan yoqilg'i sifatida foydalana olmagan bo'lardik. Kimyoviy kinetika qonunlarini o'rGANISH sodir bo'ladigan jarayonning muhim tomonlarini, reaksiyaning mexanizmini chuqurroq tushunib olishga, reaksiyalarni ongli ravishda boshqarishga imkon beradi.

Kimyoiy kinetikani o'rganishga rus olimlaridan N. A. Menshutkin (birinchi bo'lib eritmalardagi reaksiyalarning kinetikasini tekshirgan), N. A. Shilov (murakkab reaksiyalarning kinetikasini o'rgangan) va boshka olimlar katta hissa qushgan.

Menshutkin Nikolay Aleksandrovich (24.X.1842—5.II.1907) rus kimyogari. Peterburgda tug'ilgan. Ilmiy tadqiqotlari asosan organik kimyoga taalluqli. Anorganik birikmalar tuzilishini o'rganish uchun birinchi marta organik birikmalardan foydalandi. Organik moddalarning tuzilish formulalari, spirtlarni eterifikatsiyalash, efirlarni gidroliz qilish reaksiyalarini o'rgandi. Aminlar va kislotalar amidlarining hosil bo'lish hamda parchalanish jarayonlari temperaturaga va erituvchining tabiatiga bog'liqligini aniqladi. Eterifikatsiyalash va tuz hosil bo'lish reaksiyalarida erituvchilar katalitik ta'sir etishini

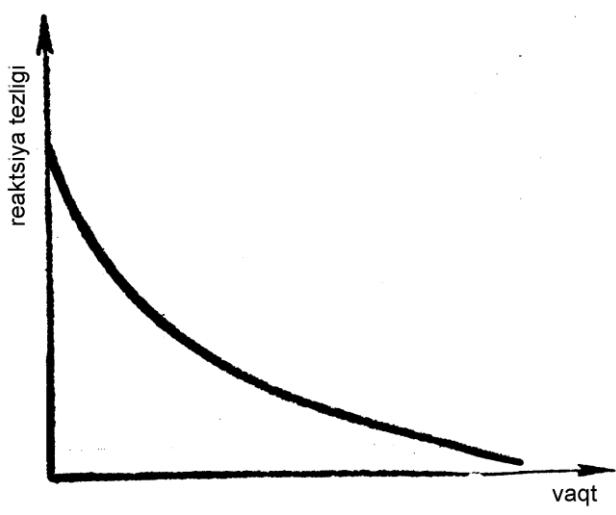
aniqladi. Analitik kimyoni mustaqil fan darajasiga ko'tardi va analitik kimyodan darslik yozdi. Rus fizik-ximiklar jamiyatini tuzuvchilardan biri va shu jamiyat jurnalining birinchi redaktori edi.

Shilov Nikolay Aleksandrovich (10.VII.1872—17.VII.1930). Rus fizik-kimyogari. U Moskva universitetini 1895 yilda tugatib, Leyptsig universitetida bilimini takomillashtirdi. 1898 yilda Moskva universitetida, so'ngra xalq xo'jaligi institutida ishladi. Unnng ilmiy ishlari reaksiyalar kinetikasini o'rganishga bag'ishlangan. Fanga kimyoviy induktsiya va uzinduktsiya, induktor va aktseptorlar haqidagi tushunchalarni kiritdi. Oksidlanish reaksiya tezligiga muhitning ta'sirini, zaxarlovchi moddalarini aktivlangan ko'mir satxida yutilish jarayonini o'rgandi. U gipertoniya va ateroskleroz kasalliklarini davolovchi gipersol preparatini yaratdi.

GOMOGEN VA GETEROGEN REAKSIYALAR. REAKSIYA TEZLIGI

Reaksiyalar qanday moddalar orasida va qanday sharoitda sodir bo'layotganiga qarab gomogen va geterogen reaksiyalarga bo'linadi. Reaksiyaga kirishayotgai moddalarining ikkalasi xam bir xil fazada bo'lsa va ular orasida chegara sirtlar bo'lmasa (masalan, gaz bilan gaz, suyuqlik bilan suyuqlik) bunday reaksiyalar gomogen reaksiyalar deyiladi. Agar reaksiyaga kirishayotgan moddalar turli fazalarda xamda ularni bir-biridan ajratib turadigan chegara sirtlari bo'lsa, bunday sistemalarda sodir bo'ladigan reaksiyalar geterogen reaksiyalar deyiladi.

Umuman, kimyoviy reaksiyalarda reaksiyaga kirishayotgan modda massasining o'zgarishi muxim axamiyatga ega. Shuning uchun reaksiyaning tezligi vaqt birligi ichida reaksiyaga qancha modda kirishganligini (yoki reaksiya natijasida qancha modda hosil bo'lganligini) ko'rsatishi kerak. Kimyoviy reaksiyaning tezligi xar qaysi vaqt oralig'ida o'zgarib turadi. Vaqt o'tgan sari reaksiya uchun olingan moddalar-ning kontsentratsiyasi kamayganligi sababli reaksiya tezligi xam kamayadi (15-rasm).



15-rasm. Reaksiya tezligining vaqtga bog'liqligi.

Reaksiyaning o'rtacha tezligi, odatda $t_2 - t_1$ vaqt oraligida kontsentratsiyaning o'zgarishi ($C_2 - C_1$) bilan aniklanadi:

$$v_{o'rtacha} = \pm (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1)$$

O'rtacha tezlik reaksiyaning ani paytdagi tezligini ko'rsatmaydi, shu sababli reaksiyaning haqiqiy tezligidan foydalanish qulay. Reaksiyaning haqiqiy tezligi $v_{o'rtacha}$ cheksiz kichik vaqt oralig'ida kontsentratsiyaning o'zgarishi bilan aniqlanadi:

$$v = \pm dC/dt$$

Bunda dastlabki moddalar kontsentratsiyasining o'zgarishi hisobga olinsa manfin (—) ishora, reaksiya maxsulotlaridan birining kontsentratsiyasi nazarda tutilsa musbat (+) ishora olinadi, lekin ikkala holda ham tezlik musbat hisoblanadi.

Endi kimyoviy reaksiya tezligining reaksiyaga kirishayotgan moddalar kontsentratsiyasiga bog'liqligini gaz moddalar orasidagi reaksiya misolida ko'rib chiqamiz.

Ma'lumki, gaz xolidagi molekulalar o'zaro ta'sirlashishi uchun ular to'qnashuvi kerak. Lekin har qanday to'qnashuvda ham reaksiya sodir bo'lavermaydi. To'qnashganda reaksiyaga kirishish molekulaning qanday holatda ekanligiga bog'liq. Aktivlanish energiyasiga ega bo'lgan molekulalar to'qnashgandagina reaksiya sodir bo'ladi. Ammo molekulalar soni qancha ko'p, ya'ni reaksiyaga kirishayotgan moddalarning kontsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, to'qnashuvar soni va bino-barin, reaksiyaga kirishayotgan molekulalar soni xam ko'payadi, boshqacha aytganda, reaksiya tezligi ortadi.

Reaksiya tezligining reaksiyasiga kirishuvchi moddalar kontsentratsiyasiga bog'liqligini birinchi marta norvegiyalik olimlar K. M. Guldberg va P. Vaage aniqladilar. Bu qonuniyat massalar ta'siri qonuni deyiladi va quyidagicha ta'riflanadi: kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar kontsentratsiyalarining ko'paytmasiga proportionaldir. Agar A va V moddalar o'zaro reaksiyaga kirishayotgan bo'lsa, massalar ta'siri qonuni quyidagicha yoziladi:

$$v = k C_A C_B$$

bunda **k** har kaysi reaksiya uchun berilgan temperaturada o'zgarmas kattalik bo'lib, reaksiyaning tezlik konstantasi deyiladi.

U son jihatdan boshlang'ich moddalardan har birining kontsentratsiyasi 1 ga teng bo'lgandagi reaksiya tezligiga teng. Yuqoridagi tenglama reaksiyada A va B moddalardan bir molekuladan ishtirok etgan hol uchun yozilgan. Agar reaksiyada A moddadan *n* molekula, B moddadan *m* molekula ishtirok etgan bo'lsa, massalar ta'siri qonuni quyidagicha yoziladi:

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

ya'ni modda formulasi oldidagi koeffitsient tezlik tenglamasida kontsentratsiya darajasiga qo'yiladi.

Guldberg Kato Maksimilian (11.VIII.1836—14.I.1902) Norvegiya fizik-kimyogari va matematigi. Kristianiya universitetini 1859 yili tugatib, maktabda matematikadan dars berdi. Sungra Qirollik xarbiy akademiyasida va Kristianiya universitetida professor bo'lib ishladi. Asosiy ishlari termodinamikaga va kimyoviy kinetikaga bag'ishlangan. Qotishmalar, karbon kislotalar va tuzlar aralashmalarining suyuqlanish temperaturasi aralashma tarkibiga bog'liqligini aniqladi. U P. Vaage bilan birga massalar ta'siri qonunini kashf etdi va muvozanat sharoitlarini o'rgandi. Fizikaga va kimyoga ideal qattiq modda tushunchasini kiritdi. Jismlarning kengayish koeffitsientini suyuqlanish issiqligi va issiqlik sig'imlarini hisoblash tenglamalarini topdi. Metrologiya bilan shug'ullangan.

Vaage Peter (29.VI.1833—13.I.1900). Norvegiya fizik-kimyogari va mineralogi. Kristianiya (Oslo) universitetida tibbiyot va mineralogiyadan mutaxassislik oldi, so'ngra Frantsiya va Germaniyada kimyonni o'rgandi, 1862 yildan boshlab Kristianiya universitetida professor bo'lib ishladi.

Uning asosiy ilmiy ishlari kimyoviy kinetika va termodinamikaga bag'ishlangan. U ko'pchilik tadqiqotlarinn K. M. Guldberg bilan birga bajargan.

GETEROGEN REAKSIYALAR KINETIKASI

Yuqorida biz bir jinsli — gomogen muhitda sodir bo'ladigan reaksiyalarni ko'rib o'tdik. Agar reaksiya turli fazalardagi moddalar orasida, geterogen muhitda sodir bo'ladigan bo'lsa, unda gomogen reaksiyalar kinetikasi qonuniyatlarini tadbiq etib bo'lmaydi.

Ikki faza, masalan, qattiq va suyuq faza chegarasida sodir bo'ladigan reaksiya kimyoviy o'zgarish bilangina emas, balki moddaning faza ichidan uning sirtiga chiqishi, shuningdek, reaksiya mahsulotlarining reaksiya zonasidan yo'qotilishi bilan ham bog'liq. Shuning uchun

geterogen reaksiyalarning kimyoviy kinetikasida massa uzatish qonunlari, diffuziya qonunlari amal qiladi. Geterogen reaksiya bir necha bosqichdan (reaksiya zonasiga o'tish bosqichi, kimyoviy o'zgarish bosqichi va reaksiya mahsulotlarining reaksiya zonasidan olib ketilishi bosqichidan) iborat bo'lganligi uchun jarayonning umumiy tezligi eng sekin boradigan bosqichning tezligi bilan aniqlanadi.

Geterogen reaksiyada maxsulotlarining kontsentratsiyasi ortishi bilan ular diffuziyalanishi tufayli reaksiya zonasidan chiqib ham turadi, shuning uchun bunday reaksiyalarda statsionar holat vujudga kelishi mumkin. Bunda moddaning diffuziyalanish oqimi D moddaning tashqi muhitdagi va reaksiya zonasidagi kontsentratsiyalarining ayirmasiga proportional bo'ladi:

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

bunda β — massa uzatish koeffitsienti, C_o — boshlang'ich moddaning tashqi muhitdagi va C_x reaksiya zonasidagi kontsentratsiyalarining qiymati diffuziya koeffitsientining diffuziyalanish qatlami qalinligiga nisbati bilan o'lchanadi.

Reaksiya tezligi moddaning muayyan holatidagi kontsentratsiyasi bilan muvozanat kontsentratsiyasi orasidagi farqqa proportionaldir. Agar A modda B moddaga aylanayotgan bo'lsa, reaksiyaning boshlanishida reaksiya tezligi A ning kontsentratsiyasiga (C_x) proportional deyish mumkin:

$$v = kC_x$$

Statsionar holat uchun A moddaning reaksiya zonasiga diffuziya oqimi keltiradigan miqdori shu vaqt oralig'ida reaksiya natijasida yo'qoladigan miqdorga teng. Shuning uchun quyidagicha yozish mumkin:

$$kC_x = \beta(C_o - C_x)$$

bunda C_x ni aniqlab, uni reaksiya tezligi tenglamasiga quysak:

$$v = k\beta/(k + \beta)C_o$$

β — diffuzion qarshilik, k esa reaksiyaning kimyoviy qarshiligi deyiladi. Umumiy qarshilik kimyoviy va diffuzion qarshiliklar yig'indisiga teng.

Reaksiyaning umumiy tezligi diffuziya tezligi bilan ham, kimyoviy reaksiya tezligi (kinetik bosqich) bilan ham aniqlanishi mumkin. Shuning uchun reaksiya tezligini o'rghanishda shu reaksiya diffuziya bosqichida sodir bo'ladimi yoki kinetik bosqichda sodir bo'ladimi, shuni aniq bilish kerak. Lekin ba'zan faza chegarasining bir qismida reaksiya kinetik bosqichda, boshqa qismida esa diffuzion sohada sodir bo'lishi mumkin. Masalan, g'ovak katalizator yordamida reaksiya o'tkazilganda uning tashqi yuzasida kinetik sodada boradi, tor g'ovaklarning ichida esa diffuzion sohada boradi. Bunday hollarda kinetik sohada boradigan reaksiya tezligini hisoblash uchun ko'pincha Langmyur tenglamasidan foydalaniladi.

KIMYOVIY REAKSIYALARING KINETIK KLASSIFIKATSIYASI

Kimyoviy reaksiyalar kinetik jihatdan reaksiyaning molekulyarligi va reaksiya tartibiga ko'ra klassifikatsiyalanadi. Kimyoviy reaksiyaning elementar aktida ishtirok etuvchi molekulalar soniga qarab, reaksiyalar monomolekulyar (reaksiyada bitta molekula ishtirok etadi), bimolekulyar (reaksiya borishi uchun kamida ikkita molekula bo'lishi kerak), trimolekulyar (reaksiyaga uchta molekula kirishadi) va polimolekulyar (reaksiyada uchtadan ortiq molekula ishtirok etadi) reaksiyalarga bo'linadi.

Amalda polimolekulyar reaksiyalar deyarli uchramaydi. Bi- va trimolekulyar reaksiyalarning amalga oshishi uchun ikkita yoki uchta zarracha o'zaro tuqnashishi kerak. Zarrachalar soni ko'paygan sari bunday to'qnashuv ehtimolligi kamayib boradi: uchta

zarrachaning to‘qnashish ehtimolligi ikkita zarrachaning to‘qnashishi ehtimolligidan kam, to‘rtta zarrachaning ehtimolligi esa uchta zarrachanikidan kam va deyarli sodir bo‘lmaydi. Agar reaksiyada ko‘p molekulalar ishtiroq etadigan bo‘lsa, protsess ancha murakkab yo‘l bilan — ikki yoki uch bosqichda boradi.

Monomolekulyar reaksiyada bitta molekula qatnashadi. Bunga radiy atomining parchalanib radonga aylanishi, ba’zi molekulalarning ichki molekulyar o‘zgarish reaksiyalari kiradi, masalan:

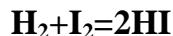
$$I_2=2I$$

Oddiy monomolekulyar reaksiyalar uchun reaksiya tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$V=kC$$

bunda C — boshlang‘ich moddaning kontsentratsiyasi.

Bimolekulyar reaksiyalarda ikkita molekula reaksiyaga kirishadi, masalan:

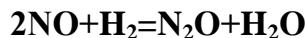


Oddiy bimolekulyar reaksiyalar uchun reaksiya tezligi:

$$v=kC_1C_2$$

bunda C_1 va C_2 — boshlang‘ich moddalarning kontsentratsiyasi.

Trimolekulyar reaksiyalarda bir vaqtning uzida uchta molekula o‘zaro to‘qnashishi kerak. Bunga quyidagi reaksiya misol bo‘la oladi:



Umumiy xolda trimolekulyar reaksiyaning tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$V=kC_1C_2C_3$$

Bunday reaksiyalar juda kam uchraydi.

Reaksiya tartibi. Reaksiya tezligining kontsentratsiyaga bog‘liqligi tenglamasidagi kontsentratsiyalar daraja ko‘rsatkichlarining yig‘indisi reaksiya tartibini ko‘rsatadi. Shunga ko‘ra barcha reaksiyalar birinchi tartibli, ikkinchi tartibli va uchinchi tartibli reaksiyalarga bo‘linadi.

Yuzaki qaraganda reaksiyaning tartibi uning molekulyarligi bilan bir xildek ko‘rinadi, lekin aslida bunday emas. Oddiy gomogen reaksiyaning tartibi reaksiyaning elementar aktida ishtirok etadigan molekulalar soniga mos keladi. Lekin nolinchi tartibli reaksiyalar va tartibi kasr son bilan ifodalanadigan reaksiyalar ham bor. Vaqt o‘tishi bilan tezligi o‘zgarmaydigan reaksiyalar nolinchi tartibli reaksiyalar deyiladi. Yuqori temperaturada sodir bo‘ladigan



reaksiyaning tezligi shunday ifodalanadi:

$$V=KC(N_2)C(O_2)^{0.5}$$

NO ning kontsentratsiyasi kichik bo‘lganda). Demak, bu reaksiyaning tartibi kasr songa — 1,5 ga teng.

Endi birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalarga batafsilroq tuxtalib o‘tamiz.

Reaksiyaning haqiqiy tezligi tenglamasidan u ning qiymatini birinchi tartibli reaksiya tenglamasiga qo‘ysak, quyidagi ifoda hosil bo‘ladi:

$$dC/dt=-kC$$

Tenglamaning ikkala tomonini C ga bo‘lamiz: buni integrallasak:

$$\ln C = -kt + B$$

bunda B — integrallash doimiysi.

$t=0$ boshlangich kontsentratsiya C bo‘lsa, u holda $B=\ln C_0$ bo‘ladi, bunda

$$\ln(C/C_0) = -kt \text{ yoki } \ln(C_0/C) = kt$$

Natural logarifmni unli logarifga aylantiramiz:

$$2,303 \lg(C_0/C) = kt \text{ yoki } \lg(C_0/C) = 0,4343kt$$

Bu tenglamalar birinchi tartibli reaksiyalar uchun kontsentratsiyaning vaqtga bog'likligini ifodalaydi.

Birinchi tartibli reaksiyalar tezlik konstantasi bilan birga yarim yemirilish davri τ bilan ham xarakterlanadi. Reaksiya uchun olingan moddaning aniq yarmi reaksiyaga kirishib bo'lган vaqt yarim yemirilish davri deyiladi. Demak, shu davrdagi kontsentratsiya C boshlang'ich kontsentratsiya C_0 ning yarmiga teng bo'ladi, ya'ni $C=C_0/2$. Buni yuqoridagi tenglamaga qo'ysak,

$$\ln[C_0/(0.5C_0)] = k\tau$$

bundan

$$K\tau = \ln 2 = 9.6932$$

$$K = 0.6932 : \tau$$

Demak, birinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi yarim yemirilish davriga teskari proportsional bo'ladi.

Ikkinci tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasini reaksiyaga kirishayotgan ikkala moddaning kontsentratsiyalari bir xil bo'lган boshlang'ich hol uchun keltirib chiqaramiz.

Bimolekulyar reaksiya tezligi tenglamasida $C_1=C_2=C_3$ deb faraz qilib va $V=dC/dt$ tenglmadan foydalaniib, kuyidagini keltirib chiqaramiz

$$dC/C^2 = -kdt$$

bu tenglamani integrallasak,

$$1/C = Kt + B$$

Bu yerda integrallash doimiysi B ma'lum bo'lган boshlang'ich kontsentratsiya C_0 dan ($t=0$) topiladi.

$$B = 1/C_0$$

Demak,

$$(1/C) - (1/C_0) = kt \text{ yoki } (C_0 - C)/(C \cdot C_0) = kt$$

Bu tenglama, ko'pincha, boshqacha ko'rinishda qo'llaniladi. Agar tenglama reaksiyaga kirishayotgan moddaning ayni paytdagi kontsentratsiyasi C urniga kontsentratsiyaning shu paytga kelib kamayganligini $x = C_0 - C$ qo'ysak, quyidagicha bo'ladi:

$$x/(C_0 - x) C_0 = kt$$

Endi bu tenglamani boshlang'ich moddaning yarmi reaksiyaga kirishgan payt ($x = 0.5C_0$) uchun yechib, qisqartirish qilsak,

$$0.5C = k\tau$$

Bu tenglama ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun yarim emirilish davri boshlang'ich kontsentratsiyaga bog'liqligini ko'rsatadi.

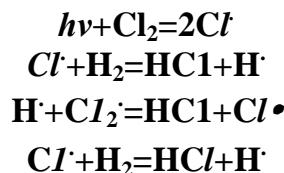
ZANJIR REAKSIYALAR

Zanjir reaksiyalar kimyoviy reaksiyalarning bir turi bo'lib, bunda hosil bo'ladi激活 zarracha (erkin radikal) noaktiv molekulalarini uzgarishga uchratib, reaksiyaning xar bir elementar aktida yangi aktiv zarracha hosil qiladi va u boshqa noaktiv molekulani reaksiyaga kiritadi. Erkin radikallar yoki atomlar molekulalardan farq qilib, to'yinmagan erkin valentliklarga ega bo'ladi, shu sababli boshlanrich modda molekulalari bilan reaksiyaga oson kirishadi. Erkin radikalning molekula bilan o'zaro ta'sirida molekulaning valent boglanishlaridan biri uzelidi va natijada, doimo yangi erkin radikal paydo bo'lib turadi. Bu radikal, o'z navbatida, boshqa boshlang'ich molekula bilan reaksiyaga kirishib, yana yangi radikal hosil qiladi va shu tariqa reaksiya zanjirsimon bo'lib ketaveradi.

Zanjir reaksiyalar keng tarqalganligi va katta amaliy ahamiyati borligi sababli ular haqidagi ta'limot kimyoviy kinetikaning eng muhim bo'limlaridan biri hisoblanadi. Bunday

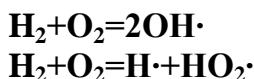
reaksiyalar nazariyasiga akademik N. N. Semyonov va uning maktabi, shuningdek, Ginshelvud, Xristiansen, Bodonshteyn va boshka olimlarning ishlarida asos solingen.

Zanjir reaksiyaga eng oddiy misollardan biri xlor bilan vodorodning yorug'lik nuri ta'sirida boshlanadigan reaksiyasidir. Yorug'lik kvantini yutishi natijasida xlor molekulasi atomlarga ajraladi. Xlor atomi vodorod molekulasi bilan ta'sirlashib, vodorod atomi bilan HC₁ molekulasini hosil qiladi. Hosil bo'lgan vodorod atomi xlor molekulasi bilan reaksiyaga kirishib, xlor atomi bilan HC₁ molekulasini hosil qiladi va jarayon shu tariqa davom etadi:



Ikkita bir xil radikal, masalan, ikkita vodorod atomi uchinchi jismga, masalan, idish devoriga urilib, o'zining ortiqcha energiyasini bergandagina o'zaro birikishi va noaktiv H₂ molekulasini hosil qilishi mumkin. Bunda reaksiya to'xtaydi, ya'ni zanjir «uziladi». Radikal boshqa radikal bilan reaksiyaga kirishib, elektron juft hosil qilishi hamda valentligi to'yinishi natijasida ham yo'qolishi mumkin. Bunda zanjirning uzilish tezligi radikallar kontsentratsiyasi ko'paytmasiga proporsional bo'ladi. Agar radikalning molekula bilan o'zaro reaksiyasi natijasida ikki yoki undan ortiq radikal hosil bo'lsa, zanjir tarmoqlanadi. Masalan, vodorod atomi kislorod molekulasi bilan reaksiyaga kirishganda OH radikal va O radikal (kislorod atomi) hosil qiladi.

Dastlab, H₂ va O₂ molekulalari bevosita o'zaro ta'sirlashib, radikallar hosil qiladi:



Shundan keyingi jarayon radikallar ishtirokida boradi:



(25) eng sekin boradigan reaksiyadir, shuning uchun butun jarayoning tezligi ana shu reaksiyaga qarab belgilanadi. Agar H[·], •OH, O[·] radikallari reaktsion idish devorlariga adsorblanib qolsa, ular xuddi shunday boshqa radikallar bilan oson birikadi va zanjir jarayoni to'xtaydi (zanjur uziladi).

Sintetik materiallar ishlab chiqarishda qo'llaniladigan polimerlanish reaksiyalari zanjir jarayonlariga asoslangan. Masalan, polietilen hosil kilishda uglevodorod massasiga vodorod peroksid parchalanishidan hosil bo'ladigan radikal (OH) kiritiladi. Bu erkin radikal etilen bilan reaksiyaga kirishib, HO—CH₂—CH[·] zarrachasini hosil qiladi, so'ngra bu yangi radikal etilenning boshqa molekulasi bilan birikib, ancha murakkab radikalga aylanadi. Shunday qilib, zanjir uzaya boradi va pirovardida polietilen hosil bo'ladi. Erkin radikallar «nur kasalligi» deyiladigan kasallikning paydo bo'lishi va rivojlanishida ham katta rol o'ynaydi. Organizmga rentgen nurlari, gamma nurlari yoki alfa zarrachalar ta'sir etganida xujayralarning xolati keskin o'zgarib, organizmning funktsiyasi buziladi. Bunga sabab shuki, radiatsiya, ayniqsa, hujayralardagi suvgaga oson ta'sir etib erkin radikallar (-OH va -H) hosil qiladi. Bu radikallar hujayradagi fermentlar, garmonlar va oqsillar bilan o'zaro ta'sir etib, zanjir reaksiyani boshlab yuboradi.

Semenov Nikolay Nikolaevich (15.IV.1896—26.IX.1986), Rus fizigi va fizik-kimyogari, akademik, Petrograd universitetini tugatgan (1917y.). Tomsk universitetida, Petrograd fizika-texnika va Leningrad politexnika institutlarida ishlagan. 1931-yildan FA

kimyoviy fizika institutining direktori, 1957—1971 yillarda Fanlar akademiyasida kimyo bo'limining akademik sekretari, 1963—1971 yillarda Fanlar akademiyasi prezidentining o'rribosari bo'lib ishlagan.

Asosiy ilmiy ishi kimyoviy jarayonlar haqidagi ta'lilotga doir. Gaz aralashmalarkning issiqlik ta'siridan va yonish nazariyasini yaratdi (1940).

1927 yilda kimyoviy jarayonlarning yangi turini — tarmoqlangan zanjir reaksiyalarni kashf qildi va ularning nazariyasini ta'riflab berdi. Gomogen va geterogen katalizlar ustida ishlab, katalizning yangi turi — ionli geterogen katalizni kashf qildi.

Ikki marta Sotsialistik Mehnat Qahramoni, Lenin mukofoti, 1956 yilda esa Nobel mukofoti bilan taqdirlangan.

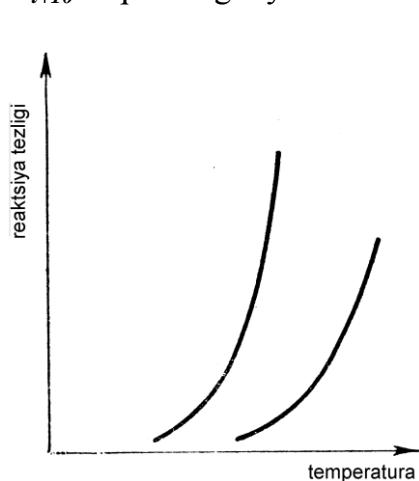
TEZLIK KONSTANTASINING TEMPERATURAGA BOG'LIQQLIGI

Kimyoviy reaksiyalar reaksiyaga kirishuvchi molekulalarning o'zaro to'qnashuvi natijasida sodir bo'lganligi sababli temperatura ko'tarilganda reaksiyalarning tezligi ortadi, chunki bunda molekulalarning harakatlanish tezligi kuchayib, ularning o'zaro to'qnashish ehtimolligi ko'payadi. Reaksiya tezligining temperaturaga bog'liqligi umumiy tarzda 16-rasmda ko'rsatilgan. Umuman, temperatura har 10° ko'tarilganda reaksiya tezligi taxminan ikki — to'rt marta ortadi, degan qoida bor.

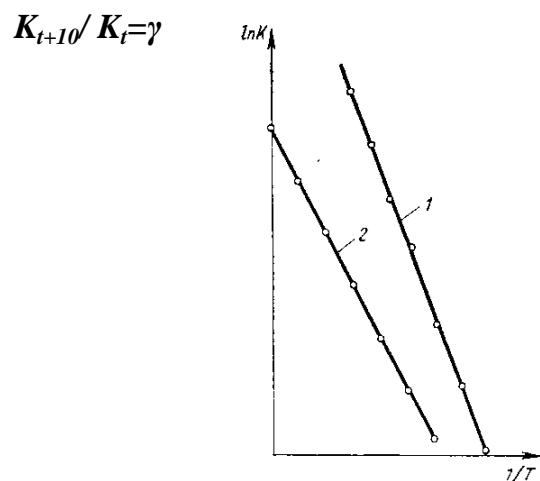
Bu Vant-Goff qoidasi deyiladi. Bu qoida barcha reaksiyalarda juda aniq bajarilmasa ham, har holda reaksiya tezligiga temperatura qanday ta'sir etishini ko'rsatadi.

Reaksiya tezligiga temperaturaning ta'sirini aniq bilish uchun quyidagi usuldan foydalaniladi.

Reaksiyaning t temperaturadagi tezlik konstantasini K_t , $t+10$ dagi tezlik konstantasini esa K_{t+10} orqali belgilaymiz. Bunda



16-rasm. Reaksiya tezligining temperaturaga bog'liqligi.



17-rasm. In R ning 1/T ga bog'liqlik diagrammasi.

reaksiya tezligining temperatura koeffit

bo'lganda uning qiymati temperaturaga qarab kam o'zgarishini ko'rsatadi, ya'ni bunda uning qiymatini o'zgarmas deb xisoblash mumkin.

Umumiyl holda $\frac{K_t + 10}{K_t} = \gamma^n$ mumkin. Masalan, agar temperatura koeffitsienti 2 ga teng

desak, temperatura ko'tarilganda reaksiya tezligi $\frac{K_t + 100}{K_t} = 2^{10} = 1024$ marta ortadi.

Keng temperaturalar oralig'i uchun reaksiya tezligining temperaturaga bog'liqligini

Arrenius tenglamasi ancha aniq ifodalaydi:

$$lnk = \Delta\lambda/T + B$$

bunda A va B — ushbu reaksiya uchun xos bo'lgan o'zgarmas kattaliklardir.

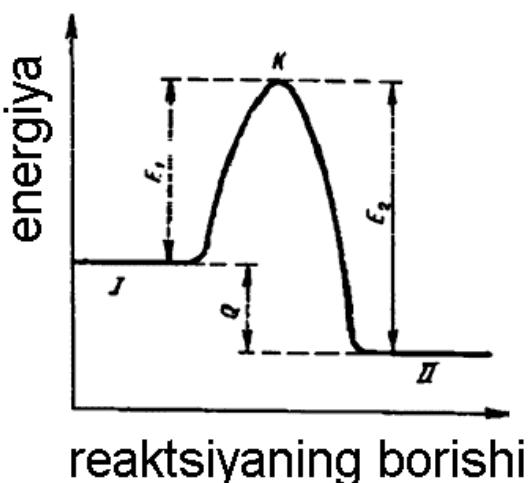
Bu tenglamani $\ln k$ ning $1/T$ ga bog'liqlik diagrammasida ifodalasak, to'g'ri chiziqlar hosil bo'ladi. Bu chiziqlarning og'ish burchagi A ni beradi ($A=tga$), ordinatalar o'qi bilan kesishgan kesma esa B ning qiymatiga to'g'ri keladi (17-rasm). Ikkita T_1 va T_2 temperaturadagi tezlik konstantalarining qiymatlari K_1 va K_2 ma'lum bo'lsa, A va B larning qiymatini oson topish mumkin.

AKTIVLANISH ENERGIYASI

Ma'lumki, ikkita molekula o'zaro reaksiyaga kirishishganida bir-biri bilan to'qnashishi kerak. Lekin, tajribalar ko'rsatishicha, har qanday to'qnashuvda ham reaksiya sodir bo'lavermas ekan. Arrenius barcha molekulalar emas, balki aktiv molekulalar to'qnashgandagina reaksiya sodir bo'ladi, degan fikrni o'rtaga tashladi. Bu degan so'z, to'qnashuvda kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun to'qnashayotgan molekulalarning energiyasi barcha molekulalarning o'rtacha energiyasidan ortiqcha (katta) bo'lishi kerak, demakdir. Ana shu ortiqcha energiya aktivlanish energiyasi deyiladi. Shuning uchun xam ko'p reaksiyalar oddiy sharoitda sekin boradi yoki sodir bo'lmaydi. Masalan, yog'och, kerosin havoda oksidlanish va yonish xususiyatiga ega. Lekin bu reaksiyalar odadagi sharoitda o'z-o'zicha sodir bo'lmaydi. Chunki tegishli oksidlanish reaksiyalarining aktivlanish energiyasi ancha yuqoridir.

Agar temperatura ko'tarilsa, kis-lorod bilan yonuvchi material molekulalari to'q-nashuv paytida «qaynoq» bo'ladi, ya'ni ortiqcha energiyaga ega bo'ladi va nihoyat reaksiya tezligi ortadi-yonish boshlanadi. Aktivlanish energiyasi qancha katta bo'lsa, berilgan temperaturada reaksiya shuncha sekin ketadi; aktivlanish energiyasi pasayganda reaksiyaning tezligi ortadi.

Aktivlanish energiyasini tushunib olish uchun biror qaytar reaksiyada energiyaning o'zgarishini ko'rib chiqamiz.



18-rasm. Reaksiyada energiyaning o'zgarishi.

19-rasmda ordinatalar o'qiga ko'tarilayotgan molekulalar sistemasining energiyasi, absissalar o'qiga reaksiyaning borishi qo'yilgan, Agar to'g'ri reaksiya (bir holatdan 11 xolatga o'tish) ekzotermik bo'lsa, reaksiya mahsulotlarining umumiyligi energiya zapasi boshlang'ich moddalarnikidan kam bo'ladi, ya'ni bu reaksiya natijasida sistema ancha energetik pog'onaga (I pog'onadan II pog'onaga) o'tadi. I va II pog'onalar orasidagi farq reaksiyaning issiqlik effektiga teng bo'ladi. K daraja kimyoviy reaksiyaga kirishish uchun molekulada bo'lishi lozim bo'lgan minimum energiya zapasini ko'rsatadi. **K** bilan I pog'ona orasidagi farq to'g'ri reaksiyaning aktivlanish energiyasini (E_1), **K** bilan II pog'ona orasidagi farq esa teskari reaksiyaning aktivlanish energiyasini (E_2) ko'rsatadi. Shunday qilib, boshlang'ich xolatdan oxirgi xolatga o'tishda sistema o'ziga xos energetik g'oydan

oshib o'tishi kerak.

Demak, aktivlanish energiyasi qancha past bo'lsa, reaksiya odatdagи sharoitda shuncha tez boradi. Molekulalarning aktivlanish energiyasini yuqori temperatura, nur energiyasi, katalizator va boshkalar ta'sirida pasaytirish mumkin. Aktivlanish energiyasi aktiv molekulalarda turlicha namoyon bo'ladi: aktiv molekulalarning ilgarilama xarakati katta, molekuladagi atomlar yoki atom gruppalarining tebranma harakati kuchli bo'lishi mumkin va hokazo.

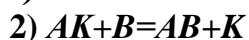
KATALIZ

Kimyoviy reaksiyalar tezligining katalizatorlar ishtirokida o'zgarishiga kataliz deyiladi. Katalizatorlar kimyoviy reaksiyaga kirshayotgan moddalar bilan o'zaro ta'sirlashib oraliq mahsulot hosil qiladigan, lekin reaksiya oxirida kimyoviy jihatdan o'zgarmay qoladigan moddalardir. Agar katalizator reaksiya tezligini oshirsa, bunday jarayon musbat kataliz, katalizator qo'shilganda reaksiya tezligi kamayadigan bo'lsa, manfiy kataliz deyiladi.

Katalizator reaksiyada muvozanat xolati qaror topishini tezlashtiradi, xolos, lekin uni biror tomonga siljitmaydi. Katalizator to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezliklarini bir xil darajada oshiradi. Amalda, ko'pincha, past temperaturalarda muvozanat xolatiga tez erishish kerak, chunki xuddi shunday sharoitda reaksiya mahsulotlari ko'p hosil bo'ladi, ya'ni muvozanat konstantasining qiymati katta bo'ladi. Masalan, azot bilan vodoroddan ammiak sintez qilishda reaksiya juda yuqori temperaturalarda boradi, chunki bu gazlarning birikish reaksiyasining aktivlanish energiyasi nihoyatda katta. Lekin temperatura ko'tarilgan sari muvozanat aralashmada kamroq ammiak olinadi, temperatura ko'tarilishi bilan reaksiyaning muvozanat konstantasi kamayadi va, demak, bu reaksiyani yuqori temperaturada olib borish nomaqbuldir. Shu reaksiyada katalizator ishlatilganda esa past temperaturalarda, ya'ni ancha qulay sharoitlarda muvozanat holatiga tez erishish mumkin.

Katalizatorlarning ikkinchi muhim xossasi tanlab ta'sir etishdir. Katalizator, odatda, biror reaksiyani yoki ma'lum tipdagi reaksiyalar gruppasini tezlashtiradi. Tabiiy murakkab katalizatorlar - fermentlar juda tanlab ta'sir etuvchi bo'ladi. Katalizator, ko'pincha, aktivlanish energiyasini pasaytiradi. Lekin ba'zi xollarda katalizator reaksiyaga kirishuvchi molekulalarning bir-biriga nisbatan joylashish holatini o'zgartirib ularning tezroq reaksiyaga kirishishiga sababchi bo'ladi.

Katalizda uchraydigan deyarli barcha hollarda katalizator reaksiya uchun olingan moddalar bilan o'zaro ta'sirlashib, oraliq mahsulotlar hosil qiladi. Bu mahsulotlar beqaror bo'lib, reaksiyaning oxirgi mahsuloti bilan katalizatorga ajraladi. Umumiy holda $A+B=AB$ reaksiya uchun katalizator **K** ishtirokidagi jarayonni quyidagicha ifodalash mumkin:



Ba'zan kimyoviy reaksiyalardan hosil bo'ladicidan moddalarning o'zi shu reaksiyalarda katalizator sifatida ta'sir etadi. Bunday reaksiyalar avtokatalitik reaksiyalar deyiladi. Bunda reaksiyaning tezligi avval kichik bo'lib, so'ngra tez ortib ketadi, ammo reaksiyaga kirishuvchi moddalarning kontsentratsiyasi kamayishi bilan reakdiyaning tezligi ham pasayadi.

Katalizatorlarga ta'sir etg'anida ularning aktivligini kamaytiradigan moddalar ham bor. Bunday moddalar katalitik zaharlar, xodisaning uzi esa katalizatorning zaharlanishi deyiladi. Zaharlanish kaytar va qaytmas bo'ladi. Qaytar zaharlanishda zaharli ta'sir etuvchi modda tugashi bilan katalizatorning aktivligi tiklanadi. Qaytmas zaharlanishda esa katalizatorning aktivligini tiklash uchun uni regeneratsiyalash, ya'ni maxsus ishlov berib,

zaharli moddadan tozalash lozim bo'ladi. Masalan, ozgina uglerod (IV)-oksid aralashmasi mis katalizatorlarni zaharlaydi, selen va mishyak ishtirokida platinaning katalitik ta'siri deyarli yo'qoladi. Katalizatorlarning ishslash muddatini uzaytirish uchun sanoatda reaksiyaga kirishuvchi moddalar katalitik zahar hisoblangan qo'shimchalardan tozalanadi. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan katalizator bir jinsli sistema yoki turli fazalardan iborat sistema hosil qilishga qarab gomogen va geterogen kataliz bo'ladi.

Gomogen kataliz. Gomogen katalizda reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan katalizator bir jinsli sistema hosil qiladi. Gomogen katalizga CO ning suv bug'i ishtirokida CO_2 gacha katalitik oksidlanishi yoki eruvchan uglevodorodlar suvdagi eritmada gidrolizlanishining kislota ishtirokida tezlashuvi misol bo'la oladi. Birinchi xolda reaksiyaga kirishuvchi modda bilan katalizator bir jinsli gaz faza, ikkinchi holda esa bir jins-li chin eritma hosil qiladi. Bularda reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan katalizator orasida chegara sirt bo'lmaydi.

Sulfat kislota ishlab chiqarishda oltingugurt (IV)-oksidning oksidlanib, sulfat angidridga aylanishida azot oksidlari katalizator bo'lib xizmat qiladi. Bu jarayonda oksidlovchi bo'lgan azot (IV)-oksid NO_2 qaytarilib, NO ga aylanadi, so'ngra bu oksid havo kislorodi ta'sirida oksidlanib, yana NO_2 ga aylanadi. Bu jarayonda katalizator oraliq birikma hosil qilib, so'ngra undan to'liq qaytariladi, natijada uning miqdori va tarkibi o'zgarmasdan qoladi.

Eritmalarda boradigan gomogen katalizga, ko'pincha, vodorod va gidroqsil ionlar sababchi bo'ladi. Kislotalarning katalitik ta'sirini Rossiyada birinchi bo'lib 1811 yilda K. Kirxgof kashf etgan. Shakarning inversiyasi, murakkab efirlarning Sovunla-nishi va ko'pgina boshqa reaksiyalar eritmada vodorod ionlari bo'lganda tezlashadi, bu ionlarning kontsentratsiyasi ko'paygan sari reaksiyaning tezligi ham ortib boradi. Eritmalardagi gomogen katalitik reaksiyalarda ham katalizator ishtirokida oraliq birikmalar hosil bo'lishi aniqlangan.

Gomogen katalizda ancha barqaror oraliq birikma hosil bo'lishi bilan bir qatorda ion va molekulalarning juda qisqa vaqt mavjud bo'ladigan birikmalar ham katta rol o'ynaydi. Bunday birikmalar ion - dipolli o'zaro ta'sir yoki vodorod bog'lanish hosil bo'lishi tufayli vujudga keladi. Bunday birlashishlar natijasida zarrachalar qutblanishi, ularning reaksiyaga kirishish xususiyati va to'qnashgandagi bir-biriga tegib turish muddati o'zgarishi mumkin. Bularning hammasi reaksiya tezligining o'zgarishiga olib keladi. Sanoatda gomogen kataliz bilan bir qatorda geterogen katalizdan ham keng ko'lamda foydalaniлади.

Geterogen kataliz. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan katalizator turli agregat holatlarda bo'ladigan reaksiyalar geterogen katalik reaksiyalar deyiladi. Amalda uchraydigan geterogen katalizning ko'pida katalizator qattiq modda, reaksiyaga kirishuvchilar esa suyuqlik yoki gazlar bo'ladi. Shuning uchun geterogen katalizning barcha jarayonlarida reaksiya katalizatorning sirtida boradi. Demak, katalizator sirtining kattaligi va xossalari, sirt qatlamning kimyoviy tarkibi, tuzilishi va xolati katalizatorning aktivligida muhim rol o'ynaydi. Geterogen katalizda katalizator sirtining ahamiyati kattaligi sababli sirdagi atomlar sonini ko'paytirish uchun maydalangan aktiv moddalar ishlatiladi. Lekin kukunsimon katalizatorni gaz oqimi osongina ilashtirib olib ketadi, ko'p miqdorda olinganda esa oqimga katta qarshilik ko'rsatadi. Shu sababli, odatda, inert materialga (silikagelga, alyumogelga) cho'ktirilgan aktiv moddalar ishlatiladi yoki aktiv moddaning o'zini presslab, g'ovak tabletka, sharcha yoki silindrler shaklidagi katalizator hosil qilinadi.

Geterogen kataliz, asosan moddaning katalizator sirtiga adsorblanishi bilan bog'liq. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar katalizator sirtiga adsorblanib shu reaksiyaga kirishadi, so'ngra hosil bo'lgan mahsulotlar katalizator sirtidan disor-bilanadi—chiquib ketadi. Demak, bunda katalizator sirtining hammasi emas, balki uning aktiv qismlari, aktiv markazlari-gina

ishtirok etadi.

Reaksiyaga kirishuvchi molekulalar katalizator sirtiga adsorbilanganda bu moddalarning struktur-energetik holatida o'zgarish yuz beradi, ularning reaksiyaga kirishish xususiyati ortadi, molekulalardagi kimyoviy bog'lanishlar susayadi. Boshqacha aytganda, bu molekulalar katalizator sirtiga oddiy fizik adsorblanmay, xemosorbtсия sodir bo'ladi. Katalizator sirti-ga xemosorbilangan reaksiyaga kirishuvchi molekulalar katlamini katalizator sirtidagi molekulalar bilan hosil bo'lgan oralik birikmalar deyish mumkin. Adsorbtion geterogen katalizga doir barcha nazariyalar aktiv markazlarning roli va tuzilishini, shuningdek, ulardagi molekulalarning energetik holatini o'rganishga bag'ishlangan.

Geterogen kataliz nazariyalaridan biri—1929 yilda A. A. Balandin ishlab chiqqan multipletlar nazariyasi katalizator sirtidagi atomlar bilan reaksiyaga kirishuvchi molekuladagi atomlarning joylashuviga struktura jixatdan muvofiqlik bo'lishiga, shuningdek, bog'lanishlarning energetik jixatdan mos kelishiga asoslangan. Bu nazariyaga ko'ra, molekula umuman katalizatorning sirti bilan ta'sirlashmaydi, balki reaksiyaga kirishuvchi molekulalardagi atomlar yoki atom gruppalar katalizatorning sirt qatlamidagi atomlar yoki ionlar bilan o'zaro ta'sir etadi.

Katalizatorning kristall panjarasining tuzilishiga mos ravishda katalizator sirtida jonlashgan bir necha atom yoki ionlardan iborat kichikroq sirt qismlari multipletlar deb ataladi. Bu atom yoki ionlarning katalizatorning sirtki qatlamida joylashuvi reaksiyaga kirishayotgan moddalar molekulalaridagi atomlarning joylashuviga geometrik jihatdan mos kelgandagina katalitik aktivlik namoyon bo'ladi. Bunday molekulalar adsorbilanganda katalizator sirtidagi tegishli atom yoki ionlar bilan ta'sirlashuvi va qisman ular bilan bog'lanishi natijasida molekulalararo bog'lar bo'shashadi. Sirt qatlamidagi atom yoki ionlarning turiga, ular orasidagi masofaga va geometrik joylashuviga qarab, reaksiyaga kirishayotgan molekulalarda bog'lanishlarning biror turi bo'shashadi. Katalizatorlarning o'ziga xos ta'siri ham ana shu bilan tushuntiriladi. Misol tariqasida etil spirtning degidrogenlanish reaksiyasini ko'rib chiqamiz. Multipletlar nazariyasiga muvofik, bu reaksiya katalizatorning ikki nuqtasida (dubletda) sodir bo'ladi. Dubletning bitta atomiga CH₂ va OH gruppalarining vodorod atomlari tortiladi. Dubletning ikkinchi atomiga esa kislород ato mi va CH₂ gruppaning uglerod atomi tortiladi. Bunday torti-lish natijasida C—H va O—H bog'lanishlar uziladi xamda yangi H va C=C bog'lanishlar sırka aldegid hamda vodo-rod molekulalarida hosil bo'ladi:



Geterogen katalizning aktiv ansambllar nazariyasi ham bor. Bu nazariyaga ko'ra, katalitik xossasi bo'limgan modda (yojuvchi) sirtiga yuqtirilgan modda atomlari katalitik aktivlik ko'rsatadi. Bu atomlarning kichikrok to'plamlari — ansambllari (2—3 atomdan tarkib topgan) aktiv markazlar hosil qiladi. Bunday katalizatorning aktivligi ansambllar soniga va ularning o'zaro joylashuv tartibiga bog'liq.

Kataliznnng eng yangi nazariyasi elektron-kimyoviy nazariyadir. Reaksiyaga kirishayotgan modda bilan katalizatorning o'zaro ta'sir xarakteriga qarab elektron nazariyada barcha katalitik reaksiyalar oksidlanish-qaytarilish va kislota-ishqoriy reaksiyalarga bo'linadi. Birinchi tipdagi reaksiyalarda elektronlar katalizatorga yoki katalizatorlardan moddaga o'tadi. Shuning uchun barcha oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarda metallar (Fe, Ni, P⁺ va boshkalar) katalizator bo'ladi. Kislota-ishqoriy reaksiyalarda kataliz protonlar o'tishi bilan boradi. Bunda katalizatorlar sifatida turli oksidlar (TiO₂) Al₂O₃ va boshqalar, kuchli kislota yoki asoslar ishlatiladi.

Kirxgof Konstantin Sigizmundovich (Gotlib Sigizmund Konstantin) (19.11.1764—

26.11.1833). Rus kimyogari, Peterburg Fanlar akademiyasining akade-mpgn. Kataliz haqidagn ta'limotning asoschilaridan biri. Kraxmalin suyultirilgan sulfat kislota bilan qizdirib glyukoza olishning katalitik reaksiyasini kashf qildi (1811). Kraxmalning gidrolizlanish tezligiga kislota kontsentratsiyasi va temperaturaning ta'sirini o'rgandi. Minerallarni analiz kilish, gyurtlovchi moddalar olish bilan ham shug'ullangan.

Balandin Aleksey Aleksandrovich (20.XII. 1898—22.V. 1967) buyuk kimyogar, akademik. 1923 yilp Moskva universitetini tugatib, o'sha erda (1934 yildan boshlab — professor) ishlagan. Asosiy ilmpy ishlarn organik katalnzga bag'ishlangan. Katalizing multiplet nazariyasi asoslarini yaratgan. Geterogen katolitik reaksiyalarning aktivlanish ensriyiyasini bиринчи bo'lib o'rgandi. Organik katalitik reaksiyalarni klassifikatsiyalash printsiplarini ishlab chiqdi Rusda ximik-katalitiklar maktabini yaratdi.

FERMENTLAR KATALIZATORLAR SIFATIDA

Hayvon va o'simlik organizmlarining to'qima va hujayralarda doimo kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lib turadi Inson ovqati tarkibiga kiruvchi moddalar: oqsillar, yog'lar, uglevodlar ovqat xazm qilish yo'llarida parchalanadi. Bu moddalar molekulalarining qismlaridan organizm moddalar almashinuv va rivojlanish jarayonlari uchun zaruriy yangi molekulalarni hosil qiladi.

Laboratoriyalarda juda sekinlik bilan boradigan reaksiyalar organizmda katta tezlik bilan boradi, bu organizm to'qimalarida nihoyatda kuchli katalizatorlar borligidan dalolat beradi. Tajriba va tekshirishlar organizmdagi fermentlar (enzimlar) ana shunday katalizatorlar ekanligini ko'rsatdi Fermentlarni ajratib olish va o'rganish sohasida olimlardan A. YA. Danilevskiy, A. N. Lebedev, A. N. Bax, A. I. Oparin, V. A. Engelgard va boshqalar muvaffaqiyatli ish olib borganlar.

Hozirgi paytda organizmda ro'y beradigan reaksiyalarda kata-lizator vazifasini bajaruvchi 1000 ga yaqin ferment aniqlan-gan. Xalqaro biokimyo ittifoqining fermentlar bo'yicha komis-siyasi fermentlarning klassifikatsiyasini va ratsional nomenklaturasi qoidalarini ishlab chiqqan.

Fermentlarning eng muhim xossasi ularning o'ziga xos ta'-sir etish xususiyatidir. Har qaysi ferment biror xil reaksiyani tezlashtiradi. Masalan, katalaza fermenti vodorod peroksidni parchalaydi, lekin oqsillarga ta'sir etmaydi; pepsin fermenti oqsillarni parchalaydi, lekin oksidlanish jarayonlarining tezligiga ta'sir etmaydi.

Fermentlar aktiv katalizatorlar sifatida ishtirok etadigan kimyoviy reaksiyalarning tipiga qarab, odatda, bir necha sinfga bo'linadi. Masalan, suv ta'sirida oqsillarni parcha-laydigan fermentlar protolitik fermentlar deyiladi. Osh-qozon shirasidagi pepsin, ichakda bo'ladigan tripsin, ba'zi o'simliklardan olinadigan papain va boshqalar protolitik fermentlar jumlasiga kiradi. Uglevodlarga shakar, kraxmalga suv birikishida, so'ngra ularning ancha oddiy uglevodlarga parchala-nishida ishtirok etadigan fermentlar karbogidrazalar gruppa-siga kiradi. Bunga oddiy lavlagi shakarini oddiy uglevodlarga (glyukoza bilan fruktozaga) parchalovchi saxarozani misol kel-tirish mumkin.

Akademik A. I. Oparin tirik hujayralarda ba'zi ferment-lar adsorbilangan holatda bo'lismeni va shu sababli ularning akgivligi sezilmasligini isbotladi. Masalan, bug'doy tuyilib unga aylantirilganda, qand lavlagi maydalanganda olingan massada o'simlikda ko'rilmagan kimyoviy reaksiyalar boshlanadi. Hujayra strukturasiga adsorbilangan fermentlar — gidrolazalar hujayra emirliganda aktivlashib ketadi. Natijada suv va undan hosil qilingan xamirda kraxmal qisman shakarga aylanadi. Fermentlar moddalarini parchalashigina emas, balki ularni sintez qilishi ham mumkin. Jumladan, fermentlar oddiy

birik-malardan oqsillar hosil bo'lishida ishtirok etadi. Tekshirishlar fermentlar oqsil tabiatli moddalar ekanligini ko'rsatdi. Shuning uchun ham ular qizdirilganda aktivligini yo'qotadi — barcha oqsil moddalar yuqori temperatura ta'sirida juda o'zgarib ketadi. Fermentlar tarkibida oqsildan tashqari, ancha oddiy birikmalar — oqsilmas qismlar ham bo'lishi aniqlangan. Ko'p oksidlovchi fermentlar tarkibida temirli organik birikmalar topilgan. Fermentning oqsilmas qismi aktiv prostetik gruppa deyiladi. Oqsil qismi bilan oqsilmas qismi bir-lashib turib, fermentning yuqori katalitik aktivligini ta'-minlaydi.

Fermentlarning aktivligiga tashqi sharoit katta ta'sir ko'rsatadi. Masalan, o'simliklardagi ko'p fermentlar uchun eng qulay temperatura 40—60°C, xayvonlardagi fermentlar uchun esa 40—50°C. Temperatura boshkacha bo'lganda fermentning aktivligi pasayib ketadi va u tamoman buziladi. Fermentlarning katalitik aktivligiga muhitning pH i xam katta ta'sir ko'rsatadi (7- jadval).

7-jadval

Ba'zi fermentlar uchun pH ning optimal kiymatlari

Ferment	Substrat	pH
Fruktofuranozidaza	Saxaroza	4,5-6,6
Ureaza	Mochevina	6,7
Popain	Oqsil	5,0
Pepsin	Oqsil	1,5—2,0
Arginaza	Arginin	9,5—9,9

Fermentlarning biologiyasini bilish agronom uchun katta axamiyatga ega. Masalan, o'simliklarni mineral oziqlantirish sharoiti ulardagি fermentativ jarayonlarning yo'naliши va tezligiga katta ta'sir ko'rsatadi. Jumladan, tuproqda kaly etishmaganda saxarozaning parchalannshi kuchayadi va o'simlik-larda ko'p miqdorda monosaxaridlar to'planib koladi. Tuproqka kalyli o'g'itlar solinganda bunday xol ro'y bermaydi va oqsillar sintez bo'lish jarayonlari kuchayadi. Fosforli o'g'itlar solinganda, avvalo, kraxmal bilan saxarozaning sintez bo'lishi kuchayadi. Azotli o'g'itlar ko'p solinganda, aksincha, o'simlikda saxariza bilan kraxmalning miqdori kamayadi. Ana shularni bilgan holda agronom o'simlikni oziqlantirish sharoitini mos holda o'zgartirish bilan yaxshi hosil olish mumkin.

Fermentativ katalizdan sanoatda (nonvoychilikda, pivo, vino pishirishda, qandolatchilikda) keng ko'lamda foydalilanadi.

Danilevskiy Aleksandr Yakovlevich (22.XII.1838—18.VII.1923) rus biokimyogari. Xarkov universitetining meditsina fakultetini tugatgan. Qozon, Xarkov, Peterburg universitetlarida professor bo'lib ishlagan. Vatanimiz biokimyosining asoschilaridan biri. Asosiy ilmiy ishlari oqsillar va fermentlar kimyosiga bag'ishlangan. Muskul, jigar, buyrak va miya oqsillarini o'rgandi. Oqsil molekulasingin tuzilish nazariyasini yaratdi (1888). Oqsil fraktsiyalarini globulin fraktsiyasi, stromin fraktsiyasi va nuklein fraktsiyasiga ajratishni taklif etdi va tirik hujayra tsitoplazmasida bu fraktsiyalarning o'zaro bog'likligini o'rgandi. Antipepsin va antitripepsinlarni topdi.

Bax Aleksey Nikolaevich (17.III. 1857—13.V. 1946). Rus biokimyogari, akademik (1929 yildan). Kiev univrsitetida o'qigan (1875—1878), talabalarning siyosiy chiqishlarida qatnashgani uchun o'qishdan haydalgan va 3 yilga Belozerskga surgun qilingan, 1885 yilda esa chet elga jo'nab ketgan. Parijda Kollej de Fransda ilmiy ish olnb bordi (1890); 1891—1892 yillarda AQSHda ishladi, 1917 yilda Rossiyaga kelib, Markaziy kimyo laboratoriyasini tashkil qildi, u 1921 yili L. YA. Karpov nomidagi kimyo institutiga aylandi. Umrining oxirigacha shu institut direktori bo'lnb ishladi. Asosiy ilmiy ishlari o'simlik

bargida uglerod assimilyatspyasining ximizmini o'rganishga, fermentlar haqidagi ta'limotga bag'ishlangan. 1893 ynli o'simlikni xlorofillar yordamida karbonat angidridini assimilyatsiyalash jarayonpda shakar hosil bo'lish ximnizmini tushuntirdi. Nafas olishda ba'zi fermentlar oksidlanish va qaytarilish jarayonida qatnashishish ko'rsatdi. Rus biokimyogarları məktəbinə yaratdı. D. I. Mendelev nomidagi Butunittifoq kimyo jamiyatining prezidenti bo'ladi. 1945 yili unga Mehnat Qaxramoni va Davlat unvonları berildi. Rossiya Fanlar Akademiyasnnnng biokimyo instituti uning nomiga qo'yilgan.

Oparin Aleksandr Ivaievich (2.III. 1894—21.IV. 1980), Rus kimyogarı, akademik. Moskva universitetini tugatıb, o'sha yerda ishlagan. 1935 yıldan Fanlar akadsmiyasining biokimyo institutnda ishlab, 1946 yili shu institut direktori bo'ldi. Asosiy ilmiy ishlari hayotning kelib chiqishi, fermentlarining tirik hujayradagi xarakati va oziq-ovqat ishlab chiqarishning biokimyoviy texnologpyaspni yaratishga bag'ishlangan. Lenin mukofoti bilan taqdirlangan (1974). Yerda hayotning paydo bo'lishi haqidagi nazarnyani (1922) ilgari surdi. Tirik hujanradagi fermentativ reaksiyalarning qaytarlik nazariyasini yaratdi (1935). Unga 1969 yilda Mehnat Qahramoni unvoni berildi, 1974 yilda Lenin mukofoti, 1980 yilda FA ning M. V. Lomonosov nomidagi Oltin medali bilan taqdirlangan.

Engelgardt Vladimir Aleksandrovich (3.XII. 1894—10.VII 1984), Rus biokimyogarı, akademik. Moskva universitetini tugatıb, 1921 —1929-yillarda biokimyo institutida, Qozon, Leningrad va Moskva universitetlerida professor bo'lib ishlagan. Molekulyar biologiyaning asoschilaridan biri. Miozining adenozintrifosfataza aktivligini kashf etdi (1939). Oqsillar biosintezidagi nuklein kislotalar hamda fermentlarning tuzilishi va funktsiyalarini o'rgandi. Mehnat qaxramoni, ikkl marta Davlat mukofoti laureyati.

Kashfiyotlar yilnomasi

- 1811y K. Kirxgof kislotalarning katalitik ta'sirini shakar va murakkab efirlarning gidroliz reaksiyalarda o'rgangan (birinchi katalitik reaksiya).
- 1835y Y. Bertselius fanga "kataliz" va "katalizator" tushunchalarni kiritdi.
- 1864y K. Guldborg va P. Vaage reaksiya tezligining reaksiyaga kirishuvchi moddalar kontsentratsiyasiga bog'liqligi, ya'ni massalar ta'siri qonunini kashf etdi.
- 1880y YA. Vant-Goff reaksiya tezligini temperaturaga bog'liqligini aniqladi (Vant-Goff qoidasi).
- 1884y YA. Vant-Goff kimyoviy kinetikaning asosiy qoidalarini ta'rifladi; kimyoviy reaksiyalarning mono-, bi- va trimolekulyarligini fanga kiritdi.
- 1889y S. Arrenius tezlik konstantasi bilan temperatura o'rtasidagi bog'lanish formulasini ifodaladi; "aktivlanish energiyasi" tushunchani fanga kiritdi.
- 1905y N. A. Shilov birinchi bo'lib zanjir reaksiyalarninig mav-judligini ko'rsatdi.
- 1913y M. Bodenshteyn yorug'lik ta'sirida tegishli elementlardan vodorod bromid va vodorod xlordlarni hosil bo'lish kinetikasini o'rgandi va reaksiya erkin radikallar hosil bo'lishi bilan ketishini isbotladi.
- 1924-1925yy Y. Xristiansen ayrim organik moddalar orasidagi reaksiyalar eanjir mexanizmda (erkin radikallar hosil bo'lish orqali) ketishini ko'rsatdi.
- 1929y A.A. Balandin katalizning multipletlar nazariyasini yaratdi.
- 1931-1933yy N.N. Semenov va S. Xinshelvudlar zanjir reaksiyasining nazariyasini yaratdilar.
- 1939y N.I. Kobozev katalizning yangi aktiv ansamblar nazariyasini kashf etdi.

Namunaviy masalalar yechish:

1-masala. $2A + B$ reaksiyasi boshlanishida moddalarining dastlabki kontsentratsiyasi $[A] = 8 \text{ kmol /m}^3$; $[B] = 6 \text{ kmol /m}^3$ bo'lган. Biroz vaqtidan keyin bu kontsentratsiyalar ikki

marta kamaydi. Reaksiya tezligi qanchaga o'zgarishini aniqlang.

Yechimi: YUqoridagi reaksiya uchun massalar ta'siri qonuni:

$$V = k [A]^2 \cdot [B]$$

[A] va [B] qiymatlarini reaksiya boshlanish momenti uchun qo'yib chiqsak:

$$V_1 = k \cdot 8^2 \cdot 6 = k \cdot 384 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{sek}$$

Kontsentratsiya ikki marta kamayganda reaksiya tezligi:

$$V_2 = k \cdot 4^2 \cdot 3 = k \cdot 48 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{sek}$$

Tezliklar nisbati:

$$V_1 : V_2 = k \cdot 384 : k \cdot 48 = 8$$

Javob: 8 marta kamayadi.

2-masala. Birinchi tartibli reaksiyada yarim emirilish davri 100 minut. Moddaning 40%ga emirilishi uchun qancha vaqt ketishini hisoblang.

Yechimi: Birinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasi:

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad (1)$$

bunda: a- moddaning dastlabki kontsentratsiyasi;

x- moddaning t vaqtan keyingi kontsentratsiyasining kamayishi;

(a-x) - oxirgi kontsentratsiya.

Yarim yemirilish davrini aniqlash tenglamasi:

$$T_{1/2} = \frac{0,6932}{K} \quad \text{dan} \quad K = \frac{0,6932}{T_{1/2}} = \frac{0,6932}{100} = 0,6932 \cdot 10^{-2}$$

K-ning qiymatini (1) tenglamaga qo'yib, moddaning 40%ga yemirish uchun ketgan vaqtini topamiz:

$$0,6932 \cdot 10^{-2} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{100}{100-40} = \frac{2,303}{t} \lg 1,66$$

$$0,6932 \cdot 10^{-2} t = 2,303 \cdot 0,2201 \quad \text{bundan} \quad t = 52,6 \text{ minut}$$

Javob: 52,6 minut

3-masala. $C_2H_5Br + HOH \rightleftharpoons C_2H_5-OH + HBr$ reaksiya uchun Arrhenius teglamasi bo'yicha hisoblangan A va B larning qiymatlari: $A = -12,26 \cdot 10^3$; $B = 24,3$ ga teng. $310^0 K$ temperatura uchun ayni reaksiyaning tezlik konstantasini hisoblang.

Yechimi: Arrhenius tenglamasi: $\ln K = -\frac{A}{T} + B$ Bu tenglamaga A va B qiymatlarini qo'yib, tezlik konstantasini hisoblaymiz:

$$\ln K = -\frac{12,26 \cdot 10^{-3}}{310} + 24,3 = -39,5 + 24,3 = -15,2$$

$$\ln K = 2,3 \lg K = -15,2 \quad \lg K = -6,6$$

Antilogarifm jadvaldan: $K = 2,512 \cdot 10^{-7}$ ni topamiz.

Javob: $K = 2,512 \cdot 10^{-7}$

4-masala. Agar 500°K da $K_1 = 0,50$ va 520°K da $K_2 = 1,19$ bo'lsa, $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ reaksiya uchun temperatura koeffitsientini hisoblang.

Yechimi: Reaksiyaning temperatura koeffitsienti:

$$\gamma^n = \frac{K_{(t+n10)}}{K_t} \quad (1) \quad n = \frac{T_2 - T_1}{10} = \frac{520 - 500}{10} = \frac{20}{10} = 2$$

(1) tenglamaga n, K_1 va K_2 qiymatlarini qo'yib:

$$\gamma^2 = \frac{1,19}{0,50} = 2,36 \quad \gamma = \sqrt{2,36} = 1,54$$

Javob: 1,54

5-masala. Temperatura koeffitsienti 3 ga teng bo'lgan reaksiyaning tezligi 50 marta oshirish uchun temperaturani necha gradusga ko'tarish kerak?

Yechimi: Vant-Goff qoidasi bo'yicha:

$$\frac{K_2}{K_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \text{Bu formulani logarifmlansa}$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma \quad \text{kelib chiqadi.} \quad \lg 50 = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg 3$$

$$1,699 = \frac{(t_2 - t_1) \cdot 0,477}{10}; \quad 16,99 = (t_2 - t_1) \cdot 0,477 \quad \text{bundan}$$

$$t_2 - t_1 = 35,6^{\circ}\text{C} \quad \text{yoki} \quad T = 308,6^{\circ}\text{K}$$

Javob: $T = 308,6^{\circ}\text{K}$.

6-masala. Tenglamasi $4\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + 2\text{Cl}_{(\text{g})}$ bo'lgan reaksiya berilgan. Shu reaksiyaning bosimi o'zgarmas temperaturada 2 marta oshirilsa, to'g'ri va teskari reaksiya tezliklari qanday o'zgaradi?

Yechimi: Massalar ta'siri qonunidan to'g'ri reaksiyaning tezligi:

$$V_1 = k_1 [\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2] = k_1 2^4 \cdot 2 = 32 \text{ marta}$$

Teskari reaksiya uchun:

$$V_2 = k_2 [\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2 = k_2 2^2 \cdot 2^2 = 16 \text{ marta}$$

Javob: $V_1 = 32$ marta; $V_2 = 16$ marta.

Reyting nazorati uchun savol va masalalar

1. Kimyoviy reaksiya tezligi deb nimaga aytildi?
2. Geterogen va gomogen reaksiyalar.
3. Massalar ta'siri qonunini ta'riflang va matematik ifodasini yozing.
4. Geterogen reaksiyalar kinetikasi.
5. Kinetik jixatdan reaksiyalar qanday turlarga bo'linadi?
6. Reaksiyalarning molekulyarligi va tartibi. Mono-, bimolekulyar reaksiyalar deb qanday reaksiyalarga aytildi? Misollar keltiring.
7. Birinchi va ikkinchi tartibli rektsiyalar deb qanday reak- tsiyalarga aytildi? Ularning kinetik tenglamalarini yozing.
8. Reaksiyaning tezlik konstantasi nima? Uning temperaturaga bog'liqligi.
9. Aktivlanish energiyasi deb nimaga aytildi?
10. Arrenius nazariyasining mohiyati nimada? Arrenius tenglama- sidagi A va B konstantalarning fizik mohmyatini izohlang.
11. Geterogen va gomogen katalizlarga tushuncha bering.
12. Katalizning qanday nazariyalarini bilasiz?
13. Balandininig multipletlar nazariyasini mohiyati nimada?
14. Ferment nima? Fermentlarning o'ziga xos hususiyatlari nimadan iborat?

15. $2\text{NO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ reaksiyada moddalarning dastlabki kontsentratsiyalari $[\text{NO}] = 1,4 \text{ kmol/m}^3$; $[\text{H}_2] = 2,4 \text{ kmol / m}^3$. Ma'lum vaqt dan keyin bu kontsentratsiyalar ikki marta kamaygan bo'lsa, reaksiyaning tezlik o'zgarishini aniqlang.

16. Agar $\text{A} + 2\text{B}$ reaksiyaning tezligi $6 \cdot 10^{-4} \text{ kmol /m}^3 \cdot \text{sek}$ va reaksiyaga kirushuvchi moddalar kontsentratsiyalari: $[\text{A}] = 0,8 \text{ kmol /m}^3$; $[\text{B}] = 1,4 \text{ kmol /m}^3$ bo'lsa, reaksiyaning tezlik konstantasini hisoblang.

17. Birinchi tartibli reaksiyada yarim yemirilish davri 100 minut. Moddaning 10%ini emirilishi uchun qancha vaqt ketishini hisoblang.

18. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr}$ reaksiya uchun Arrhenius tenlamasi bo'yicha hisoblangan A va B larning qiymatlari: $A = -12,26 \cdot 10^3$; $B = 24,3$. 30°C uchun ayni reaksiyaning tezlik konstantasini hisoblang.

19. Etilatsetat gidrolizlanish reaksiyasining 20°C dagi tezlik konstantasi $K_1 = 3,19$; 35°C da $K_2 = 9,02$. Reksiyaning temperatura kozffitsiyentini hisoblang.

VI-bob. FOTOKIMYOVİY REAKSIYALAR

Tayanch iboralar: fotokimyoviy reaksiyalar; Grotgus qonuni; fotonlar; Plank doimiysi; to'lqin chastotasi; yorug'likning to'lqin uzunligi; fotokimyoviy ekvivalent qonuni; reaksiyaning kvant unumi; sensibilizatsiya; fotosintez.

Yorug'lik ta'sirida boradigan reaksiyalar fotokimyoviy reaksiyalar deyiladi. Bunday reaksiyalarni o'rganadigan fiz-kimyo bo'limi fotokimyo deyiladi. Fotokimyoviy reaksiyalar gazlarda, suyuqliklarda va qattiq moddalarda borishi mumkin. Bu reaksiyalarga quyosh nuri ta'sirida o'simliklarda fotosintez natijasida organik moddalarning hosil bo'lishi, fotografiya jarayonidagi kimyoviy reaksiyalar, lyuminestsentsiya, bo'yoqlarning yorug'lik ta'siridan rangsizlanishi va boshqalar misol bo'ladi.

Kimyoviy xarakteriga ko'ra fotokimyoviy reaksiyalar turli-chadir: yorug'lik ta'siridan sintezlanish reaksiyalari (fosgen, HC1, o'simliklarda fotosintez), parchalanish (H_2O_2), oksidlanish reaksiyalari va hokazo.

Fotokimyoning asosiy qonunlaridan birini litvalik fizik-kimyogar F. X. Grotgus kashf etgan (1817 y.) Bu qonunga ko'ra jismdan o'tib ketgan va jism sirtidan qaytgan nurlar hech qanday kimyoviy reaksiyani yuzaga chiqarmaydi, faqat modda tomonidan yutilgan nur kimyoviy o'zgarishga olib keladi. Jismning rangini oq nurgacha to'ldiradigan nur jismga ta'sir qilishini Grotgus aniqlagan. Masalan, agar jism yashil rangli bo'lsa, unga qizil rangli nur, ko'k rangli bo'lsa, faqat sariq rangli nur ta'sir etadi.

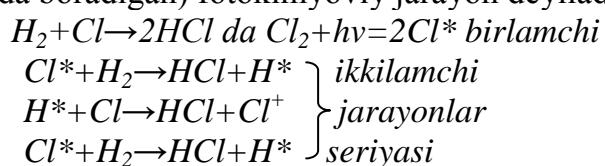
Yorug'lik nuri ma'lum to'lqin uzunlikdagi elektromagnit tebranishlaridan iborat. Nemis fizigi M. Plank nazariyasiga ko'ra yorug'lik yaxlit emas, balki fotonlar yoki yorug'lik kvaktlaridan iborat bo'lib, har qaysi kvantning energiyasi $\epsilon = hv$ tenglama bo'yicha hisoblanadi.

Bu yerda h — Plank doimiyligi $6,62 \cdot 10^{-27}$ erg. sek.

v — to'lqin chastotasi (sek^{-1}), u bir sekundda bo'ladigan tebranishlar sonini bildiradi. $v=s/\lambda$ bo'lib, bu yerda S — yorug'lik tezligi, $3 \cdot 10^{10}$ sm/sek, λ — yorug'likning to'lqin uzunligi (sm).

K. A. Timiryazev (1875 y.) ayni fotokimyoviy reaksiya maxsulotining miqdori yutilgan yorug'lik energiyasi miqdoriga progyurtsional ekanligini aniqladi.

Fotokimyoviy jarayon vaqtida yorug'lik nuri yutilib, molekulalarning ichki energiyasi ortadi. Moddaning nur yutishi natijasida vujudga keladigan fotokimyoviy reaksiyalar birlamchi jarayonlardir. Birlamchi fotokimyoviy reaksiya natijasida modda xayajonlangan (aktiv) holatga o'tadi. Bu moddaning zarrachalari o'zaro reaksiyaga kirishgandagi hol ikkilamchi (yoki qorong'ida boradigan) fotokimyoviy jarayon deyiladi.



Modda tomonidan yutilgan energiya miqdori bilan reaktsryaga kirishgan modda miqdori o'rta sidagi munosabatni A. Eynshteynning yorug'likning fotokimyoviy ekvivalenti qonuni bilan (tushuntiriladi (1912 y.). Bu qonunga ko'ra necha kvant yorug'lik yutilsa, shuncha

molekula (yoki atom) birlamchi fotokimyoviy reaksiyaga kirishadi.

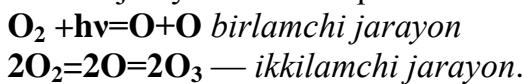
Demak, reaksiyaga kirishayotgan modda tomonidan yutilgan har bir kvant faqat birgina molekula yoki atomni o'zgartishi mumkin. Shunday qilib, yorug'lik yutilishi natijasida hosil bo'ladigan modda miqdori yutilayotgan yorug'lik energiyasi miqdoriga proportsionaldir.

Eynshteyn qonuni faqat birlamchi jarayonlar uchun to'g'ri keladi. Birlamchi jarayondan keyin odatda ikkilamchi, ya'ni qorong'ida boradigan jarayonlar sodir bo'ladi. Natijada, yutilgan kvantlar soniga nisbatan o'zgarishga uchragan molekulalar soni ancha ortiq bo'ladi. Birlamchi fotokimyoviy reaksiyaga kirishgan molekulalar soni ko'pincha bizga aniq bo'lmaydi. Biz odatda birlamchi va ikkilamchi jarayonlarda qatnashgan umumiy molekulalar yoki atomlar sonini (N) o'lchaymiz. N ni yutilgan kvantlar soni n ga bo'lib, reaksiyaning kvant unumi degan kattalik hosil qilamiz:

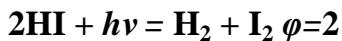
$$\varphi = \text{reaksiyaga kirishgan molekulalar soni} / \text{yutilgan kvantlar soni} = N/n$$

Fotokimyoviy ekvivalent qonuniga ko'ra $\varphi=1$ bo'lishi kerak. Ko'p reaksiyalar bunga mos keladi. φ ning qiymati birdan katta yoki kichik bo'lgan reaksiyalar ham kam emas.

Fotokimyoviy reaksiyalarga qator misollar keltirish mumkin. Bu ammiakning N_2 va H_2 ga parchalanishi, $AgCl$, $AgBr$ larning Ag va Cl_2 (Br_2) ga parchalanishi, H_2 va Cl_2 ning birikishi; metan CH_4 molekulasiidagi H ni Cl ga almashinishi, ba'zi organik moddalarning polimerlanishi, matolarni kislorod saqlovchi xlorli birikmalar yordamida oqlash, o'simliklarda bo'ladigan fotosintez jarayoni va boshqalar. Masalan,



Har bir yutilgan yorug'lik hisobiga 2 molekula ozon hosil bo'lishiga olib keladi va $\varphi = 2$ bo'ladi.



Ba'zida reaksiyaga kirishuvchi moddalar tomonidan yutilmaydigan nurlar ta'siridan ham fotokimyoviy reaksiyalar sodir bo'ladi. Bunda reaksiyaga kirishuvchi moddalarga sensibilizatorlar — begona moddalar aralashgan bo'ladi. Moddalarning begona moddalar ishtirokida yorug'likka nisbatan sezgirligining ortish hodisasi sensibilizatsiya deyiladi (lotincha sensibilis — sezgir degani). Sensibilizatorlar aralashmaga tushayotgan yorug'likni yutadi va uning energiyasini reaksiyaga kirishuvchi moddalarga beradi. Masalan, xlorofil o'simliklarda boradigan fotokimyoviy reaksiyalarda sensibilizator rolini o'ynaydi.

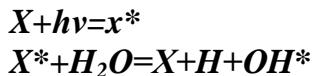
Grotgus (Grottus) Kristian Iogann Ditrix (1805 yildan Teodor nomi bilan ma'lum), (20.I.1785—26.III.1822). Boltiq bo'yi fizigi va kimyogari. Leyptsig universitetida o'qigan. 1808 yildan boshlab ilmiy ishlarni Litvada o'tkazgan. Asosiy ilmiy ishlari elektrokimyo, fotokimyo va moddalarning tuzilishini urganishga bag'ishlangan. Gaz aralashmalarning yonish va portlash qonuniyatlarini chnikladi. Nurning yutilishi kimyoviy o'zgarishga olib kelishini, nuring yutilishiga va moddaning nurlanishiga temperaturaning ta'siri borligini aniqladi. u birinchi bo'lib kimyoviy fotometr asbobini yaratdi.

FOTOSINTEZ

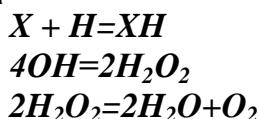
Fotokimyoviy reaksiyalarning eng asosiysi o'simliklarda kuyosh nuri ta'sirida karbonat angidrid va suvdan organik moddalarning fotosintezidir. Bu ta'limotning asoschisi K- A. Timiryazevdir (1868 y.). Timiryazev fotosintezda xlorofill sensibilizator ekanligini ko'rsatdi.

Fotosintez juda murakkab jarayon. Bu jarayonning bir qismi yorug'lik nurlari ta'sirida sodir bo'ladi, ikkinchi qismi korong'ida ham boraveradi. Yorug'lik ta'sirida xlorofill kvant nurni yutib, xayajonlangan holatga o'tadi va qator oraliq jarayonlardan so'ng suv

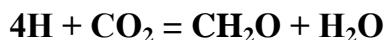
molekulasini H atomi va OH radikaliga parchalaydi:



bu yerda, X — shartli ravishda xlorofill molekulasi, X^* — xlorofillning aktivlangan holati. Xlorofill molekulasi H atomini biriktirib, qaytariladi. OH radikallari juftlashib, vodorod peroksid H_2O_2 hosil qiladi va u o‘z navbatida suv bilan kislorodga parchalanadi:



Bu reaksiyalar tugagandan so‘ng ikkilamchi, ya’ni qorong’ida boradigan jarayon boshlanadi. Bunda qaytarilgan xlorofil molekulasi vodorodni SO_2 molekulasiga beradi va uglevodlar tipidagi organik moddalar hosil bo‘ladi. Bu jarayon tegishli fermentlar ta’sirida quyidagi sxema bo‘yicha boradi.



Oqibat-natijada polimerlanish hisobiga fotosintez mahsuloti — geksoza $C_6H_{12}O_6$ hosil bo‘ladi.

O‘simgliklardi fotosintez xodisasi planetamiz hayotida juda muxim ahamiyatga ega. Atmosferadagi kariyb barcha kislorod o‘simgliklarda bo‘ladigan fotosintez natijasida hosil bo‘lgan.

Kashfiyotlar yilnomasi

- 1818y K.I. Grotgus nuring yutilishi kimyoviy o‘zgarishlarga sabab bo‘lishi, ya’ni fotokimyoning birinchi qonunini kashf etdi.
- 1868y K.A. Timiryazev fotosintez jarayonida quyosh energiyasi va xlorofillning rolini aniqladi. Fotosintezda xlorofill sensibilizator ekanligini ko’rsatdi.
- 1873y G. Fogel fotosensibilizatsiya xodisasini kashf etdi.
- 1875y K.A. Timiryazev fotokimyoviy reaksiya mahsulotining miqdori yutilgan yorug’lik energiyasi miqdoriga proporsional ekanligini aniqladi.
- 1900y Nemis olimi M. Plank o‘zining kvant nazariyasini yaratdi.
- 1912y A. Eynshteyn fotokimyoning ikinchi qonunini kashf etdi.
- 1919y O. Shtern va M. Folimer fotokimyoviy reaksiyaning asosiy kinetik tenglamasini ifodaladi.

Namunaviy masalalar yechish:

1-masala. Fotosintez natijasida o‘simglik barg satxining har kvadrat metri 1 sutkada 5g atrofida CO_2 yutadi. Bunda satxi $1,8m^2$ bo‘lgan kungaboqar taxminan necha gramm uglerod to‘playdi?

Yechimi: Dastlab $1,8m^2$ kungaboqar bargi qancha CO_2 yutishini aniqlaymiz. Masalani sharti bo‘yicha quyidagi proporsiyani tuzamiz:

$$1m^2 : 1,8m^2 = 5g : Xg \quad X = 5 \cdot 1,8 = 9g = 9 \cdot 10^{-3} \text{ kg } CO_2$$

$9,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg } CO_2$ da qancha uglerod borligini quyidagi nisbatdan topamiz:

$$12 : 44 = u : 9 \quad \text{bundan } u = 2,45 \text{ g uglerod}$$

Javob: 2,45g uglerod.

Reyting nazorati uchun savol va masalalar

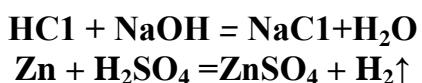
1. Fotokimyoviy reaksiyalar deb qanday raktsiyalarga aytildi?
2. Fotokimyoviy reaksiyani katalitik reaksiya deb qarash mumkinmi?
3. Fotokimyoning birinchi qonunini ta’riflang.
4. Fotokimyoviy ekvivalent nima? Fotokimyoning ikinchi qonuni qanday ta’riflanadi?
5. Kvant unumi nima?

6. Sensibilizatsiya nima?
7. Qanday xolda fotokimyoviy reaksiyaning kvant unumi 1ga teng yoki undan kichik bo'ladi? Misollar asosida izohlang.
8. Fotosintezning mohiyati nimada?
9. Fotosintez yig'indi tenglamasini yozing.
10. Fotosintez jarayonini ahamiyatini misollar asosida izohlang.
11. Kun davomida 1ga erdag'i yashil o'simlik fotosintez natijasida 200kg uglerod toplashi aniqlangan bo'lsa, o'simlik tomonidan qancha hajm (n.sh.da) CO₂ ni o'zlashtiriladi?
12. Fotosintez natijasida 1kg glyukoza ishlab chiqarish uchun o'simlik tomonidan o'zlashtirishi lozim bo'lgan CO₂ qancha havoda bo'ladi? Havoda CO₂ ning hajmiy ulushi 0,033%.

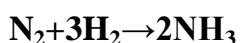
VII-bob. KIMYOVİY MUVOZANAT. KIMYOVİY MUVOZANAT VA MASSALAR TA'SIRI QONUNI

Tayanch iboralar: qaytar va qaytmas reaksiyalar; muvozanat konstantasi; Gibbs energiyasi; Vant-Goff izotermasi; Le-Shatel'e printsipi; erkinlik darajasi; fazalar qoidasi; invariant, monovariant va divariant sistemalar; Ostval'dning suyultirish qonuni; ion kuchi; aktivlik va aktivlik koeffitsienti; bufer eritmalar; bufer sig'imi; indikatorlar; tuz gidrolizi; gidrolizlanish darajasi va konstantasi.

Ko'p kimyoviy reaksiyalar qaytmas holda sodir bo'ladi, ya'ni reaksiya uchun olingan moddalarning hammasi reaksiya maxsulotiga aylanadi. Bunday reaksiyalar oxirigacha boradi. Masalan ekvimolyar miqdorda olingan kislota bilan ishqor va rux metali bilan sulfat kislota o'rtasidagi reaksiyalar:



Reaksiyaga kirishayotgan moddalapHnng xammasi reaksiya mah-sulotiga aylanmaydigan reaksiyalar ham bor, ya'ni bularda reaksiya maxsulotlari o'zaro reaksiyaga kirishib, dastlabki moddalapHi hosil qiladi. Bunday reaksiyalarga qaytar reaksiyalar deyiladi. Qaytar reaksiyalar to'g'ri va teskari reaksiya tezliklari tenglashgunicha davom etib, bu tezliklar tenglashganida kimyoviy muvozanat qaror topadi. Masalan, berk idishda 500°C va 300 atm bosimda ekvivalent miqdorda azot bilan vodorod o'zaro reaksiyaga kirishadi:



Ammiak xosil bo'la borishi bilan u azot va vodorodga ajrala boradi:



Shunday qilib, azot bilan vodorodning o'zaro reaksiyasi qaytar reaksiyadir:



Agar reaksiya davomida ishtirok etuvchi moddalarning kon-tsentratsiyalari o'lchab borilsa, dastlab azot va vodorodning kontsentratsiyasi kamayadi, ammiakning kontsentratsiyasi esa orta borishini ko'rish mumkin. Bir ozdan keyin ammiakning kontsentratsiyasi orta borishi bilan teskari reaksiya, ya'ni ammiaknnng azotga va vodorodga ajralish reaksiyasi tezlashadi. Nihoyat to'g'ri va teskari reaksiyalar tezligi baravarlashadi. Bu vaqtda idishda uchala komponentning miqdoriy nisbatlari ma'lum qiymatga erishadi va ayni sharoitda bu nisbat o'zgarmasdan saqlanadi. Bu holat ayni sistemaning muvozanat holatiga to'g'ri keladi. Muvozanat holatda to'g'ri va teskari reaksiyalar to'xtamaydi. Shuning uchun bunday holat kimyoviy dinamik muvozanat holati, to'g'ri va teskari yo'nalishda boradigan reaksiyalar esa qaytar reaksiyalar deyiladi.

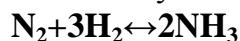
Qaytar reaksiyalapni birinchi bo'lnb A. E. Sen-Kler-Devil (1857) va N. N. Beketov (1865) lar o'rgangan. N. N. Beketov reaksiyaga kirishuvchi moddalarning kontsentratsiyasi reaksiyaning yo'nalishiga va tezligiga ta'sirini aniqladi. Kimyoviy muvozanat ta'limoti massalar ta'siri qonuniga asoslangan. Bu qonuni A. K. Gul'dberg va P. Vaage (1867) quyidagicha ta'riflagan: kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar kontsentratsiyasi ko'paytmasiga to'g'ri proporsionaldir.

Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning kontsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, ularning o'zaro to'qnashish ehtimoli shuncha yuqori bo'ladi. Shunday qilib, reaksiyaga kirishuvchi moddalar soni hajm birligida qancha ko'p bo'lsa, reaksiya shuncha tez boradi. $A+B=C$ reaksiya uchun massalar ta'siri qonuning matematik ifodasi:

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

Bu yerda, v — modda hosil bo'lish reaksiyasining tezligi; $[A]$, $[B]$ — moddalarning kontsentratsiyalari, K — kimyoviy reaksiyaning tezlik kontsentratsiyasi bo'lib, vaqt birligi ichida dastlabki moddalarning qancha qismi reaksiyaga kirishganini ko'rsatadi. Kimyoviy reaksiyaning tezlik konstantasi (K) reaksiyaga kirishayotgan moddalar tabiatiga, temperaturaga, katalizatorning bor-yo'qligiga bog'liq bo'lib, reaksiyaga kirishayotgan moddalar kontsentratsiyasiga bog'liq emas. Agar reaksiyaga kirishayotgan moddalar kontsentratsiyasi 1 mol'/l, ya'ni $[A]=[B]=1$ bo'lsa, $v=K$ bo'ladi.

Ko'pincha bir moddaning birdaniga bir necha molekulasi ishtirot etadigan reaksiyalar ham bo'ladi. Masalan, ammiak sintez kilish reaksiyasi:



Bu reaksiyani quyidagicha yozsa ham bo'ladi:



Massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa, to'g'ri reaksiyaning tezligi:

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

Shunday qilib, reaksiyada ishtirot etayotgan moddaning stexiometrik koeffitsienti reaksiya tezligi tenglamasida ayni modda kontsentratsiyasining daraja ko'rsatkichiga yoziladi.

Har qanday kaytar reaksiyani umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:

$$mA+nB=pC+qD \quad (28)$$

Bu yerda m , n , p va q — reaksiyada ishtirot etayotgan moddalarning stexiometrik koeffitsientlari. Bunda to'g'ri reaksiya, ya'ni chapdan unga boradigan reaksiya tezligi:

$$V_I=K_I[A]^m[B]^n \quad (29)$$

Shunga o'xshash teskari, ya'ni o'ngdan chapga tomon boradigan reaksiya tezligi:

$$V_2=K_2[C]^p[D]^q \quad (30)$$

Bu tenglamalarda, K_I va K_2 to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantalari.

Kimyoviy muvozanat qaror topganda to'g'ri va teskari reaksiyalar tezligi tenglashadi:

$$V_I=V_2 \quad K_I[A]^m[B]^n=K_2[C]^p[D]^q \quad (31)$$

Bundan

$$K_I/K_2=[C]^p[D]^q / ([A]^m[B]^n) \quad (32)$$

kelib chiqadi.

Ma'lum temperaturada K_I va K_2 o'zgarmas qiymat bo'lgani uchun ularning nisbati ham o'zgarmasdir.

$$K_I/K_2=K_c \quad \text{yoki} \quad K_c=[C]^p[D]^q / ([A]^m[B]^n) \quad (33)$$

Bu yerda, K_c muvozanat konstantasi bo'lib, u reaksiya mahsulotlari kontsentratsiyalari ko'paytmasining reaksiyaga kirishuvchi moddalar kontsentratsiyalari ko'paytmasi nisbatiga teng. K_c har qaysi reaksiya uchun ma'lum qiymatga ega. U temperaturaga, reaksiyaga kirishayotgan moddalar tabiatiga bog'lik, moddalar kontsentratsiyalari va katalizatorning bor-yo'qligiga bog'lik emas. K_c ayni sharoitda to'g'ri reaksiya teskari reaksiyaga nisbatan qancha tez yoki sekin borishini ko'rsatadi. Agar $K_c > 1$ bo'lsa, to'g'ri reaksiya tezroq, agar $K_c < 1$ bo'lsa, teskari reaksiya tezroq boradi. $K_c=1$ bo'lsa, ikkala reaksiyaning tezligi o'zaro teng bo'ladi.

Agar reaksiyada gazsimon moddalar ishtirot etsa, ya'ni gomogen reaksiyalar

$$mA+nB=gG+pD \quad (34)$$

uchun kontsentratsiyani gazning partsial bosimi bilan almashtirish mumkin.

$$K_p = P_C^p P_D^q / (P_A^m P_B^n) \quad (35)$$

bu yerda: K_p — partsial bosim orqali ifodalangan muvozanat konstantasi, P_A , P_B , P_C , P_p — reaksiyaga kirishayotgan moddalarning partsial bosimlari.

K_c va K_p orasidagi bog'lanishni ideal gaz holati tenglamasi

Mendeleev — KlapeypOH tenglamasi $pV=nRT$ orqali ifodalash mumkin. Bu tenglamada $p=(n/V)RT$, $n/v=c$ bo'lGANI uchun (C — kontsentratsiya, mol/l) Kc va Kp bo'ladi. U vaqtida (35) tenglamada partsial bosim o'rniga kontsentratsiyani qo'ysak:

$$\begin{aligned} K_p &= [C]^p [RT]^p [D]^q [RT]^q / ([A]^m [RT]^m [B]^n [RT]^n) \\ &= [RT]^{(p+q)-(m+n)} [C]^p [D]^q / ([A]^m [B]^n) \\ &= K_c (RT)^{(p+q)-(m+n)} \quad (36) \end{aligned}$$

hosil bo'ladi.

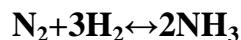
Agar $p+q=m+n$ bo'lsa, $K_p=K_c$ bo'ladi. Shunday qilib, reaksiyada ishtirok etayotgan biror moddaning kontsentratsiyasi yoki partsial bosimi o'zgarganda boshqa moddalarning kontsentratsiyasi yoki partsial bosimi ham o'zgaradi. Bu o'zgarishlar natijasida muvozanat konstantasining qiymati ayni sharoitda o'zgarmas holatda saqlanadi.

Kimyoviy muvozanat konstantasi reaksiyaning mumkin bo'lgan yo'nalishi va chegarasini aniqlashga imkon beradi. Bu xulosa termodinamikaning II qonunidan kelib chiqadi. Muvozanat vaqtida Gibbs energiyasi G ($G=G^\circ+RT$) minimal qiymatga ega bo'ladi:

$\Delta G=0$ Gaz fazasida boruvchi gomogen reaksiyalar uchun

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

bunda G° — temperaturaga bog'liq bo'lgan o'zgarmas qiymat. Bu tenglama yordamida, masalan



reaksiyada gazning dastlabki aralashmasi uchun Gibbs energiyasining o'zgarishini ifodallasak bo'ladi:

$$\Delta G=\Delta G^\circ+RT \ln P^2(\text{NH}_3)/P(\text{N}_2)P^3(\text{H}_2) \quad (38)$$

Reaksiya davomida yangi muvozanat holati qaror topadi va bunda gazlarning partsial bosimlari yangi $P'(\text{NH}_3)$, $P'(\text{H}_2)$, $P'(\text{N}_2)$ qiymatlarga ega bo'ladi.

Muvozanat vaqtida $\Delta G=0$ bo'lGANI uchun (38) tenglamadan

$$\begin{aligned} \square G^0 &= -RT \ln \frac{(P'_{\text{NH}_3})^2}{(P'_{\text{H}_2})^3 P'_{\text{N}_2}} \quad (39) \\ \frac{P^2_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2} P^3_{\text{H}_2}} &= K_p \quad va \quad \frac{(P'_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2} (P'_{\text{H}_2})^3} = K'_p \end{aligned}$$

bo'lGANidan $\Delta G^\circ=-RT \ln K'_p$ (40) va $\Delta G=-RT \ln K'_p+RT \ln K_p$ (41) tenglama kimyoviy reaksiyaning izotermik tenglamasi (Vant-Goff izotermasi) deyiladi.

K_r kattalik temperaturaga bog'liq bo'lib, gazlarning partsial bosimlarining absolyut qiymatiga bog'liq emas. Muvozanat holatida bo'limgan gaz aralashmasida reaksiya o'ngga yoki chapga yo'nalishi mumkin. Agar $K'_p < K_p$ bo'lsa, reaksiya chapga — ammiakning ajralish tomoniga $K'_p > K_p$ bo'lsa, o'ngga — ammiak hosil bo'lish toshniga yo'naladi.

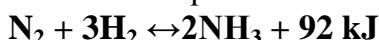
KIMYOVIY MUVOZANATNING SILJISHI

Reaksiyalarining kimyoviy muvozanatiga kontsentratsiya, temperatura va bosim ta'sir qiladi. Bu faktorlarning o'zgarishi kimyoviy muvozanatni u yoki bu tomonga siljitadi.

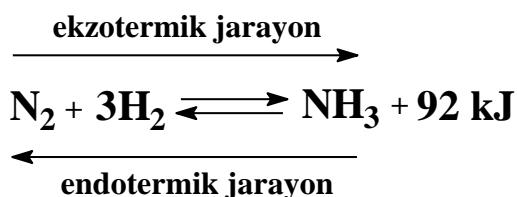
Tashqi muhit o'zgarishining kimyoviy muvozanatga ta'siri empirik xarakterga ega bo'lgan Le-Shatel'e printsipiga bo'y sunadi (1884), Le-Shatel'e printsipi quyidagicha ta'riflanadi: agar kimyoviy muvozanatda turgan sistemaga tashqaridan biror ta'sir (kontsentratsiya, temperatura yoki bosimning o'zgarishi) ettirilsa, sistema ichida shu ta'sipi kamaytirishga intiladigan jarayonlar sodir bo'ladi.

Kimyoviy muvozanat sharoitida to'g'ri va teskari tomonga yo'nalgan protsesslar tezligi o'zaro teng bo'lgani sababli tashqaridan ko'rsatiladigan ta'sir bu tezliklapHi turlicha o'zgartiradi. Tezlikning turlicha o'zgarishi kimyoviy muvozanatni siljitadi. Sistema bunda yangi muvozanat holatiga keladi. Bu yangi muvozanat holatida to'g'ri va teskari jarayonlar tezligi o'zaro tenglashadi.

Misol uchun ammiak sintez qilish reaksiyaning kimyoviy muvozanat sharoitiga turli faktorlarning ta'sirini ko'rib chiqamiz:



Kimyoviy muvozanatga temperatura o'zgarishining ta'siri. Kimyoviy muvozanatda sistemaning temperaturasi oshirilganda muvozanat issiqlik yutilishi tomoniga, aksincha, temperatura pasaytirilganda issiqlik ajralib chiqishi bilan boradigan tomonga siljiydi. Demak, temperaturaning ko'tarilishi endotermik reaksiyaning, temperaturaning pasayishi ekzotermik reaksiyaning borishiga yordam beradi.

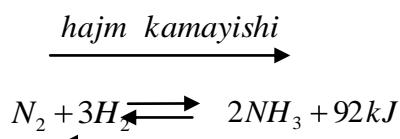


Ammiakni sintez qilish reaksiyasi ekzotermik reaksiya bo'lgani uchun temperatura oshirilganda kimyoviy muvozanat o'ngdan chapga suriladi va ammiak hosil bo'lisi kamayadi. Shuning uchun zavodlarda ammiakni sintez qilish reaksiyasi, iloji boricha, pastroq temperaturada olib boriladi. Issiqlik effekti bo'lмаган reaksiyalar muvozanatining siljishiga temperatura ta'sir etmaydi. Bularda temperatura oshirilsa, sistemaning muvozanat holatiga kelishi tezlashadi, xolos.

Kimyoviy muvozanatga kontsentratsiyaning ta'siri. Siljish printsipiga ko'ra sistemadagi biror komponent kontsentratsiyasining ortishi kimyoviy muvozanatni ayni komponentning kamayishi tomoniga siljitadi. Aksincha, biror komponent kontsentratsiyasining kamayishi kimyoviy muvozanatni shu komponent hosil bo'lisi tomoniga siljitadi.

Sistemada ammiakning kontsentratsiyasi kamaytirilsa, muvozanat ammiak hosil bo'lisi tomoniga siljiydi. Shuning uchun ammiak sintez qilish sanoatida ammiak uzlusiz ravishda sistemadan chiqarilib turadi.

Bosim o'zgarishining ta'siri. Faqat gaz holatidagi moddalar ishtirok etadigan muvozanatdagi sistemalargagina bosim ta'sir qiladi. Bosimning oshirilishi kimyoviy muvozanatni hajm kamayish tomoniga siljitadi. Aksincha, bosimning kamayishi muvozanatni hajm ortishi tomoniga siljitadi. Ko'rileyotgan ammiakni sintezlash reaksiyasi sistema hajmining o'zgarishi bilan boradi:



hajm ortishi

Ko'riniq turibdiki, ammiak hosil bo'lishi xajmning kamayishi bilan sodir bo'ladi, ya'ni 4 mol dastlabki moddadon 2 mol' ammnak hosil bo'ladi. O'zgarmas temperatura va reaksiyaga kirishuvchi moddalar kontsentratsiyasida bosimning ortishi ammiakning xosil bo'lishiga olib keladi. Bosimning kamayishi esa, aksincha, ammiakning parchalanishiga sabab bo'ladi.

Umuman, bosimning ortishi ayni sharoitda hajm o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalar muvozanatiga ta'sir etadi. Agar gazsimon muhitda boradigan qaytar reaksiyalar hajm o'zgarishi bilan bormaydigan bo'lsa, bundan reaksiyalar muvozanatiga bosim ta'sir etmaydi. Masalan, $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ reaksiyasining kimyoviy muvozanat sharoitiga bosimning o'zgarishi ta'sir qilmaydi. Chunki 2 mol' dastlabki moddalardan 2 mol HI hosil bo'ladi.

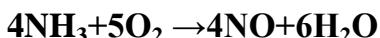
Le-Shatale printsipini ammiak sintezining texnologik jarayoniga tatbik etish bilan bu jarayonni olib borishning optimal sharoitlari aniqlanadi: sanoatda ammiak sintez qilish reaksiyasi ma'lum optimal temperaturada, yuqori bosimda olib boriladi.

Ammiakning eng ko'p hosil bo'lish sharoiti 1000 atm bosimda $300^{\circ}C$ ekanligi aniqlangan. Bu vaqtda aralashmaning 92% ini ammiak tashqil qiladi.

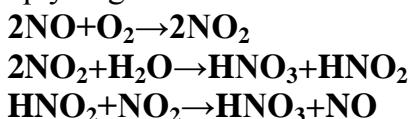
Zavod sharoitida ammiak havo azotini katalizator yordamida biriktirish yo'li bilan olinadi. Katalizatorlar sifatida **Fe** va **Fe₂O₃** (ozgina **A₁2O₃** va **KOH** aralashmalari bilan) ishlatiladi. Ammiakdan nitrat kislota, azotli o'g'itlar va portlovchi moddalar tayyorlanadi.

Ammiak suvda yahshi eriydi. Uning eritmasi (ammiakli suv) qishloq xo'jaligida azotli o'g'it sifatida ishlatiladi. Sanoatda ikki xil: 25% li (tarkibida 20,5% azot bor) va 20% li (16% azot bor) ammiakli suv ishlab chiqariladi.

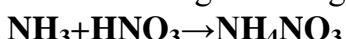
Sanoatda ammiakdan nitrat kislota, uning tuzlari va mineral o'g'it sifatida ishlatiladigan boshqa turdag'i moddalar olinadi. Zavod sharoitida ammiak maxsus qurilmalarda katalizator — tarkibida 5 — 10% rodiy bo'lgan platina katalizatorligida oksidlanadi. Bunda quyidagicha kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi:



NO gazi NO₂ gacha oksidlanadi va bu oksidning suv bilan birikishidan nitrat kislota olinadi. Jarayonning sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Nitrat kislotadan ammiakli selitra NH₄NO₃ ishlab chiqariladi. Uning tarkibida 34—35% azot bor. Buning uchun 45—58% li nitrat kislota gaz xoldagi ammiak bilan neytrallanadi:



Hosil bo'lgan eritmadi suvni bug'latib, 94,5 — 98,5% li NH₄NO₃ olinadi.

Ammiak bilan nitrat kislotadan boshqa mineral o'g'itlar: mochevina CO(NH₂)₂ ammoniy sul'fat (NH₄)₂SO₄, ammoniy xlorid NH₄Cl, kal'tsiyli selitra Ca(NO₃)₂ ham olinadi.

Azotli o'g'itlarning ishlatilishi hosildorlikni oshirish bilan birga ularning sifatini ham yaxshilaydi — donlarda va yem-xashaklarda oqsil miqdorini oshiradi. Azotli o'g'itlar fosforli va kaliyli o'g'itlar bilan birgalikda ishlatilsa yaxshi natijalar beradi.

Le-Shatel'e Anri Lui (8.X.1850—17.IX.1936), frantsuz fizik-kimyogari va metallshunosi. Parij fanlar akademiyasning a'zosi. Parijda politexnika va oliv tog' maktablarini tugatgan. So'ngra Aljirda tog' injeneri bo'lib ishlagan. 1878 yildan Oliy tog' maktabida va 1907 yildan Parij universitetida professor bo'lib ishlagan. U kon gazi alangalanish, yonish, portlash va detonatsiya hosil qilish jarayonini o'rgandi. Kimyoviy muvozanat siljishining umumiy qonunini ta'riflab berdi. Metallurgiyada kimyoviy

jarayonning borishini o'rgandi. Metallografik mikroskop yaratdi, metall va uning qotishmalarining tuzilishini aniqlash usullarini takomillashtirdi. 1901 yili F. Gaberdan bexabar ravidha ammiak sintez qilish sharoitini topdi. 1931 yili Frantsiya kimyo jamiyatining prezidenti bo'ldi. 1913 yilda Peterburg Fanlar akademiyasining muxbir a'zosi, 1926 yilda Fanlar akademiyasining faxriy a'zosi bo'lgan.

GETEROGEN SISTEMALAR UCHUN MASSALAR TA'SIRI QONUNINING TADBIQI. FAZALAR QOIDASI

Le-Shatel'e printsipini gomogen sistemalardan tashqari geterogen sistemalar uchun ham tatbiq etish mumkin. Agar moddalar har hil fazalarda reaksiyaga kirishsa, bunday reaksiyalarga geterogen reaksiyalar deyiladi. Qaytar geterogen reaksiyalarda sodir bo'ladigan muvozanat geterogen muvozanat deyiladi.

Massalar ta'siri qonunini geterogen sistemalar uchun ma'lum cheklanishlar bilangina tatbiq qilish mumkin. Har xil jinsli sistemalar o'rtasidagi muvozanat massalar ta'siri qonuniga bo'ysunmaydi.

Misol uchun berk idishda yukori temperaturada ohaktoshning parchalanish reaksiyasini ko'ramiz:



Bu sistemada **CaCO₃** va **CaO** qattiq holatda, **CO₂** gaz holatida bo'ladi. Gaz fazasida oz miqdorda **CaCO₃** va **CaO** bo'ladi deb qaralsa, reaksiyaning muvozanat konstantasini quyidagicha yozish mumkin:

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

bu yerda, P_{CaCO_3} , P_{CaO} , $-P_{\text{CO}_2}$ CaCO₃, CaO va CO₂ larning bug' bosimlari.

Ayni temperaturada CaCO₃ va CaO larning bug' bosimi o'zgarmas bo'lgani uchun ularning nisbati ham o'zgarmas qiymatga ega:

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

Bu qiymat (43) ga qo'yilsa;

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

olinadi. Bunda:

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

(44) tenglamadan ko'rish mumkinki, ayni temperaturada CO₂ ning bosimi o'zgarmas qiymatga teng bo'ladi. Bu bosim CaCO₃ ning dissotsilanish bosimi deyiladi. Bu bosim sistemadagi CaCO₃ va CaO larning kontsentratsiyasiga bog'liq bo'lmay, faqat temperaturaga bog'liq.

Tajriba ko'rsatadiki, (42) tenglamada dissotsilanish bosimi 880°C da 760 mm simob ustuniga teng bo'ladi. Past temperaturalarda bu bosim juda kichik, masalan, 500°C da 0,11 mm simob ustunini tashkil qiladi. Demak, CaCO₃ 880°C dan boshlab tez parchalana boshlaydi.

Kimyoviy o'zgarishlar yuz bermaydigan, faqat sistemaning tarkibiy qismlari bir agregat xolatdan boshqa agregat holatga o'tadigan geterogen muvozanatlar Gibbs qoidasi bilan ifodalanadi. Bu qoida termodinamikaning ikkinchi qonuniga asoslangan va chin muvozanat holatidagi sistemalarga taalluqlidir.

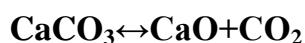
Fazalar, komponent va erkinlik darajasi tushunchalarini kiritamiz.

Geterogen sistemaning bir xil tarkibli va xossali, chegara sirtlar bilan ajralgan kismlari faza deyiladi. Faza oddiy va aralashgan fazalarga bo'linadi. Oddiy faza birgina kimyoviy moddadan tuzilgan bo'ladi (masalan, benzolning suvdagi emul'siyasida benzol oddiy fazani tashkil qiladi). Ikki yoki undan ortiq kimyoviy moddalardan iborat faza aralashgan (qo'sh) faza deyiladi (masalan, gazlar aralashmasi, suyuq va qattiq eritmalar).

Sistema tarkibiga kiruvchi sistemadan ajratib olinishi mumkin bo'lган va sistemadan tashqari mavjud bo'la oladigan moddalar sistemani tashkil kiluvchi moddalar deyiladi. Masalan, shakarning suvdagi eritmasi ikki tashkil qiluvchidan iborat: suv va shakar.

Kimyoviy sistemalarda ba'zi tashkil qiluvchilar kimyoviy jarayon vaqtida hosil bo'ladi. Bunday moddalar mustaqil moddalar deyiladi. Sistemaning dastlabki tashkil qiluvchi moddalari mustaqil bo'lмаган moddalar deyiladi.

Muvozanat holatdagi sistemaning har qanday fazasini hosil qilishi mumkin bo'lган mustaqil bo'lмаган tashkil qiluvchilarning eng kichik soni komponentlar deyiladi. Fizik sistemalarda komponentlar soni sistemani tashkil, qiluvchi moddalar soniga teng, chunki moddalar o'zaro kimyoviy ta'sirlanmaydi. Kimyoviy sistemalarda komponentlar soni tashkil qiluvchi moddalar sonidan qaytar kimyoviy tenglamalar miqdoricha kam bo'ladi. Masalan, muvozanatdagi geterogen sistema



kimyoviy sistemadir, uning uchta tashkil qiluvchisi bor. Sistemada kimyoviy reaksiyalar soni birga teng, komponentlar soni 3-1-2. Demak, bu sistema ikki komponentlidir. Ushbu parchalanish reaksiyasida:



Tashkil qiluvchilar soni 3 ta. Reaksiya maxsulotlari NH_3 va HCl gaz holatidagi moddalar. Reaksiya tenglamasidan ko'rindan, bu moddalarning kontsentrasiyalari o'zaro teng:

$$[\text{HCl}] = [\text{NH}_3]$$

Bu misolda tashkil qiluvchi moddalar ikki tenglama bilan ifodalangan:



Shunday qilib, bu sistemada tashkil kiluvchilar soni 3, kimyoviy tenglamalar soni 2 bo'lib, sistemadagi komponentlar soni $3 - 2 = 1$. Demak, sistema bir komponentli ekan.

Muvozanatdagi sistemada fazalar sonini o'zgartirmay turib ixtiyoriy ravishda o'zgartirish mumkin bo'lган parametrlar soni sistemaning erkinlik darajasi deyiladi. Masalan, ideal gaz uchta parametr — P , V , T bilan xarakterlanadi. Bu gazning erkinlik darajasi ikkiga teng, ya'ni P va T , P va V yoki V va T ni ixtiyoriy o'zgartirish mumkin, bunda fazalar soni o'zgarmaydi. Uchinchi parametr esa holat tenglamasi $PV=RT$ dan aniqlanadi.

Gibbs muvozanatdagi geterogen sistema uchun fazalar, komponentlar va erkinlik darajalari orasidagi munosabatni ifodalovchi tenglamani keltirib chiqardi:

$$C = K + 2 - F \quad (45)$$

bu yerda C — erkinlik darajalari soni; K — komponentlar soni, F — sistemadagi fazalar soni.

Gibbsning bu ifodasi fazalar muvozanati qonunidir va fazalar qoidasi deyiladi. Bu qoida quyidagicha ta'riflanadi: muvozanatdagi ko'p fazali sistemada erkinlik darajasining soni komponentlar soni plus minus fazalar soniga teng.

(45) tenglamadan ko'rindan, sistemada qancha ko'p komponent bo'lsa (ayni fazalar sonida), sistemaning erkinlik darajasi shuncha ko'p bo'ladn; sistemada fazalar soni qanchalik ko'p bo'lsa, (komponentlar soni o'zgarmaganda) sistema erkinlik darajasining soni shuncha kam bo'ladi.

Erkinlik darajasi bo'lmagan ($C=0$) sistema invariant sistema deyiladi (masalan, muz—suv—bug'). Agar $C=1$ bo'lsa, bunday sistema monovariant, agar $C=2$ bo'lsa bivariant va x. sistema deyiladi.

Fazalar qoidasi sistema muvozanat xolatining mezoni bo'lib, sanoatda kimyovny ko'p fazali sistemalarda boradigan jarayonlar bilan bog'liq masalani hal etishda yordam beradi. Bu qoida kimyoning va kimyoviy texnologiyaning turli sohalarida, ayniqsa metallurgiyada, qurilish materiallari, plastmassalar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

MASSLLAR TA'SIRI QONUNINING KUCHSIZ ELEKTROLITLAR ERITMALARIGA TADBIQI

Kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanishi qaytar jarayon bo'lgani uchun har qanday qaytar jarayonlar kabi bular ham massalar ta'siri qonuniga bo'ysunadi. Bunga sirka kislotaning dissotsilanishini misol keltiramiz:



Massalar ta'siri qonuniga asosan bu reaksiyaning muvozanat konstantasi:

$$K = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (47)$$

bu yerda, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ —atsetat ionlarining kontsentratsiyasi, g-ion/l, $[\text{H}^+]$ —vodorod ionlarining kontsentratsiyasi, g-ion/l; $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ —dissotsilanmagan sirka kislotaning kontsentratsiyasi, mol'/l. (47) tenglamadagi K —elektrolitik dissotsilanish konstantasi deyiladi. Bu konstanta eritmaning kontsentratsiyasiga bog'liq bo'lmay, temperaturaga bog'liqdir. Masalan 25°C da sirka kislotaning dissotsilanish konstantasi $K=1,85 \cdot 10^{-5}$.

Elektrolitik dissotsilanish konstantasi elektrolit kuchini xarakterlovchi kattalikdir: elektrolitning bu konstantasi qancha katta bo'lsa, elektrolit shuncha kuchli bo'ladi. Masalan, sirka kislota dissotsilanish konstantasi $K=1,8 \cdot 10^{-4}$ bo'lgan chumoli kislotadan o'n martacha kuchsiz.

8- jadvalda ba'zi kuchsiz kislota va asoslarning 25°C dagi dissotsilanish konstantalari keltirilgan.

8-jadval

Elektrolitning nomi	K	Elektrolitning nomi	K
Chumoli kislota	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Ammoniy gidroksid	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Sirka kislota	$1,85 \cdot 10^{-5}$	Anilin	$4,6 \cdot 10^{-10}$
Karbonat kislota	$3,5 \cdot 10^{-7}$	Metilamin	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Karbonat kislota	$5,0 \cdot 10^{-11}$	Fenol	$1,3 \cdot 10^{-10}$

Dissotsilanish konstantasi kuchsiz elektrolitlar uchun o'zgarmas bo'lgani holda, kuchli elektrolitlarda bu qiymat o'zgaruvchadir.

Massalar ta'siri qonuni asosida elektrolitning dissotsilanish konstantasi K bilan uning dissotsilanish darajasi va kontsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni ifodalovchi tenglamani chiqarish mumkin. Misol uchun C kontsentratsiyali biror binar elektrolit, aytaylik, CH_3COOH eritmasini olamiz. Uning dissotsilanish darajasi a bo'lsin, (46) va (47) tenglamani qaytdan yozamiz:



$$K = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (47)$$

u vaqtida eritmadagi har bir ionning kontsentratsiyasi αC dissotsilanmagan molekulalar kontsentratsiyasi $C - \alpha C = (1 - \alpha)C$ bo'ladi, ya'ni $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha C$; $[\text{H}^+] = \alpha C$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(1 - \alpha)$. Kontsentratsiyalarning bu kiymatlarini (47) tenglamaga ko'ysak, K

ning qiymati kelib chiqadi:

$$K=(\alpha C)^2/(1-\alpha)C=\alpha^2 C/(1-\alpha) \quad (48)$$

(48) tenglama V. Ostval'd suyultirish qonunining analitik ifodasıdır. Uni faqat kuchsiz 1 — 1 valentli ionlarga ajraladigan binar elektrolitlar uchun ishlatalish mumkin.

Kontsentratsiya suyultirishga teskari proportsional miqdor, ya'ni $C=I/V$ —(suyultirish, eritma hajmi) bo'lgani uchun (48) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$K=\alpha^2/(1-\alpha)V \quad (49)$$

Kuchsiz elektrolitlarda a juda kichik bo'lgani uchun $1-\alpha \approx 1$ deb qabul qilinadi:

$$K=\alpha^2 C \quad \text{va} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (50)$$

(50) formula yordamida kuchsiz kislota yoki asosning dissotsilanish konstantasi ma'lum bo'lganda dissotsilanish darajasini hisoblash mumkin.

Dissotsilanish konstantasining qiymatiga ko'ra, kuchsiz elektrolitlar o'rtacha kuchdagi ($K=10^{-2}-10^{-4}$), kuchsiz ($K=10^{-5}-10^{-9}$) va juda kuchsiz ($K=10^{-10}$ va undan kichik) elektrolitlarga bo'linadi.

Ostval'dning suyultirish qonunini kuchli elektrolit eritmalarini uchun tatbiq etib bo'lmaydi, chunki dissotsilanish konstantasining qiymati kontsentratsiyaning ortishi bilan uzlusiz orta boradi.

KUCHLI ELEKTROLITLAR NAZARIYASI. ION KUCHI

S. Arrenius barcha elektrolitlar har qanday kontsentratsiyada qisman dissotsilangan xolda bo'ladi va ular dissotsilanish darajasi bilan farq qiladi, deb hisoblagan edi. D.I.Mendeleevning tajriba natijalari ba'zi elektrolitlar uchun Arrenius nazariyasi to'g'ri kelmasligini ko'rsatdi (1902 yil).

D.P.Konovalov, I.A.Kablukov va boshqalarning ishlari massalar ta'siri qonunini kuchli elektrolitlarning dissotsilanishiga tatbiq etib bulmasligigini ko'rsatdi. Buning asosii sababi, birinchidan, ionlar kontsentratsiyasining noto'g'ri xisoblanishi va ikkinchidan, massalar ta'siri qonunini ideal sistemalar uchun qo'llash mumkinligidir.

Kuchli elektrolitlar suyultirish konuniga bo'y sunmaidi. Bunday elektrolitlarning dissotsilanish konstantasi K elektrolitning kontsentratsiyasi o'zgarishi bilan o'zgaradi. 1923 yilda P. Debay va E. Gyukkel' kuchli elektrolitlar nazariyasini yaratadilar. Bu nazariyaga ko'ra faqat suyultirilgan epitmalarda emas, yukori kontsentratsiyali eritmalarida ham kuchli elektrolit molekulalari butunlay ionlarga ajralgan bo'ladi. Har bir ion ma'lum miqdordagi qarama-qarshi zaryadli ionlar bilan qurshab olingan bo'ladi bu ionlar atmosferasidagi har bir ion ham o'z navbatida boshqa ionlar atmosferasi bilan qurshab olingan holda bo'ladi. Eritma suyultirilganda ionlar o'rtasidagi masofa ortib, ularning o'zaro elektrostatik ta'sirlanishi kamayadi. Suyultirilgan bunday eritmada har bir ion boshqa ionga bog'lik emas. O'zgarmas elektr toki maydonida kuchli elektrolit eritmalaridagi ionlar orasidagi ta'sir sababli ionlarning Harakatchanligi kam Bo'ladi. Bunga sabab shuki, tashqi elektr maydoni ta'sirida «ion atmosferasi» bir qutbga, shu atmosferaning markazidagi pon esa boshqa qutbga tomon yo'naladi. Bundan tashqari, ionlarni qurshab olgan solvat (gidrat) qavati ham ion harakatiga to'sqinlik qiladi. Eritma kontsen-tratsiyasi qanchalik yuqori bo'lsa, «ion atmosferasi» shunchalik zich va ionlarning harakati sust bo'ladi. Kontsentrlangan eritmada ionlarning harakatlanishiga shu yonni qurshab olgan ionlar qarshilik ko'rsatib, natijada ularning harakatchandigi, elektr o'tkazuvchanligi va osmotik bosimi kamayadi. Eritmada ionlar soni aslida bo'lganidagi kamdek ko'rindi. Shuning uchun dissotsilanish darjasini va

haqiqiy bo'lmasdan, zohiriy bo'lib qoladi.

Kuchsiz elektrolit eritmalarida ionlar soni kam bo'lganidan ular orasidagi ta'sirlanish kam va shu sababli ularning dissotsilanish darajasi va haqiqiy qiymatga ega bo'ladi.

Ma'lumki, Genri, Vant-Goff va Raul tenglamalari o'ta suyultirilgan (ideal)eritmalar xossalari ifodalaydi. Kuchli elektrolitlar eritmalarining bu tenglamalar bilan hisoblangan xossalari kuzatilgan haqiqiy qiymatlaridan farq qiladi.

Kuchli elektrolitlar nazariyasining to'g'rilingini tasdiqlovchi qator faktlar mavjud. Eritmada dissotsialmagan molekulalar borligini optik usullar bilan aniqlash mumkin edi. Hatto, yuqori kontsentratsiyalarda ham bunday molekulalarga xos chiziqlar ko'rinxmaydi (utilish spektrlarida va kombinatsion tarqalish spektrlarida).

Kuchli kislotalarni kuchli ishqorlar bilan neytrallanish issiqligi miqdori doimo bir xilligi ham elektrolitning to'liq dissotsilanishini tasdiqlaydi. Bu nazariyani tasdiqlovchi yana bir fakt qattiq kristallarda ionlarning mavjudligidir.

L'yuis (1916) kuchli elektrolit eritmalarida energetik ta'-sirlanishlarni hisobga olish uchun aktivlik va aktivlik koeffitsienti tushunchalarini kiritadi. Aktivlik bilan eritma kontsentratsiyasi orasidagi bog'lanish quyidagicha ifodalanadi;

$$a=f \cdot C$$

bu yerda, a - aktivlik, f - aktivlik koeffitsienti; C - kontsentratsiya. Aktivlik koeffitsienti tajriba yo'li bilan osmotik bosimni, eritmalar qaynash temperaturasining ko'tarilishini, tegishli galvanik zanjirning elektr yurituvchi kuchini o'lchash orqali aniqlanadi. Odatda aktivlik koeffitsienti $f < 1$.

Suyultirilgan eritmalarida, ya'ni ionlar o'rtasida o'zaro ta'sirlanish bo'lmaganda $f = 1$ va $a = C$ bo'ladi, Juda suyultirilgan eritmardagina ($C < 0,0001 \text{ mol/l}$) $f = 1$ va $a \approx C$ bo'ladi. Bunday eritmalarida ionlar orasidagi masofa katta bo'lib, ionlarning o'zaro ta'siri ularning harakatiga to'sqinlik qilmaydi.

Ionlar aktivligining eritmadi barcha ionlar kontsentratsiyasiga bog'liqligini ifodalash uchun L'yuis eritmaning ion kuchi degan tushunchani kiritadi. Elektrolit eritmasining ion kuchini topish uchun eritmadi har bir ion kontsentratsiyasini uning zaryadi kvadratiga ko'paytmasi yig'indisini ikkiga bo'lish kerak:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + C_3 \cdot Z_3^2 + \dots + C_n \cdot Z_n^2)$$

yoki

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

Bu yerda μ — ion kuchi, C_i — har bir ionning kontsentratsiyasi, Z_i — shu ionning zaryadi (valentligi).

Masalan, 0,2 M Na_2SO_4 eritmasining ion kuchi quyidagicha hisoblanadi:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{\text{Na}^+} Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (0.2 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0.2 \cdot 2^2) = 0.6$$

Kuchli elektrolit eritmasining kontsentratsiyasi ortishi bilan eritmada ionlar miqdori ortadi va bu o'z navbatida, eritmaning ion kuchini oshirishga, aktivlik koeffitsientini va ionlar aktivligini kamaytirishga olib keladi.

Ion kuchi 0,01 dan kichik bo'lgan suyultirilgan eritmalar uchun aktivlik koeffitsienti bilan ion kuchi orasida quyidagicha bog'lanish mavjud:

$$\lg f = 0.5 Z^2 \sqrt{\mu}$$

bu yerda Z — ionning zaryadi, μ — eritmaning ion kuchi. Tenglamadan ko'rinadiki, eritmaning ion kuchi qancha katta bo'lsa, ionlarning aktivlik koeffitsienti shuncha kichik bo'ladi.

Amaliyotda va nazariy hisoblashlarda aktivlik koeffitsienti keng qo'llaniladi. Ionlar aktivligi (kontsentratsiya kabi uning xam birligi kmol/m^3) kimyoviy reaksiyalarda ionlarning effektiv kontsentratsiyasini ifodalaydi. Odatdagি kontsentratsiya eritmada bo'lган moddalarning miqdorini ko'rsatadi. Shuning uchun nazariy xisoblashlarda eritmada bo'lган moddaning kontsentratsiyasini emas, moddannng kimyoviy jarayonda bevosita qatnashgan miqdorini olish kerak.

Debay va Gyukkelning kuchli elektrolitlar nazariyasini kontsentratsiyasi $0,01$ — $0,05\text{N}$ dan yuqori bo'lмаган eritmalar uchun qo'llash mumkin. Bu nazariyaning xulosalari suvdagi o'ta suyultirilgan eritmalar bilan qilingan tajriba natijalariga mos keladi.

Konovalov Dmitriy Petrovich (22.III.1856—6.I.1929), Rus kimyogari, 1878 yili Peterburg tog' institutini tugatib, so'ngra 1878—1880 yillarda Peterburg universitetida A. M. Butlerov va D. I. Mendeleyevlardan ta'lim olgan.

Asosiy ilmiy ishlari kimyoviy termodinamika va kinetikaga bag'ishlangan. Qo'sh suyuq sistemalarda eritmalarining bug' va suyuq fazalaridagi moddalarning tarkibiy qismi bug' bosimiga va qaynash temperaturasiga bog'liqlik qonunlarini kashf etdi. Birinchi bo'lib geterogen katalizga aktiv sirt tushunchasini kiritdi. Avtokataliz haqidagi tushunchani ta'riflab berdi va II avtokatalistik reaksiyalarning tezligini aniqlash formulasini keltirib chiqardi.

Kablukov Ivan Alekseevich (2.IX.1857—5.V.1942) Rus fizik-kimyogari. Fanlar akademiyasining faxriy a'zosi. 1880 yili Moskva universitetini tugatib, Leyptsig universiteti va Moskva qishlok xo'jaligi institutida va universitetda professor bo'lib ishlagan.

Asosiy ilmiy ishlari suvsiz eritmalarining elektrokimyosiga asoslangan. Organik erituvchilarda elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligini o'rgandi. Fanga ionlarning sol'vatlanishi hakidagi tushunchani kiritdi. Eritmalarning fizikaviy va kimyoviy nazariyalarini birinchi bo'lib yaqinlashtirdi. Suyuqlantirilgan tuzlarning faza o'zgarishlarini o'rgandi. Anorganik va fizik-kimyodan, fizik va kolloid kimyodan darsliklar yozdi.

Debay Peter Yozef Vil'gel'm (24.III.1884—2.XI.1966). Gollandiyalik fizik va fizik-kimyogar. 1905 yili Axenda oliy texnika maktabini, 1910 yil Myunxen universitetini tugatdi. Syurix, Utrecht, Gettingen, Leyptsig, Berlin universitetlarida professor bo'lib ishlagi. Asosiy ilmiy ishlari fizika va kimyo fanlariga taalluqli bo'lib, kimyoviy tuzilishga bag'ishlandi. Past temperaturalarda kristall panjaraning issiqlik sig'imi absolyut temperaturaning kubiga proporsional bo'lishini ko'rsatdi. Qutbli va qutbsiz erituvchilar eritmasidagi molekulalarning dipol' momenchini o'rgandi va dipol' moment nazariyasini yaratdi. Dipol' momentning o'lchov birligi Debay nomi bilan yuritiladi. Magnit maydoni ta'sirida elektronning atomdagи harakatini ta'riflash uchun uchinchi kvant soni talab qilinishlikni aniqladi. Y. Xyukkel bilan birgalikda kuchli elektrolitlar nazariyasini yaratdi. U Berlin, AQSh fanlar akademiyalarining a'zosi edi. 1936 yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'ldi.

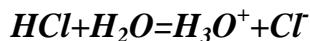
KISLOTA VA ASOSLARNING PROTOLITIK NAZARIYASI

S. Arreniusning elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasiga ko'ra, kislotalarning xossalari vodorod ionlar borligi bilan, asoslarning xossalari gidroqsil ionlar borligi bilan xarakterlanadi. Kimyoda kislotalar deb vodorod ionlarini, asoslar deb gidroqsil ionlarini beradigan moddalarga aytiladi.

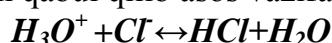
XX asr boshida (1923 y) Brensted va T. M. Louri tomonidan kislota va asoslar to'g'risida yangi nazariya yaratildi. Bu nazariyaga ko'ra kislota deb o'zidan vodorod ionini (proton) beradigan (donor), asos deb o'ziga vodorod ionini qabul qiladigan (aktseptor) moddalarga aytildi. Kislota va asoslar quyidagi tenglama bilan bog'langan:



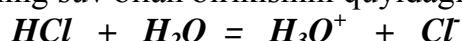
Masalan, vodorod xloridning suv bilan birikishi:



Bu reaksiyada HCl suvgaga vodorod ionini berib, HCl kislota, suv esa asos rolini o'ynaydi. Reaksiyani aksincha yo'nalishda boradi deb karalsa, gidroksonny ioni (H_3O^+) proton berib kislota vazifasini, Cl^- ioni esa proton qabul qilib asos vazifasini bajaradi, ya'ni:



U vaqtida gidroksoniy ioni (H_3O^+) kislota deb, xlor ionini (Cl^-) asos deb qarash mumkin. Umumiy holda HCl ning suv bilan birikishini quyidagicha yozish mumkin:



kislota asos kislota asos

Kislotalar va asoslar ishtirok etadigan barcha reaksiyalarda kislota — asos juftlari hosil bo'ladigan ungga yoki chapga siljuvchi muvozanatlar hosil bo'ladi. Bunga misol keltiramiz:

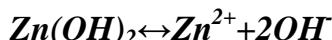


(a) tenglamada suv asos o'rnida, (b) tenglamada kislota o'rnida reaksiyada ishtirok etadi. Shunday qilib, bir moddaning o'zi ham kislota, ham asos vazifasini bajarishi mumkin.

Protonning o'tishi bilan boradigan reaksiyalarga protolitik reaksiyalar deyiladi. Bunday reaksiyalar natijasida yangidan kislota va asos hosil bo'ladi. Ham kislota, ham asos xossalari namoyon qiladigan elektrolitlar amfoter moddalar yoki amfolitlar deyiladi. Ba'zi metallarning gidroksidlari, masalan, rux va alyuminiy gidroksidlар shunday moddalar jumlasidandir. Rux gidroksidning kislota kabi dissotsilanishi:



va asos kabi dissotsilanishi:



Brensted Yoxannes Nikolaus (22.II.1879—17.XII.1947). Daniya fizik-kimyogari, Daniya qirolik ilmiy jamiyatining a'zosi. 1902 yili Kopengagen universitetini tugatib, shu erda ishladi. Asosiy ilmiy ishlari, kimyoviy kinetika, kataliz va eritmalarining termodinamikasiga bag'ishlangan. Eritmalardagi katalitik reaksiyalarni, ionlarning kinetik xossalari o'rgangan. U kislota va asoslar nazariyasini yaratdi. Kislota va asoslarning kuchi bilan ularning katalitik aktivligi asosli kataliz nazariyasini boyitdi. Simobning orasidagi miqdoriy nisbatlarni aniqladi.

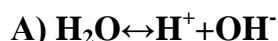
Louri Tomas Martin (2.X.1874—2.IX.1936), ingliz kimyogari, London qirolik jamiyatining a'zosi. 1889 yilda London Markaziy texnik kollejini tugatdi. 1913 yilgacha o'sha yerda assistent bo'lib, so'ngra Londondagi tibbiyot maktabida va 1920 yildan Kembridj universitetida professor bo'lib ishladi.

Asosiy ilmiy ishlari organik birikmalarining optik aktivligini o'rganishga bag'ishlangan. U I. N. Brensted bilan har bir kislota protonning manbai ekanligini isbotladi. Polyarimetriya usullarini ishlab chikdi.

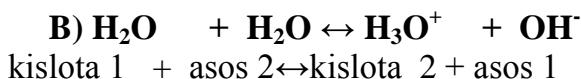
U Faradey nomidagi jamiyat prezidenti edi.

SUVNING ION KO'PAYTMASI. VODOROD KO'RSATKICH

Suv ko'p moddalar uchun erituvchi vazifasini o'taydi va unda turli kimyoviy protsesslar sodir bo'ladi. Bundan tashqari, kimyoviy toza suvning o'zi kuchsiz elektrolit bo'lib, boshqa elektrolitlar kabi ionlarga quyidagicha dissotsilanadi:



yoki



Soddalashtirish maqsadida dissotsilanishni (a) tenglama tarzida boradi va H^+ ioni hosil bo'ladi deb qarash mumkin. Bu xilda massalar ta'siri qonuni (a) tenglamaga tadbiq etilsa suvning elektrolitik dissotsilanish konstantasi:

$$K = [H^+][OH^-]/[H_2O] \quad (51)$$

Suvning $22^\circ C$ dagi dissotsilanish konstantasi $K=1,8 \cdot 10^{-16}$ va dissotsilanish darajasi $\alpha=1,7 \cdot 10^{-9}$ bo'lgani uchun, ya'ni juda kichik miqdor bo'lgani uchun suvning dissotsilanmagan molekulalar kontsentratsiyasi o'zgarmas deb qarash mumkin, ya'ni $[H_2O] = const$. U vaqtida (51) tenglama quyidagi:

$$[H^+][OH^-] = K [H_2O] = K_c \quad (52)$$

ko'rinishga ega bo'ladi. Bu yerda K_c qiymatni suvning ion ko'paytmasi deyiladi. 1 litr suvda 55,6 mol' H_2O ($1000 \cdot 18 = 50,6$ mol') bo'lgani uchun suvning kontsentratsiyasi (52) tenglamaga qo'yilsa, quyidagi natija kelib chiqadi ($22^\circ C$ uchun):

$$K_c = K [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14}$$

va

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Har qanday suvli eritmada o'zgarmas temperaturada vodorod va gidroqsil ionlari kontsentratsiyalarining ko'paytmasi o'zgarmas qiymatga ega.

(53) tenglamadan

$$[H^+] = 10^{-14}/[OH^-]; \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \frac{g \cdot ion}{l}$$

Vodorod va gidroqsil ionlarining kontsentratsiyasi bir-biriga bog'liq holda o'zgaradi. Agar suvga kislota qo'shilib borilsa, $[H^+]$ ortda boradi, $[OH^-]$ shu darajada kamaya boradi. Natijada ularning ko'paytmasi o'zgarmas saqlanadi. Neytral muhitda $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} g \cdot ion/l$; agar muhit kislotali bo'lsa $[H^+] > [OH^-]$; asosli bo'lsa $[H^+] < [OH^-]$.

Muhitning kislotali yoki asosli ekanligini manfiy ko'rsatkich bilan ifodalash amalda ancha noqulaylik tug'diradi. Shuning uchun muhitning qandayligini ifodalash uchun vodorod ko'rsatkich ifodasi qo'llaniladi. Vodorod ko'rsatkich pH ni Serensen kiritgan (1909) bo'lib, u quyidagiga teng:

$$pH = -\lg[H^+]$$

Vodorod ko'rsatkich deb, vodorod ionlarining g-ion/l birlikda ifodalangan kontsentratsiyasining manfiy ishora bilan olingan o'nli logarifmiga aytildi. Kimyoviy toza suvda $22^\circ C$ uchun $pH = -\lg 10^{-7} = 7$, kislotali muhitda $pH < 7$, asosli muhitda $pH > 7$. (53) tenglamani logarifmlasak,

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = \lg 10^{-14}$$

$-\lg[H^+] = pH$ va $-\lg[OH^-] = pOH$ ekanligini xisobga olib yozsak:

$$pH + pOH = \lg 10^{-14} = 14 \text{ (22°C)}$$

kelib chiqadi.

Vodorod ko'rsatkichning qiymatiga ko'ra muhit 9-jadvalda ko'rsatilgani kabi bo'ladi:

9-jadval

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
muhit		<i>Kuchli kislotali</i>		<i>Kuchsiz kislotali</i>		<i>Neytral</i>		<i>Kuchsiz asosli (ishqoriy)</i>		<i>Kuchli asosli (ishqoriy)</i>					

Fan va texnikaning turli sohalarida, texnologik jarayonlarda vodorod ko'rsatkichning ahamiyati katta. Biologik jarayonlarda ham vodorod ko'rsatkichning ahamiyati katta. Fiziologik jarayonlar ma'lum pH da normal boradi. Masalan, inson qonining pH i 7,36 ga teng bo'lib, bu qiymatning u yoki bu tomong o'zgarishi insonning hayot faoliyati buzilishiga olib keladi.

Turli fermentlarning aktivligi pH ga bog'liq holda o'zgaradi. Turlicha pH qiymatida bir fermentning o'zi har xil reaksiyalarda katalizatorlik vazifasini bajaradi.

O'simliklarning oziqlanishi va o'g'itlarning samaradorligi qo'llaniladigan tuproqning pH iga bog'liq. D. N. Pryanishnikov nitrat (NO_3^-) tarkibidagi azot kuchsiz kislotali muhitda ($\text{pH}=5$), ammoniy (NH_4^+) tarkibidagi azot neytral ($\text{pH}=7$) muhitda o'simliklar tomonidan yaxshi o'zlashtirilishini aniqlagan.

O'simliklarning tuproq muhitiga munosabati har xil. Masalan, kartoshka, suli pH~5 bo'lgan tuprokda yahshi hosil bersa bug'doy, arpa, lavlagi, bedalar neytral muhitda yahshi rivojlanadi.

Tuproqqa ohak yoki superfosfat solinib, tuproqning pH-i o'zgartiriladi, ya'ni tuprokning kislotaliligi kamaytiriladi. Bu bilan o'simliklar va tuproq mikroflorasi uchun kerakli muhit yaratiladi. Tuproqning ortiqcha ishqoriyligini kamaytirish uchun gips (CaSO_4) va temir ko'porosi (FeSO_4) qo'shiladi.

Bulardan ko'rindaniki, vodorod ionlarining kontsentratsiyasini aniqlash kimyoviy texnologiyada, biokimyoda, agrokimyoda, tuproqshunoslikda, fiziologiyada va meditsinada juda muhim axamiyatga ega ekan.

ERITMALARNING AKTIV VA UMUMIY KISLOTALILIGI. BIR NEGIZLI KUCHSIZ ELEKTROLITLARNING VODOROD KO'RSATKICHLARINI HISOBBLASH

Har qanday kislota yoki ishqor eritmasida ma'lum miqdorda erkin holdagi H^+ ($\text{to'g'rirog'i } \text{H}_3\text{O}^+$) yoki OH^- ionlari bo'ladi. Kislotani ishqor bilan neytrallanish vaqtida ionlar birikib, suv molekulasini hosil qiladi. Bunda barcha vodorod ionlari neytrallanish jarayonida ishtirop etadi.

9-jadval

Ba'zi kislotalarning aktiv va umumiyligi

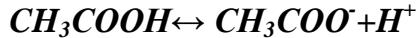
Kislotalar	1 n eritmada dissotsiatsiyalanganlik darajasi	Umumiyligi, kg/m ³	Aktiv kislotalik, kg/m ³
HCl	0.79	1	0.79
HNO_3	0.82	1	0.82
HCN	0.000036	1	0.000036

CH ₃ COOH	0.0034	1	0.0034
----------------------	--------	---	--------

Eritmaning hajm birligidagi H⁺ ionlarining barcha miqdori umumiyl yoki titrlanuvchi kislotalilik deyiladi. Gidratlangan erkin vodorod ionlari eritmaning aktiv kislotaliligin tashkil qiladi. Bu ikki kislotalilik mol/l yoki kg/m³ birliklarda o'lchanadi. 9-jadvalda 1 n. turli kislotalarning umumiy va aktiv kislotaliligi berilgan.

Jadvaldan turli kislotalarning umumiy kislotaliligi bir xil bo'lgani holda aktiv kislotaliligi bir-biridan katta farq qilishi ko'rindi.

Bir asosli kuchsiz kislota va asoslar uchun H⁺ ionlarining kontsentratsiyasini (mol/l da) nazariy yo'l bilan hisoblab topish mumkin. Buni sırka kislota misolida ko'rib chiqamiz. U quyidagicha dissotsilanadi:



Bu reaksiyaga massalar ta'siri konunini tatbik etsak:

$$K = [H^+][CH_3COO^-]/[CH_3COOH] \quad (54)$$

bu yerda **K**—sırka kislotaning elektrolitik dissotsilanish konstantasi.

CH₃COOH ning dissotsilanish tekglamasidan [H⁺]=[CH₃COO⁻]. Bundan (54) tenglamani boshqacha yozsak bo'ladi:

$$K = [H^+]^2/[CH_3COOH] \quad (55)$$

Agar sırka kislotaning dissotsilanish darajasini α bilan, kontsentratsiyani **C** bilan ifodalarak, quyidagini olamiz:

$$\begin{aligned} [H^+] &= [CH_3COO^-] = \alpha C \\ [CH_3COOH] &= C - \alpha C = C(1-\alpha) \end{aligned}$$

(55) tenglamani kuyidagicha yozish mumkin:

$$K = [H^+]^2/C(1-\alpha) \quad (56)$$

bundan

$$[H^+] = \sqrt{KC(1-\alpha)} \quad (57)$$

Kuchsiz kislotalarda $\alpha < 1$ ligini e'tiborga olib, $1 - \alpha \approx 1$ deb olsak bo'ladi. Unda

$$[H^+] = \sqrt{KC} \quad (58)$$

Bu ifodani logarifmlasak va ishoralarini teskarisiga o'zgartirsak, bir asosli kuchsiz kislotalarning vodorod ko'rsatkichini hisoblash formulasini olamiz:

$$\lg[H^+] = 0.5\lg K + 0.5\lg C \quad (59)$$

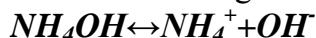
bundan

$$pH = -0.5\lg K - 0.5\lg C \quad (60)$$

-lgK ni **pK** bilan almashtirsak

$$pH = 0.5pK - 0.5\lg C \quad (61)$$

Bir negizli kuchsiz asoslar uchun ham xuddi shunga o'hshash formula olinadi. Masalan:



Bu vaqtida (61) tenglamaga o'hshash formulani olamiz:

$$pOH = 0.5pK - 0.5\lg C \quad (62)$$

bu yerda **K**—kuchsiz asosning dissotsilanish konstantasi, **C** — shu asos kontsentratsiyasi.

pH + pOH = 14 tenglamada **pOH** o'miga (62) ifodadagi **pOH** qiymatini ko'yilsa,

$$pH = 14 - 0.5pK + 0.5\lg C \quad (63)$$

olinadi. Bu tenglama bir negizli kuchsiz asoslarning vodorod ko'rsatkichini hisoblash imkonini beradi.

Misol. 0,1 n sırka kislotaning pH va pOH qiymatlarini hisoblang. Sırka kislotaning dissotsilanish konstantasi **K=1,85·10⁻⁵**. Masalani (60) tenglamadan foydalanib echamiz:

$$pH = -0.5\lg(1,85 \cdot 10^{-5}) - 0.5\lg 0,1 = 0.5 \cdot 4.73 + 0.5 = 2.86$$

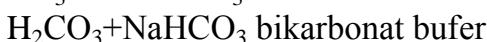
$$pOH=14-pH=14-2,86=11,14$$

BUFER ERITMALAR

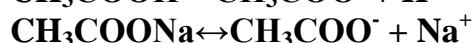
Kuchli kislota va kuchli asos eritmalarining pH qiymati vaqt o'tishi bilan o'zgarib qoladi. Havodon tushadigan va shisha idish tarkibidagi moddalarning qisman erishi sababli tayyorlangan kuchli kislota yoki asoslarning pH-i o'zgaradi.

Agar, masalan, sirka kislota va uning tuzi (CH_3COONa) aralashmasi olinsa, bu eritma o'zning pH ni vaqt o'tishi bilan o'zgartirmay saqlay oladi. Agar bunday aralashmaga oz miqdorda kislota yoki ishqor qo'shilsa yoki suyultirilsa ham uning pH-i o'zgarmaydi. Eritmalarining pH qiymatini o'zgartirmay saqlash xossasi uning buferligi deyiladi. Bufer xossaga ega bo'lgan eritmalar bufer eritmalar deyiladi.

O'z tarkibiga ko'ra bufer eritmalar ikki turga bo'linadi: a) kuchsiz kislota va shu kislotaning kuchli asos bilan hosil qilingan tuzi; b) kuchsiz asos va shu asosning kuchli kislota bilan hosil qilingan tuzi. Amalda quyidagi bufer eritmalar ko'proq qo'llaniladi:



Fosfat bufer aralashmada NaH_2PO_4 kislota vazifasini, Na_2HPO_4 tuz vazifasini o'taydi. Eritmalarining bufer xossasi kanday namoyon bo'lishini atsetat bufer eritma misolida ko'ramiz. Bu aralashmada quyidagicha elektrolitik dissotsilanish sodir bo'ladi:



Bufer aralashmadagi vodorod ionlarining kontsentratsiyasi kislota molekulasingin dissotsilanish darajasiga bog'liq. Massalar ta'siri qonuniga ko'ra kislotaning dissotilanish konstantasi:

$$K = [H^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (64)$$

(64) tenglamadan vodorod ionlarining kontsentratsiyasi aniqlanadi:

$$[H^+] = K[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (65)$$

Sirka kislota kuchsiz kislota bo'lgani uchun unning dissotsilanish darjasini juda kichik, ya'ni eritmada dissotsimanmagan molekulalar miqdori ko'p. Bu eritmaga natriy atsetat qo'shilsa, Na^+ va CH_3COO^- ionlariga yaxshi dissotsilanib, sirka kislotaning dissotsilanishini to'xtatadi. Shuning uchun sirka kislotaning dissotsimanmagan molekulalari kontsentratsiyasi kislotaning dastlabki kontsentratsiyasiga teng deb qabul qilinadi, ya'ni $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{kislota}$. Eritmalarda CH_3COONa yahshi dissotsilangani uchun barcha CH_3COO^- ionlari tuzning dissotsilanishidan hosil bo'ladi va bu ionlarning kontsentratsiyasini tuzning umumiy kontsentratsiyasiga teng deb qarash mumkin, ya'ni $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{tuz}$, u vaqtida;

$$[H^+] = KC_{kislota}/C_{tuz} \quad (66)$$

(66) ni logarifmlasak:

$$-\lg[H^+] = -\lg K + \lg C_{tuz} - \lg C_{kislota} \quad (67)$$

yoki

$$pH = pK + \lg(C_{tuz}/C_{kislota})$$

Shunday qilib, bufer eritmaning pH i olingan kislota va tuz kontsentratsiyalari nisbati bilan xarakterlanadi. Xuddi shunday yo'l bilan kuchsiz asos va uning tuzidan iborat bufer eritma uchun quyidagi tenglamalarni yozish mumkin.

$$[OH^-] = K(C_{asos}/C_{tuz}) \quad (68)$$

$$pOH = pK + \lg(C_{tuz}/C_{asos}) \quad (69)$$

Bufer eritmalarining vodorod ionlari kontsentratsiyasini bir xilda saqlab turish xossasi qo'shilayotgan kislota yoki ishqorning miqdoriga bog'liq. Eritmaning bufer xossasi bufer sig'imi bilan xarakterlanadi. Bufer sig'imi 1 litr bufer eritmaning pH qiymatini birga o'zgartirish uchun kerak bo'ladigan kuchli kislota yoki asosning gramm-ekvivalent miqdori bilan o'lchanadi:

$$B=C/(pH_I - pH_0) \quad (70)$$

Bu yerda, B — bufer sig'imi, C — kuchli kislota yoki asosning miqdori, g-ekv, pH_0 — kislota yoki asos qo'shilgunga qadar bo'lgan eritmaning vodorod ko'rsatkichi; pH_I — kislota yoki asos qo'shilgandan keyingi vodorod ko'rsatkich.

Bufer sig'imi bufer aralashmadagi komponentlar kontsentratsiyasiga va bu kontsentratsiyalar nisbatiga bog'liq. Har qanday bufer eritma-ning bufer sig'imi $C_{kislota} = C_{tuz}$ yoki $C_{kislota} = C_{asos}$ bo'lganda maksimal qiymatga ega bo'ladi.

Bufer eritmalar tirik organizm uchun muhim axamiyatga ega. Organizmdagi modda almashinish jarayonida ko'p miqdorda kislotali maxsulotlar hosil bo'ladi. Organizmdagi moddalarning kuchli bufer xossaga ega ekanligidan organizmda pH qiymat bir xilda saqlanadi. Inson organizmida oqsil, bikarbonat va fosfat buferlar muxim rol' o'ynaydi.

Qonning buferligi NaHCO_3 va CO_2 dan iborat karbonat va qisman NaH_2PO_4 va Na_2HPO_4 dan iborat fosfat buferlarining borligidandir.

Tuproq eritmalar ham ma'lum bufer xossaga ega. Bu buferlikni tuproq eritmasidagi gidrokarbonat va fosfatlar hosil qiladi. Tuproqqa qo'shiladigan ba'zi moddalar, masalan, superfosfat tarkibidagi digidrofosfat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ tuproq eritmasining kislotaliligini oshiradi, aksincha, potash K_2SO_3 asosligini oshiradi. Tuproq pH ining o'zgarishiga undagi kuchsiz kislota (masalan, H_2CO_3), kuchli kislota tuzlari va tuproq kolloidlari to'sqinliq qiladi. Tuproqning buferligi o'simliklarning va tuproq mikroorganizmlarining normal rivojlanishi uchun katta axamiyatga ega.

Bufer aralashmalari kimyo laboratoriylarida ko'p ishlataladi. Bunday eritmalaridan, asosan, turli eritmalarining pH ini kolorimetrik (indikator) usulda aniqlashda foydalaniladi.

INDIKATORLAR VA ULARNING XOS SALARI

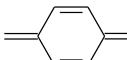
Vodorod ionlarining kontsentratsiyasini kolorimetrik usul bilan aniqlashda indikatorlardan foydalaniladi. Eritmaning pH iga qarab o'z rangini o'zgartiradigan organik moddalar indikatorlar deyiladi. Suvdagagi eritmalarida indikator kuchsiz kislota yoki kuchsiz asos xossalari namoyon qilib, ularning dissotsilanmagan molekulalari bir xil rangda, dissotsilanganda hosil bo'ladigan ionlar boshka rangda bo'lish xususiyatiga ega. Masalan, fenolftalein, metiloranj va lakkmus kuchsiz kislotalar deb qaralsa, ularning dissotsilanishi quyidagicha bo'ladi:



Bu yerda, HInd , Ind — dissotsilanmagan va dissotsilangan indikator formalari bo'lib, ularning rangi turlichaydi (Ind — indikatorning murakkab anioni) bo'ladi.

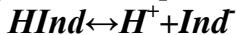
Masalan, fenolftalein kislotali muxitda dissotsilanmaydi va HInd formadagi rangni ko'rsatadi. Bu forma rangsiz. Shu ikdikatorning o'zi ishqoriy muhitda yahshi dissotsilanadi va eritma Ind anionining rangini ko'rsatadi, ya'ni bu muhitda eritma pushti rangga kiradi.

Indikatorlarning eritmalarida biror rangga kirish xossasi ular tarkibida xromofor deb ataluvchi ko'shbog'ga ega bo'lgan gruppalarning mavjudligidandir: $-\text{N}=\text{O}$; $-\text{N}=\text{N}-$; $\text{C}=\text{O}$ va h. k.

Ayniqsa, xinoid gruppasi  bo'lgan tutash qo'sh bog'li indikatorlar

kuchli xromofor xossaga ega. Xromofor gruppalar soni ortishi bilan indikator rangining o'zgarishi kuchayadi.

(71) muvozanatga massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa:



dissotsilanish konstantasi:

$$K = [H^+] [Ind^-] / [HInd] \quad (72)$$

bundan

$$\begin{aligned} [H^+] &= K[HInd]/[Ind^-] \\ pH &= pK + \lg([Ind^-]/[HInd]) \end{aligned} \quad (73)$$

(73) tenglamada $[Ind^-] = [HInd]$, ya'ni indikatorning yarmi dissotsilanganda:

$$[H^+] = K \text{ va } pH = pK$$

Vodorod ko'rsatkich indikatorning pK iga teng bo'lган holat indikator rangining o'zgarish nuqtasi deb qabul qilingan. Indikator rangining HInd dan Ind^- — gacha to'liq o'zgarishi pH qiymatining taxminan 2 ga o'zgarishiga to'g'ri keladi. Indikator rangining o'zgarishini ko'z bilan kuzatish mumkin bo'lган pH oralig'ini indikator rangining o'zgarish intervali deyiladi. Bu interval fenoltaleinda pH 8,0-9,8, lakmusda pH 5-8, metilorannda pH 3,1-4,4 ga to'g'ri keladi.

ERITMALARNING pH ini KOLORIMETRIK USULDA ANIQLASH

Vodorod ionlarining kontsentratsiyasini aniqlashning bir necha usuli mavjud bo'lib, bulardan eng ko'p qo'llaniladigan kolorimetrik usuldir. Kolorimetrik usul indikatorlardan foydalanishga asoslangan bo'lib, buferli va bufersiz turlarga bo'linadi.

Buferli usulda bir xil hajmda turli pH qiymatiga ega bo'lган bufer eritmalar tayyorlanib, ularga bir xil miqdorda indikator qo'shiladi. Natijada turli rangdagi shkala hosil bo'ladi. Tekshirilayotgan eritmaning (indikator qo'shilgan) rangi shkaladagi qaysi bufer eritma rangi bilan bir hil bo'lsa, bu eritmalarining pH qiymatlari ham o'zaro teng bo'ladi.

pH ni aniqlashning bufersiz usulida (Mixaelis usuli) nitrofenol gruppasi kiruvchi bir xil rangli indikatorlardan turli pH ga ega bo'lган qator standart eritmalar tayyorlanadi. Mixaelis usuli yordamida eritmalarining pH qiymatini 2,8-8,4 oralig'ida o'lchash mumkin.

Tekshirilayotgan eritma rangini standart eritmalar rangiga solishtirish uchun kolorimetrik komparator va maxsus shtativlardan foydalaniladi.

Kolorimetrik usul yordamida pH ni 0,2 aniqlikda o'lchash mumkin.

Mixaelis Leonor (16.I.1875—8.X.1949). Nemis biokimyogar va kimyogar-organigi. 1896 yilda Berlin universitetini tugatgan.

Asosiy ilmiy ishlari fermentativ reaksiyalar pH-i o'rGANISHGA bag'ishlangan.

Fermentativ reaksiya tezligining substrat kontsentratsiyasiga bog'liqlik tenglamasiga konstanta kiritdi (Mixaelis konstantasi). Qonda glyukozaning erkin holda bo'lishini ko'rsatib berdi. Hujayra membranalarining singdiruvchanligini o'rgandi.

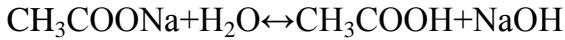
TUZLARNING GIDROLIZI

Eritmalarining muxit reaksiyasi unda erigan kislota yoki asosga bog'liq bo'lib qolmasdan, tuzlarning bor-yo'qligiga ham bog'liq. Ko'p tuzlar eritma pH ini u yoki bu tomonga siljitaldi. Bu ta'sir tuzlarning gidrolizlanishi oqibatidir. Tuz ionlarining suv ionlari bilan o'zaro ta'sirlanishiga gidroliz deb ataladi. Bunda tuz ionlari suvning H^+ yoki OH^- ionlari bilan kimyoviy birikib, kuchsiz kislota yoki kuchsiz asos hosil qiladi. Kuchli kislota

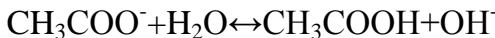
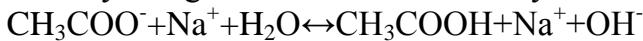
va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuzlardan (masalan, NaCl) boshqa tuzlarning hammasi gidrolizlanadi.

Quyida turli tuzlarning gidrolizlanishi va ularga to'g'ri keladigan muhit reaksiyalari ko'rib chiqiladi.

1. Kuchsiz kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuz gidrolizlanganda kuchsiz kislota va kuchli asos hosil bo'lib, muxit reaksiyasi asosliga aylanadi:

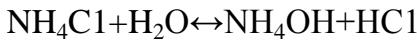


Reaksiya tenglamasi ion ko'rinishida yoziladi.

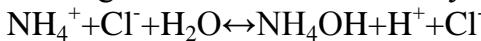


Tuzning gidrolizlanishidan hosil bo'layotgan OH⁻ ionlari muhitga ishqoriy reaksiya beradi. Masalan, 0,1 n CH₃COONa eritmasining pH=9,9.

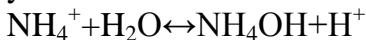
2. Kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzning gidrolizi natijasida eritmada kuchli kislota va kuchsiz asos hosil bo'ladi:



Bu tenglamani ion ko'rinishida yozsak:

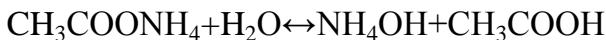


yoki



Hosil bo'layotgan xlorid kislotaning H⁺ ionlari eritmaga kislotali reaksiya beradi. Masalan, 0,1 n NH₄Cl eritmasining pH=5,2.

3. Kuchsiz kislota va kuchsiz asos tuzi gidrolizlanganda eritmada kuchsiz kislota va kuchsiz asos hosil bo'ladi:



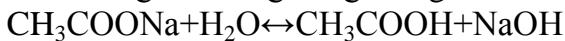
Bu kislota va asoslarning dissotsilanish konstantalari o'zaro teng bo'lganligidan:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ va } K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

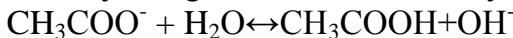
eritma neytral muhitga ega bo'ladi.

Shunday qilib, kuchsiz kislota va kuchli asoslarning tuzi gidrolizlanganda muhit, pH>7 kuchli kislota za kuchsiz asos tuzi gidrolizlanganda muhit pH<7, kuchsiz kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizlanganda muxit pH=7 bo'ladi.

Tuzlarning gidrolizi gidroliz konstantasi bilan xarakterlanadi. Kuchsiz kislota va kuchli asosdan xosil bo'lgan tuzning gidrolizi misolida gidroliz konstantasi hamda shu konstantaning nimalarga bog'likligini ko'ramiz.



Reaksiya tenglamasini ionli holda yozsak:



Ushbu muvozanat xolatiga massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa, muvozanat konstantasi:

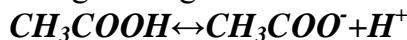
$$K = [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}] \quad (74)$$

Eritmada suvning kontsentrasiyasini o'zgarmas deb qaralsa, (74) tenglamadagi [H₂O] ni dissotsilanish konstantasi bilan umumlashtirish mumkin:

$$K_G = K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (75)$$

bu yerda, K_G — gidroliz konstantasi,

Sirka kislotaning dissotsilanish tenglamasiga:



massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa, kislotaning dissotsilanish konstantasi:

$$K_k = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (76)$$

(76) tenglamadan:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+] / K_k \quad (77)$$

(77) tenglamadagi $[CH_3COOH]$ qiymat (75) ga qo'yilsa,

$$K_G = [H^+][OH^-][CH_3COO^-]/(K_k[CH_3COOH]) \quad (78)$$

Oxirgi tenglamadagi $[H^+]/[OH^-] = K_s$ suvning ion ko'paytmasi bo'lib, surat va maxrajdagi atsetat ionlari qisqartirilgandan keyin quyidagicha yoziladi:

$$K_G = K_c/K_k \quad (79)$$

Shunday qilib, kuchsiz kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuzning gidroliz konstantasi suvning ion ko'paytmasining gidroliz natiljasida hosil bo'ladigan kislotaning dissotsilanish konstantasi nisbatiga teng.

Shu yo'l bilan kuchli kislota va kuchsiz asosdan, kuchsiz kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuzlarning gidroliz konstantalarini aniqlash tenglamalarini chiqarish mumkin:

$$K_G = K_c/K_{as} \quad K_G = K_c/K_k \quad K_{as} \quad (80)$$

Bu tenglamalardagi K_{as} tuzlarning gidrolizlanishidan hosil bo'lgan asoslarning dissotsilanish konstantasi.

Gidroliz konstantasi, eritma kontsentratsiyasi va pH bir-biriga o'zaro bog'liq. Buni CH_3COONa tuzining gidrolizlanishi misolida ko'rish mumkin. Bu tuzning gidroliz konstantasi:

$$K_G = [OH^-][CH_3COOH]/[CH_3COO^-] = K_c/K_k \quad (81)$$

CH_3COONa gidrolizlanganda bir hil miqdorda CH_3COOH va OH^- ionlari hosil bo'ladi, ya'ni $[CH_3COOH] = [OH^-]$. U vaqtida (81) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$[OH^-]^2/[CH_3COO^-] = K_c/K_k \quad (82)$$

Eritmada $[CH_3COO^-] = C$ deb qabul qilsa bo'ladi. Bu yerda C natriy atsetat (CH_3COONa) ning kontsentratsiyasi. U vaqtida (82) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$K_c/K_k = [OH^-]^2/C \quad (83)$$

Suvning ion ko'paytmasi $K_{suv} = [H^+]/[OH^-]$ dan:

$$[OH^-] = K_{suv}/[H^+]$$

bu ifoda (83) tenglamaga qo'yilsa:

$$K_c/K_k = \frac{K_c^2}{C \cdot [H^+]^2}$$

hosil bo'ladi:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_c K_k}{C}} \quad (84)$$

(84) tenglamani logarifmlasak, tuzning gidrolizlanishidagi pH ni hisoblash tenglamasini olamiz:

$$-\lg[H^+] = -0.5\lg K_c - 0.5\lg K_k + 0.5\lg C \quad (85)$$

22°C da $K_c = 10^{-14}$ va $-\lg K_k = r K_k$ ekanligi e'tiborga olinsa:

$$pH = 7 + 0.5pK_k + 0.5\lg C \quad (86)$$

Xuddi shunday yo'l bilan kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan S kontsentratsiyali tuzning gidrogizlanishidagi pH qiymatini ham hisoblash tenglamsini chiqarish mumkin. Bu tenglama quyidagicha ifodalanadi:

$$pH = 7 + 0.5pK_{ac} + 0.5\lg C \quad (87)$$

Bu yerda pK_{as} kuchsiz asosning dissotsilanish konstantasining manfiy logarifmi.

Kashfiyotlar yilnomasi

1848y V. Tomson (Kelvin) "absolyut temperatura" shkalasini taklif etdi.

1850y A Vilyamson kimyoviy muvozant haqida tushuncha berdi.

1864-1867y.y K. Guldberg va P. Vaage massalar ta'siri qonunini ta'rifladilar.

1875-1878y.y J. U. Gibbs geterogen sistemalarda muvozantiga oid muhim qoidalar pH-i ta'rifladi. Bular "termodinamik potensiallar nazariyasi"; "fazalar qoidasi"; "Gibbs-Gelmgolts tenglamasi" va "adsorbsiya izotermasi" nomlar bilan yuritiladi.

1884 y A.A. Le-Shatele kimyoviy muvozanatning siljish qonunini ta'rifladi.

1884 y YA. Vant-Goff "Gaz va suyultirilgan eritmalardan iborat sistemalardagi muvozanatlar" asarini chop ettirdi.

1886y V. Osvald "reaksiya tartibi" tushunchasini fanga kiritdi.

1889-1891y.y I.A. Kablukov (V.A. Kistyakovskiydan bexabar) ionlarning solvtelanishi haqidagi nazariyani yaratdi.

1891y V. Osvald indikatorlar haqida kislota –asos nazariyasini yaratdi.

1893y S. Arrenius kuchli elektrolitlar massalar ta'siri qonuniga bo'ysinmasligini isbotladi.

1990y S. Arrenius tuzlarning gidrolizi nazariyasini boyitdi. Gidroliz konstantasining matematik ifodasini keltirib chiqardi.

1907y G. Lyuis "ionlarning aktivligi" va "aktivlik koeffitsienti" tushunchalar pH-i fanga kiritdi.

1921y Dj. Lyuis va M. Rendall kuchli elektrolit eritmlari uchun "ion kuchi" qonunini ta'rifladi

Namunaviy masalalar echish:

1-masala. Ushbu $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ qaytar reaksiyaning muvozanat xolatida moddalarning kontsentratsiyalari quyidagicha: $[N_2] = 0,01\text{mol/l}$; $[H_2] = 2,0\text{mol/l}$; $[NH_3] = 0,40\text{ mol/l}$ bo'lsa, muvozanat konstantasini va azot bilan vodorodlarning dastlabki kontsentratsiyalarini hisoblang.

Yechimi: Keltirilgan qaytar reaksiya uchun muvozanat konstantasi:

$$K_m = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Bu tenglamaga berilganlapHi qo'yib K_m ni topamiz:

$$K_m = \frac{(0,4)^2}{(0,01) \cdot 2^3} = \frac{0,16}{0,01 \cdot 8} = 2$$

Reaksiya tenglamasidan ko'rinish turibdiki, 1mol azot, 3mol vodoroddan 2 mol ammiak hosil bo'ladi. Demak, 0,4mol ammiak hosil qilish uchun 0,2mol azot va 0,6 mol vodorod sarf bo'lgan. Bundan, azot va vodorodning dastlabki kontsentratsiyalarini:

$$[N_2]_D = 0,01 + 0,2 = 0,21 \text{ mol/l}; [H_2]_D = 2,0 + 0,6 = 2,6 \text{ mol/l}.$$

2-masala. $CH_3COOH + C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ qaytar reaksiyaning muvozanat konstantasi 4 ga teng. Reaksiya uchun 1mol /l kislota va 2 mol /l spirit olinsa, muvozanat xolatida necha mol efir hosil bo'ladi?

Yechimi: Muvozanat vaqtida X mol efir hosil bo'ldi deb belgilasak, reaksiya tenglamasiga muvofiq muvozanat vaqtida hosil bo'lgan moddalarning miqdorlari quyidagicha bo'ladi:

$$[CH_3COOC_2H_5] = X; [H_2O] = X; [CH_3COOH] = 1 - X; [C_2H_5OH] = 2 - X$$

Reaksiyaning muvozanat konstantasi:

$$K_m = \frac{[CH_3COOC_2H_5] \cdot [H_2O]}{[CH_3COOH] \cdot [C_2H_5OH]} = \frac{X^2}{(1-X) \cdot (2-X)} = 4$$

Bundan $3x^2 - 12x + 8 = 0$ kvadrat tenglama kelib chiqadi. Tenglamani echib $x_1 = 3,15$ va $x_2 = 0,845$ ni topamiz. X_1 ning qiymati masalaning shartini qanoatlantirmaydi. Demak, reaksiya uchun 1 mol kislota, 2 mol spirit olinganda muvozanat xolatda 0,845 mol efir hosil bo'ladi.

3-masala. 0,1n sirka kislota eritmasining pH va pOH qiymatlarini hisoblang. Sirka kislotasining muvozanat konstantasi $K_m = 1,85 \cdot 10^{-5}$.

Yechimi: Masalani $pH = -\frac{1}{2}\lg K - \frac{1}{2}\lg C$ tenglamadan foydalanib echamiz.

BerilganlapHi tenglamaga qo'yib pH ni topamiz:

$$pH = -\frac{1}{2}\lg(1,85 \cdot 10^{-5}) - \frac{1}{2}\lg 0,1 = 2,86$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 2,86 = 11,14$$

Javob: $pH = 2,86$; $pOH = 11,14$

4-masala. Eritmada $[H^+] = 0,0036 \text{ kg-ion / m}^3$ bo'lsa, eritmaning pHini hisoblang.

Yechimi: $[H^+] = 0,0036$ ni $3,6 \cdot 10^{-3}$ shaklda yozamiz va $pH = -\lg[H^+]$ formulaga berilgan qiymatni qo'yib:

$$pH = -\lg 3,6 \cdot 10^{-3} = -\lg 3,6 + 3 = 2,4$$

Javob: $pH = 2,4$

5-masala. Eritmaning pH = 5,5 bo'lsa, vodorod va gidroqsil ionlarning kontsentratsiyasini hisoblang.

Yechimi: $pH = -\lg[H^+]$ yoki $\lg[H^+] = -pH = -5,5$ Bu sonning butun qismini manfiyligicha qoldirib, kasr xonasini musbatga aylantiramiz. Buning uchun butun songa -1 va kasrga +1 qo'shamiz:

$$-5,5 = -5 + (-1) + (-0,5) + 1 = -6 + 0,5 \text{ ya'ni, } -5,5 \text{ o'pHiga } -6 + 0,5$$

olamiz. -6 ga $\lg 10^{-6}$ va 0,5ga $\lg 3,2$ to'g'ri keladi.

Bundan, $[H^+] = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ kg-ion / m}^3$ bo'ladi. Gidroqsil ionning kontsentratsiyasi esa:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{3,2 \cdot 10^{-6}} = 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ kg-ion / m}^3 \text{ yoki } 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ g-ion / l.}$$

6-masala. $CH_3COOH + CH_3COONa$ atsetatli bufer eritmada har bir moddadan 0,1 mol /l bor, shu aralashmaning pHini hisoblang. Bu 1 litr aralashmaga a) 0,01 mol HCl; b) 0,01 mol NaOH qo'shilganda va aralashmaga suv bilan 100 marta suyultirilganda pH qanday o'zgarishini ko'rsating. Sirka kislotasining dissotsilanish konstantasi $K_D = 1,86 \cdot 10^{-5}$.

Yechimi: Sirka kislotasining pKni topamiz:

$$pK = -\lg K_{k-ta} = -\lg 1,86 \cdot 10^{-5} = 4,76$$

Atsetatli bufer eritmaning pHini topamiz:

$$pH = pK - \lg \frac{C_{K-TA}}{C_{TUZ}} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76$$

a) Bu aralashmaning 1 litriga 0,01 mol **HCL** qo'shib, eritmaning pHini yuqoridagi tenglama bo'yicha hisoblaymiz. Xlorid kislota kuchli elektrolit bo'lgani uchun eritmada yuz foiz ionlarga parchalanadi:

$HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$ Vodorod ionlari atsetat ionlar bilan birikib, sirka kislotasining kontsentratsiyasini oshiradi. Buning natijasida:

$C_{K-TA} = 0,11 \text{ mol /l}$; $C_{TUZ} = 0,09 \text{ mol /l}$ teng bo'lib qoladi. Demak:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,67$$

b) Xuddi shunga o'xshash 11 eritmaga 0,01 mol NaOH qo'shilganda, pH juda oz o'zgaradi, chunki kuchli ishqor kuchsiz kislota bilan ta'sir etib, tuzga CH_3COONa aylanadi, ya'ni kislota 0,09 ga kamayadi, tuz kontsentratsiyasi 0,11 ga oshadi:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,84$$

Nihoyat, eritmani 100 marta suyultirsak, aralashmaning pH o'zgarmaydi. $pH=4,76-$

$\lg \frac{0,001}{0,001} = 4,76$ Shunday qilib, bufer eritmalarga oz miqdorda kislota yoki ishqor qo'shilganda, shuningdek eritma suyultirilganda pH deyarli o'zgarmaydi.

Reyting nazorati uchun savol va masalalar

- 1.Kimyoviy muvozanat nima?
- 2.Qanday xolda muvozanat qaror topadi?
- 3.Kimyoviy muvozanat konstantasi nima?
- 4.Kimyoviy muvozanatning siljishi va unga ta'sir etuvchi omillar nimalardan iborat?
- 5.Ekzotermik reaksiyalarda temperaturaning ortishi, muvozanatni qaysi tomonga siljitadi?
- 6.Ammiak sintezi reaksiyasida bosimni oshirilsa, muvozanat qaysi tomonga siljiydi?
- 7.Geterogen sistemalarda massalar tasiri qonuni qanday qo'llaniladi?
- 8.Fazalar qoidasi nima? Javobingizni izohlang?
- 9.Osvaldning suyultirish qonunini ta'riflang. Bu qonun qanday elektrolitlar uchun tegishli?
- 10.Kuchli elektrolitlar nazariyasini bayon qiling.
- 11.Aktivlik va aktivlik koeffitsienti nima?
- 12.Ion kuchi nima? Kuchli elektrolit eritmalarining ion kuchi qanday aniqlanadi?
- 13.Brensted va Dourining kislota va asos nazariyasining asosiy mohiyatini bayon qiling.
- 14.Suvning ion ko'paytmasi va pH nima?
- 15.Kuchsiz asos va kislotalarni pHini hisoblash tenglamalarini keltirib chiqaring.
- 16.Bufer eritmalar nima? qanday bufer eritmalarini bilasiz?
- 17.Nima sababdan bufer eritmalarada pHning qiymati saqlanib qoladi? Uning mexanizmini tushintiring.
- 18.Bufer eritmalarining biologik ahamiyatini bayon qiling.
- 19.Eritma pHini kolorimetrik usulda aniqlashning mohiyatini izohlang.
- 20.Tuzlarning gidrolizi va gidroliz konstantasi deb nimaga aytildi?
- 21.Qanday tuzlar gidrolizga uchraydi? Javobingizni misollar asosida izohlang. Gidrolizga uchraydigan turli tuzlar eritmalarining pHini aniqlash formulalarini chiqaring.
- 22.CO + H₂O ↔ CO₂ + H₂ reaksiya uchun kimyoviy muvozanat konstantasini yozing. [CO] = 1,0 kmol /m³; [H₂O] = 8,0 kmol /m³; [CO₂] = 2,0 kmol/m³; [H₂] = 4,0 kmol /m³ bo'lsa, muvozanat konstantasini hisoblang.
- 23.Suvli eritmada vodorod ionlarining kontsentratsiyasi $5,3 \cdot 10^{-3}$ g-ion/l bo'lsa, eritmaning pH va pOHini hisoblang.
- 24.Aktivlik koeffitsienti 0,796 ni hisobga olgan holda 0,1n xlorid kislota eritmasining pHini hisoblang.
- 25.0,1n sirka kislota va 0,1n ammoniy gidroksid eritmalarining pH va pOHini hisoblab toping. K_{K-TA} = $1,86 \cdot 10^{-5}$; K_{ASOS} = $1,70 \cdot 10^{-5}$ ga teng.
- 26.Qaytar reaksiya CO + H₂O ↔ CO₂ + H₂ uchun biror berilgan temperaturadagi muvozanat konstantasini hisoblab toping. Bunda muvozanat xolatida reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning kontsentratsiyalari quyidagicha: [CO] = 0,16 mol /l; [H₂O] = 0,32 mol /l; [CO₂] = 0,32 mol /l; [H₂] = 0,32 mol /l.
- 27.Quyidagi qaytar reaksiyaning: CH₃COOH + C₂H₅OH ↔ CH₃COOC₂H₅ + H₂O muvozanat konstantasi 4 ga teng. Agarda dastlabki aralashmada 1 mol sirka kislota, 2 mol etil spirit va 1 mol suv hamda 1 mol etil atsetat mavjud bo'lsa, muvozanat qaror topgandagi moddalarning kontsentratsiyasini hisoblab toping.
- 28.H₂ + I₂ ↔ 2HI bu qaytar reaksiyadagi moddalarning kontsentratsiyalari: [H₂] = 6,34 mol /l; [I₂] = 0,24 mol /l; [HI] = 6,18 mol /l bo'lganda muvozanat qaror topadi. Reaksiyaning

muvozanat konstantasini va reaksiya uchun olingan moddalarning dastlabki kontsentratsiyalarini hisoblang.

29.Tarkibida a) $[H^+] = 2 \cdot 10^{-4}$ g-ion /l; b) $[OH^-] = 0,008$ g-ion /l bo'lgan eritmalarining pH va pOHini hisoblang.

30.Qonning pH 7,36 ga teng . qondagi vodorod ionlarining kontsentratsiyasini toping.

31.Ikki eritmaning pH-i a) 2,63; b) 12,5ga teng. Bu eritmardagi $[H^+]$ va $[OH^-]$ ionlarning kontsentratsiyasini hisoblab toping.

32.5 ml 0,1n NH_4OH eritmasi va 10 ml 0,1n NH_4Cl eritmasidan hosil qilingan bufer eritmaning pHini aniqlang. $K_{ASOS} = 1,86 \cdot 10^{-5}$.

33.Kontsentratsiyasi 0,001n bo'lgan $NaOH$ eritmasining 1 litriga 0,001 moldan a) $NaOH$; b) HCl qo'shilganda eritmaning pH-i qanday o'zgaradi?

34.0,1n NH_4OH va 0,1n NH_4Cl eritmalaridan hosil bo'lgan ammoniyli bufer eritmani pHini hisoblang. Shu eritmaning 11 ga 0,001moldan a) $NaOH$; b) HCl qo'shsak, eritmaning pH-i qanday o'zgaradi. $K_A = 1,86 \cdot 10^{-5}$. Javobingizni 34-masalaning javobi bilan solishtiring va xulosa chiqaring.

VIII-bob. ELEKTROKIMYO ELEKTROD POTENSIAL. NERNST FORMULASI

Tayanch iboralar: Galvanik elementlar; elektr yurituvchi kuchi; normal elektrod potensial; potensiallar ayirmasi; Veston potensiali; diffuzion potensial; membrana potensial; kontsentratsion elementlar; oksidlanish-qaytarilish (red-oks) potensiallar; vodorod elektrod; kalomel elektrod; xingidron elektrod; shisha elektrod; potentsiometrik titrlash.

Galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchi (EYUK) haqidagi ta'limot elektrokimyoning asosiy bo'limlaridan biridir. EYUK ni o'rganishni dastlab Lomonosov (1750) boshlagan. U kimyoviy xodisalar bilan elektr hodisalari o'zaro bog'liqligini aniqladi. Keyinchalik italyan fiziologgi Galvani (1780) va italyan fizigi Voltaning (1780) ishlari galvanik elementlarni yaratish imkonini berdi. Birinchi marta 1800 yilda Volta elektr tokining kimyoviy manbaini yaratdi.

Agar toza suvgaga biror metall plastinka tushirilsa, Mendeleevning gidratlar nazariyasiga ko'ra metall ionlari suvning qutbli molekulalari bilan ta'sirlashadi, ya'ni metall ionlari suv molekulalari bilan gidratlanadi (19-rasm). Natijada metall ionlari eritmaga o'ta boshlaydi: musbat ionlarning bir qismini yo'qotgan metall ortiqcha elektronlarga ega bo'lib qoladi va manfiy zaryadlanadi. Nihoyat shunday muvozanat holati qaror topadiki, bunda vaqt birligi ichida metalldan nechta ion eritmaga o'tsa, o'shancha ion eritmadan metallga o'tadi. Metalldan eritmaga o'tgan ionlar metall yaqinida joylashgan bo'lib, unga tortiladi va qo'sh elektr qavati hosil qiladi. Qattiq jism — suyuqlik sirtida hosil bo'ladigan qo'sh elektr qavati haqida turli nazariyalar mavjud bo'lib, ulardan hozirgi zamon ta'limotini A. N. Frumkin va uning shogirdlari yaratganlar. Ularning fikricha ionlar qavati diffuzion tuzilishga ega bo'lib, suyuqlik ichiga ma'lum masofagacha kiradi. Metall bilan eritma orasida potensiallar ayirmasi hosil bo'ladi va u elektrod potensial deyiladi. Agar metall suvgaga botirilgan bo'lsa, u hamma vaqt manfiy zaryadlanadi, metallga yaqin suyuqlik qavati esa musbat zaryadlanadi. Metall o'zining tuzi eritmasiga botirilgan bo'lsa, unda quyidagi uch hol bo'lishi mumkin:

1. Ionlarnpng eritmaga o'tish tezligi ularning eritmadan metallga o'tish tezligidan katta bo'lsa, metall manfiy zaryadlanadi.

2. Aksincha, ya'ni ionlarning eritmadan metallga o'tish tezligi katta bo'lsa, metall musbat zaryadlanadi.

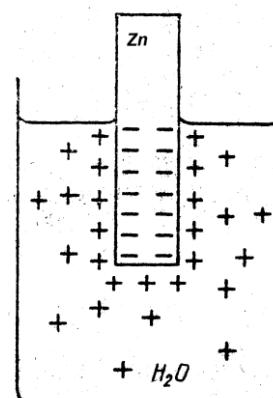
3. Ikkala tezlik bir xil bo'lgan zaryad nolga teng bo'ladi. Metall bilan eritma o'rtasida hosil bo'ladigan elektrod potensial miqdori Nernst formulasi yordamida aniqlanadi:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{2.303RT}{nF} \lg C_{Me}^{n+} \quad (88)$$

bu yerda: ε — elektrod potensial, volt,

ε_0 — normal (standart) elektrod potensial,

R — universal gaz doimiyligi.



19- rasm. Metall-eritma chegarasidagi qo'sh elektr qavati.

T — absolyut temperatura,

n — ion zaryadi (valentligi),

F' — Faradey soni, 96500 kulon,

C_{Me}^{n+} — metall ionlarining eritmadiagi kontsentratsiyasi

Agar $C_{Me}^{n+}=1$ mol/l bo'lsa, $\varepsilon=\varepsilon_0$

Hisoblashlarda biror temperatura uchun $(RT/F)2,303$ qiymat hisoblanadi. Masalan, 18°C uchun bu qiymat 0,0577 ga teng. Unda bu temperatura uchun Nernst formulasi:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0.0577RT}{n} \lg C_{Me}^{n+} \quad (89)$$

Shunday qilib, metall plastinka shu metallning kontsentratsiyasi

$C=1\text{g-ion/l}$ bo'lgan eritmasiga tushirilganda xosnl bo'ladigan potenntsialga normal (standart) potensial deb aytiladi.

Hozircha elektrod potensiallarining absolyut qiymatini o'lchash mumkin bo'lмаганидан, ularning qiymatini biror boshqa elektrod potensiali bilan solishtirib aniqlanadi. Shu maqsadda vodorod elektrod potensiali nol deb qabul qilingan. Vodorod elektrod tayyorlashda platinaning gaz holidagi vodorodni yutish (eritish) xossasidan foydalananligi. Bunda vodorodni yutgan platina plastinka yoki platina sim «vodorod plastinka» vazifasini, «tuz eritmasi» vazifasini vodorod ioni bo'lgan har qanday suvli eritma bajaradi.

Normal potentsmali vodorod potensialidan katta bo'lgan metallar musbat, kichiklari esa manfiy deb qabul qilingan. Agar metallar potensiallarining ortib borishi tartibida ketma-ket joylashtirilsa, metallarning kuchlanish qatori hosil bo'ladi. (Beketov qatori). Masalan, bir necha metallar uchun normal potensiallarining qiymati 10-jadvalda berilgan.

10-jadval.

Elektrod	K/K ⁺	B _a /Ba ²⁺	Zn/Zn ²⁺	Fe/Fe ²⁺	Pb/Pb ²⁺	(Pt)H/2H ⁺	Cu/Cu ²⁺	Ag/Ag ⁺	Au/Au ⁺
Standart elektrod potensial, volt	-2.92	-2.92	-0.76	-0.44	-0.13	0.00	+0.34	+0.8	+1.70

Kuchlanishlar qatorida chapda turgan metall o'zidan keyingi metallarni birikmalaridan siqib chiqara oladi. Amalda kuchlanishlar qatoridan foydalaniб galvanik element tuziladi. Masalan, rux va qo'rg'oshindan galvanik element tuzish uchun musbat elektrod sifatida Pb (qo'rg'oshin) ($\varepsilon_0=-0,13_n$), manfiy elektrod sifatida rux ($\varepsilon_0=-0,76v$) olish kerak.

Elektrodlar qaytar va qaytmas bo'ladi. Qaytar elektrodlarda (1 tur elektrod) metall elektrod shu metall ioni bo'lgan eritmaga botirilgan bo'ladi. Masalan, Cu/Cu²⁺ va Zn/Zn²⁺. Bu elektrodlar kationlarga nisbatan qaytardir: $Me \leftrightarrow Me^{n+} + ne^-$. Bunday elektrod potensialning eritmadiagi kationlar kontsentratsiyasiga bog'liqligi Nernst formulasi bilan ifodalanadi:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \lg C_{Me}^{n+} \quad (90)$$

Birinchi tur elektrodlarga vodorod elektrod misol bo'la oladi. Anionlarga nisbatan qaytar bo'lgan elektrodlar ikkinchi tur elektrodlar deyiladi. Metall o'zining qiyin eruvchan tuzi bilan qoplangan bo'lib, ayni tuzning to'yingan eritmasiga botirilgan elektrodlar ham ikkinchi tur elektrodlarga kiradi. Bunday eritmada metall tuzi anioni bilan bir xil anionli oson eriydigan tuz xam erigan bo'lishi kerak. Bunday elektrodlarga xlор-kumush va kalomel elektrodlari misol bo'ladi. Bu erda metall — simob, yomon eruvchan tuz — kalomel Hg₂Cl₂, yahshi eruvchan tuz — KC1 eritmasi. Ikkinci tur elektrodlar uchun Nernst formulasi:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{nF} \ln C_{A-}$$

C_A — eritmadagi anion kontsentratziysi.

Volta Aleksandro (18.II.1745—5.III.1827). Italiya fizigi. U yoshligidan tabiiy fanlarni mustaqil o'rgangan. Asosiy ilmiy ishlari fizikaga bag'ishlangan. Kimyo soxasida botqoqlik gazini tekshirgan. Birinchi bo'lib kimyoviy usul bilan o'zgarmas elektr tok olish usulini topdi va bu usul tuz, kislota xamda ishqorlarni elektroliz qilishda ishlatildi. Temperatura ta'sirida havo kengayshini aniqladi. Evdiometrni takomillashtirdi.

Nernst Valter Fridrix German (25.VI.1864—18.XI.1941).

Nemis fizigi va fizik-kimyogari. Berlin fanlar akademiyasining a'zosi.

Asosiy ilmiy ishlari eritmalar nazariyasiga va kimyoviy kinetikaga bag'ishlangan. Nernst termodinamikaning uchinchi qonunini kashf etdi va past temperatura sohasida ishladi. Past temperaturalarda tekshirish usullarini ishlab chiqdi, vakuum kalorimetritini yaratdi, issiqlik sig'implari nazariyasini rivojlantirdi va issiqlik sig'implarini aniqladi. Fazalar chegarasida boradigan geterogen kimyoviy jarayonlarning diffuzion kinetika nazariyasini rivojlantirdi.

Fanlar akadempyasining chet ellik a'zosi. Nobel mukofotini olgan (1920).

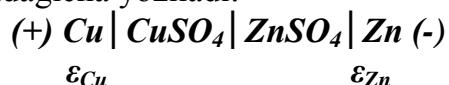
Yakobi Boris Semyonovich Morits German (21.IX.1801—11.III.1874). Rus fizigi va fizik-kimyogari, Peterburg F.A. akademigi Berlin va Gettingen universitetlarida o'qigan.

Asosiy ishlari elektromagnetizm va elektrokimyoga bag'ishlangan. Galvanoplastikani kashf qilgan (1838). Tok kuchini elektr zanjir parametri bilan bog'laydigan formulani keltirib chiqardi. Galvanik elementlarning EYUK va ichki qarshiligini o'lchash usullari hamda asboblarini ishlab chiqdi.

GALVANIK ELEMENTLAR VA ULARNING ELEKTR YURITUVCHI KUCHI

Kimyoviy reaksiya natijasida elektr energiyasi ishlab chiqaradigan, ya'ni kimyoviy energiyani elektr energiyasiga aylantirib beradigan asboblar galvanik elementlar deyiladi. Bunday elementni tuzish uchun o'zaro tegib turgan (yoki o'zaro sifon orqali tutashtirilgan) ikki elektrolit eritmasiga ikki xil metall tushirilib, bu metallarning uchlari bir-biriga ulanadi. Elektr toki beruvchi galvanik element muvozanat holatida bo'lmaydi. Tok kuchi kamayishi bilan elektrodlar o'rta sidagi potensiallar ayirmasi orta boradi. Tok kuchi cheksiz kamayganda va sistema amalda muvozanat holatiga kelganda element qaytar holda ishlaydi. Galvanik element qaytar holatda ishlaganda hosil bo'ladigan potensiallarning maksimal farqi uning elektr yurituvchi kuchi (EYUK) deyiladi. Agar sistemada birorta jarayon termodinamik qaytmas bo'lsa, bunday element kaytmas element deyiladi.

Yakobi — Daniel elementi qaytar galvanik elementga misol bo'la oladi. Bunda rux plastinka $ZnSO_4$ eritmasiga, mis plastinka $CuSO_4$ eritmasiga botirilgan (20-rasm). Bu element sxematik ravishda quyidagicha yoziladi:

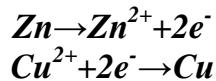


Erimalar bir-biri bilan kaliy xlorid eritmasi solingen sifon orqali tutashtiriladi yoki bu ikki eritma orasiga yarim o'tkazgich parda qo'yiladi. Olingen Zn va Cu elektrodlarning standart potensiallari:

$$\varepsilon_{Zn}^{\circ} = -0,76 \text{ v}, \quad \varepsilon_{Cu}^{\circ} = +0,34 \text{ v}$$

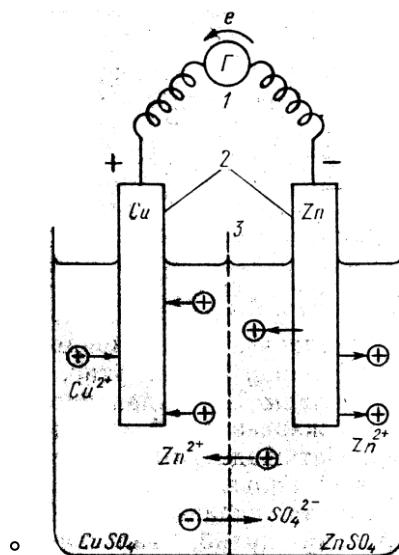
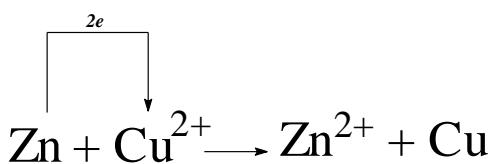
ya'ni, ularda katta farq bo'lganligi sababli rux plastinka eriydi va eritmaga o'tadi; mis

ionlari esa mis plastinkaga chukadi;



yoki

ya'ni, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari boradi: rux elektronlar berib oksidlanadi, mis esa elektronlarni qabul qilib qaytariladi. Agar Cu va Zn elektrodlari o'zaro sim orqali ulansa, ortiqcha elektronlar Zn elektroddan Cu elektrodga o'ta boshlaydi va tashqi zanjirida tok hosil bo'ladi. Buni galvanometr yordamida bilish mumkin. Ruxdan mis plastinkaga o'tadigan elektronlar mis sulfat eritmasidagi Cu^+ ionlarini neytrallab, ularni elektroneytral mis atomlariga aylantiradi. Erkin qolgan SO_4^{2-} ionlar yarim o'tkazgich parda orqali o'tib, eriyotgan rux bilan birikib, ZnSO_4 hosil qiladi. Shu bilan birga Zn^{2+} ionlari galvanik element ishlashi jarayonida II idishdan parda orqali I idishga o'ta boshlaydi. Natijada I idishdagi CuSO_4 vaqt o'tishi bilan ZnSO_4 ga aylanadi. Galvanik element rux plastinka butunlay erib ketgunga qadar ishlaydi. So'ngra elektr toki o'tishi to'xtaydi.



20-rasm. Yakobi — Daniel elementining sxemasi:
1-galvanometr; 2-elektrodlar; 3-yarim o'tkazgich parda.

Shunday qilib, galvanik elementning tashqi zanjirida elektronlar oqimi, ichki zanjirida kation va anionlar oqimi hosil bo'ladi.

Rux tashqi zanjir uchun katod vazifasini (tashqi zanjirga elektronlar beradi), ichki zanjir uchun anod vazifasini (ichki zanjirga zaryadlangan kationlar beradi) bajaradi. Mis tashqi zanjir uchun anod vazifasini (elektronlar aktseptori), ichki zanjir uchun katod vazifasini (kationlar aktseptori) bajaradi.

Galvannk elementlarda manfiy elektrod sifatida doimo aktiz metall ishlatiladi.

Galvanik zanjir o'z tuzi eritmasiga botirilgan turli metallar juftidan tuzilishi mumkin. Masalan:

Kadmiy — rux zanjir $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

Kumush — mis zanjiri $\text{Ag}/\text{Ag}^+/ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

Vodorod — rux zanjir (Pt) $\text{H}_2/2\text{H}^+/ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

Diffuzion potensialni e'tiborga olmasdan hisoblangan EYUK ning qiymati:

$$E = \varepsilon_I - \varepsilon_2 \quad (92)$$

orkali topiladi.

Bu yerda, E — galvanik elementning EYUK, ε_I va ε_2 — elektrod potensiallari.

Shunday qilib, xar qanday galvanik elementning EYUK teng-lamasidagi uning elektrod potensiallari farqiga teng. (92) tenglama elektrokimyoda keng qo'llaniladi va galvanik element bilan ishlaganda bo'ladigan barcha hisoblashlar shu formula asosida bajariladi.

Misol uchun yuqorida ko'rilmagan Yakobi-Daniel elementining EYUK ini hisoblashni ko'ramiz. Agar Zn^{2+} va Cu^{2+} ionlarining kontsentratsiyasi teng, ya'ni $C(Zn^{2+})=C(Cu^{2+})$ bo'lsa (92) tenglama asosida bu elementning EYUK:

$$E = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 \quad (93)$$

Nernst formulasi (88) dan foydalanib quyidagicha yozish mumkin:

$$E = \varepsilon_{Cu}^0 + \frac{0.0577}{2} \lg C_{Cu^{2+}} - \varepsilon_{Zn}^0 - \frac{0.0577}{2} \lg C_{Zn^{2+}} \quad (94)$$

(94) tenglamani e'tiborga olib, (93) ni quyidagnicha yozish mumkin:

$$E = \varepsilon_{Cu}^0 + \frac{0.0577}{2} \lg C_{Cu^{2+}} - \varepsilon_{Zn}^0 - \frac{0.0577}{2} \lg C_{Zn^{2+}}$$

yoki

$$E = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{0.0577}{2} (\lg C_{Cu^{2+}} - \lg C_{Zn^{2+}}) \quad (95)$$

Masala shartiga ko'ra $C(Cu^{2+})=C(Zn^{2+})$ quyidagicha yoziladi:

$$E = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 \quad (96)$$

Shunday qilib, bir xil kontsentratsiyali tuzlarga tushirilgan ikki xil elektroddan tuzilgan galvanik elementning EYUK shu elementstandart potensiallarining farqiga teng.

Kuchlanishlar qatori jadvalidan ε_{Cu}^0 va ε_{Zn}^0 larning qiymati (96) tenglamaga qo'yilsa, $E=+0,34-(-0,76)=1,1$ volt bo'ladi. Bu son, ya'ni 1,1 B tajriba orqali aniqlangan E ning qiymatiga yaqindir.

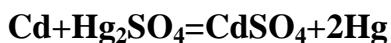
ELEKTR YURITUVCHI KUCHNI O'LCHASH

Har qanday galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi eritmaning pH iga bog'liq. Eritmalarning pH ini potentsiometrik aniqlash uchun galvanik elementning EYUK aniqlab, pH va E o'rtaqidagi bog'lanish formulasiga qo'yiladi, so'ngra pH hisoblanadi.

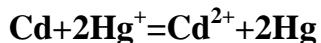
Galvanik elementning EYUK kompensatsiya usuli bilan aniqlanadi.

Galvanik element ishslash jarayonida unda bo'ladigan o'zgarishlar natijasida EYUK kamaya boradi.

Kompensatsiya usulining mohiyati shundaki, bunda o'lchanayotgan EYUK ga teng miqdorda qarama-qarshi yo'nalishda ma'lum qiymatlari EYUK ulanadi. Bu sharoitda karama-qarshi yo'nalishdagi EYUK lar bir-birini kompensatsiyalaydi va tekshirilayotgan element tok bermaydi. EYUK ni o'lchash uchun etalon sifatida ishlataladigan galvanik elementga normal element deb ataladi. Bunday element sifatida Veston elementi ishlataladi (21-rasm). Bu elementda kadmiyning oksidlanishi va simobning qaytarilishi hisobiga elektr toki hosil bo'ladi.



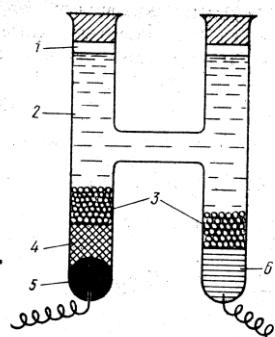
yoki ion holida yozilsa



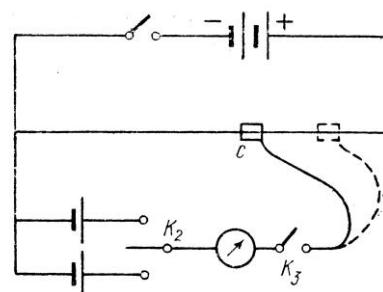
Elementda musbat qutb vazifasini simob, manfiy qutb vazifasini esa kadmiy amalgamasi o'taydi. Veston elementining elektr yurituvchi kuchi o'zgarmas bo'lib, $20^\circ C$ da,

1,0183 voltga teng.

Veston elementi yordamida kompensatsiya usuli bilan galvanik elementning EYUK ini o'lchash sxemasi 22-rasmida berilgan. Doimiy tok manbai (akkumulyator) ma'lum qarshilikka ega bo'lgan reoxord simining *a* va *b* uchlariga ulanadi.



21-rasm. 1-havo; 2-kadmiy sulfatining to'yinmagan eritmasi; 3-kadmiy sulfatining kristallari; 4-Hg₂SO₄ pastasi; 5-simob; 6-kadmiy amalgamasi.



22-rasm. Kompensatsiya usuli bilan elektr yurituvchi kuchni o'lchash sxemasi, akkumulyator, Veston elementi, tekshirilayotgan galvanik element, reoxordning suriluvchi kontakti, kalitlar.

Akkumulyator qutblari bir xil zaryadli Veston elementi va tekshirilayotgan element qutblariga ulanadi. Avvaliga K₂ kalit Veston elementiga ulanib, galvanometr nolni ko'rsatguncha suriluvchi kontakt o'ngga yoki chapga suriladi. Aytaylik, bu nuqta C bo'lsin. C nuqtada akkumulyatordan kelayotgan tok Veston elementidan kelayotgan tok bilan kompensatsiyalanadi. So'ngra K₂ kalit sinaladigan element qutbiga ulanadi va yuqoridagi kabi uning xam kompensatsiyalanish nuqtasi d, aniqlanadi. U vaqtida:

$$E_x/E_B = ad/ac \text{ bundan } E_x = E_B ad/ac \quad (97)$$

bu yerda E_x , E_V — tegishlicha tekshirilayotgan va Veston elementining elektr yurituvchi kuchi; ad , ad — Veston va tekshirilayotgan elementlarning kompensatsiyalanish vaqtida reoxord simining qismlari.

Shunday qilib, (97) formula yordamida har qanday galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini o'lchash mumkin.

DIFFUZION POTENSIAL

Elektrod potensial faqatgina metall bilan eritma chegarasidagina hosil bo'lmasdan, balki ikki xil elektrolit chegarasida va bir elektrolitning har xil kontsentratsiyali eritmalar chegarasida ham hosil bo'ladi. Bunday potensial diffuzion potensial deyiladi. Diffuzion potensialning hosil bo'lishiga sabab eritmada ionlar harakatchanligining turlichcha bo'lishidir. Diffuzion potensialning qiymati 0,04 voltdan oshmasada, galvanik zanjirlarning EYUKni hisoblashda diffuzion potensial qiymatini e'tiborga olish kerak bo'ladi.

Aytaylik, xlorid kislotaning ikki xil kontsentratsiyali eritmasi yarim o'tkazgich pardal orqali o'zaro tegib tursin (23-rasm). Pardadan chapdagi eritmaning kontsentratsiyasi C₁ o'ngdag'i eritmaning kontsentratsiyasi C₂ dan katta bo'lsin. Bunda kislota strelka bilan ko'rsatilgan tomonga diffuziyalanadi. H⁺ ionlarining harakatchanligi Cl⁻ ionlarining xarakatchanligiga qaraganda tahminan 5 marta katta bo'lganligi uchun, H⁺ ionlari Cl⁻ ionlaridan o'zib ketadi. Masalan, o'ng tomonga 50 ta H⁺ ioni o'tgan holda ayni vaqtida faqat 10 dona Cl⁻ ioni o'tadi. Natijada eritmaning kichik kontsentratsiyali tomonida musbat zaryadlar, yuqori kontsentratsiyali tomonida esa manfiy zaryadlar soni ortib ketadi. Shunday qo'sh elektrod qavat hisobiga potensiallar farqi hosil bo'ladi.

23-rasm. Diffuzion potensialning hosil bo'lish sxemasi.



Yarim o'tkazgich pardaning ikkala tomoniga bir xil kontsentratsiyali ikki xil modda — HC1 va KC1 eritmalar solingen bo'lsin. Bu moddalar o'tkazgich pardaning membranasi orqali o'tishi mumkin. C1⁻ ionlarining kontsentratsiyasi membrananing ikkala tomonida bir xil bo'lgani uchun yarim o'tkazgich parda orqali H⁺ va K⁺ ionlari diffuziyalanadi. Bunda H⁺ ionlarining harakatchanligi K⁺ ionlarining harakatchanligidan katta bo'lgani uchun bir vaqtning o'zida H⁺ ionlari K⁺ ionlariga qaraganda o'ngdan chapga ko'proq o'tadi. Natijada membrananing o'ng tomonida musbat ionlar va chap tomonida manfiy ionlar to'planib, diffuzion potensial hosil bo'ladi.

Diffuzion potensialni tajribada aniqlash va hisoblab topish mumkin.

Bir moddaning turli kontsentratsiyali eritmalar chegarasida hosil bo'ladigan diffuzion potensial quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$\epsilon_D = 0.0577 \lg(c_1/c_2)(l_k - l_a)/(l_k + l_a) \quad (98)$$

Bu yerda l_k , l_a — kation va anionning harakatchanligi;

c_1, c_2 — o'zaro tegib turgan elektrolitlar kontsentratsiyasi.

Bir hil kontsentratsiyali va bir zaryadli ionlar beruvchi binar elektrolitlar o'zaro tegib turganda xosil bo'ladigan diffuzion potensial:

$$\epsilon_D = 0.0577 \lg(l_k + l_a')/(l_k' + l_a) \quad (99)$$

Bu yerda l_k va l_a — birinchi elektrolit ionlarining xarakatchanligi; l_k' va l_a' ikkinchi elektrolit ionlarining harakatchanligi.

Amalda diffuzion potentsnalni yo'qotishga harakat qilinadi. Buning uchun elektrolit eritmalar orasiga KC1 ning to'yangan eritmasi to'ldirilgan sifon ishlataladi. K⁺ va Cl⁻ ionlarining harakatchanligi teng bo'lganidan diffuzion potensial yo'qqa chiqariladi.

KC1 ning to'yangan eritmasi U — simon sifonga to'ldiriladi. KC1 eritmasi sifondan oqib ketmasligi uchun dastlab 1% li agar-agarda eritilib, keyin kaynoqligicha sifonga solinadi. Agar sovigandan keyin iliq holiga kelgach, aralashma sifondan oqib ketmaydi.

Tuz ko'prigi ulangandan keyin Yakobi — Daniel elementi sxemasi:



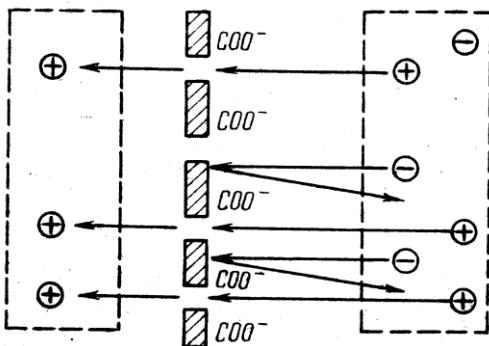
ϵ_{cu} ϵ_{Zn}

Xuddi shu tartibda boshqa galvanik elementlarni ham yozish mumkin. Masalan, vodorod-rux zanjiri



MEMBRANA POTENSIALI

Turli kontsentratsiyali elektrolitlar faqat ma'lum zaryadli ionlargina o'ta oladigan membrana (yarim o'tkazgich parda) bilan ajratilganda membrana potensiali hosil bo'ladi.



24-rasm. Manfiy zaryadlangan membranada potensialning hosil bo'lishi.

Membrana kationlarni yoki anionlarni o'tkazib, qarama-qarshi zaryadli ionlarni o'tkazmaydi. Quyidagi 24-rasmida faqat kationlarni o'tkazadigan membrana sxemasi berilgan.

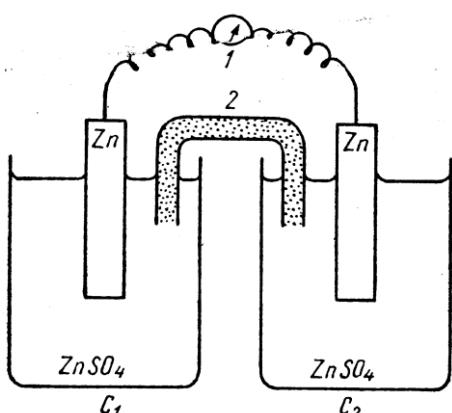
Membrana sirtidagi manfiy zaryadli karboqsil gruppalar musbat zaryadli ionlarni o'ziga tortadi va bu ionlarni membrana orqali o'tkazadi, anionlarni esa itaradi, o'tkazmaydi. Natijada membrana potensiali hosil bo'ladi. Faqat anionlarni o'tkazadigan membranalar ham mavjud.

Membrana potensial membrana g'ovaklarining o'lchamiga bog'liq holda turli ionlarning katta-kichikligiga qarab o'tish-o'tmasligi hisobiga ham vujudga kelishi mumkin. Membrana potensiallari ancha barqaror bo'lib, bir necha oygacha saqlanish hossasiga ega.

O'simlik va xayvon organizmi to'qimalarida, hatto birgina xujayra ichida ham membrana va diffuzion potensiallar hosil bo'ladi. Bular organizmda turli biopotensiallar va biotoklar hosil qiladi.

KONTSENTRATSION ELEMENTLAR

Shunday galvanik elementlar borki, bularda elektr energiyasi kimyoviy reaksiya natijasida emas, balki elektrodlar tushirilgan eritmalarining kontsentratsiyalari farqi hisobiga hosil bo'ladm. Bunday elementlarga kontsentratsion elementlar deyiladi. Misol tariqasida ikki xil kontsentratsiyali $ZnSO_4$ eritmasiga tushirilgan rux elektrodlaridan tuzilgan zanjirni ko'ramiz (25- rasm). $Z_n/Z_n^{2+}(C_1)KCl Z_n^{2+}[C_2]/Z_n$



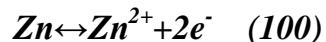
25-rasm. Kontsentratsion element

sxemasi: 1-galvanometr,

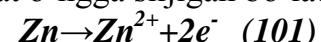
2-kaliy xloridi to'ldirilgan sifon (tuz ko'priji).

o'zi manfiy zaryadlanib qoladi. Ortiqcha elektronlar ikkinchi elektrod tomonga o'ta boshlaydi. Shunday qilib, yuqori kontsentratsiyali (C_1) eritmaga tushirilgan elektrod musbat zaryadli, past kontsentratsiyali (C_2) eritmaga tushirilgan elektrod manfiy zaryadli

Bu sxemada c_1 , c_2 — elektrolit kontsentratsiyalari, $C_1 > C_2$. Ikkala elektrod bir metalldan iborat bo'lgani uchun ularning standart potensiallari (ε_{Zn}^0) ham birdir. Lekin eritmada metall ionlarining kontsentratsiyalari turlicha bo'lgani uchun:



muvozanat ikkala yarim elementda har xildir. Kontsentratsiya kam bo'lgan yarim elementda (100) muvozanat o'ngga siljigan bo'ladi.



Bunda rux plastinka eritmaga kationlar berib,

zaryadli

bo'ladi. Galvanik element ishlash jarayonida C_1 kontsentratsiya kamaya bobradi, C_2 kontsentratsiya orta boradi. Element ikkala kontsentratsiya tenglashguncha ishlaydi. Kontsentratsion zanjirning EYUK ining qiymati quyidagicha ifodalanadi:

$$E = \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{c_1}{c_2} \quad (102)$$

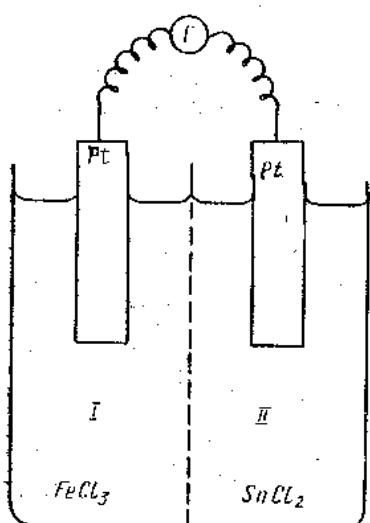
18 °C uchun

$$E = \frac{0.0577}{n} \lg \frac{c_1}{c_2} \quad (103)$$

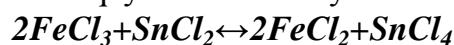
OKSIDLANISH-QAYTARILISH (REDOKS) POTENSIALLARI

Har qanday galvanik elementning elektrodlarida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari boradi. Oksidlanish elektron! yo'qotish, qaytarilish elektron biriktirib olish demakdir.

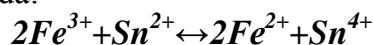
Eritma bilan elektrodlar orasida ion almashinuv bo'lmaydigan, metall faqatgina elektron qabul qilib o'tkazgich vazifasini bajaradigan zanjirlar borki, bunda hosil bo'ladi potensial oksidlanish-qaytarilish (redoks) potensiali deyiladi. Agar biror noaktiv metall (masalan Pt) oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi boradigan eritmaga botirilgan bo'lsa, oksidlanish-qaptarilish elektrodi hosil bo'ladi. Masalan, Pt sim ikki xil tuz SnCl_2 va FeCl_3 , eritmasiga tushirilgan bo'lsin (26-rasm).



Bunda elektrodda o'zgarish bo'lmaydi. U faqat elektron manbay yoki elektron qabul qiluvchi vazifasini o'taydi. Uch valentli Fe^{3+} va ikki valentli Sn^{2+} ionlari orasida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari boradi:

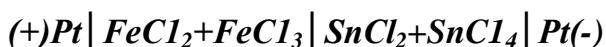


yoki ion holida:



Agar I va II tomonagi Pt elektrodlar ulansa, I tomonagi Fe^{3+} ioni Fe^{2+} gacha qaytariladi, ya'ni $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^2$ bo'ladi. U vaqtida II tomonda $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e$ jarayon boradi, ya'ni qalay oksidlanadi. Elektr toki qalayning oksidlanishi va temirning qaytarilishi natijasida hosil bo'ladi. Qalay — temir elementini sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:

26-rasm. Oksidlanish-qaytarilish elementining sxemasi.



Oksidlangan modda oksidlangan forma deb **Ox** bilan qaytarilgan modda qaytarilgan forma deb **Red** bilan ifodalanadi yuqorida misolda Fe^{3+} oksidlangan forma, Sn^{2+} qaytarilgan formadir. Oksidlanish-qaytarilish elektroning potensiali eritmadagi oksidlangan va kaytarilgan formalar kontsentratsiyalari nisbatiga bog'liq. Oksidlangan modda qancha yuqori kontsentratsiyada bo'lsa, elektroning elektron qabul qilish xususiyati shuncha kuchli bo'ladi. Qaytarilgan modda qancha ko'p bo'lsa, elektroning elektron berish xususiyati shuncha kuchli bo'ladi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi:



bu yerda n — elektronlar soni.

Agar sistemada biror elementning oksidlangan va qaytarilgan birikmalari bo'lsa, bunday sistema oksidlanish va qaytarilish (redoks) sistemasi deyiladi. Redoks sistema inert elektrod poteniali oksidlanish-qaytarilish potensiali deyiladi. Bunday potensial uchun Nernst formulasi:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{c_{ox}}{c_{Red}} \quad (104)$$

Bu yerda c_{ox} , c_{Red} oksidlangan va qaytarilgan formalar kontsentratsiyasi, ε_0 normal oksidlanish qaytarilish potensiali bo'lib, u normal vodorod elektroqda nisbatan aniqlanadi. ε_0 ning qiymati jadvalda beriladi. ε_0 — oksidlangan va qaytarilgan formalarining aktivliklari o'zaro teng bo'lган ($c_{Red}=c_{ox}$) eritmaga tushirilgan Pt elektroding potensialidir.

11-jadval.

25°C da normal oksidlanish-qaytarilish potensiallari (suvdag'i eritmalarda)

Elektrod	Elektrod jarayoni	Volt
$Cr^{2+}, Cr^{3+}/Pt$	$Cr^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
$Sn^{2+}, Sn^{4+}/Pt$	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,153
$Cu, Cu^{2+}/Pt$	$Cu^{2+} + 1e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,167
Gidroxinon, xinon H^+/Pt	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	+0,6994
$Fe^{2+}, Fe^{3+}/Pt$	$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,783
$Mn^{2+}, Mn^{3+}/Pt$	$Mn^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	+1,51
$Pb^{2+}, Pb^{4+}/Pt$	$Pb^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+1,7
$Co^{2+}, Co^{3+}/Pt$	$Co^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,82

V. R. Vilyams birinchi bo'lib oksidlash-qaytarilish reaksiyalarining tuproq hosil bo'lish jarayonida muhim ahamiyatga egaligini ko'rsatadi. Tuproqda turli oksidlanish-qaytarilish jarayonlari sodir bo'lib turadi va tuproqni redoks sistema deb qarash mumkin.

Tuproqning oksidlanish-qaytarilish holati unda bo'ladigan turli kimyoviy jarayonlarning yo'nalishi va tezligiga o'simliklarning normal o'sishi va rivojlanishiga, qolaversa hosildorlikka ta'sir qiladi. Tuproqning oksidlanish-qaytarilish potensiali $200 \div 700$ millivolt oralig'ida bo'lганida o'simliklarning normal rivojlanishi aniqlangan.

Tuproqda asosiy hamda eng kuchli oksidlovchi tuproq eritmasi va havodagi molekulyar kislroroddir. Tuproq namligining ortishi bilan zichligining ko'payishi va tuproq sirtida qatqaloq hosil bo'lishi aeratsiyani yomonlashtiradi. Natijada tuproqning oksidlanish-qaytarilish potensiali kamayadi. Bundan tashqari, tuproqning oksidlanish-qaytarilish potensiali tuproq eritmasi pH iga ham bog'liq. pH qiymati kichik bo'lган (kislotali) tuproqlarda pH qiymati yuqori bo'lган tuproqlarga qaraganda oksidlanish-qaytarilish potensiali kattaroq bo'ladi.

SOLISHTIRISH UCHUN ISHLATILADIGAN ELEKTRODLAR

Metallning normal elektrod potensialini o'lchash uchun metall birorta tuzining 1 g-ion/l kontsentratsiyali eritmasiga tushiriladi va potensiali ma'lum bo'lган ikkinchi elektrod bilan birlashtirilib, galvanik element tuziladi. Shu galvanik elementning EYUKi o'lchanadi.

Keyin $E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ formuladan foydalanib, ε_2 topiladi. Bu yerda, E galvanik elementning EYUK, ε_1 -potensiali ma'lum elektrod, ε_2 - izlangan normal potensial. Metallarning normal potensiali nisbiydir, ularning absolyut qiymatini o'lchab bo'lmaydi. Normal potensiallarni o'lchashda normal vodorod elektrondning potensiali shartli ravishda nolga teng deb olinadi.

Vodorod elektrod. Bunday elektrod tayyorlashda platinaning vodorodni yutish xossasidan foydalaniłgan. Vodorodni yutgan platina plastinka yoki pt sim vodorod ionlari bor eritmaga tushirilganda Rt vodorod elektrod rolini o'taydi. Normal vodorod elektrod tayyorlash uchun 1 mol/l H^+ ionlari bo'lgan H_2SO_4 (bu erda H_2SO_4 dissotsilanishining birinchi bosqichi $H_2SO_4 \leftrightarrow H^+ + HSO_4^-$ asos qilib olinadi) eritmasiga sirti g'ovak Rt bilan qoplangan Rt elektrod tushirilib, unga bir atmosfera bosimda H_2 yuboriladi. Pt vodorodni yutadi va o'tkazgich vazifasida elektronlarni bir elektrond, bir elektroddan ikkinchisiga o'tkazib turadi. Vodorod elektrod sxemasi (27-rasm):



Vodorod elektrod yuzida muvo-zanat ro'y beradi:



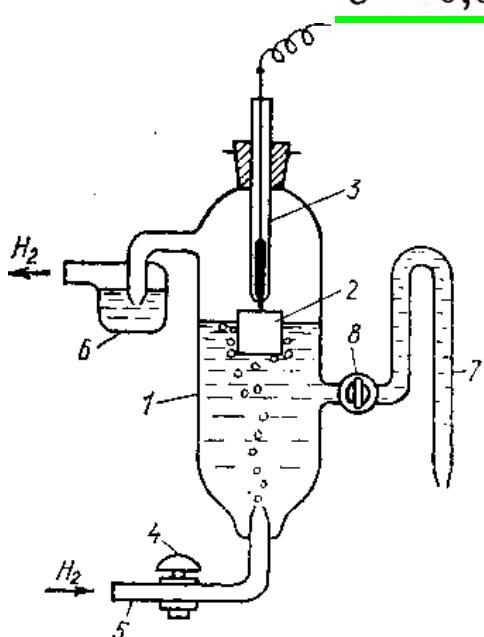
Bu jarayonlar natijasida Pt bilan vodorod ionli eritma orasida qo'sh elektr qavati vujudga kelib, potensiallar farqi xosil bo'ladi. Bu potensialning qiymati ayni temperaturada H^+ ionlarining eritmadagi kontsentratsiyasiga va Pt yutgan gaz holidagi vodorod miqdoriga bog'liq. Bu elektrod potensiali:

$$\varepsilon_H = \varepsilon_H^\circ + 0,0577 \lg C_{H^+} \quad (105)$$

Vodorod elektrondning kontsentratsiyasi $C_{H^+}=1$ mol va $P=1\text{atm}$. bosimidagi potensiali uning normal potensiali deyiladi va shartli ravishda nolga teng deb qabul qilinadi.

Unda:

$$\varepsilon = 0,0577 \lg C_{H^+} \quad (106)$$



27-rasm. Vodorod elektrod sxemasi:

- 1 — shisha idish, 2 — platina, 3 — elektrondni tashqi zanjir bilan ulash uchun simob solingan shisha trubka, 4,8—kranlar, 5 — vodorod yuboriladigan trubka, 6 —suv zatvori, 7 — elektrondni tashqi zanjirga ulash uchun eritma to'ldirilgan trubka.

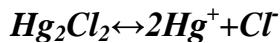
Vodorod elektrondning kamchiligi yuborilayotgan vodorod bosimini xamma vaqt 1 atm da ushslash va tezligini bir hilda saqlashning juda qiyinligi: H_2 da hech qanday aralashmalar, ayniqsa H_2S va H_3As bo'lmasligi kerak.

Shunga ko'ra amalda birmuncha qulay kalomel elektrod ishlataladi.

Kalomel eritmada Hg^+ va $C1^-$ ionlariga dissotsilanadi (28-rasm):

Kalomel elektrod. Bunday elektrod tayyorlash uchun idish tagiga tozalangan Hg ; solinib, ustidan kalomel pastasi (Hg_2Cl_2 — kalomel + ozroq Hg + ozroq KCl eritmasidan iborat aralashma) quyiladi. Ularning ustiga kalomel bilan to'yingan KCl eritmasi quyiladi. Simob kalomelning $HgCl_2$ gacha oksidlanishiga yo'l qo'ymaydi,

shuning uchun pastaga simob qo'shiladi. Simobga Pt elektrond tushirilib, u mis sim yordamida klemmaga ulanadi. Bu elektroddan potensial metallik Hg bilan simobning kationi bo'lgan eritma chegara Hg/Hg^+ yuzida hosil bo'ladi. Kalomel elektrodning sxemasi. Hg_2Cl_2 , KC1, HgC1 va KC1 o'rtaсидаги vergul bu moddalar orasida chegara sirt yo'qligini ko'rsatadi, chunki ular bir eritma ichidadir.

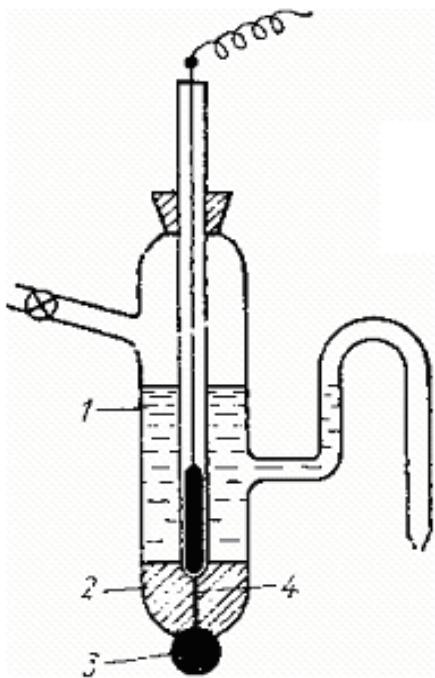


Kalomel bilan bir xil Cl^- ionlari bo'lgan KC1 ta'sirida kalomelning dissotsilanishi kamayadi. Shunday qilib, KC1 ning ayni kontsentratsiyasida hamda ayni temperaturada Hg^+ ionlarining kontsentratsiyasi o'zgarmas bo'ladi va buning natijasida kalomel elektrodining potensiali o'zgarmasdan qoladi. Kalomel elektrodning potensiali:

$$\varepsilon_k = \varepsilon_k^0 - 0.0577 \lg C_{Cl^-} \quad (107)$$

bunda, ε_k^0 — kalomel elektrodining normal potensiali, ya'ni $C_{Cl^-}=1\text{ mol/l}$ bo'lgan eritmadi potensiali. KC1 ning to'yingan eritmasida 18°C uchun $\varepsilon_k=0,2503$ V, 1n KC1 uchun $\varepsilon_k=0,2864$ V, 0,1 n KC1 uchun $\varepsilon_k=0,3380$ B.

Kalomel elektrodi yordamida tajriba yo'li bilan har qanday elektrodning potensialini aniqlash mumkin.

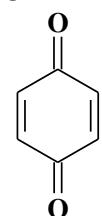


28-rasm. Kalomel elektrod sxemasi: 1-KC1 eritmasi, 2-kalomel pastasi, 3-simob, 4-platina.

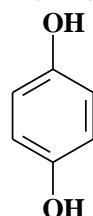
INDIKATOR ELEKTRODLAR

Eritmadagi har xil ionlarning kontsentratsiyasi elektrometrik (potentsiometrik) usulda galvanik element yordamida aniqlanadi. Buning uchun galvanik element tuziladi; galvanik elementning elektrodlaridan birining potensiali aniq ma'lum bo'lib (bu elektrond — etalon elektrond), ikkinchisining — indikator elektrodning potensiali eritmada aniqlanadigan ionlarning kontsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Etalon elektrond sifatida kalomel, xlor-kumush elektrodlar, indikator elektrond sifatida xingidron va shisha elektrodlar ishlataladi.

Xingidron elektrond. Bu elektrond potensiali eritmadi H^+ ionlarining kontsentratsiyasiga bog'liq. Bu elektrond birmuncha oddiy bo'lib, oksidlanish-qaytarilish elektroddir. Xingidron — suvda kam eriydigan modda, xinon $C_6H_4O_2$ bilan gidroxinon $C_6H_4(OH)_2$ birikmasidir:



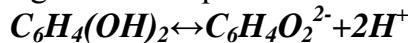
XINON



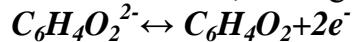
GIDROXINON



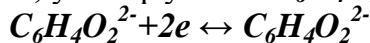
Gidroxinon kuchsiz kislota bo'lgani uchun qisman dissotsilanadi:



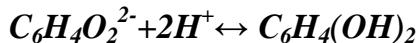
Eritmada hosil bo'lgan $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$ ioni oksidlanib, xinonga aylanadi:



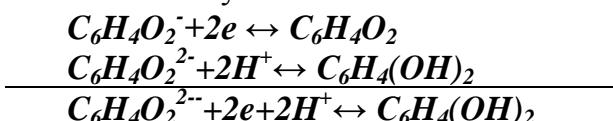
Xinon 2 ta elektron biriktirib olib, ya'ni qaytarilib $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$ ionga aylanadi:



Eritmadagi H^+ ionlari $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$ ionlari bilan birikib, gidroxinon molekulasini hosil qiladi:



Barcha reaksiyalarni umumlashtirib yozamiz:



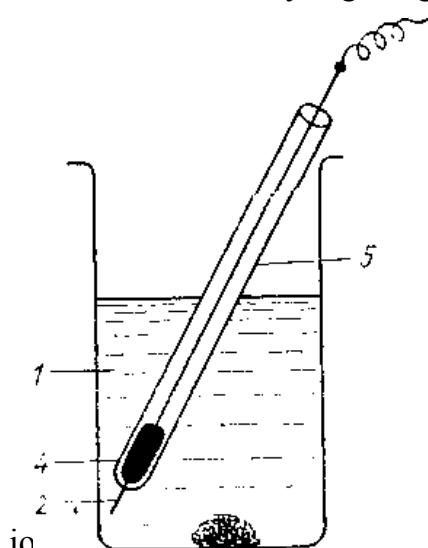
Reaksiyada hosil bo'ladigan elektronlar Rn ga o'tadi. Shuning uchun Pt bilan eritma o'rtaida potontsiallar ayirmasi hosil bo'ladi. Bu potensial H^+ kontsentratsiyasiga bog'liq:

$$\varepsilon_{xr} = \varepsilon_{xr}^0 + \frac{2.3RT}{nF} \lg C_{\text{H}^+} \quad (108)$$

bu yerda standart ε_{xr}^0 - xingidron elektrodning potensiali, 18°Cda $\varepsilon_{xr}^0 = 0,7044$ V.

$$\varepsilon_{xr}^0 = 0,7044 + 0,0577 \lg C_{\text{H}^+} \quad (109)$$

Shunday qilib, xingidron elektrodning potensiali ayni temperaturada eritmadagi H^+ ionlari kontsentratsiyasiga bog'liq.



Shisha elektrod. Hozirgi vaqtida bunday elektrod ko'p ishlatiladi. pH ni 1—12 orasida o'lchash imkonini beradi. U maxsus shishadan tayyorlangan sharik bo'lib, 0,1 n HCl bilan to'ldiriladi va unga qo'shimcha elektrod, masalan, kalomel yoki xlor-kumush elektrod tushirilgan bo'ladi (30- rasm).

29-rasm. Xingidron elektrod: 1-xingidron ertilgan ekshirilayotgan eritma; 2-platina sim, 3-erimay qolgan xingidron, 4-imob, 5-shisha truba.
potensiallar farqi hosil bo'ladi. Shisha tarkibiga kiruvchi Na^+ n almashinadi:



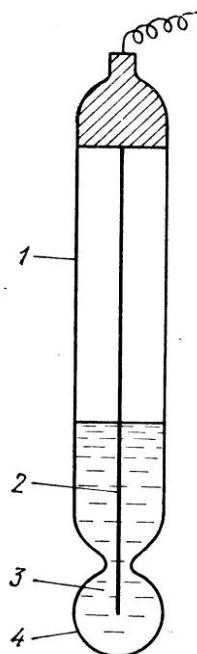
Ma'lum vaqtidan so'ng shisha yuzasidagi H^+ ionlari bilan eritmadagi H^+ ionlari o'rtaida muzvozanat ro'y beradi. Potensial farqi shishadagi va eritmadagi H^+ ionlarining aktivligi nisbatiga bog'liq. Bu elektrodda elektronlar qatnashmaydi. Kislotali, neytral va kuchsiz asosli eritmalar uchun shisha elektrod potensiali:

$$\varepsilon_{sh} = \varepsilon_{sh}^0 + 0,0577 \lg C_{\text{H}^+} \quad (110)$$

Ishqoriy eritma uchun:

$$\varepsilon_{sh} = \varepsilon_{sh}^0 - 0.0577 \lg C_{H^+} \quad (111)$$

Bu zanjirning sxemasi:



30-rasm. Shisha elektrod. 1-korpus; 2-xlorkumush elekrtod; 3-0.1n HCl; 4-shisha membrana.

pH ni ELEKTROMETRIK (POTENTSIOMETRIK) USULDA ANIQLASH

pH ni elektrometrik usulda aniqlash uchun bir elektrodining potensiali eritmada H^+ ionlarining kontsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan galvanik zanjir tuziladi. Bunday elektrod sifatida, vodorod, xingidron, surma va shisha elektrodlar qo'llaniladi.

Kalomel elektrod—vodorod elektrodlardan tuzilgan zanjir.

Bu zanjirda kalomel elektrod potensiali aniq ma'lum bo'lgan elektrod sifatida olinadi. Vodorod elektrod sinaladigan eritmaga tushirilgan va o'lchanishi kerak bo'lgan elektroddir. Bu zanjirning sxemasi (31- rasm).



Bu zanjirning EYUK:

$$E = \varepsilon_k - \varepsilon_H$$

bunda ε_k —kalomel elektrod potensiali; ε_H —sinaladigan eritmaga tushirilgan H_2 elektrod potensiali.

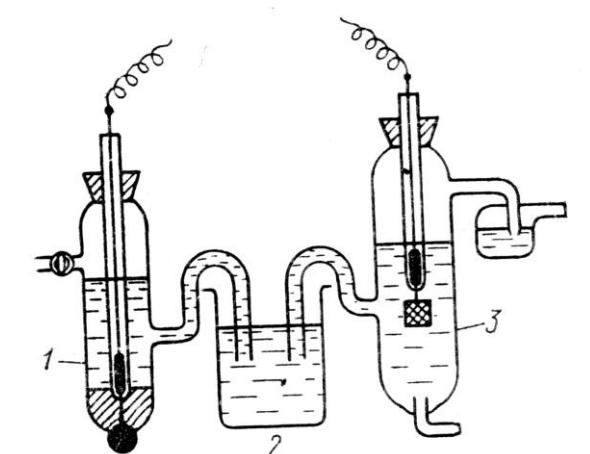
$E_H = 0.0577 \lg C_{H^+}$ bo'lganidan kalomel-vodorod zanjirning EYUK:

$$E = \varepsilon_H - 0.0577 \lg C(H^+) \text{ yoki } -\lg C(H^+) = (E - \varepsilon_k)/0.0577$$

Bundan:

$$pH = (E - \varepsilon_k)/0.0577 \text{ yoki } pH = (E - 0.2503)/0.0577$$

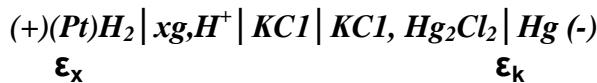
bu yerda: 0,2503 — kalomel elektrodining 18°C dagi potensiali.



31-rasm. Kalomel elektrod — vodorod elektrodlardan tuzilgan zanjir:

1 — kalomel elektrod, 2 — KCl li tuz ko'prigi, 3 — vodorod elektrod.

Xingidron-kalomel elektrodlardan tuzilgan zanjir. Bunday zanjirni tuzish uchun sinaladigan eritmaga oz miqdorda xingidron qo'shib aralashtiriladi va unga platina elektrod tushiriladi. So'ngra bu eritma KCl li tuz ko'prigi orqali kalomel elektrod bilan birlashtiriladi. Bu zanjirning sxemasi (32-rasm):



va uning EYUK:

$$E = \varepsilon_{xg} - \varepsilon_k \quad (114)$$

XG elektrodning elektrod potensiali:

$$\varepsilon_{xg} = \varepsilon_{xg}^0 + 0.0577 \lg C(H^+) \quad (115)$$

(115) va (114) ga ko'yilsa:

$$E = \varepsilon_{xg}^0 + 0.0577 \lg C(H^+) - \varepsilon_k \quad (116)$$

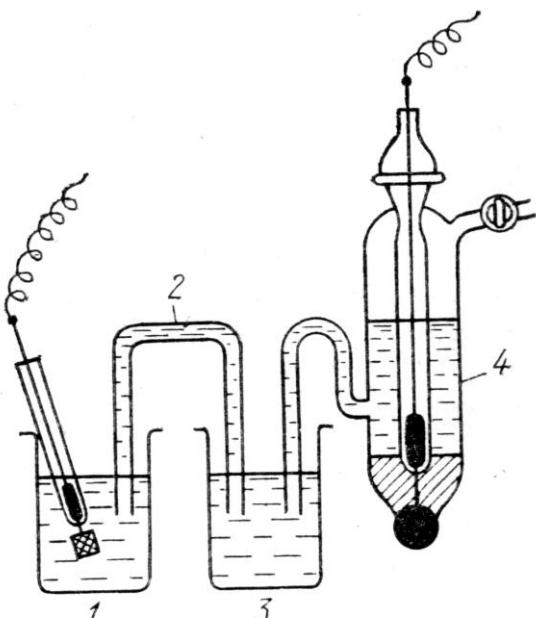
yoki

$$-\lg C(H^+) = (\varepsilon_{xg}^0 - \varepsilon_k - E) / 0.0577 \text{ yoki } pH = (\varepsilon_{xg}^0 - \varepsilon_k - E) / 0.0577 \quad (117)$$

(117) tenglamadagi ε_{xg} , ε_k larning qiymatlarini qo'yasak:

$$pH = (0.7044 - 0.2503 - E) / 0.0577 \quad (118)$$

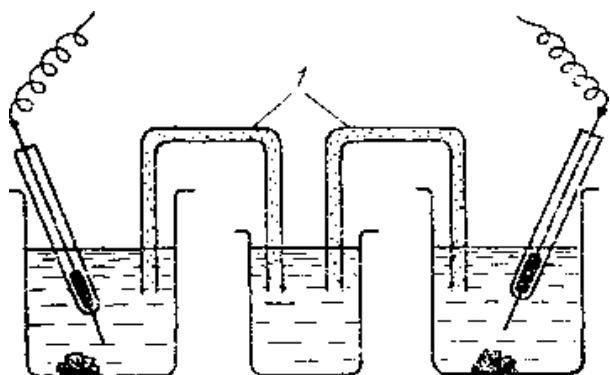
yoki



32-rasm. Xingidron-kalomel elektrodlardan tuzilgan zanjir:

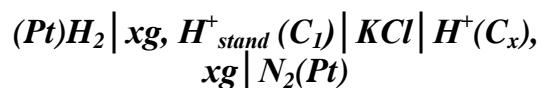
1-xingidron elektrod, 2-KC1 to'ldirilgan sifon, 3-KC1 li idish, 4-kalomel elektrod.

Ikki xingidron elektroddan tuzilgan zanjir. Buning uchun bir stakanga pH i ma'lum eritma solinadi. Odatda bunday eritma sifatida 0,1 n HC1 dan bir xajm va 0,1 n KC1 dan 9 hajmdan olib tayyorlangan bufer aralashma ishlataladi. Bu aralashmaning pH=2,04 (Veybel eritmasi). Boshqa stakanga pH aniqlanishi kerak bo'lgan eritma solinadi. Ikkala stakanga xingidron solinib, Pt elektrodlar tushiriladi. Stakanlar KC1 li sifon bilan tutashtiriladi. Bu zanjirning sxemasi (33-rasm):



33- rasm. Ikki xingidron elektroddan tuzilgan zanjir:

1-KCl to'ldirilgan sifonlar,
2- KC1 li idish.



Uning EYUK

$$E = \varepsilon_{xg(stand)} - \varepsilon_{xg} \quad (120)$$

Bu (120) tenglamaga xingidron elektrod potensiallari qiyomi qo'yilsa:

$$E = \varepsilon_{xg(stand)} + 0.0577 \lg C(H^+)_{stand} - \varepsilon_{xg}^0 - 0.0577 \lg C(H^+) \quad (121)$$

yoki

$$pH = (E / 0.0577) + pH_{stand} \quad pH_{stand} = 2,04 \quad (122)$$

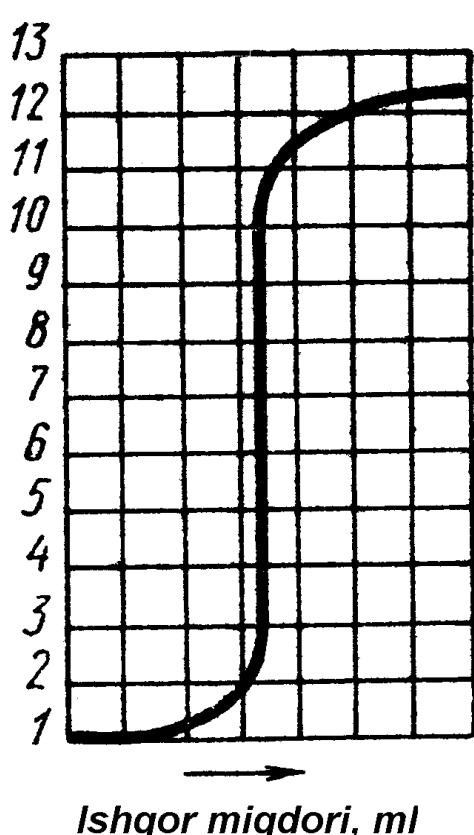
$$pH = (E / 0.0577) + 2,04$$

POTENTSIOMETRIK TITRLASH

Bu usul ham konduktometrik titrlash kabi indikator foydalanish mumkin bo'lmaganda oddiy titrlanish o'rnnini bosuvchi aniq usullardan biridir. Potentsiometrik titrlashlanish nuqtasida potensialning keskin o'zgarishiga asoslangan. Galvanik zanjirning elektr yurituvchi kuchini o'lchash titrlashning ekvivalent nuqtasini aniqlash potentsiometrlash deyiladi.

Buning uchun vodorod elektrod ma'lum hajmdagi sinalayotgan eritmaga tushiriladi. Eritma kalomel elektrod bilan sifon orqali tutashtiriladi yoki titrlanadigan eritmaga vodorod elektrod tushiriladi. So'ngra titrlanib, zanjirning EYUK o'lchab boriladi. Ozgina reaktiv qo'shilganda zanjirning EYUK tez o'zgarib ketsa, reaktiv qo'shish to'xtatiladi. Ekvivalent nuqtani topish uchun titrlash diagrammasi chiziladi (34-rasm).

pH



34-rasm. Xlorid kislotani o'yuvchi natriy bilan titrlash egrisi.

Kashfiyotlar yilnomasi

1800y italyan fizigi A. Volta o'zgarmas elektr tokining kimyoviy manbai elektrokimyoviy batareyani birinchi bo'lib ixtro qildi.

1800y D. Fabroni galvanik elementlarning kimyoviy nazariyasini ilgari surdi.

1803y I. Rixter "quruq galvanik" batareyani yaratdi.

1838y B. S. Yakobi galvanoplastinkani ixtiro qildi.

1853y G. Gelmgolts "qo'sh elektr qavat" tushunchasini fanga kiritdi.

1860y J. Plante "qo'rgoshinli akkumlyatorni" ixtra qildi.

1878y G. Gelmgolts kontsentratsion elementlarning termodinamik nazariyasini rivojlantirdi.

1889y V. Nernst elektrokimyoviy termodinamikaga asos soldi. Elektrod potensial va galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchi tenglamalarini keltirib chiqardi (Nernst tenglamasi).

1893y R. Berend potentsiometrik titrlash usulini yaratdi.

1896y V. Nernst dielektrik doimiysini aniqlash usulini ishlab chiqdi.

1909y F. Gaber eritmalarining P_h ini o'lchash uchun shisha elektrodlardan foydalanishni taklif etdi.

1916y L.V. Pisarjevskiy galvanik elementlarning termodinamik nazariyasini taklif etdi.

1924y O. Shtern "qo'shelektr qavat" nazariyasini boyitdi

1932-1937yy B. P. Nikolskiy shisha elektrodlarning ion almashinish nazariyasini yaratdi.

Namunaviy masalalar yechish:

1-masala. (+)Ag |AgNO₃(0,1n) |KCl | Cd(NO₃)₂(0,5M)| Cd (-)

galvanik sistemaning EYUK ni aniqlang. Eritmadagi kadmiy tuzining dissotsilanish darajasi 48%, kumush nitratniki 81%ga teng.

Yechimi: 1) Eritmadagi kumush va kadmiy ionlarning kontsentratsiyasini topamiz:

$$C_1(Ag^+) = C_1 \cdot \alpha_1 = 0,1 \cdot 0,81 = 0,081 \text{kg-ion/m}^3$$

$$C_2(Cd^{+2}) = C_2 \cdot \alpha_2 = 0,5 \cdot 0,48 = 0,24 \text{kg-ion/m}^3$$

2) Galvanik zanjirning EYUK quyidagi tenglama orqali hisoblab topiladi:

$$E = E_2 - E_1 = E_2^0 - E_1^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_2 - \frac{0,059}{n} \lg C_1$$

$$E = -0,402 - 0,799 + \frac{0,059}{2} \lg 0,24 - \frac{0,059}{1} \lg 0,081 = -1,156 \text{ vol't}$$

Javob: $E = -1,156 \text{ v}$

2-masala. Rux plastinkasi 0,01M $ZnSO_4$ eritmasiga tushirilgan. Ruxning elektrod potensialini toping. $E_0(Z_n) = -0,76 \text{ v}$.

Yechimi: Ruxning elektrod potensialini Nernst tenglamasidan topiladi:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg C = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,76 + 0,029(-2) = -0,818 \text{ v}$$

Javob: $E = -0,818 \text{ v}$.

3-masala. 25°C da quyidagi

(+)Pt |Fe⁺³(0,1M), Fe⁺²(0,01M) |KCl | Sn⁺⁴(0,01M), Sn⁺²(0,1M) |Pt(-) oksidlnish-qaytarilish zanjirini red-oks potensialini toping.

Yechimi: Bu zanjirning oksidlanish-qaytarilish (red-oks) potensialini topish uchun

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{C_{OXC}}{C_{RED}} \quad \text{yoki} \quad \varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_{OXC}}{C_{RED}} \quad \text{Nernst formulasi bo'yicha har qaysi}$$

elektrodning potensialini topib, so'ngra bu potensiallarning ayirmasi olinadi.

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{C_{Fe^{+3}}}{C_{Fe^{+2}}} \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_2 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{C_{Sn^{+4}}}{C_{Sn^{+2}}}$$

$\varepsilon_1^0(Fe^{+3}/Fe^{+2}) = +0,783 \text{ v}$; $\varepsilon_2^0(Sn^{+4}/Sn^{+2}) = +0,153 \text{ v}$ qiymatlar 11-jadvaldan olinadi.

Berilganlarni yuqoridagi formulalarga qo'yib,

ε_1 , ε_2 va ε topiladi:

$$\varepsilon_1 = 0,783 + 0,058 \lg \frac{0,1}{0,01} = 0,783 + 0,058 = +0,841 \text{ v};$$

$$\varepsilon_2 = 0,153 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{0,01}{0,1} = 0,153 + 0,029 \cdot (-1) = +0,124 \text{ v}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0,841 - 0,124 = 0,717 \text{ v}$$

Javob: $0,717 \text{ v}$

4-masala. 18°C da elektr yurituvchi kuch (EYUK) 0,336v bo'lgan xingidron – kalomel zanjirining sxemasini tuzing va tekshirilayotgan eritmaning pH ini hisoblang.

Yechimi: 1) Xingidron- kalomel zanjiring sxemasini tuzamiz:



2) Jadvaldan $\varepsilon_{xg}^0 = 0,7044 \text{ v}$; $\varepsilon_k = 0,2503 \text{ v}$ qiymatlarni topib, eritmaning pHini quyidagi formuladan hisoblaymiz:

$$pH = \frac{\varepsilon_{xg}^0 - \varepsilon_k - n}{0,0577} = \frac{(0,7044 - 0,2503) - 0,336}{0,0577} = 2,03$$

Javob: $pH=2,03$.

Reyting nazorati uchun savol va masalalar

1. Elektrokimyo nimani o'rganadi?
2. Elektrod potensial nima va u qanday vujudga keladi?
3. Nernst tenglamasini termodinamik mohiyati nimadan iborat?
4. Normal (standart) potensial nima va uni qanday aniqlanadi?
5. Metall va eritma orasida potensiallар ayirmasi qanday hosil bo'ladi? Qo'sh elektr qavat nima?
6. Galvanik element nima? Misollar keltiring.
7. Diffuzion potensial nima va u galvanik elementning EYUKiga qanday ta'sir etadi?
8. Membrana potensial nima?
9. Kontsentratsion elementlar nima? Uning EYUK qanday hisoblanadi?
10. Oksidlanish-qaytarilish potensial nima?
11. Elektrodlarning qanday turlarini bilasiz?
12. Vodorod elektrod va u qanday tuzilgan?
13. Kalomel elektrod nima?
14. Xingidron, shisha elektrodlar nima? Ular qanday tuzilgan.
15. Potentsiometrik titrlashning mohiyati nimada?
16. Eritma pHini elektrometrik usulda aniqlashni bayon qiling.
alomel-vodorod, hamda xingidron-kalomel elektrodlardan tuzilgan zanjir sxemalarini yozing.

17. $M_nO_4^- + 8H^+ + 5e^- = M_n^{+2} + 4H_2O$ yarim oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi uchun Nernst tenglamasini yozing.

18. Xingidron-kalomel zanjirining $25^\circ C$ dagi EYUKi $392,5\text{mV}$ bo'lsa, eritmaning pH ini hisoblang. To'yingan kalomel va xingidron elektrodlarning potensiallari tegishlicha $0,7044$ va $0,2503\text{v}$.

19. Mis va rux ionlarining kontsentratsiyasi tegishlicha $0,05\text{kg-ion/m}^3$ va $0,5\text{kg-ion/m}^3$ bo'lgan mis-ruxdan iborat galvanik elementining sxemasini yozing va EYUKini hisoblang. Normal elektrod potensiallarni jadvaldan oling.

20. Elektr yurituvchi kuch $18^\circ C$ da $0,434$ voltga teng bo'lgan kalomel-vodorod zanjirining sxemasini tuzing va tekshirilayotgan eritmaning pH ini hisoblang.

21. To'yingan kalomel elektrodnинг potensiali berilgan temperaturada $0,2503\text{v}$.
 $SO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$ dan iborat sistemaning standart oksi-red potensiali $E_0 = 0,20\text{v}$. Eritmada ionlarning kontsentratsiyalari: $[SO_3^{2-}] = 0,05\text{mol/l}$; $[SO_4^{2-}] = 0,001\text{mol/l}$; $[H^+] = 3\text{mol/l}$ bo'lsa, bu sistemaning red-oks potensialini aniqlang.

22. Kumush nitrat $AgNO_3$ ning $0,1\text{kmol/m}^3$ eritmasi va $0,001\text{kmol/m}^3$ eritmasiga kumush plastinkasi tushirilgan. Shu kontsentratsion elementning EYUKini hisoblang.

23. $18^\circ C$ da vodorod va kalomel elektrodlari tushirilgan eritmaning EYUK $0,2528\text{ v}$ ga teng. Eritmadagi $[H^+]$ va eritmning pH ini aniqlang.

IX-bob. AGROKIMYO VA TUPROQSHUNOSLIK DAN AMALIY MASHG'ULOTLARDA HOZIRGI ZAMON FIZIKA-KIMYOVİY USULLARINING QO'LLANILISHI

Tayanch iboralar: ultrabinafsha (UF-); infraqizil (IQ-); yadro-magnit (proton magnit) rezonans (YaMR-); mass-spektroskopiya; termografik analiz; fotometrik analiz; amperometrik titrlash; kulanometrik analiz; optik analiz usullari: refraktometriya, poliarometriya, rentgenstruktura analiz.

Keyingi yillarda xalq xo'jaligining hamma tarmoqlarida yangi zamonaviy fizik-kimyoviy usullar keng qo'llanilmoqda. Hozirgi vaqtda fizik-kimyoviy usullardan — ultrabinafsha, infraqizil (UB, IQ) spektroskopiya, proton magnit rezonansi (PMR), mass-spektrometriya, termografiya, elektronmikroskopiya, fotometriya, rentgenostruktur analiz va boshqa usullar agrokimyo, biokimyo, o'simliklar kimyosi, o'simliklar fiziologiyasi va boshqa kimyo laboratoriylarida keng qo'llanilmoqda.

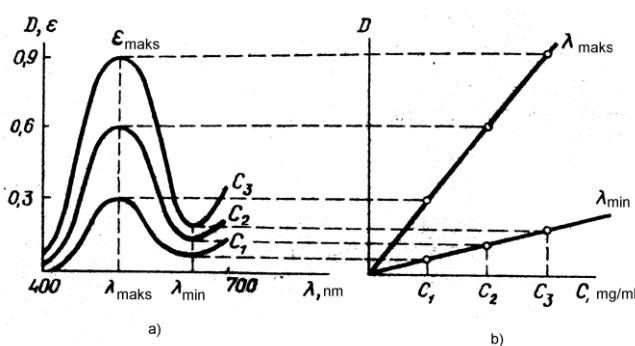
Bu usullar oddiyligi, aniqligi, tezligi va ishslash jarayonida kam modda sarf qilishi bilan klassik kimyoviy metodlardan afzaldir. Bunday usullar bilan tadqiqot olib borib olingen ma'lumotlar tuproq tarkibida, o'simlik va hayvonlar organizmida sodir bo'ladigan fizik-kimyoviy jarayonlarni o'rganishga yordam beradi.

Mutaxassis olim—agronom, agrokimyo va tuproqshunos tuproqning serunum va o'simliklarning serhosil bo'lish masalalarini to'g'ri hal qilishi uchun bu usullarni mukammal o'rganib olishi lozim.

ULTRABINAFSHA SPEKTROSKOPIYA USULI

Spektroskopiyaning optik spektrning qisqa to'lqinli ko'rinaradigan qismiga yondosh sohasini tekshirish bilan shug'ullanadigan bo'limi bo'lib, u elektronlarning bir energiya pog'onasidan boshqa energiya pog'onasiga o'tishiga asoslangan. Shuning uchun bu spektr elektron spektr deb ham ataladi.

Molekulaning har qanday elektron holati shu molekulaning tebranma xarakati natijasida hosil bo'lgan energiyaning ma'lum darajada o'zgarishi bilan xarakterlanadi va bu spektrda keng yutilish chiziqlari hosil qilish bilan ifodalanadi. Ko'p moddalar ultrabinafsha nur qismida 100 dan 400 nm nurlanishga, ba'zi birikmalar esa ko'rinaradigan nur qismida 400 dan to 800 nm nurlanishga ega bo'ladi.



Ultrabinafsha spektroskopiya yangi sintez qilingan birikmalarni, o'simlik va hayvonlar organizmidan ajratib olingen yangi tabiiy birikmalarning tuzilishini o'rganishda boshqa spektroskopik usullar kabi katta ahamiyatga ega.

35-rasm. Optik zichliknikg moddalar kontsentrasiyasiga bog'liqligi.

Moddaning har qanday agregat holatida shu moddaning ultrabinafsha spektrini olish mumkin. Buning uchun amalda moddalarni erituvchi sifatida 95% li etil spirt, metil spirt, dietilefir, geksan va geptanlar ishlataladi.

Moddalarning ultrabinafsha spektrini olishda hozirgi vaqtida ishlab chiqarilayotgan spektrofotometrlar — СΦ—4, СΦ—4А, СΦД—2 va о'зи yozar spektrofotometrlar — СΦ — 10, СΦ — 8, СΦ — 9 qo'llaniladi.

Bunday spektrofotometrlarda yorug'likning kamayishi fotoelement yordamida o'lchanadi. Spektrofotometrlarning fotoelektrokolorometrlardan farqi fotometrik о'zgarishlarni o'lchanashda faqat monoxromatik nurdan foydalanilishidir. Buning uchun oq yorug'likni maxsus prizma orqali o'tkazib, spektr hosil qilinadi. Spektrning ayrim qismlari ma'lum to'lkin uzunligiga ega. Shuning uchun yorug'likning yutilish miqdori ayrim spektr qismlarida tekshirilayotgan moddaning miqdoriga to'g'ri proporsional bo'ladi. Misol uchun tekshiriladigan modda spektri yutilish maksimumi $\lambda=550\text{nm}$ to'lqin uzunligiga ega bo'lsa, uning yutilish minimumi $\lambda=640\text{ nm}$ to'g'ri keladi. Uch xil kontsentratsiyaga ega bo'lgan moddalar quyidagi yutilish spektrlariga ega.

35-rasmida moddalar kontsentratsiyasining $C_1 < C_2 < C_3$ ularning optik zichligiga bog'liqligi ko'rsatilgan. Rasmdan ko'rindiki, kontsentratsiyaning C_1 dan C_2 gacha о'zgarishi (ΔC) optik zichlikning о'zgarishiga olib keladi (ΔD). Moddalarning spektriga qarab namunada shu moddaning miqdori haqida fikr yuritiladi.

Buger — Lambert — Bert qonuniga asoslanib natijalar hisoblanadi:

$$D = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l$$

bu yerda D — tekshirilayotgan moddaning optik zichligi, l — nur yutilish qalinligi, sm. Agar shu formula « C » ga nisbatan echilsa, kuyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$\frac{dD}{dC} = \varepsilon_\lambda \cdot l$$

$$\frac{\Delta D}{\Delta C} = \varepsilon_\lambda \cdot l$$

ΔD — eritma optik zichligining о'zgarishi; ΔC — eritma kontsentratsiyasining о'zgarishi; ε_λ — yorug'likning molyar yutilish koeffitsienti.

Hamma fotometrik asboblar (kolorimetri, fotoelektrokolorimetri va spektrofotometri) agrokimyoviy analizda, masalan, tuproq va o'simlik tarkibidagi azot, fosfor, temir, marganets, mis, kobalt va boshqa elementlarni aniqlashda, shu bilan birga organik moddalarni, bo'yoq va oshlovchi moddalarining sifati va miqdorini topishda keng ishlataladi.

INFRAQIZIL SPEKTROSKOPIYA USULI

Bu usul moddalarning kimyoviy tuzilishini va tarkibiy qismining qanday funksional gruppalardan tashkil topganligini aniqlashga yordam beradi, u analiz uchun juda oz modda sarflanishi va analizning tez bajarilishi, yaqqolligi bilan boshqa usullardan afzal turadi.

Har qanday birikmaning o'ziga xos infraqizil spektri bo'lgani uchun bu spektr shu birikmaning pasporti ham deyiladi.

Har bir molekulada atomlar o'zaro kimyoviy bog'langan va doimiy tebranma harakatda bo'ladi. Masalan, modda x va u atomlardan tuzilgan bo'lsa, ularning tebranishi prujinasimon qisqarish yoki cho'zilish yo'nalishida bo'ladi. Bu atomlarning tebranishi matematik jihatdan Guk qonuniga asosan quyidagi formula bo'yicha topiladi:

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

ν — to'lqin son (ya'ni 1 sm uzunlikka to'g'ri keladigan to'lqinlar soni); c — yorug'lik

tezligi; f — bog'lanishlarning konstantasi (doimiysi); μ — keltirilgan massa.

Keltirilgan massa kuyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\mu = m_x \cdot m_y / (m_x + m_y)$$

m_x va m_y — x va y atomlarning massasi.

Bunda $f = 4\pi^2 c^2 \mu v^{-2}$; agar barcha konstantalarning son qiymatlarini qo'ysak, $f = 0.06 \mu v^{-2}$ tenglamaga ega bo'lamiiz. Misol tariqasida JC1 birikmasi uchun f ni hisoblab chiqaraylik. Tekshirish ko'rsatishicha JC1 uchun $v = 381 \text{ sm}^{-1}$.

μ ni $\mu = m_x \cdot m_y / (m_x + m_y)$ asosida topamiz:

$$\mu = 127 \cdot 36 / (127 + 36) = 30$$

So'ngra $f = 0.06 \mu v^2$ asosida f ni hisoblaymiz:

$$f = 0.06 \cdot 30 \cdot 381^2 = 2.4 \cdot 10^5 \text{ din/sm}$$

Endi CO uchun f ni topaylik. CO uchun $v = 2170,2 \text{ sm}^{-1}$

$$\mu = 12 \cdot 16 / (12 + 16) = 6.86$$

$$f = 0.06 \cdot 6.86 \cdot 2170.2^2 = 61.6 \cdot 10^5 \text{ din/sm}$$

Binobarin, IC1 bog'lanishi CO bog'lanishiga qaraganda taxminan o'ttiz marta bo'shdire.

Murakkab molekulalarda atomlarning tebranishi ikki xil: valent va deformatsion tebranish bo'ladi. Valent tebranishda bog'lanishlar uzunligi o'zgarib, ular orasidagi burchak deyarli o'zgarmaydi. Deformatsion tebranishda, asosan, bog'lanishlar orasidagi burchak o'zgaradi.

Molekulalardagi bu tebranishlarni aniqlash uchun ularga elektromagni maydonida infraqizil nurlar ta'sir ettirib, atomlari qo'zg'olgan holatga o'tkaziladi. Bunda molekula qabul qilib olgan energiya ΔE yutilgan nurlanish chastotasiga (v) to'g'ri proportsional bo'ladi:

$$\Delta E = h\nu$$

h — Plank doimiysi ($h = 1,623 \cdot 10^{-27}$ erg·sek).

Molekula oldingi holatga qaytganida yutilgan barcha energiyani chiqaradi. Moddalarning shu xususiyatidan foydalanib, o'rganilayotgan noma'lum moddani infraqizil nur bilan nurlantirsak, u modda ma'lum miqdorda nur qismlarini yutadi. Yutilgan nuring to'lqin uzunligi yoki to'lqinlar soni intensivligiga qarab uning egri chizig'ini chizish mumkin. Shu egri chiziq moddalarning infracizil yutish spektri deb ataladi.

Har qaysi atom gruppasi qaysi molekulada bo'lmasin infraqizil spektrda yutish spektri bir xil bo'ladi. Masalan, alifatik ketonlar 1710 sm^{-1} , gidroqsil gruppera $-3650-3670 \text{ sm}^{-1}$, NH gruppera $3300-3500 \text{ sm}^{-1}$ yutilish qiymatiga ega bo'ladi. Infraqizil spektr yordamida vodorod bog' mavjudligini, molekulalararo va ichki molekulyar ta'sir natijasida yuz beradigan o'zgarishlarni aniqlash mumkin. Bu usul bilan molekula tarkibidagi funktsional gruppalar va ularning miqdori analiz qilinadi. Yutilish chizig'ining intensivligi yoki maydoni funktsional gruppalarning soniga to'g'ri proporsionaldir. Infraqizil spektr usuli qishloq xo'jalig'ining ko'pchilik sohalarida, ayniqsa, tuproq tarkibidagi gumin birikmalarni, o'simlik tarkibidagi organik birikmalarni (aminokislotalar, shakarlar, organik kislotalar va hokazo) aniqlashda keng ishlatiladi.

YADRO—MAGNIT REZONANS (YAMR) USULI

Yadro-magnit rezonans usuli faqat 50-yillardan boshlab kimyo fanida qo'llana boshladи. Ma'lumki, har qaysi yadro spin-kvant soni 1 bilan xarakterlanadi va bu spinlar $0,1/2, 1, 3/2, 2$. qiymatga ega bo'ladi. Agar yadroda nuklonlar soni juft bo'lsa — (C^{12}, O^{16}), umumiy spin kvant soni nolga teng bo'ladi. Agar ularning soni toq bo'lsa (F^{19}, C^{13}), umumiy spin

kvant soni 1/2 yoki — 1/2 qiymatga ega bo'ladi. Umumiy spin kvant soni O nolga teng bo'lgan yadro magnit maydonida bir energetik holatda bo'ladi (2-0+1). Bunday yadrolar YAMR-spektroskopiya uchun ob'ekt bo'la olmaydi. Yadroning' spini 1/2 (H^1 , C^{13} , F^{19} , P^{31}) bo'lsa, yadro tashqi magnit maydonida 2 ta energetik xolatda turadi. Shunga qarab yadroda musbat zaryad ham turlicha taqsimlanadi. Zaryadli yadro o'z o'qida aylanganda magnit momentiga ega bo'ladi. Bunday yadrolarning xossalari YAMR usulida tekshirish mumkin. Yadroga radionurlanish berilganda energiya yutilib, bir magnit-energiya darajadan ikkinchi magnit-energiya darajaga o'tadi. Bor qoidasiga asosan birinchi holatdan ikkinchi holatga o'tish uchun:

$$\Delta E = h\nu = M \cdot g \cdot H$$

energiya talab qilinadi. Bu erda H —maydon kuchlanishi, M —Bor magnetoni, g —ajralishning spektroskopik faktori.

Shunday qilib, moddalarni yadro-magnit rezonans usulida tekshirishda tekshirilayotgan moddaga kuchli magnit maydoniga tik ravishda klistron (generator) yordamida ma'lum takrorlikda radioto'lqin beriladi.

Yuqorida tenglamaga muvofiq

$$\nu = \frac{M \cdot g \cdot H}{h}$$

N ning ma'lum qiymatida tenglamaning o'n tomoni ν ga teng bo'ladi, ya'ni tenglama sharti bajariladi. Bunda magnitlangan modda tomonidan radioto'lqin (energiya) yutiladi. Bu hol shkalada maksimumlar shaklida namoyon bo'ladi. Shkala τ birligida belgilanib, 1 dan to 10 gacha bo'lingan bo'ladi. Shkalaning uzunligi maydon deb hisoblansa, 1 dan to 5 gacha bo'lgan masofa kuchsiz va 5 dan 10 gacha bo'lgan masofa kuchli maydon deb yuritiladi.

Kuchsiz maydonda gidroqsil — OH, karboqsil — COOH, aldegid R-CHO, benzol — C_6H_6 , suv H_2O dagi protonlar aks etadi. Kuchli maydonda esa metin — CH , metilen — CH_2 va metil — CH_3 protonlari aks etadi. Shu bilan birga protonlarga molekuladagi qo'shni protonlar va boshqa funktional gruppalar ta'sir etadi, natijada shkalada protonlarning ko'rinishi har xil bo'ladi. Masalan, ajratilgan metil gruppera bo'lsa, uning uchta protoni shkalada bitta cho'qqili uch protonga teng bo'lgan singletga ega bo'ladi. Agar metil grupperning yonidagi uglerorra bitta proton bo'lsa uning ta'sirida ikkita cho'qqili uch protonga teng bo'lgan dublet hosil bo'ladi. Shunday kilib, YAMR usuli molekuladagi vodorod atomlarining sonini va qanday holatda joylashganligini yaqqol ko'rsatib, birikmaning tuzilishini aniqlashda katta yordam beradi.

MASS-SPEKTROMETRIK ANALIZ

Bu analiz usuli tuproqdan, o'simlikdan va hayvonot olamidan olingan moddalarning sifatini va molekulyar og'irligini aniqlashga imkon berishi bilan boshqa — ultrabinafsha, infraqizil, YAMR usullarida olingan ma'lumotlarni to'ldiradi.

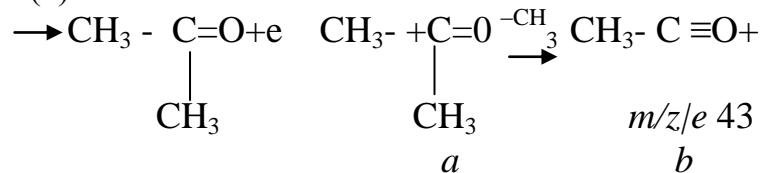
Mass-spektrometriya moddani tekshirishning shu modda massasini (ko'pincha, massaning zaryadga nisbati m/z ni) tekshirilayotgan moddadan olinadigan yoki o'rganilayotgan aralashmada bor bo'lgan ionlarning nisbiy miqdorini aniqlashga asoslangan usulidir. Bu usulda modda mass-spektral asboblar yordamida tekshiriladi.

Mass-spektrometriya usuli bilan molekuladagi funktional gruppalar molekulaning qaysi joyida joylashganligini, aniqlasa, molekulaning tashqarisiga joylashgan yon zanjirlarni aniqlash mumkin. Bu usul yangi tabiiy birikmalarning tuzilishini aniqlashda ayniqsa

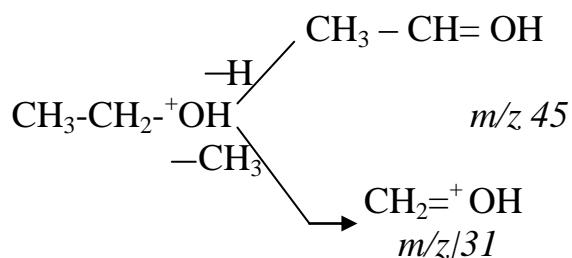
ahamiyatli bo'lib, analiz uchun oz miqdorda (1—2 milligramm) modda sarflanadi va qisqa vaqt ichida ma'lumot olinadi.

Tekshirilayotgan modda gaz, suyuq, qattiq bo'lishidan qat'iy nazar, ular past temperaturada bug' xolatiga o'tkaziladi. So'ngra elektron oqimi bilan molekulaga kuchli zarba beriladi. Natijada molekula elektron chiqarib, musbat zaryadli zarrachaga aylanadi. Bu zarrachalar magnit maydoniga ta'sir etib, kollektor orqali hisobga olinadi.

Masalan, atseton molekulasiغا elektronlar oqimi ta'sir ettirilganda dastlab u musbat zaryadli zarracha (a) ga aylanadi, so'нgra metil radikal chiqib ketib, 43 **m/z** og'irligiga ega bo'lgan zarracha (b) hosil bo'ladi:



Etil spirtning parchalanishi quyidagi sxema bo'yicha ikki yo'nalishda ketadi:



Birinchi yo'nalishda bir atom vodorodini yo'qotib **45 m/z** og'irligiga ega bo'lgan massa, ikkinchi yo'nalishda metil gruppasi yo'qotib, **31 m/z** og'irlikka ega bo'lgan massa hosil qiladi.

TERMOGRAFIK ANALİZ

Xalq xo'jaligining turli tarmoqlarida har xil minerallar va tuproq tarkibini o'rGANISHda termografik analiz keng qo'llaniladi. Termografik analiz moddaning temperaturasi o'zgarganida unda sodir bo'ladigan fizik-kimyoviy o'zgarishlar natijalarda vujudga keladigan issiqlik effektini o'rGANISHGA asoslangan.

Minerallar qizdirilganda har xil fizik-kimyoviy jarayonlar sodir bo'ladi. Masalan, kristallardagi har xil tipda bog'langan suv molekulalari (o'zicha va konstitutsion) ning chiqib ketishi, kristall panjaralarining buzilishi natijasida yangi minerallar hosil bo'ladi. Bu o'zgarishlarda issiqlik yutiladi yoki chiqadi. Issiklikning har qanday o'zgarishn termoparalar yordamida hisobga olinadi va termoparalar ulangan sezgir galvanometrdan (ko'zgusimon) qaytgan yorug'lik nuri vositasida fotoqog'ozga yoziladi.

Hosil bo'lgan egri chiziqlar termogrammalar yoki qizdirish egri chiziqlari deyiladi. Termografik analiz qilinadigan asbob pirometr deyiladi. Bu usulda noma'lum moddaning termografik analizi etalon moddaga taqqoslab olib boriladi. Har qanday mineral o'ziga hos termogrammaga ega. Masalan, kaolin ikki xil termik effektga ega: 1) endotermik 590°C da, 2) ekzotermik effekt 975°C da. Endotermik effektda kristall panjaralar buziladi va har xil bog'langan suv molekulalari yo'qoladi. Ekzotermik usulda esa kaolin parchalanishidan yangi kristalllar hosil bo'ladi.

Termogrammalarga asoslanib, tuproq tarkibkda qanday minerallar borligi aniqlanadi.

FOTOMETRIK ANALIZ

Fotometrik miqdor analiz metodi rangli eritmalarga nurlarning yutilishini o'lchashga asoslangan. Rangli suyuqlik orqali nurning bir qismi to'g'ri o'tadi, bir qismi sinib qaytadi, bir qismi esa yutiladi. Bu hodisa quyidagi formula bilan ifoda etiladi:

$$J_s = J + J_{yu} + J_0$$

J —suyuqlik orqali o'tgan nurning miqdori (intensivligi);

J_{yu} — suyuqlikda yutilgan nurning miqdori (intensivligi);

J_s —suyuqlikda sinib qaytgan nurning miqdori (intensivligi);

J_0 —tushayotgan nurning miqdori (intensivligi).

Rangli eritmaning nurni yutish, sindirish, qaytarish darajasi eritmadiagi rangli birikmaning miqdoriga, ya'ni kontsentratsiyasiga bog'liq.

Eritmadagi rangli birikmaning kontsentratsiyasini aniqlashda uch xil fotometrik analiz usullaridan foydalaniadi.

1. Vizual solishtirish usuli. Bu usulda noma'lum kontsentratsiyaga ega bo'lgan rangli eritmadiagi moddaning miqdori eritmani shu rangli birikmadan tayyorlangan, kontsentratsiyasi ma'lum bo'lgan standart eritmaga solishtirish yo'li bilan aniqlanadi.

Buger-Lambert-Ber qonuniga ko'ra ma'lum sharoitda eritma rangining intensivligi rangli birikmaning kontsentratsiyasiga to'g'ri proportsional bo'ladi. Bu usulda ishlatalidigan asbobning nomi kolorimetr deyiladi. Asbob yordamida tekshirilayotgan eritma bilan etalon eritma ranglari eritma qatlami qalinligini o'zgartirish yo'li bilan bir xil rangga olib kelinadi va quyidagi formula bilan kontsentratsiya topiladi:

$$C_x/C_e = I_e/I_x$$

Bundan:

$$C_x = C_e I_e / I_x$$

C_e va C_x — etalon va tekshiriladigan erishalarning kontsentratsiyasi; I_e va I_x — eritmalarning idishdag'i balandligi (qatlam qalinligi).

Bu usulning kamchiligi analiz natijasini tekshiruvchining ko'rish qobiliyatiga bog'liqligidir: u qanchalik yaxshi ko'rsa, shunchalik aniq natija olinadi, ko'z charchaganda analiz natijasni noto'g'ri chiqadi.

2. Fotokolorimetrik analiz. Bu usulda rangli eritmalarining nurni yutishi vizual usul bilan emas, balki fotoelementli maxsus asbob bilan aniqlanadi, bunday asboblar fotoelektrokolorimetr (FEK) deyiladi.

Fotoelement rangli eritmadan o'tayotgan yorug'lik energiyasini elektr energiyasiga aylantiradi. Bunda hosil bo'layotgan foto-tok tushayotgan yorug'likka to'g'ri proportsional bo'lganligi sababli tushayotgan yorug'lik nurining kamayishini FEK yordamida aniqlash mumkin. Bu usulning afzalligi shundaki, har doim yangi etalon eritma tayyorlanmaydi va ko'z xatosiga yo'l qo'yilmaydi, shu sababli ancha aniq natija olinadi.

Fotoelktrokolorimetr olti kismdan iborat: 1) yorug'lik manbai, 2) yorug'lik filtri, 3) kyuvetalar, 4) fotoelementlar, 5) qarshilkni boshqaruvchi sistema. 6) galvanometr.

Xozirgi paytda quyidagi fotoelektrokolorimetrlar keng ishlataladi: FEK-M, FEK-H-52, 54, 57, FEK-M56.

Fotometrik analizning yana ko'p qo'llaniladigan usullaridan biri spektrometrik analiz bo'lib, bunda spektrofotometr deyiladigan asbob ishlataladi. Spektrofotometrda xam nur intensivligining kamayishi fotoelementlar yordamida o'lchanadi.

3. Alangali fotometriya usuli. Bu usul so'nggi vaqtida agrokimyoiy analizda keng ishlatalib, elementlarning miqdorini 0,5—1% gacha aniqlikda hisoblashga imkon beradi.

Tekshirilayotgan modda alanga ta'sirida qizdirilsa, undagi atomlar ma'lum energiyani yutadi. Shuning hisobiga atomdagи elektronlar harakatga kelib, yadrodan uzoqlashadi. So'ngra elektronlarning markazga yaqinlashishi sodir bo'ladi, bunda ma'lum to'lqin uzunligiga ega bo'lgan nur chiqadi.

Chiqayotgan nur maxsus nur filtri orqali fotoelementga kelib tushib, fototok hosil qiladi va u sezgir galvanometr bilan o'lchanadi. Bu usul bilan ishqoriy va ishqoriyer metallarning miqdori aniqlanadi.

AMPEROMETRIK TITRLASH

Amperometrik titrlash hajmi analiz usullarndan biri bo'lib, bunda indikator vazifasini polyarografik moslama bajaradi. Titrlanayotgan eritmaga ikki elektrod tushiriladi. Bulardan biri simobli elektrod yoki boshqa mikroelektrod, masalan, platinali elektrod bo'ladi. Solishtirish uchun ishlataladigan ikkinchi elektrod sifatida kalomel elektrod ishlataladi. Tok kuchi galvanometr yordamida o'lchanadi. Titrlash jarayonida polyarografik yacheyskaning tok kuchi o'lchanadi. Titrlashning tugash belgisi tokning nolgacha kamayishi yoki uning noldan boshlab oshishidan aniqlanadi.

Ekvivalent nuqta koordinata o'qlariga tok kuchi va eritma xajmi qo'yilgan grafik yordamida aniqlanadi. Bu ekvivalent nuqta ikki to'g'ri chiziqning kesishgan nuqtasiga to'g'ri keladi. Amperometrik metod yordamida kationlar qatori ko'pgina anonlarni, masalan, sulfat, karbonat, oksalat, fosfat va boshqalarni aniq'lash mumkin.

KULONOMETRIK ANALIZ

Kulonometrik analiz tekshirilayotgan eritmani elektrolizlashga asoslangan. Bunda aniqlanayotgan moddaning ionlarga ajralishi yoki ularning oksidlanishi va qaytarilishi uchun sarflanadigan elektr miqdori o'lchanadi.

Analiz natijasi Faradey qonuni bo'yicha quyidagicha hisoblanadi:

$$M = (1/F) A J t / n = (1/F) A Q / n$$

Bu yerda M —aniqlanayotgan ion yoki element miqdori, F —Faradey soni (96500 kl), A —elementning atom massasi, p —ion yoki elementning elektrokimyoviy oksidlanish-qaytarilishda qatnashayotgan elektronlar soni,

J - tok kuchi, t - elektrolizlash vaqtı (sek), Q - elektr miqdori.

Bu usul oddiy bo'lgani uchun eritmada ionlarini va eritmada boradigan kimyoviy jarayonlarni aniqlashda keng qo'llaniladi.

OPTIK ANALIZ USULLARI

Agrokimyoviy analizlarda optik usullardan — refraktometrik va polyarimetrik analiz usullari keng qo'llanilmoqda.

Refraktometriya. Refraktometrik analiz usuli tekshirilayotgan moddalarning nur sindirish koeffitsientini aniqlashga asoslangan.

Yorug'lik nuri bir zichlikka ega bo'lgan muxitdan ikkinchi zichlikka ega bo'lgan muxitga o'tishda o'z yo'nalishini o'zgartiradi. Bu hodisa nur sinishi yoki refraktsiya deyiladi demak, nur tezligi muxitning optik zichligiga bog'liq bo'lib, u qancha zich bo'lsa, nur tezligi shuncha kamayadi.

Tushayotgan nurning burchak sinusining sinayotgan nurning burchak sinusiga nisbati

sinish koeffitsienti yoki ko'rsatkichi (n) deyiladi.

$$n = \sin\alpha / \sin\beta$$

α — tushish burchagi;

β — sinish burchagi.

Moddalarning nur sindirish koeffitsienti tushayotgan nuring to'lqin uzunligiga va tashqi muxitga bog'lik.

Noma'lum moddaning nur sindirish koeffitsientini kontsentratsiyasi ma'lum bo'lgan eritmaning (etalon eritma) nur sindirish koeffitsientiga taqqoslab, eritmadagi modda miqdori aniqlanadi. Bu usul agrokimyo laboratoriyalarda shakarlarning eritmadagi miqdorini aniqlashda keng ishlatiladi.

Polyarimetriya. XVIII asrda ayrim suyuq moddalardan yoki birikmalarning eritmalaridan qutblangan nur o'tkazilganda qutblanish tekisligining o'ngga yoki chapga burilishi aniqlangan. Ana shunday xususiyatga ega bo'lgan moddalar optik aktiv moddalar deyiladi.

Turli tekislikda harakat qilayotgan oddiy yorug'lik nuri maxsus Nikol prizmadan o'tkazilganda qutblanib, muayyan tekislikda yo'nalsa, bunday nur qutblangan nur deyiladi. Qutblangan nuring harakat tekisligiga perpendikulyar bo'lgan tekislik qutblanish tekisligi deyiladi,

Moddalarning optik aktivligini aniqlash uchun polyarimetrik asboblardan foydalaniladi. Polyarimetrik yordamida biror moddaning optik aktivligini ifodalovchi solishtirma buruvchanligi (α) aniqlanadi.

Umuman kontsentratsiyasi 1 g/ml bo'lgan 1 sm qalinlikda olingan optik aktiv moddaning kuzatilgan burish burchagi solishtirma buruvchanlik deyiladi va u quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$[\alpha]_{\lambda}^{+} = \alpha \cdot 100 / (C \cdot l)$$

α — burish burchagi, C — kontsentratsiya, l — eritma qavatining qalinligi.

Bu usul bo'yicha moddalarning tozalik darajasi, ya'ni sifati va namunadagi miqdori aniqlanadi.

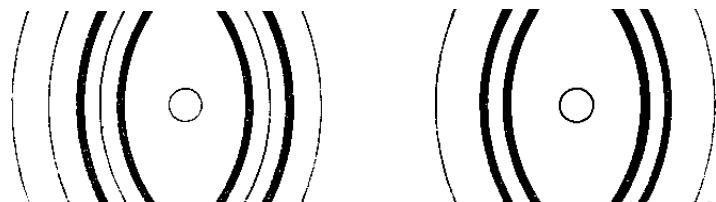
Rentgenstruktura analizi. Rentgenstruktura analizi kristallarning strukturasi aniqlashning asosiy usuli bo'lib, bunda rentgen nurlarining difraktsiyasi hodisasidan foydalaniladi. Rentgenstruktura analizi yordamida suyuqliklarning, amorf jismlarning va polimerlarning strukturasi ham tekshirish mumkin, lekin bunda kamroq ma'lumot olinadi.

Rentgenstruktura analizida tekshiriladigan namuna rentgen nurlarining yo'liga joylashtiriladi va nurlarning modda bilan ta'sirlashuvidan vujudga keladigan difraktsion spektr olinadi. So'ngra hisoblash yo'li bilan shu rentgenogrammadan zarrachalarning (atomlar, molekulalarning) fazoda bir-biriga nisbatan qanday joylashganligi, kristall elementar yacheysining o'lchamlari va yacheykadagi zarrachalar soni topiladi.

Kristallarning rentgenogrammasini olishning bir necha usuli bor: Laue usuli, kukun usuli, aylantirish usuli va tebrantirish usuli. Bulardan kukun usuli eng ko'p qo'llaniladi. Kukun usulida monoxromatik nurlanishdan foydalaniladi. Bunda nur tushish burchagi Θ o'zgaruvchan parametr hisoblanadi, chunki namunaning polikristall kukunida dastlabki nuring yo'nalihsiga nisbatan turlicha orientatsiyalangan kristallchalar doimo bo'ladi. Tekisliklari orasidagi masofa d , bo'lgan kristallchalarining tekisliklaridan qaytgan nurlar dastlabki nur atrofida 4Θ burchakli konus hosil qiladi. Har qaysi d ga o'zining difraktsion konusi muvofiq keladi. Difraktsiyalangan rentgen nurlari har qaysi konusining o'qi namuna orqali o'tadigan silindr shaklida o'ralgan fotoplyonka bilan kesishishi natijasida fotoplyonkada dastlabki nur tutamiga nisbatan simmetrik joylashgan «yoylar» ko'rinishida iz qoladi (36-rasm). Simmetrik «yoylar» orasidagi masofani bilgan holda kristalldagi unga

muvofig keladigan tekisliklar orasidagi masofa d ni xisoblab topish mumkin. Kukun usuli juda oddiy va bajarilishi qulay, lekin undan olinadigan ma'lumot — tekisliklar orasidagi masofalar asosida faqat eng oddiy strukturalarnigina analiz qilish mumkin.

Rentgen nurlarining to'lqin uzunligi kristallardagi atomlar yoki ionlar orasidagi masofa bilan deyarli bir xil (10^{-8} sm).



36-rasm. Kukun rentgenogrammasi (debaegrammasi).

Shu sababli rentgen nurlari kristall qirralaridan difraktsiyalanganda olingan rentgenogrammadan kristalldagi tekisliklar orasidagi, shuningdek, zarrachalar orasidagi masofani aniqlash mumkin. Rentgenogrammalardan foydalanishda dastlabki simmetrik joylashgan chiziqlar (yoylar) orasidagi masofa aniq o'lchanadi. Bu kattaliklar ma'lum bo'lgach, kristallardagi tekisliklar orasidagi masofani (uning kattaligi xar qaysi mineralning o'ziga xos bo'ladi) ancha oson hisoblab topish mumkin. Xisoblashda Bregg-Vulf formulasidan foydalaniadi:

$$n\lambda=2ds\sin\Theta$$

bunda n — nurnig kristalldagi parallel joylashgan turli tekisliklardan qaytish tartibi, butun son, λ — kristallga tushayotgan rentgen nurining to'lqin uzunligi; a — panjaraning ko'shni tutunlari orasndagi masofa; Θ — sirpanish burchagi, ya'ni tushayotgan nur bilan tekislik orasidagi burchak. Θ burchak $K2s$ ga teng, bunda K —rentgenogramma olinadigan kamera uchun o'zarmas kattalik, $2s$ — rentgenogrammadagi yoylar orasidagi masofa, mm hisobida.

Tuproqdagi minerallardan har birining rentgenogrammasi o'ziga xos bo'ladi. Masalan, kaolinit rentgenogrammasida $d=7,15$ Å, montmorillonit uchun kristall tekisliklari orasidagi masofa 14—16 Å ga teng. Tuproqdagi yuqori dispers zarrachalarning rentgeiogrammalarini gilsimon minerallar rentgenogrammasi bilan taqqoslab, zarrachalar qanday minerallardan tarkib topganligini aniqlash mumkin.

Kashfiyotlar yilnomasi

1800y U. Gershel infraqizil nurlanishni ochdi.

1852y A. Ber spektrofotometriyaning asosiy qonunini kashf etdi.

1856y M. Bertlo «molekulyar refraktsiya» tushunchasini fanga kiritdi.

1857y R. Bunzen va G. Rosko fotokimyoviy tekshirishlarda «utilish koeffitsienti» tushunchasini kiritdilar.

1859-1860yy R. Bunzen va G. Kirxgofflar moddalarning spektrial analiz usulini ishlab chiqdilar.

1861y G. Kirxgoff va R. Bunzen spektrial analiz usuli bilan tseziy va rubidiyni kashf etdilar.

1861 U. Kruks spektroskopik usulda talliy elementini kashf etdi

1863y F. Raix va T. Rixter tamonidan spektroskopik usulda talliy elementi kashf etildi.

1870y K. Firord zamonaviy fotometrik analiz usuliga asos soldi.

1880y I. I. Kanonnikov organik birikmalar analizining refraktometrik usulini yaratdi.

1881y V. Ebni va E. Festing kimyoda IQ-spektrokopiya usulini qo'lladi.

1883y I. I. Kanonnikov refraktometrik tekshirishlar asosida kafora va borneolning

bitsiklik tuzilishini isbotladi.

1890y V. Shumann UB-spektroskopiyaga asos soldi.

1913y G. V. Vulf rengentstruktura analizning asosiy tenglamasini keltirib chiqardi.

1912-1913yy U. L. Bregg va U.G. Bregglar moddalar tadqiqining rengent struktura analiz usulini yaratdilar.

1922y Ya. Geyrovskiy polyarografik usulning asosiy printsiplarini bayon qildi, 1925yilda birinchi bo'lib polyarografnı ixtro qildi.

1930y O.Eyzenxut, M. Konrad organik kimyoda (organik moddalarning analizida) mass-spektroskopiyani qo'lladilar.

1938y A. Sebelledi va E. Shomodi kulonometrik usulni kimyoda qo'lladilar.

1944y E. K. Zavoyskiy elektron paramagnit rezonans xodisasini ochdi.

1946y F. Blox va E. Persen yadromagnit rezonans (YAMR-)usulini kashf etdilar.

1953y L. Meyer, A. Sayka organik kimyoda YAMR-spektroskopiyani birinchi bo'lib qo'lladilar.

Reyting nazorati uchun savol va masalalar

1.Spektrial analizning qanday turlarini bilasiz?

2.Ultrabinafsha spektroskopiya usulining mohiyati nimadan iborat?

3.Moddalarning UB-spektrini olishda qanday spektrofotometrlardan foydalaniadi?

Ishlash uslubini bayon qiling.

4.Infraqizil (IQ-) spektroskopiya usulining mohiyati.

5.Guk qonuning matematik ifodasini yozing.

6.Gidroqsil, karbonil b karboqsil gruppalarga xos yutilish maksimumlari IQ-spektrining qaysi sohalari (sm^{-1})da kuzatiladi.

7.YAMR-spektroskopiya usuli nimaga asoslangan?

8.Mass-spektroskopiya usulining mohiyatini tushintiring.

9.Termografik va fotometrik analizlar nimaga asoslangan?

10.Fotomtrik analizning qanday usullarini bilasiz?

11.Fotoelektrokolorometrlar (FEK) nima? Ular qanday asosiy qismlardan iborat?

12.Amperometrik titplash mohiyatini tushintiring.

13.Optik analizning qanday usullarini bilasiz?

14.Refraktsiya nima?

15.Suyuqliklarning sindirish ko'rsatgichini aniqlash qanday xodisaga asoslangan?

16. Refraktometriya va polyarimetriya usullari negizida qanday xodisa va jarayonlar yotadi?

17. Rengent struktura analiz usulining mohiyatini izohlab bering.

K O L L O I D K I M Y O

KIRISH

Kolloid kimyo dastlab fizik kimyoning bir bo'lagi edi, Keyingi yillarda kolloid kimyo sanoatning beqiyos rivojlanishiga muhim xissa qo'shdi. Xalq xo'jaligining deyarli xamma soxasida kolloid dispers sistemalar va ularni o'rganadigan asbob-uskunalar (ultramikroskop, elektron mikroskop, ultratsentrifuga, elektroforez) keng qo'llaniladi. Shuning uchun xam kolloid kimyo mustaqil fan bo'lib chiqdi.

Kolloid modda qadim zamonlardan beri inson tomonidan ishlatilib kelingan va olimlarning e'tiborini jalb qilgan. Masalan, meditsinada ishlatiladigan «ichiladigan oltin suv» oltin gidrozollaridan iboratligini R. Glauber ko'rsatadi.

Ulug' rus olimi M. V. Lomonosov 1751 yili birinchi bo'lib moddalarning kristallanish va ivish jarayonlari bir-biridan farq qilishini ko'rsatdi. Ivish jarayoni, deydi u, suyuq moddaning miqdori o'zgarmasdan quyulishiga yoki yumshoq moddaga aylanishiga aytildi.

U o'z asarlarida qattiq moddalarning suvdagi va shishadagi kolloid eritmalarining olinishini va xususiyatlarini aks ettiradi.

Rus olimlaridan T. E. Lovitsning 1789 yili aktivlantirilgan ko'mirning yutish xususiyatini aniqlashi, adsorbtsiya xodisasini kashf etishi, A. Musinning 1797 yilda simob metalining suvdagi kolloid eritmasini hosil qilishi, F. F. Reysning 1808 yilda eritmalarga va undagi zarrachalarga elektr tokining ta'siri natijasida elektroosmos va elektroforez xodisalari hosil bo'lishini ochishi, I. G. Borshchovning 1869 yili kolloid eritmalardagi zarrachalarning kristall tuzilishga ega ekanligini va kolloid mitsella haqida tushuncha berishi, A. P. Sabaneev bilan N. N. Lyubavinlarni 1889—1893 yillarda kolloidlarni molekulyar massasini krioskopik usul bilan aniqlashi kolloid kimyoning har tomonlama rivojlanishiga yo'l ochib berdi.

Kolloid kimyoni rivojlantirishda chet ellik olimlarning xam xizmati katta.

Italian ximigi F. Selmi 1845 yilda turli xil eritmalarining (sut, zardob, qon, elim, jelatina, kraxmal va boshqa) xossalari o'r ganib, ularning xususiyatlari chin eritmalardan tubdan farq qilishini aniqladi. Masalan, bu eritmalar yorug'likning tarqalishini kuchaytiradi, oz miqdorda tuz qo'shilsa cho'kmalar hosil bo'ladi. Shuning uchun bunday eritmalarini chin eritmalardan farq qilish maqsadida psevdoeritmalar (soxta eritmalar) deb ataladi.

1861 yildan boshlab ingliz ximigi T. Grem F. Selmini qiziqtirgan eritmalarining (qon, elim, kraxmal va boshqa) xossalari batafsил o'r ganib, ularning yomon diffuziyalanishi, o'simlik hamda xayvon membranalaridan o'tmasligi, undagi moddalar kristallanmasdan amorf cho'kmaga tushishini aniqladi. Bu eritmalarini T. Grem birinchi bo'lib kolloidlar deb atadi. Kolloid so'zi grekcha bo'lib,—kolla — elim va eidos — simon ma'noni bildirib, elimsimon moddalar demakdir.

Chin eritmalar (NaCl , shakar, glyukoza va boshqalarning suvli eritmasi) yaxshi diffuziyalanadi, membranalar orqali o'tadi va oson kristallanadi.

Shunday qilib, T. Grem eritmalarini xususiyatlariga ko'ra, ularni tashkil qilgan moddalarni ikkiga: kolloidlar va kristalloidlarga bo'ldi.

T. Gremning kolloid kimyo sohasida qilgan ishlarini xisobga olib va birinchi bo'lib

kolloid terminini kiritganligi uchun uni shu fanning «otasi» deb ham atashadi.

Ammo rus olimi I. G. Borshchov o'zining kuzatuvlariga asoslanib, moddalarni ikkiga bo'lishga va kolloid moddalarning mavjudligiga e'tiroz bildirib, moddalar kolloid holatida bo'ladi deydi. Bu fikr D. I. Mendeleev tomonidan ham tasdiqlanib, har qanday modda, sharoitga qarab, kolloid holatda bo'lishini aniqladi.

Rus olimi P. P. Veymari qator kristalloid moddalarning kolloid xolatda bo'lishini isbotladi. Masalan, sovunning suvdagi eritmasi kolloid, uning spirtdagi eritmasi esa chin eritmadir.

Osh tuzi (NaCl) ning suvdagi eritmasi — chin, benzoldagi eritmasi — kolloid eritmadir.

Shunday qilib, kolloid moddalar bo'lmasdan, balki moddalar kolloid holatda bo'lishi aniqlandi.

XIX asrning boshlarida M. Smoluxovskiy va A. Eynshteyn tomonidan kolloid sistemalarda braun harakati va diffuziya nazariyasining yaratilishi, 1889 yili Shvedovning jelatin eritmasi asosida kolloid sistemalarning mexanik tuzilishini o'rganishi, 1907 yili Dumanskiyning kolloid eritmalardagi qovushqoqlik va elektr o'tkazuvchanlikni o'rganishi, 1914 yili Gurvichning sistemalardagi sirt aktivlik ishlari, Langmyurning 1917 yili sistemalardagi adsorbsion qatlamning tuzilishi haqidagi ishlari kolloid kimyoning yanada rivojlanishiga katta yo'l olib berdi.

Sobiq Ittifoq davrida bir qancha ilmiy tekshirish institutlari va oliy o'quv yurtlarida kolloid kimyo kafedralari ochilib, rus olimlarining ilmiy faoliyatiga katta imkoniyat yaratildi.

N. P. Peskov kolloid sistemalarning turg'unligi, zarrachalarning cho'kishi ularning kattakichikligiga bog'likligi haqidagi ta'limotni yaratdi. P. A. Rebinder o'z shogirdlari bilan dag'al va kolloid dispers sistemalarda adsorbsion qatlam xususiyatlarini va ularning mexanik xossalarni o'rgandi. Olimlarning bunday ishlari sanoatning ko'p tarmoqlarida tadbiq qilinib, ularning rivojlanishiga katta hissa qo'shdi.

Rus olimlari V.A.Kargin, P.A.Rebinder, B.V.Deryagin, A.A.Jukov, A.B. Dumanskiy, Z.A.Rogovin va o'zbek olimlari K.S.Axmedov va X.U.Usmonovlar kolloid sistemalarni va yuqori molekulyar birikmalarning xususiyatlarini o'rganib, fanga katta xhissa qo'shdilar.

Kolloid sistemalar yoki kolloid kimyo jarayonlari sanoatning ko'pgina tarmoqlarida ishlatiladi.

Masalan, oziq-ovqat sanoati maxsulotlari — yog', margarin, qaymoq, qatiq, sut, mayonez va boshqalar murakkab kolloid sistemadir.

Sintetik tolalar (kapron, neylon va boshqalar), sun'iy ipaklar (mono-, di-, triatsetat sellyuloza), tabiiy tolalar (paxta, jun) ishlab chiqarishda ishlatiladigan bo'ktirish, koagulyatsiya, adsorbsiya, cho'ktirish va boshqa jarayonlar — kolloid kimyo jarayonini tashkil qiladi.

Kauchuk, charm tayyorlash, chinni ishlab chiqarish, metallurgiya, plastmassa, sement, qog'oz, karton, rangli shisha, bo'yoqlar, laklar, xar xil qotishmalar, protivogazlar ishlab chiqarishda, meditsinada va dexqonchilikda kolloid kimyo jarayonlaridan keng foydalaniladi.

Grem Tomas (20.XII.1805—11.IX.1869) ingliz ximigi, London Qirollik jampyatining a'zosi, 1826 yili Glazgo universitetini tugatdi. Glazgo, Edinburg, London universitetlarida ishladi. Asosiy ilmiy ishlari gazlarning diffuziyasi va kolloid kimyoga bag'ishlangan. Gazning diffuziya tezligi undagi moddaning molekulyar massasiga bog'likligini, gazlarda ichki ishqalanish borligini aniqladi. "Moddalarni parda orqali diffuziyalanish tezligiga qarab ikkiga: kristalloidlar va kolloidlarga ajratdi.

Birinchi bo'lib dializ va osmos hodisalarini tekshirdi. London ximiklar jamiyatini

tuzuvchilardan biri va 1841 yildan uning prezidenti bo'ldi.

Reyss Ferdinand Fridrix (Fedor Fedorovich) (6.II.1778—2.VI.1852) kamyogar, Peterburg Fanlar akademiyasining muxbir a'zosi. 1801 yili Tyubingen universitetini tugatdi. Gyottingen va Moskva universitetlarida ishladi. Asosiy ilmiy ishi elektrokimyoga bag'ishlangan. 1809 yil birinchi bo'lib elektroforez xodisasini kashf etdi. Xlorning dezinfektsiyalash ta'siri borligini ko'rsatib berdi.

Sabanev Aleksandr Pavlovich (5.XI.1843—14.X.1923) rus kamyogari, 1867 yili Moskva universitetini tugatdi. U asosan galoidli hosilalar va atsetilenning xosilalarini o'rgandi. Atsetilenning brom ishtirokida dimerlanish reaksiyasini kashf etdi. Kolloid eritmalaragi moddalarning molekulyar og'irliklarini krioskopik yo'l bilan aniqladi.

Lyubavin Nikolay Nikolaevich (21.IV.1845—17.XII.1917), rus kamyogari, 1867 yilda Peterburg universitetini tugatdi. Peterburg va Moskva universitetlarda ishladi. Asosiy ilmiy ishi organik, anorganik va texnik kimyo asoslariga tegishli. Piridin, xinolin tuzilishini aniqladi, oqsil kamyosini, muzlatilgan kolloid eritmalar xossalarni o'rgandi. Birinchi bo'lib fizik kamyodan qo'llanma yozgan.

Glauber Iogann Rudolf (1604—YULP. 1670). Nemis kamyogari, ko'pgina anorganik moddalarni, dori bo'ladigan tuzlarni tayyorlagan. Toshko'mir smolasidan olingan xom benzolni ta'riflab bergen. Suyuq shisha xosil qilgan va undan kamyoviy idish tayyorlagan. O'simlik moddalarni quruq haydash orqali sirkal kislota olgan.

Musin—Pushkin Apollos Apollosovich (28.II.1760—30.IV.1805) rus kamyogari va mineralogi. Peterburg fanlar akademiyasining faxriy a'zosi. Mustaqil bi-lim olgan. Platina va xrom kamyosi va texnologiyasi ustida ishlangan. 1797 yili birinchi bo'lib kumush metalining zolini oldi, xromli achchiqtoshlarni kashf qilgan. Ko'pchilik akademiyalarning a'zosi bo'lgan.

Gurvich Lev Gavrilovich (27.III.1871—30.V.1926). Rus neftekimyogari. Kiev va Bazel universitetlarini tugatgan. 1899—1904 yillarda Peterburgda «Ximik» jurnalini chiqardi. 1920 yilda Ozarbayjon universitetida va politexnika institutida ishladi.

Asosiy ilmiy ishi neft kamyosi va katalitik kimyoga taalluqli. Adsorbsiya ustida ishlab, bunda fizik-kamyoviy tortilish kuchi borligini ko'rsatdi. Shu bilan adsorbsiya va desorbsiya jarayonlarini tushuntirdi. Neftni tozalash sanoatida geterogen katalizdan foydalandi. Alyumosilikat yordamida olefinlarning polimerlanishini isbotladi. Suv va neftdan emulsiya hosil qilish va uni ajratish mumkinligini amalda ko'rsatib berdi.

Peskov Nikolay Petrovich (18.1. 1880—15.VI. 1940). Rus fizik-kamyogari. Moskvada texnika bilim yurtini tugatgan. Leyptsig, Myunxen, Varshava, Moskva universitetlarida, Omsk va Ivanovo politexnika institutlarida ishlangan. Asosiy ilmiy ishlari kolloid kimyoga tegishli. Koagulyantlar ta'sirida liofob zollarning barqarorlashish mexanizmini tushuntirib berdi. Kolloid zarrachalar erish tezligining differentsial tenglamasini keltirib chiqardi. Iviqlarda baroforez, xemotaksis hodisalarinn kashf qildi.

Borshov Ilya Grigorevich (31.VII. 1833—12.V. 1878). Rus botanigi va kamyogari. Peterburg va Kiev universitetlarida ishlangan. Asosiy ilmiy ishlari kolloid sistemalarni o'rganishga bag'ishlangan. Kolloid zarrachaning tabiatini va tuzilishini hamda suvli sharoitda uning tashqi qismi gidrat pardasi bilan qoplangan bo'lishini aniqladi. Kolloid zarrachalarning diffuzion harakat tezligi zarrachaning katta-kichikligiga bog'likligini aniqladi.

DISPERS SISTEMALAR VA ULARNING KLASSIFIKATSIYASI

Kolloid kimyo yuqori molekulyar va yuqori dispers sistemalarning fizika-kamyoviy xossalarni fizika qonun-qoidalari asosida o'rganadigan mustaqil fandir.

Dispers so'zi lotincha bo'lib, tarqalmoq ma'nosini bildiradi. Dispers sistema deganda, bir modda zarrachalarining ikkinchi modda zarrachalari orasida bir tekis tarqalishiga aytiladi.

Dispers sistema eritmalar kabi ikki qismidan iborat. Eritmalarda ko'p qismi erituvchi va kam qismi eruvchi, dispers sistemalarda esa ko'p qismi dispers muhit, kam tarqalgan qismi dispers faza deb yuritiladi. (Masalan, tuproq zarrachalarining suvda tarqalib, loyqa suv hosnl qilishi. Bunda suv dispers muxit, tuproq zarrachalari dispers faza hisoblanadi.)

Dispers faza zarrachalarining katta-kichikligiga qarab dispers sistemalar uchga bo'linadi.

1. Chin dispers sistema, bunda faza zarrachalarining kattaligi 1 mkm - millimikron yoki nanometrdan kichik bo'ladi ($1 \text{ mmk} = 10^{-7} \text{ sm} = 10^{-9} \text{ m}$). Chin dispers sistema dispers fazani tashkil qiluvchi moddalarning xususiyatiga qarab ikkiga bo'linadi.

Agar faza elektrolitmas moddalar (mochevina, qand, glyukoza, spirt va boshqalar) dan iborat bo'lsa, molekulyar dispers sistema deyiladi.

Agar faza elektrolit moddalardan (tuzlar, asoslar, kislotalar va boshqalar) iborat bo'lsa, ionli-dispers sistema deyiladi. Chin dispers sistema tiniq, filtrlanadigan, pergament qog'ozdan o'tadigan, gomogen, optik jixatdan bo'sh, barqaror va eskirmaydigan xossalarga ega.

2. Kolloid dispers sistemada dispers faza zarrachalarining o'lchami 1 mmk dan 100 mmk gacha bo'ladi. (Masalan, gummi-arabik, jelatina, oltin, kumush va boshqa eritmalar.)

Kolloid dispers sistemalar - tiniq (tovlanadigan yoki opalestsentsiyalanadigan), filtr qog'ozdan o'tadigan, o'simlik va xayvon membranalaridan va pergament qog'ozdan o'tmaydigan, geterogen, yorug'lik o'tganda Tindal konusini hosil qiladigan, nisbatan barqaror va vaqt o'tishi bilan o'zgaradigan xususiyatlarga ega.

3. Dag'al dispers sistema — bunda dispers faza zarrachalarining o'lchami 100 mmkm dan katta bo'ladi. Bu sistema tiniqmas, filtrlanganda qog'oz filtrdan va pergamentdan o'tmaydigan, geterogen, yorug'likni qaytarish va sindirish, bekaror va o'zgarish xususiyatlari ega.

Sistemalardan eng axamiyatli kolloid dispers sistemadir. Bu sistema kolloid eritmalar yoki zollar ham deyiladi.

O'simliklarning turli a'zolaridagi to'qima suyuqliklari kolloid dispers sistemadan iborat. Ular o'simlikda suv almashinish va oziqlanish jarayonlarida ishtirok etadi.

Masalan, muxit suv bo'lsa — gidrozol, benzolda — benzozol, spirtda — alkozollar va hokazo. Ayrim sharoitlarda kolloid dispers sistemalar suyuq xolatdan qattiq holatga o'tib, gellar xosil qiladi. Bu holatda zol o'miga gel deb ataladi. Masalan, gidrogel, benzogel, alkogellar va hokazo.

Shu bilan birga kolloid dispers sistemada faza zarrachalari bilan muhit molekulalari orasida ma'lum bog'lanish va ta'sir kuchiga ega bo'ladi. Agar faza zarrachalari atrofida muhit molekulalari kam miqdorda bog'langan bo'lsa, bundan sistemalar liofob kolloidlar deb ataladi. Lio — so'zi grekcha bo'lib, eritma ma'nosini bildiradi. fob grekcha phobia so'zidan olingan bo'lib, yoqtirmaslik ma'nosini bildiradi. Masalan, oltin, kumush xlorid, temir va boshqa metall zollarining suvdagi kolloid eritmalarini.

Faza zarrachalari atrofida muhit molekulalari ko'p to'plansa, bunday sistema liofil sistema deb ataladi.

Fil — grekcharhilia so'zidan olingan bo'lib, yaxshi ko'rish ma'nosini bildiradi. Masalan, kraxmal, oqsil, o'rik elimi va boshqalarning suvdagi eritmalarini.

Dispers sistemalar dispers muxitda dispers fazalarning tarqalishiga va ularning agregat xolatiga qarab 9 xilga bo'linadi. Ammo sistemalarning ko'p qismini muhit tashkil qilgani uchun dispers muxitning aggregat xolati — gazsimon — G, suyuq — S va qattiq — Q

bo'lishiga qarab, dispers sistemalar uch gruppaga bo'linadi.

1. Dispers muhit gazsimon bo'lganda — q/g (qattiq modda — gazsimonda) —masalan, chang (tuproq zarrachalari havoda), tutun (kul zarrachalari havoda).

S/g (suyuq modda — gazsimonda)—masalan, bulut, tuman (suv zarrachalari havoda). Bunday sistemalar aerozollar deb yuritiladi.

G/g (gazsimon modda — gazsimonda)—masalan, havo (kislород, azotda). Bunday sistemada agregatlar hosil bo'lmaydi, chunki muhit bilan faza orasida sath chegarasi bo'limgani tufayli gomogen aralashma hosil qiladi.

2. Dispers muhit suyuqlik bo'lganda — Q/S (qattiq modda suyuqda) masalan, kumush, oltin, platina, metall gidroksidlari va tuproqning kolloid eritmalari.

Bunday sistema suspenziyalar deyiladi. S/S (suyuq modda suyuqliqda) — sut (yog' tomchilari suvda), suv tomchilari neftda, benzin tomchilari suvda bo'lgan emulsiyalar, g/s (gazsimon modda suyuqda)—gazlarning suyuqlikdagi emulsiyasi, ya'ni ko'piklar.

3. Dispers muhit qattiq modda bo'lganda.

Q/q (qattiq modda qattiqlikda)—po'lat-cho'yan, mis-oltin qotishmalari, rangli shishalar.

S/Q (suyuqlik qattiq moddada)—suv zarrachalari, parafinda, har xil iviq moddalar. G/q; (gaz qattiq modda)—g'ovakli jismlar — pemza, g'isht va non.

Bu sistemalar xalq xo'jaligining hamma tarmoqlarida, ayniqsa, qishloq xo'jaligida keng foydalaniladi. Turli mineral o'g'itlar, tuproq, loyqa suvlar, loy, qon, oqsil moddalar, polisaxarid eritmalari kolloid sistemalardir. Shu bilan birga qishloq xo'jaligida ishlatiladigan ko'pgina kimyoviy preparatlar suspenziya, emulsiya, tutun va tuman xolida ishlatiladi.

X-bob. KOLLOID ERITMALAR NING OLINISH USULLARI VA TOZALANISHI

Tayanch iboralar: dispers muhit va dispers faz; kolloid eritmalarning olinish usullari: dispercion, mexanik, ultratovush, kondensatsion, polimerlanish va polikondesatlanish usullari; dializ; elektrodializ; ultrafiltratsiya; tsentrifuga; va ultratsentrifuga tozalash usullari.

Kolloid eritmalar o'zining geterogenligi bilan chin eritmadan farq qiladi. Chunki kolloid zarrachalar erituvchi molekulasiga nisbatan juda katta bo'lib, ular orasida ajralish sirti hosil bo'ladi.

Chin dispers sistema dispers muhit va dispers fazada tarkib topgan mikrogeterogen sistemadan iborat. Chin dispers sistema quyidagi sharoitlarda hosil bo'ladi:

1) kolloid zarrachalarning o'lchamiga tarqaladigan moddalar zarrachalarining o'lchami yaqin bo'lishi kerak;

2) ajralish satxida kolloid zarrachalarni hosil qilgan ionli qavat va gidrat pardal stabilizatorlar yordamida saqlanish kerak; stabilizatorlar kolloid zarrachalar satxida yutilib, u erda elektr zaryadi xosil qiladi. Elektr zaryadi zarrachalarning o'zaro yaqinlashib, bir-biriga qo'shilishiga yo'l qo'ymaydi, barqarorlik yaratadi;

3) Dispers faz dispers muhitda yomon eruvchanlikka ega bo'lishi kerak. Demak, kolloid zarrachalar elektr zaryadli, gidrat pardali va turg'un bo'lishi kerak.

Ana shunday zarrachalardan tashkil topgan kolloid eritmalar o'zaro qarama-qarshi ikki usul bilan olinadi. Birinchi usul — dispersion usul (latincha dispergere ya'ni, maydalash demakdir), bunda kolloid eritmalar yirik zarrachalarni maydalash yo'li bilan hosil qilinadi; ikkinchi usul — kondensatsion usul, bunda ion yoki molekulalar o'zaro birlashib, kolloid zarrachalar hosil qiladi.

DISPERSION USUL

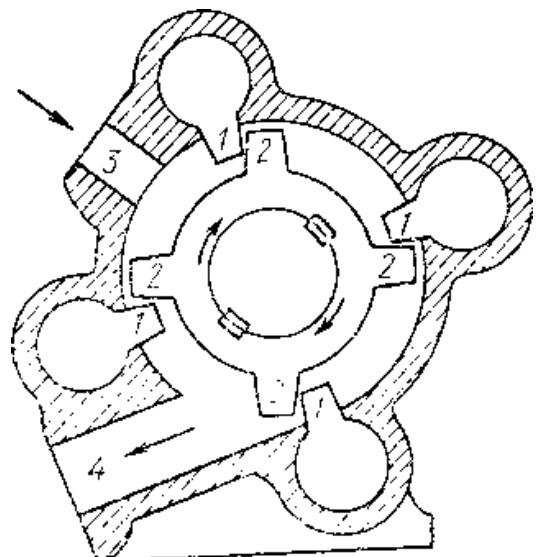
Zarrachalarni maydalash uchun ma'lum ish sarflanadi. Bu ish (A) hosil bo'layotgan zarrachalar satxi (S) ga to'g'ri proportsionaldir:

$$A=KS$$

K—moddaning tabiatiga, muhitga va maydalash usuliga tegishli koefitsient. Formuladan ko'rinish turibdiki, zarrachalarni qancha ko'p maydalash kerak bo'lsa, shuncha ko'p ish sarflanadi.

MEXANIK USULLAR

Bu usul, asosan, ma'lum kuch ta'sirida moddalarini maydalashga asoslangan. Shuning uchun maxsus sharli yoki kolloid tegirmonlardan foydalaniladi. Sharli tegirmon zinch yopiladigan silindr idish bo'lib, uning ichiga har xil o'lchamli po'lat yoki chinni sharchalar solingan bo'ladi. Zarrachalar o'lchami 50 — 60 mk (mikron) atrofida bo'ladi. Ichiga modda solinib tez aylantirilganda modda sharchalar zarbidan maydalanadi. Ammo moddalarning maydalish darajasi katta bo'lmaydi.



37-rasm. Kolloid tegirmon sxemasi.

1920 yilda Plausson ishlab chiqarish korxonalari uchun yuqori maydalash darajasini beradigan kolloid tegirmonni tuzib beradi. Bu tegirmon (37- rasm) silindrdan iborat bo'lib, silindrning ichki devorlarida tishchalar (1) bo'ladi va silindr ichidan parrakchalarga (2) ega bo'lgan, minutiga 20 000 gacha aylanadigan o'q o'tkazilgan.

Kolloid modda suyuqlik va stabilizator tegirmonga teshik (3) orqali solinadi, so'ngra o'qning tez aylanishi natijasida o'qdagi parrakchalar katta kuch bilan tishlarga urilib, maydalanadi va kolloid eritma hosil bo'ladi. So'ngra tegirmonning pastki teshigidan (4) tushirib olinadi. Bunday tegirmonlarda turli bo'yoqlar, farmatsevtika preparatlari, oltingugurt va grafitking kolloid eritmalari tayyorlanadi.

Oltingugurning kolloid eritmalari qishloq xo'jaligidagi o'simliklarning zararkunandalariga qarshi ishlatiladi.

ULTRATOVUSH USULI

Ultratovush usuli sanoatda keyingi yillarda keng qo'llanilmoqda.

Bu usulda tovush to'lqinlarining kuchli tebranishi natijasida muallaq zarrachalar maydalanib, tekis tarqaladi.

Ultratovush usulida oltingugurt, bo'yoq, simob, ko'rgoshin, rux, kauchuk, kraxmal va boshqa moddalarni disperslash mumkin.

PEPTIZATSIYA USULI

Bu usul moddalarni disperslovchi — peptizatorlar yordamida gel holatidan zol holatiga o'tishiga aytildi. Peptizatorlar eritmadiagi zarrachalarning yiriklashishiga sabab bo'ladigan koagullovchi ionlarni neytrallaydi. Masalan, Fe(OH)_3 zolini olishda oz miqdordagi FeCl_3 peptizator vazifasini bajaradi. Bu xolda temir ionlari kolloid zarrachalar sirtiga yutilib, ularga musbat zaryad beradi. Natijada bir xil zaryadli musbat ionlar bir-biridan itarilib tezda gidrozolga aylanadi, ya'ni cho'kma eritma xoliga o'tadi. Bu peptizatsiya jarayonini quyidagicha yozish mumkin:



KONDENSATSION USULLAR

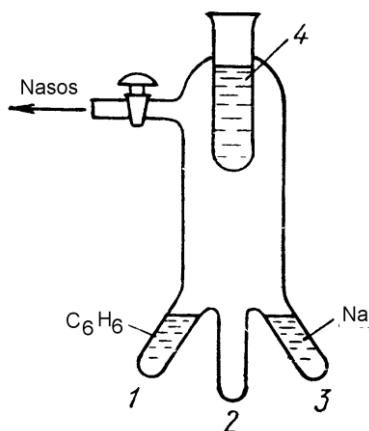
Bu usullar tabiatda keng tarqalgan bo'lib, asosan ikkiga bo'linadi: fizikaviy va kimyoviy kondensatsion usullar.

Fizikaviy kondensatsion usullar. Kondensatsiyalash jarayoni sistemada erkin energiya bilan solishtirma sathning kamayishi tufayli sodir bo'ladi. Masalan, tashqaridagi namlikning sovishi natijasida suv zarrachalari kondensatsiyalanib, kolloid sistema tumanini hosil qiladi.

Sovet olimlaridan S. Z. Roginskiy va A. I. Shalnikovlar suyuq dispers muhit va qattiq moddalarni bug'latib, sovuq sirtda kondensatlash yo'li bilan kolloid eritmalar hosil qilish asbobini yaratdilar.

Bu asbobning (39- rasm) 1-qismiga dispers muhit (benzol), 3- qismiga qattiq modda (Na) solinadi. Asbobning 1 va 3-qismlari qizdirilganda benzol va natriy bug'lanib, ular asbobning 4-qismi suyuq havo solingan sovitkich idishning sirtida kondensatsiyalanadi.

Suyuq havoning olinishi natijasida idish sirtida yig'ilgan benzol bilan natriy aralashmasi eritma holida asbobning 2-qismida yig'iladi. Bu usul qattiq moddalar, ayniqsa, ishqoriy metallarning kolloid eritmalarini olishda keng ishlatiladi.



38-rasm. Shalnikov va Roginskiy usulida kolloid eritma tayyor lanadigan asbobning sxemasi.

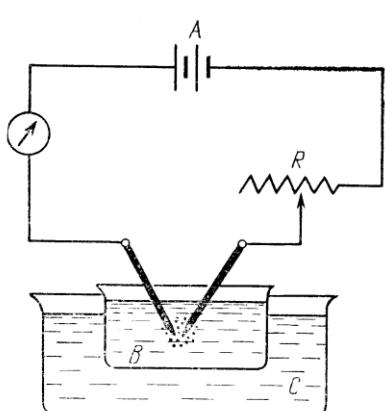
Fizikaviy usullardan yana biri, bu sistemada erituvchini o'zgartirish yo'li bilan olishdir. Masalan, oltingugurt va kanifol suvda erimaydi, ammo etil spiritda chin eritma hosil qiladi. Shu chin eritma ustiga oz miqdorda suv qo'shsilsa, oltingugurt molekulalari kondensatsiyalanib, kolloid eritma hosil qiladi.

Elektr yordamida moddalarni maydalab, kolloid eritmalar olish keng xo'jalik ahamiyatiga ega bo'ladi. Bu usulni 1898 yilda G. Breding taklif etgan. Bu usul bilan oltin, kumush, platina va boshqa qimmatbaho metallarning kolloid eritmalarini olinadi. Buning uchun shu metallarning o'zidan elektron tayoqchasi tayyorlab, elektr manbaiga ulangandan so'ng elektrodlar dispers muhit (H_2O) ga tushirilib, elektrodlar uchi bir-biriga tegishidan elektr yoyi hosil bo'ladi (39- rasm) va elektrodning bir qismi maydalanib, muhitga tarqaladi, natijala kolloid eritma hosil qiladi.

Bu usulni T. Svedberg takomillashtirib, 1905 yili yuqori chastotali o'zgaruvchan elektr tokidan foydalanib, temperaturada elektr yoyi hosil qilishga muvaffaq bo'ldi.

Bu usul bilan ishqoriy metallarning organik erituvchilardagi (efir) kolloid eritmalarini olindi.

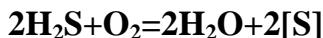
Kimyoviy kondensatsion usullar. Bu usullar kimyoviy reaksiyalar (oksidlanish, qaytarilish, almashinish, erimaydigan gidroliz va boshqa) natijasida yomon eriydigan moddalar hosil qilishga asoslangan.



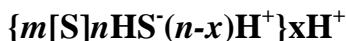
39-rasm. Metallarning zolini Elektr usuli bilan olish sxemasi.

A – o'zgarmas tok manbayi; R – reostat; B – Volta yoyi; C–sovutish aralashma.

a) Oksidlanish usulida eritmadi (H₂S) moddaning oksidlanishi (O₂) bilan kolloid eritma olinadi:



Oltingugurt zolining tuzilish formulasi:

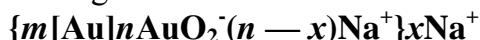


b) Qaytarish usuli metallarning kolloid eritmalarini olishda keng qo'llanadi. Bu usulda eritmadi ionlar elektron biriktirib olish tufayli atomlarga aylanadi va ular kondensatsiyalanib, kolloid zarrachalar hosil qiladi.

Masalan, oltin tuzining qaytarilish reaksiyasi:

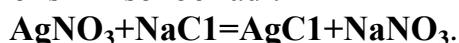


Hosil bo'lgan kolloid zarrachaning tuzilishi:

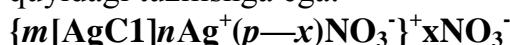


v) Almashinish usuli ikki modda ta'sirida ular molekulalaridagi atomlarning almashinishi natijasida qiyin eruvchan modda xosil qilishga asoslangan.

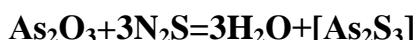
Bunga kumush xlorid zolini olish misol bo'ladi:



Bu yerda kolloid zarracha quyidagi tuzilishga ega:



Mishyak sulfid quyidagicha olinadi:

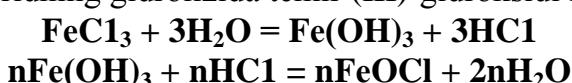


Kolloid zarracha quyidagi tuzilishga ega:



Gidroliz usuli bilan ba'zi tuzlarni gidrolizga uchratib, metall hidroksidi zollarini hosil qilinadi.

Masalan, temir (III)-xloridning gidrolizida temir (III)-hidroksidi hosil bo'ladi:

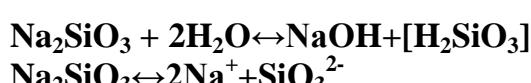


Kolloid zarrachaning tuzilishi:

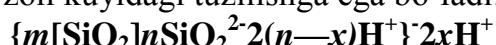


Gidroliz usuli silikat, volframmat, titanat va boshqa kislotalarning zollarini olishda keng qo'llaniladi.

Masalan, kremniy tuzidan uning suvda yomon eriydigan kislotasining kolloid eritmasi olinadi:



keyin borib, silikat zoli kuyidagi tuzilishga ega bo'ladi:



Yuqoridagi usullar kolloid dispers sistemalar olishda keng qo'llaniladi.

POLIMERLANISH VA POLIKONDENSATLANISH USULLARI

Bu usullar bilan yuqori molekulyar birikmalarning kolloid eritmalarini olinadi.

Sellyuloza, kraxmal, oqsillar, nuklein kislotalar, lignin, pentozanlar tabiiy yuqori molekulyar birikmalardir.

Shuningdek, qishloq xo'jaligida, qurilishda, meditsinada va boshqa soxalarda keng ishlataladigan sintetik plastmassalar, tolalar, kauchuk, elimlar yuqori molekulyar birikmalardir.

Yuqori molekulyar birikmalar polimer moddalar deb ataladi, ular bir necha ming quyi

molekulalarning (monomer) o'zaro birikishidan hosil bo'ladi.

Masalan, etilenning polimerlanishi natijasida yuqori molekulyar modda — polietilen hosil bo'ladi:



Polietilenning molekulyar massasi 20 000 ga teng.

Polietilenden tayyorlangan tiniq plynokalar qishloq xo'jaligida issiqxonalarini yopishda, sug'orish inshootlarining gidroizolyatsiyasida keng ishlatiladi.

Polikondensatlanish usulida quyi moddalar nnng birikishida yuqori molekulyar modda hosil bo'lishi molekuladan atom yoki atomlar gruppasi ajralib chiqishi bilan sodir bo'ladi.

Masalan, etilenglikolning polikondensatlanishida polietilen oksid hosil bo'lib, suv ajralib chiqadi:

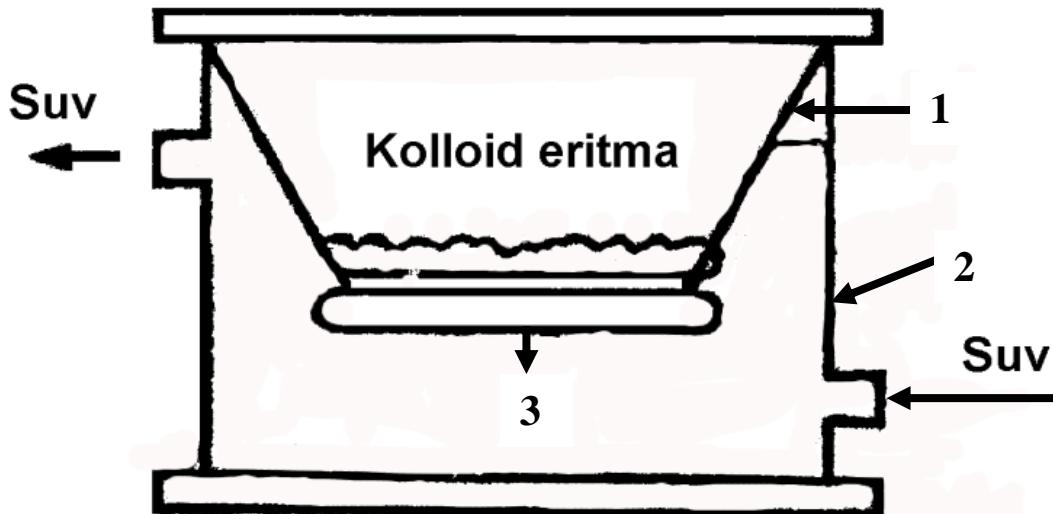


Yuqori molekulyar moddalar qishloq xo'jaligida tuproq strukturasini yaxshilashga va xosildorligini oshirishga yordam beradi.

KOLLOID ERITMALARNI TOZALASH USULLARI

Toza kolloid eritmalar olish uchun kolloid eritmalar tarkibida hosil bo'lgan elektrolit (asos, kislota, tuz) lar va boshqa aralashmalar yo'qotiladi. Kolloid eritmalarini tozalash uchun «dializ», «elektrodializ» va «ultrafiltratsiya» usullaridan foydalaniladi.

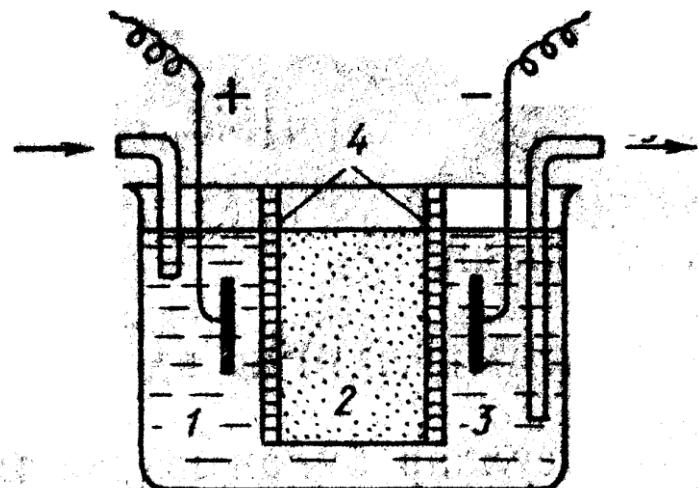
Dializ. Kolloid eritmalarini molekula va ion eritmalaridan (o'simlik, xayvon va sun'iy membranalardan o'tadigan aralashmalardan) tozalash dializ deb, unda ishlatiladigan asbob-uskunalar esa dializatorlar deb ataladi.



40-rasm. Dializator sxemasi:

1-kolloid eritma solingan idish,

2-suv oqib turadigan idish, 3-yarim o'tkazgich pardal membrana.



41-rasm. Elektrodializator sxemasi.

1,3- anod va katod elektrodlar tushirilgan idish qismlari, 2—kolloid eritma solingan bo'lim, 4— membranalar.

Kollodiy va tsellofanlardan sun'iy membrana tayyorlanadi. Kolloid eritmani tozalash uchun, uni sun'iy membrana xaltachasiga (1) solib (40-rasm), so'ngra suvli idishga (2) botiriladi. Kolloid eritmadi molekula va ionlar (elektrolitlar) parda orqali o'tib, suvda diffuziyalanib chiqib ketishi natijasida kolloid eritma tozalanadi. Dializ usuli kolloid eritmalarini laboratoriya sharoitlarida tozalashda keng ishlatiladi.

ELEKTRODIALIZ

Elektrodializ kolloid eritmalarini tozalashda eng qulay usul hisoblanadi. Elektrodializ — elektr toki yordamida: dializ jarayonini tezlashtirishdir. Ishlatiladigan asbob elektrodializator (41-rasm) deb atalib, u uch qismidan iboratbo'ladi. 1-qismiga anod elektrod o'rnatiladi, ikkita membrana parda (4) bilan ajratilgan 2-qismiga tozalanadigan kolloid eritma quyiladi, 3-qismiga katod elektrodi o'rnatiladi. Asbobning 1- va 2-qismlariga doimo oqar suv quyiladi. Elektr toki o'tkazilganda kolloid eritmadi manfiy ionlar anodga, musbat ionlar esa katodga tomon harakatlanadi, Buning natijasida ionlarning membrana pardasi orqali o'tishi tezlashadi va ular elektrod qismlarda to'planib, oqayotgan suv bilan yuvilib chiqib ketadi. Bu usul sanoatda jelatina va elim olishda keng qo'llaniladi.

Ultrafiltratsiya. Kolloid eritmalarini yarim o'tkazgich membranalar orqali filtrlanishiga ultrafiltratsiya deyiladi. Filtrlash jarayonida oddiy filtr qog'ozdan foydalanilmaydi, chunki undan kolloid zarrachalar osonlik bilan o'tadi, shuning uchun maxsus filtrlar (sellofan yoki kollodiy shimdirilgan filtr qog'oz) ishlatiladi. Filtrlashni tezlatish uchun ma'lum vakuum ustanovkasidan foydalaniladi.

Ultrafiltratsiyada kolloid zarrachalar (dispers faza) filtrda qoladi, dispers muhit esa filtratda bo'ladi. Bu usul yordamida har xil o'lchamdag'i teshiklarga ega bo'lgan yarim o'tkazgich membrana filrlarini ishlatish bilan har xil o'lchamdag'i kolloid zarrachalarni ajratib olish mumkin.

Tsentrifugalash usuli. 1913 yil A. V. Dumanskiy kolloid eritmalarida kolloid zarrachalarni tsentrifuga yordamida cho'ktirib ajratib olish mumkinligini ko'rsatdi.

Bu usulni takomillashtirib, Svedberg kolloid zarrachalarni cho'ktirishda hozirgi zamon ultratsentrifugasini (minutiga 60000 marotaba aylanadi) qo'lladi.

Ultratsentrifugalash usuli. Xozirgi vaqtida faqatgina kolloid eritmalar uchun emas,

balki oqsil moddalarni va yuqori molekulyar moddalarni xam ajratib olishda keng ishlataladi.

Kashfiyotlar yilnomasi

1861y T. Grem kolloid kimyoga asos soldi; «kristalloid» va «kolloid»lar haqida tushunchalarni kiritdi. Kollid eritmalarining tozalash usulini «dializ» deb atadi.

1864y T. Grem kolloid kimyoni yangi tushunchalar bilan boyitdi; «zol» va «gel» tushunchalarni kiritdi.

1898y G. Breding elektr yoyi yordamida noyob metallarning kolloid eritmalarini hosil qildi.

1913y A. V. Dumanskiy kolloid zarrachalarni tsentrafuga yordamida cho'ktirish mumkinligini ko'rsatdi. U birinchi bo'lib kolloid eritmlarni tozalash uchun tsentrafugadan foydalandi.

1920y S. Z. Roginskiy va A, I, Shalnikovlar fizik kondensatsion usulda kolloid eritmalarini hosil qilish asbobini yaratdilar.

1923-1924yy T. Svedberg ultratsentrifugani ixtiro qildi va ultratsentrifuga yordamida turli oqsillarning molekulyar massasini aniqladi.

Reyting nazorati uchun savol va masalalar

1. Kolloid kimyo nimani o'rghanadi?
2. Kolloid kimyo fanining asoschisi kim?
3. Kolloid kimyo fanini rivojlantirishda hissa qo'shgan qaysi rus va o'zbek olimlarini bilasiz? Ularning asosiy ilmiy ishlari bo'yicha ma'lumot bering.
4. Dispers sistemalar nima? Dispers sistemalar qanday klassifikatsiyalanadi?
5. Yuqori dispers sistemalarga nimalar kiradi?
6. Zol, dispers fazasi, dispers muhit, liofil, liofob sistemalar to'g'risida tushunchalar bering.
7. Aerozol, suspenziya va emulsiyalar nima? Ularga misollar keltiring.
8. Kolloid eritmalarning olinish usullarini bayon qiling.
9. Zollarning olinishini kondensatsion usuli nimaga asoslangan?
10. Fizikaviy kondensatsion usulning mazmun va mohiyatini bayon qiling.
11. Kolloid eritmalarining tozalash usularini bayon qiling.
12. $2\% \text{ FeCl}_3$ eritmasi va distirlangan suvdvan qanday qilib kolloid ertima tayyorlanadi? Fe(OH)_3 zolini olinish reaksiya tenglamasini yozing.
13. Oltin zoli NaAuO_2 tuzini natriy karbonat ishtirokida chumoli aldegidi bilan qaytarib olinadi. Sodir bo'lgan reaksiya tenglamasini yozing.

XI-bob. KOLLOID SISTEMALARING OPTIK, KINETIK VA ELEKTR XOSSALARI. KOLLOID SISTEMALARING OPTIK XOSSALARI

Tayanch iboralar: yorug'likning difraktsion tarqalishi; Reley qonuni; opalestsentsiya; Faradey-Tindal effekti; nefelometr; ultra mikroskop; elektron mikroskop; Broun harakati; sedimentatsion analiz; Donnanning membrana muvozanati.

Kolloid eritmalarining optik xossalari chin eritmalar hamda dag'al dispers sistemalarining xossalardan tubdan farq qiladi.

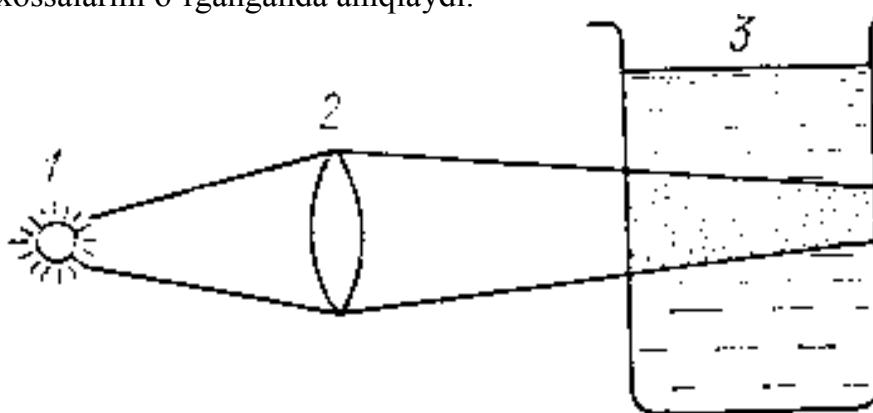
Kolloid eritmalarining optik xossalari ko'ra ularning tabiatini, kontsentratsiyasi va kolloid zarrachalarning katta-kichikligi aniqlanadi.

Dispers fazalarining o'lchamiga qarab tushayotgan yorug'lik ta'sirida kolloid eritma har xil rangga ega bo'ladi. Masalan, kumush kolloid eritmasida kumushning zarrachalari mayda bo'lsa (80—90 mmk), kolloid eritma to'q sariq va qizil rangli bo'ladi, agar kumush zarrachalari yirikroq bo'lsa (110 mmkm da) binafsha, 160 mkm da ko'k rangli bo'ladi.

Bu hol tushayotgan nurning to'lqin uzunligiga va zarrachalarning o'lchamiga bog'liq. Agar nurning to'lqin uzunligi dispers fazalaridan kichik bo'lsa, u xolda nur zarrachalar orqali to'siladi va sinib qaytadi: nurning to'lqin uzunligi zarrachadan katta bo'lsa, u holda zarrachalar orqali yorug'lik nuri tarqaladi.

Bu hodisani birinchi bo'lib rus olimi M. V. Lomonosov kuzatgan. Haqiqatdan ham kolloid eritmadagi zarrachalarning o'lchami (0,1 mk) tushayotgan ko'rindigan yorug'likning nur to'lqin uzunlididan (0,4—0,7 mk) kichik bo'lganligi uchun yorug'likning difraktsion tarqalishi sodir bo'ladi.

1857 yilda M. Faradey oltinning kolloid eritmasida bu hodisani mukammal o'rgandi. So'ngra uning shogirdi D. Tindal kolloid dispers sistemadagi zarrachalar yorug'likni tarqatishi natijasida dispers muhitda konussimon yorug'lik yo'li hosil bo'lishini tumanlarning xossalarni o'rganganda aniqlaydi.



42-rasm. Faradey-Tindal effekti:
1- yorug'lik manbai, 2- linza, 3 - kolloid eritma.

Xuddi shu xodisani chang ko'tarilgan xonani qorong'i qilib, bir teshik joyidan yorug'lik o'tkazilganda, konussimon yorug'lik yo'li ko'rinishidan kuzatish mumkin. Bu xodisa ikki olim nomiga Faradey-Tindal qonuni deb yuritiladi (42-rasm) va hodisaning o'zi Faradey-

Tindal effekti deyiladi. Bu effekt zolning disperslik darajasi ortishi bilan kuchayadi.

Ingliz fizigi D. Reley zarrachalarning nur tarqatishini o'rganib, kolloid dispers sistemada tarqalayotgan nuring yorug'lik darajasi (intensivligi) kolloid zarrachalarning soni va xajmining kvadratiga to'g'ri proportsional, tushayotgan nur to'lqin uzunligining to'rtinchisiga esa teskari proportsional bo'lishi xaqidagi qonuniyatini yaratdi.

$$J=KnV^2/\lambda^4$$

J — tarqalgan nuring yorug'lik darajasi (intensivligi); **K** — kolloid dispers sistemaning sindirish ko'rsatkichlariga bog'liq konstanta; **n** — zarrachalar soni; **V** — zarracha hajmi; **λ** — nuring to'lqin uzunligi.

Bu qonun kolloid eritmadi dispers faza zarrachalarining o'lchami 10^{-5} sm dan katta bo'lmaganda tatbiq etiladi. Shunda kolloid eritmadi dispers kontsentratsiyasi va ularning yorug'lik tarqatish xususiyati xaqida fikr yuritiladi.

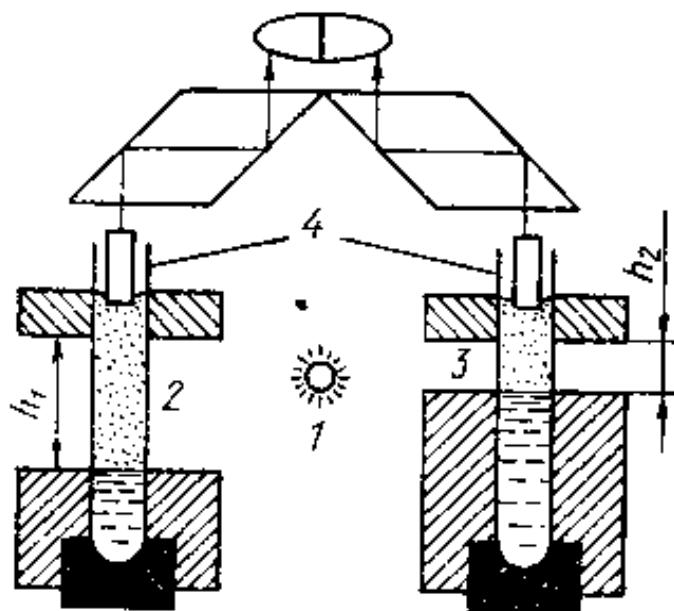
1907 yili L. I. Mandelshtam kolloid sistemada nurlarning tarkalish intensivligi dispers fazaning har xil optik xususiyatga ega bo'lishi tufayli kelib chiqishini ko'rsatdi.

1908 yili S. Smoluxovskiy ko'rsatishicha, kolloid sistemada bir xil o'lchamdagidagi dispers faza bo'lganda issiqlik ta'siri natijasida uning zichligi o'zgaradi va nurlarning tarqalish intensivligi har xil bo'ladi. Buning natijasida kolloid eritmalarining rangi o'zgaradi. Bu xodisa opalestsentsiya deyiladi.

Opalestsentsiya xodisasi fluorescentsentsiya xodisasiga o'xshaydi. Ammo fluorescentsentsiyada tushayotgan nur oddiy modda orqali yutilib, so'ngra bir xil uzunlikda nur chiqarib tarqalishda xosil bo'ladi.

Kolloid eritmalarida to'g'ri tushayotgan yorug'lik yon tomondan tushayotgan yorug'lik bilan almashtirilganda opalestsentsiya hosil bo'lishi yaqqol ko'rindi.

Kolloid sistemalarining nur tarqatish xossalari Faradey-Tindal effektiga asoslanib tuzilgan nefelometr, ultramikroskop va elektronmikroskoplar yordamida, o'rganiladi.



43-rasm. Nefelometr sxemasi:

1-yorug'lik manbai, 2, 3-o'zgaruvchan yoriqlar, 4- shisha silindrлar.

Nefelometr. Kolloid eritmalarining kontsentratsiyasi va undagi zarrachalarning o'lchami aniqlanadigan asbob nefelometr deyiladi.

Nefelometr (43-rasm) ikkita bir xil silindrik shisha idishdan iborat bo'lib, biriga kontsentratsiyasi ma'lum standart zol, ikkinchisiga kontsentratsiyasi noma'lum zol

to'ldiriladi. So'ngra ikki silindr yonidan yorug'lik nuri o'tkazilganda Tindal konusi hosil bo'ladi. Zollardan sochilayotgan nur asbobning yuqori qismidagi oynaga tushadi va u okulyar orqali kuzatiladi. Okulyar ko'zgusi doira shaklida bo'lib, teng ikkiga bo'lingan, uning bir yarmini standart eritmaning nurlari yoritsa, ikkinchi yarmini aniqlanadigan moddaning nurlari yoritadi.

Yoritilish yarim doiralarda har xil bo'lsa, silindrлarni yuqoriga yoki pastga tushirish bilan ularni bir xil ko'rinishga keltirish mumkin. Shu paytda zollarning yoritilayotgan qismlarining balandligi zollarning kontsentratsiyasiga teskari proporsional bo'ladi:

$$h_1/h_2 = C_2/C_1$$

bunda C_1 — standart zolning kontsentratsiyasi, h_1 — standart zolning balandligi, C_2 — sinaladigan zolning kontsentratsiyasi, h_2 — sinaladigan zolning balandligi.

Tekshirilayotgan kolloid eritmalarining kontsentratsiyasi quyidagi formula asosida aniqlanadi:

$$C_2 = h_1 C_1 / h_2$$

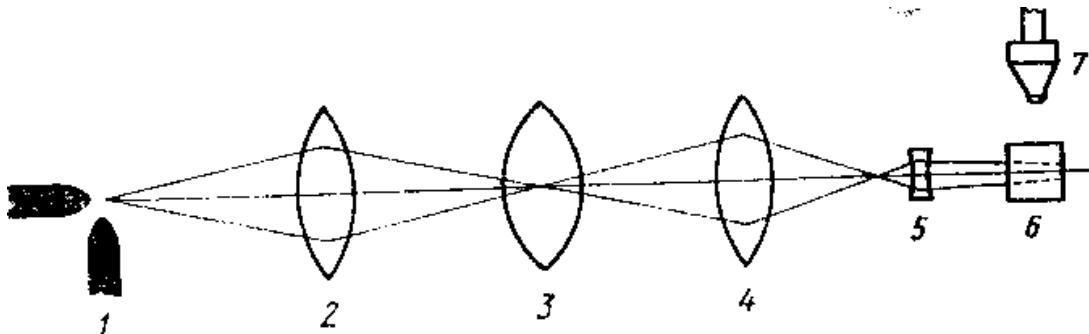
Kolloid zarrachalarning o'lchami ko'zga ko'rindigan yorug'lik nurining to'lqin uzunligidan kichik bo'lganligi uchun eng kuchli optik mikroskop bilan ham ularni ko'rib bo'lmaydi.

Sinaladigan kolloid eritmaning kontsentratsiyasi aniqlangandan so'ng undagi kolloid zarrachalarning hajmi (V_2) quyidagi formula bo'yicha topiladi:

$$V_1/V_2 = h_2/h_1; \quad V_2 = V_1 h_1 / h_2$$

Bunda V_1 — standart eritmadagi zarracha hajmi.

Ultramikroskop. Kolloid sistemalarda nuring tarqatish hodisasidan kolloid kimyoning rivojlanishida juda katta ahamiyatga ega bo'lgan ultramikroskopiya usulidan foydalaniladi.



44-rasm. Ultramikroskopning optik sxemasi:

1-yorug'lik manbai, 2, 4- yig'uvchi linzalar, 3-diafragma, 5-yorntuvchi ob'ekt, 6- kolloid eritma solingen kyuveta, 7- mikroskop.

Kolloid zarrachalarning o'lchami ko'zga ko'rindigan yorug'lik nurining to'lqin uzunligidan kichik bo'lgani uchun oddiy optik mikroskop yordamida bu zarrachalarni ko'rib bo'lmaydi. Bunga sabab shuki, kolloid zarrachalarga tushadigan nur to'lqinlari zarrachalarni aylanib o'tadi va sochilgan nurni ko'z bilan ko'rib bo'lmaydi.

Ultramikroskopni 1903 yilda Faradey-Tindal effekti asosida Zidentopf va Zigmondi yaratdilar (44-rasm). Oddiy mikroskop bilan ultramikroskopning farqi shundan iboratki, oddiy mikroskopda yorug'lik manbaidan tushayotgan nur kuzatilayotgan jism (ob'ekt) orqali o'tadi va kuzatuvchiga ko'rindi. Ultramikroskopda esa yorug'lik manbaidan kelayotgan yorug'lik nuri optik sistemalarda kuchaytirilib, to'g'ri burchak ostida qorong'i fonda yon tomondan kolloid eritmaga tushiriladi, ya'ni yorug'lik to'g'ridan-to'g'ri kuzatuvchi ko'ziga tushmaydi. Shunday qilib, ultramikroskopda kolloid zarrachalarning o'zi emas, balki shu zarrachalardan tarqalayotgan nur ko'rindi. Kolloid eritmadan tarqalayotgan

nurning intensivligi kolloid zarrachalarning eritmadagi kontsentratsiyasiga, ularning shakli va o'lchamlariga bog'liq.

Kolloid zarrachalar o'z shakliga ko'ra ikki gruppaga bo'li-nadi. Birinchi gruppaga o'lchamlari har tomonlama bir xil bo'lgan zarrachalar (shar yoki kub shaklidagi), masalan, oqsillarning, smolalarning kolloid eritmalari, ba'zi metallarning gidroksidlari kiradi. Ikkinci gruppaga gabarit o'lchamlari turlichha bo'lgan kolloid zarrachalar kiradi. Bularning shakli bargsimon (Fe(OH)_3 zoli), tayoqchasimon (V_2O_3 zoli), ipsimon, zanjirsimon (sovun, antraxinon zarrachalari) bo'lishi mumkin.

Ultramikroskopda kolloid eritmalarini kuzatganimizda bizga zarrachalarning shakli ham, o'lchamlari ham ko'rinxmaydi. Shunga qaramay, ultramikroskop yordamida bilvosita yo'il bilan kolloid zarrachalarning o'lchami va shaklini aniqlash mumkin. Buning uchun ma'lum V hajmdagi zolda bo'lgan zarrachalar soni γ ultramikroskop yordamida vizual sanab topiladi. Ayni eritmada erigan dispers fazaning massasini bilgan holda eritmadagi barcha zarrachalar soni xisoblab topiladi. So'ngra dispers fazaning zichligini e'tiborga olib, kolloid zarrachalarning xajmi va o'lchamarini topish mumkin. Zarrachalarning zichligi d , kolloid eritmaning og'irlilik kontsentratsiyasi C (g/l), ultramikroskopga olingan zolning hajmi V va shu hajmdagi zarrachalar soni γ bo'lsa, hajm birligidagi zarrachalar, soni quyidagiga teng bo'ladi:

$$n = \gamma/V$$

Alovida zarrachalarning massasi $t=c/n$ va zarrachaning xajmi $w=m/d$ bo'ladi. U holda

$$w = c/nd = cV/vd$$

Zarracha kub yoki shar shaklida deb qaraladigan bo'lsa, ularning o'lchamarini quyidagi formulalar yordamida topish mumkin:

$$l = \sqrt{\frac{IV}{\nu \cdot d}}, \text{ bunda } l \text{ — kub shaklidagi zarracha qirrasi, } r = 2\sqrt{\frac{3IV}{4\pi\nu \cdot d}} \text{ bunda } r \text{ — shar shaklidagi zarracha diametri.}$$

ELEKTRON MIKROSKOP

Keyingi 20—30 yil ichida optik mikroskoplar bilan bir qatorda elektron mikroskoplar keng qo'llanilmoqda. Bunday asbobda yorug'lik nurlari o'rniga elektron nurlari ishlatiladi. Shuning uchun shisha linzalari o'rniga elektromagnit maydonidan foydalaniadi va elektron nurining manbai sifatida volfram simi ishlatiladi.

Volfram simi qizdirilganda undan elektronlar oqimi sochilib, elektromagnit maydoni orqali kolloid eritmadan o'tadi va maxsus ekranda zarrachalarning shakli kattalashgan holda ko'rindi.

Elektron mikroskop tirik (o'simlik, hayvonot) organizmdagi hujayralarning tuzilishini va ulardagi har xil kasalliklarni qo'zg'atuvchi mikrob va viruslarni aniqlashda keng qo'llaniladi.

KOLLOID ERITMALARNING MOLEKULYAR-KINETIK XOSSALARI

Chin eritmalardagi molekulyar-kinetik xossalar to'la-to'kis kolloid eritmarda mavjudligi aniqlangan. Kolloid eritmarda zarrachalarning shakli va o'lchami har xil bo'lib, ularda sodir bo'ladigan molekulyar-kinetik xossalar chin eritmarnikiga nisbatan sustroq bo'ladi.

Diffuziya, Broun harakati, osmos va sedimentatsiya hodisalari kolloid eritmalar

molekulyar-kinetik xossalaringin asosini tashkil etadi.

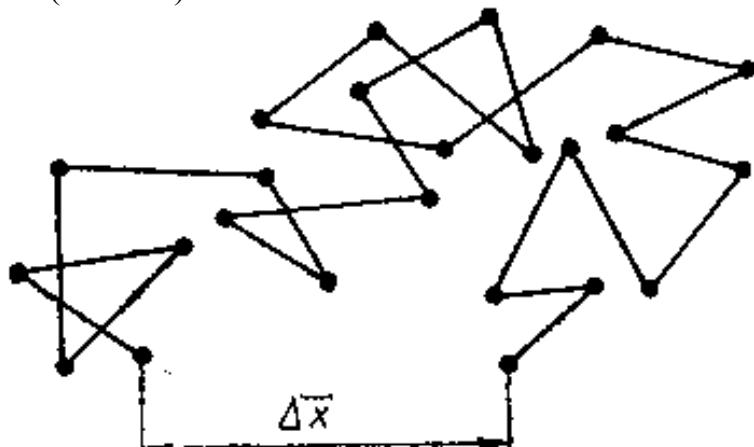
Ervuchining erituvchida va dispers fazaning dispers muhitda o'z-o'zicha teng tarqalishiga diffuziya hodisasi deyiladi.

1869 yili rus olimi I. G. Borshchov diffuziyalanish tezligi zarrachalarning o'lchamiga bog'liq shuning uchun diffuziyalanish tezligi chin eritmalariga nisbatan kolloid eritmalarida kichik bo'lishini aniqladi.

Diffuziya jarayoni qaytmas jarayon bo'lib, terilarni osh-lashda, gazlamalarni bo'yashda, har xil konservalar tayyorlashda, shuningdek xalq xo'jaligining turli sohalarida keng ishlatiladi.

BROUN HARAKATI

1827 yili ingliz botanigi R. Broun gul changining suvda tarqalganligini mikroskop yordamida kuzatib, gulning chang zarrachalari eritmada uzlusiz, tartibsiz harakat qilayotganini aniqladi (45-rasm).



45-rasm. Bir zarracha broun harakatining sxemasi.

Broun chang zarrachalari tirik organizmdan olinganligi uchun shunday harakatdami deb o'ylardi, ammo bu harakatni anorganik va organik moddalardan tayyorlangan emulsiya va suspenziya — kolloid eritmalarida kuzatgandan so'ng, o'zining gumoni noto'g'ri ekanligiga ishondi. Bu hodisa Broun harakati deb nom oldi. Broun xarakati moddalarning tabiatigagina emas, balki temperaturaga va zarrachalarning o'lchamiga ham bog'liq, zarrachalar kattalashgan sari Broun harakati kamayib boradi.

Masalan, zarrachalarning o'lchami 1 — 3 mk bo'lganida Broun harakati kuchli bo'lib, 4 — 5 mk da kuchsiz va 5 mk dan katta bo'lganda to'xtaydi.

Zarrachalar uzlusiz, tartibsiz harakatlanishi natijasida bir nuqtadan ikkinchi nuqtaga siljiydi va shu nuqtalar orasidagi masofa siljish qiymati ΔX deb ataladi.

1906 yili Eynshteyn gaz qonunlariga asoslanib, Broun harakatidagi siljish qiymatini quyidagi formula bilan aniqladi:

$$\Delta X^2 = RT\Delta t / 3N\pi\eta r$$

ΔX^2 — siljish qiymatining kvadrati, R — gaz konstantasi, T — absolyut temperatura, Δt — vaqt, N — Avogadro soni, η — suyuqlikning qovushoqligi, r — zarrachaning radiusi.

Broun harakati tabiatidagi zarrachalarning harakatini materialistik tushunchalar asosida isbotlashda katta ahamiyatga ega bo'ldi. Kolloid eritmardagi zarrachalarning og'irlik kuchi ta'sirida eritma tagiga cho'kishi sedimentatsiya xodisasi deryiladi. Bu jarayonda birinchi navbatda og'ir (katta) zarrachalar cho'kadi, so'ngra qolgan zarrachalar massasiga qarab cho'kaveradi.

Masalan, loyqa suv turishi natijasida undagi tuproq zarrachalari cho'kib, suv tiniqlashadi. Ayrim kolloid eritmalarda sedimentatsiya hodisasi sust bo'lib, zarrachalar cho'kmaydi, suv tiniqlashmaydi, bunday xolda zarrachalarga markazdan qochuvchi kuch ta'sir ettiriladi. Buning uchun tsentrifugalar ishlataladi.

Sedimentatsiya usuli bilan kolloid eritmalardagi zarrachalarning o'lchami va ularning molekulyar massasi aniqlanadi.

KOLLOID ERITMALARNING OSMOTIK BOSIMI

Chin eritmalarga o'xshash kolloid eritmalarda ham osmotik bosim mavjud. Kolloid eritmalarda zarrachalar soni ma'lum hajmda chin eritmalarga nisbatan kam bo'lgani uchun ularda osmotik bosim kichik bo'ladi. Kolloid eritmalardagi osmotik bosimni topish uchun Vant-Goff formulasidan foydalaniladi:

$$P = nRT/N$$

P — osmotik bosim, **n** — zarrachalar soni, **N** — Avogadro soni, **R** — gaz konstantasi, **T** — absolyut temperatura.

Kolloid eritmalarning osmotik bosimini aniqlash bilan ularning molekulyar massasi aniqlanadi.

DONNANNING MEMBRANA MUVOZANATI

Kolloid eritmalarning yarim o'tkazuvchi parda yoki membranadan o'tmaslik xususiyatidan foydalanib, ular har xil elektrolitlardan tozalanadi.

Ammo membrananing bir tomoniga va ikkinchi tomoniga elektrolitlar qo'yib, Donnan birinchi bo'lib kolloid eritmaning osmotik bosimini aniqladi. U eritmalarning osmotik bosim eritmaning kontsentratsiyasiga emas, balki elektrolitning ikki tomonda notekis tarqalishiga bog'liq bo'lishini isbotladi.

Masalan:

Kolloid eritma		Membra		Elektrolit	
na					
R	Na⁺	C₁	C₁	Na⁺	Cl⁻
				C₂	C₂

C₁ va **C₂** — ionlarning kontsentratsiyasi.

Vaqt o'tishi bilan elektrolit ionlari o'ngdan chap eritmaga o'ta boshlaydi va bu ionlar **X** bilan belgilanadi. Kolloid anioni o'zgarmaydi.

Natijada eritmalar muvozanat holatga kelganda sistema quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

Kolloid eritma			Membra		
R	Na⁺	Cl⁻	Na⁺	Cl⁻	
C₁(C₁+x)x			(C₂-x)	(C₂-x)	

Bu muvozanat uchun Donnan tenglama chiqaradi va u tenglama «Donnan tenglamasi» nomi bilan ataladi:

$$x(C_1+x) = (C_2-x)(C_2-x)$$

$$C_1+x=(C_2-x)^2$$

X — qiymat quyidagicha topiladi:

$$x=C_2^2/C_1+2C_2$$

Demak, NaCl elektroliti membrananing ikkala tomoniga teng tarqalmagani uchun eritmada qo'shimcha osmotik bosim hosil bo'ladi va bosim **«Donnanning osmotik bosimi»** deyiladi.

Donnanning membrana muvozanati liofob kolloid va yuqori molekulyar eritmalarining osmotik bosimini aniqlashda keng qo'llaniladi.

Kashfiyotlarning yilnomasi

1827y R. Broun gul changining zarrachalari eritmada uzluksiz tartibsiz harakatda ekanligini aniqladi.

1857y M.Faradey, keyinroq D. Tindal dispers sistemalarda yorug'likni tarqalishi natijasida dispers muhitda konussimon yorug'lik yo'li hosil bo'lishini aniqladilar (Faradey - Tindal effekti).

1869y I.G. Borshchov diffuziyalanish tezligi zarrachalarning o'lchamiga bog'liqligini topdi.

1871y D. Reley dispers sistemada tarqalayotgan nuring yorug'lik darajasi kolloid zarrachalarning soni, xajmi va tushayotgan to'lqin uzunligiga bog'liqligini aniqladi.

1902y G. Zidentopf va R. Zigmondi ultramikroskopni ixtiro qildilar.

1908y S. Smoluxovskiy opalestsentsiya xodisasini kashf etdi.

1910y F. Donnan membrana muvozanat nazariyasini yaratdi.

1936y N. A. Figurovskiy sedimentatsion analizning tortma usulini yaratdi.

Reyting nazorati uchun savol va masalalar

1. Kolloid eritmalarining optik xossalari bayon qiling.
2. Kolloid eritmalarining rangi nimalarga bog'liq?
3. Faradey-Tindal effektini izohlang.
4. Reley qonunini ta'riflang va matematik ifodasini yozing.
5. Zollarda opalestsentsiya xodisasini qanday tushintirish mumkin?
6. Nefelometr, ultramikroskop va elektron mikroskoplar bilan ishlang tartibini bayon qiling.
7. Elektron mikroskopning yaratilishi elektronning qanday xossalariiga asoslangan?
8. Kolloid eritmalarining osmotik bosimi qanday aniqlanadi?
9. Broun harakti nima va qanday tabiatga ega?
10. Broun harakatida zarrachalarning o'rtacha kvadrat siljishi nimalarga bog'liq?
11. Donnanning membrana muvozanati mohiyatini tushintiring.
13. Donnanning «osmotik bosimi» deb nimaga aytildi?

XII-bob. KOLLOID ERITMALARNING BARQARORLIGI NAZARIYASI

Tayanch iboralar: kinetik va agregativ barqarorlik; liofob kolloidlar; elektrofarez; elektroosmos; qo'sh elektr qavat; elektrokinetik potensial (ξ -dzeta); adsorbsion qavat; diffuzion qavat; mitsella; liofil kolloidlar; izoelektrik nuqta; qovushqoqlik; erkin va bog'langan suv; bo'kish.

Kolloid eritmalar ortiqcha erkin energiyaga ega bo'lgani sababli termodinamik beqaror sistemalardir. Dispers faza solishtirma sirti juda katta bo'lganidan ortiqcha sirt energiyasi hosil bo'ladi. Termodinamikaning II qonuniga ko'ra, bu erkin energiya o'zining eng kichik qiymatiga intiladi. Erkin energiyaning minimumga intilishi dispers faza zarrachalari bilan dispers muhit orasidagi sirtning kamayishi bilan sodir bo'ladi. Sirtning kamayishi zarrachalarning molekulalar kuchlar ta'sirida yiriklashishi bilan boradi.

N. P. Peskov (1922) kolloidlar haqidagi ta'limotga kinetik (sedimentatsion) va agregativ barqarorlik tushunchalarini kiritdi. Kinetik barqarorlik deganda dispers sistemalarning og'irlik kuchiga bardosh berish xususiyati tushuniladi. Bu barqarorlik broun harakati tufaylidir. Bundan tashqari, kinetik barqarorlikka ta'sir etuvchi boshqa omillar — zarrachalarning disperslik darajasi, dispers muhit qovushoqligi, dispers faza xamda dispers muhit zichliklari orasidagi farq va boshqalar. Shu omillardan kolloid sistemalarning kinetik barqarorligiga dispers faza zarrachalarining disperslik darajasi katta ta'sir qiladi. Zarrachalarning o'lchami qancha kichik bo'lsa (ya'ni disperslik darajasi qancha yuqori bo'lsa), kolloid sistema shuncha barqaror bo'ladi. Shuning uchun dag'al dispers sistemalarning (masalan, suspenziyalarning) kinetik barqarorligi kam, kolloid eritmalarни yuqoridir. Zarrachalarning og'irlik kuchi ta'sirida cho'kish tezligi yo'q darajada kam bo'lgan sistemalar kinetik barqaror sistemalar deyiladi.

Agregativ barqarorlik deganda dispers faza zarrachalarishng disperslik darajasini saqlash xususiyati tushuniladi. Bunday barqarorlikning sababi, birinchidan, kolloid zarrachalar zaryadining bir xil ekanligi sababidan ular yiriklasha olmaslngi bo'lsa, ikkinchidan, kolloid zarrachalar erituvchi molekulalari-dan iborat solvat qavat bilan qurshab olinganligidir.

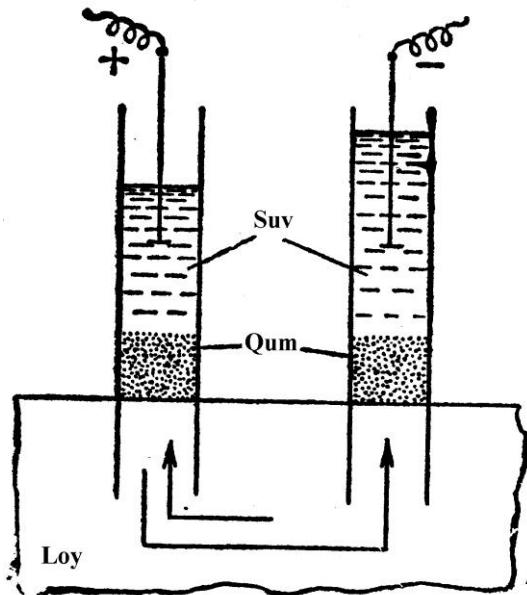
B. V. Deryagin ta'limotiga ko'ra solvat qavat egiluvchanlik va yuqori qovushoqlikka ega bo'lib, zarrachalarning o'zaro yopishishiga to'sqinlik qiladi.

Shunday qilib, agregativ va kinetik barqarorlik faktorlari o'zaro farq qiladi. Bu farq shundan iboratki, temperaturaning ko'tarilishi kolloid zarrachalarning cho'kishiga to'sqinlik qilishi bilan bir vaqtida shu zarrachalarning yiriklashishiga, ya'ni agregatlanishiga ham yordam beradi. Agar broun harakati intensivligining oshishi zarrachalarning cho'kishiga qarshilik qilsa, zarrachalar shu broun harakati natijasida o'zaro to'qnashib yiriklashadi.

LIOFOB KOLLOIDLAR KOLLOID SISTEMALARDA ELEKTROKINETIK XODISALAR

1808 yil Moskva universitetining professori F. F. Reyss kolloid zarrachalar elektr maydonida elektrodlar tomonga harakat qilishini aniqladi. U quyidagicha tajriba qildi: bir

bo'lak loy olib, unga ikkita shisha nayni botirdi va ularga avval teng miqdorda tozalangan qum, uning ustidan bir xil balandlikda distillangan suv soldi. Naylarning ichiga metall elektrodlar botirib, bu elektrodlarni doimiy tok manbaiga uladi. Bir ozdan keyin musbat qutbli nay ichidagi suvning loyqalanganini, bu qutbli suvning sathi bir oz pastga tushgani va manfiy qutbli suvning sathi bir oz ko'tarilganini kuzatdi. Manfiy qutbli naycha ichidagi suv loyqalanmaydi. Bundan loy zarrachalari manfiy zaryadga ega ekanligi ko'rindi va bu zarrachalar qarama-qarshi zaryadli elektrod tomonga tortilishi sababli musbat elektrod tushirilgan naychadagi suv loyqalanadi. Loyning kolloid zarrachalarini qurshab olgan suv musbat zaryadlangani uchun suv manfiy elektrodga tomon tortiladi va suv sathi ko'tariladi (46-rasm).



46-rasm. Reyss tajribasi.

Bu xodisa boshqa kolloid dispers sistemalari uchun ham xosdir. Dispers fazalarining elektr maydonida qarama-qarshi elektrod tomoniga harakatlanishiga elektroforez deyiladi.

Dispers muhitning tashqi elektr maydoni ta'sirida g'ovak diafragma orqali elektrodlar tomonga xarakatlanishiga elektroosmos deyiladi.

Laboratoriya sharoitida elektroforez yordamida kolloid zarrachalarning zaryadini aniqlash mumkin.

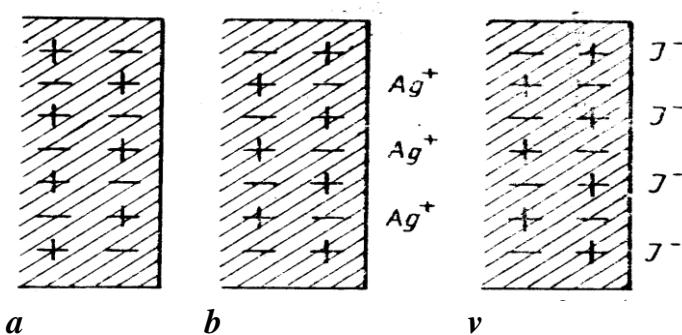
Musbat zaryadli zarrachalarga, masalan, Fe, Al, Cr, Th, Se metallarning gidroksidlari, asosli bo'yoqlar, kislotali muxitdag'i oqsillar kiradi. Au, Ag, Pt, Sb, Cu metallarning zollari, As, Cd, Sb, Pb metallarning sulfidlari, oltingugurt, silikat kislota, kislotali bo'yoqlar, sovun, kraxmal, gumus, latekslar, tuproq kolloidlari manfiy zaryadli kolloidlarga misol bo'laoladi.

Kolloidlarning elektr xossalariini o'rganish katta nazariy axamiyatga ega bo'lib, u kolloidlarning strukturasini va xossalariini bilishga yordam beradi. Kolloidlarning elektr xossalariini bilishning amaliy ahamiyati xam katta. Elektroforez neftni suvsizlantirishda, chinni, sopol ishlab chiqarish sanoatida, suspenziya va keramik massa tayyorlashda, radiolampalar uchun aktivlantirilgan katodlar yasashda, latekslardan rezina buyumlar olishda ishlatiladi. Elektroosmos usuli torfni va yog'ochni quritishda qo'llaniladi. Elektroosmos qishloq xo'jaligida ham qo'llaniladi.

QO'SH ELEKTR QAVAT

Geterogen dispers sistemalarda fazalar chegarasida qo'sh elektr qavat va potensiallar farqi xosil bo'ladi. Buning ikkita sababi bor. Potensiallar farqi hosil bo'lishining bиринчи sababi potensial aniqlovchi ionlarning adsorbsiyalanishidir. Buni quyidagi misoldan ko'rish mumkin. AgNO_3 bilan KI ning o'zaro reaksiyasi uchun moddalar ekvivalent miqdorda olinsa, quyidagicha almashinish reaksiyasi boradi:

$\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI} + \text{KNO}_3$ Hosil bo'layotgan AgI suvda yomon eruvchi bo'lgani uchun cho'kma hosil qiladi. AgI kristallari eritmadiagi Ag^+ va I^- ionlari bilan muvozanat holatida bo'ladi. (25°C da AgI ning to'yigan eritmasida Ag^+ va I^- ionlari har birining kontsentratsiyasi $8,9 \cdot 10^{-9}$ mol/g ga teng). Muvozanat sharoitida AgI kristallari sirtidan kancha Ag^+ va I^- ionlari eritmaga o'tsa, shuncha Ag^+ va I^- ionlari eritmadan kristall holatiga o'tadi. Natijada AgI kristalining sirti xech qanday zaryadga ega bo'lmaydi (47-rasm, a).



47-rasm. AgI kristallari sirtining tuzilishi:

- a) begona tuzlar bo'lmaganda, b) AgNO_3 ortiqcha bo'lganda;
- v) KI ortiqcha bo'lganda.

Tajriba uchun olingan AgNO_3 ning miqdori KI ning ekvivalent miqdoridan ko'proq bo'lsa, eritmadiagi Ag^+ ionlari I^- ionlaridan ortiqcha bo'ladi. Bunda AgI sirtida Ag^+ ionlari adsorbsiyalanadi va AgI kristallarining sirti musbat zaryadlanadi (47-rasm, b)

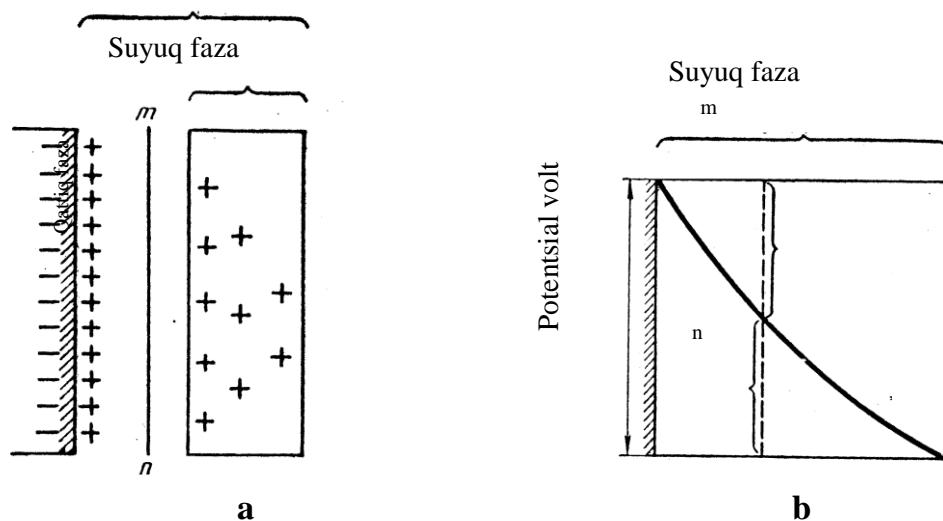
Tajriba uchun olingan AgNO_3 ning miqdori KI ning miqdoriga nisbatan kamroq bo'lsa, eritmadiagi I^- ionlarining miqdori Ag^+ ionlarinikiga qaraganda ko'proq bo'ladi. Bunda AgI kristallari sirtida I^- ionlari ko'proq yig'ilishi natijasida AgI kristall sirti manfiy zaryadlanadi (47-rasm, v).

Kristallar sirti biror zaryadga ega bo'lgandan keyin kristall yaqinida uning zaryadini kompensatsiyalovchi qarama-qarshi zaryadli ionlar yig'iladi. Shunday qilib, kristall sirt bilan eritma o'rtasida qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi. AgI kristali Ag^+ ionlarini adsorbsiyalaganda qo'sh elektr qavatining ichki qavatini Ag^+ ionlari, tashqi qavatini esa NO_3^- ionlari tashkil etadi. I^- ionlari adsorbsiyalanganda qo'sh elektr qavatining ichki qavatini I^- ionlari, tashqi qavatini esa K^+ ionlari hosil qiladi.

Qo'sh elektr qavatining hosil bo'lishi natijasida qattiq faza bilan eritma chegarasida potensiallar farqi vujudga keladi. Bu potensial kristall va eritma uchun umumiy bo'lgan ionlarning kontsentratsiyasiga bog'liq. Massalan, AgNO_3 va KI lar orasidagi reaksiyada AgNO_3 ortiqcha olingan bo'lsa, Ag^+ ionlari, KI ortiqcha olingan bo'lsa, I^- ionlari kristall bilan eritma uchun umumiy ionlardir. Ikkala faza uchun umumiy bo'lgan va eritmada uning kontsentratsiyasi shu fazalar o'rtasida potensial hosil qiluvchi ionlarni potensial aniqlovchi ionlar deyiladi. Potegtsial aniqlovchi ionlar qo'sh elektr qavatining ichki qavatini tashkil qiladi.

Kristall tarkibiga kiruvchi ionlardan boshqa ionlar ham potensial aniqlovchi ionlar bo'lishi mumkinligi aniqlangan. Bunday ionlarning o'lchami kristall panjarani tashkil qiluvchi ionlar o'lchamiga teng yoki yaqin bo'lishi kerak. AgI kristali uchun Γ^- ionidan tashqari Br^- , Cl^- , CH_3^- , CNS^- ionlari potensial aniqlovchi ionlar bo'lishi mumkin.

Kolloid zarracha sirtida zaryad xosil bo'lishini ikkinchi sababi qattiq faza sirtidagi molekulalarning ayni suyuqlikda dissotsilanishidir. Zarracha bilan mustahkam bog'lanmagan ion dispers muxitga o'tib, zarracha sirtida u bilan mustahkam bog'langan ion qoladi. Shunday yo'l bilan, masalan, silikat kislota zolida potensial xosil bo'ladi. Bunda kolloid zarracha sirtidagi H_2SiO_3 molekulalari dissotsilanib, H^+ ionlari suyuqlikka o'tadi.



48-rasm. Qo'sh elektr qavatining sxemasi:

a) zaryadlarning joylanishi, b) potentsnalning pasayish chizig'i.

SiO_2^{2-} ionlari esa qattiq fazaga adsorblanadi. Qator yuqori molekulyar birikmalar eritmalarida ham shu yo'sinda qo'sh elektr qavati hosil bo'ladi.

Qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishi haqidagi ta'limotni birinchi bo'lib olimlardan Kvinke (1859) yaratgan, Gelmgolts (1879) ishlarida bu ta'limot rivojlandi. Elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasi rivojlanishi va ionlar haqida tushuncha kiritilgandan keyin Gui (1910) qo'sh elektr qavatga doir yangicha nazariya yaratdi. Gui nazariyasiga ko'ra qo'sh elektr qavat diffuzion xarakterga ega.

Keyinchalik, qo'sh elektr qavat haqidagi nazariya Shtern (1924) ishlarida, shuningdek rus olimlaridan A. F. Frumkin va B. N. Deryagin ishlarida yanada mukammal rivoj topdi.

Qo'sh elektr qavatning hozirgi zamон ta'limotiga ko'ra suyuq va qattiq fazalar bir-biriga nisbatan xarakatlanganda ularning o'zaro ishqalanish tekisligi qattiq fazadan ma'lum masofada yotadi (48-rasm, a dagi *tp* chizig'i).

2—3 molekula qalinlikdagi suyuqlik qavati fazalar o'zaro harakatlanganda qattiq faza bilan birga qo'zg'almas holda saqlanib, u bilan birga harakat qiladi. Boshqacha aytganda, kolloid zarracha sirtida adsorbtion qavat hosil bo'lib, bu qavatga faqatgina qattiq faza zaryadiga qarama-qarshi zaryadli potensial aniqlovchi ionlargina emas, balki qisman qarshi ionlar ham kiradi va ular qattiq faza bilan birga harakatlanadi. Qarshi ionlarning qolgan qismi diffuzion qavat hosil qiladi. Bu qavatda ionlar kontsentratsiyasi kolloid zarrachadan uzoq» lashgan sari kamayib boradi.

Qo'zg'almas adsorbtion qavatga kirgan qarshi ionlar qattiq fazaning zaryadini qisman kompensatsiyalaydi, ya'ni bu zaryadni qisman kamaytiradi, xolos. Qattiq faza umumiy potensialining bir qismigina neytrallangan bo'ladi.

Qattiq faza sirtining umumiyligi potensiali termodinamik potensial deyiladi. U vaqtida qo'sh elektr qavatning qo'zg'aluvchan (diffuzion) va qo'zg'almas (adsorbsion) qismlari orasida paydo bo'lgan potensiallar farqi elektrokinetik potensial deyiladi va u ζ (dzeta) harfi bilan belgilanadi, shuning uchun dzeta-potensial deb ham ataladi.

48-rasm, b dan ko'riniib turibdiki, elektrokinetik potensial:

$$\zeta = \mathcal{E} - \mathcal{E}_1$$

bu yerda \mathcal{E} — qo'zg'almas qavatda potensialning kamayishi.

Amalda elektroforez va elektroosmos usullaridan foydalanib, dzeta-potensialning qiymati quyidagi tenglama yordamida xisoblab topiladi va ishorasi aniqlanadi:

$$\zeta = K\eta\pi u / DH$$

bu yerda K —kolloid-dispers zarracha shakliga bog'liq bo'lган o'zgarmas qiymat (mayda sferik zarrachalar uchun K-6, silindrik zarrachalar uchun K-4); η —dispers muhit qovushoqligi; u —elektr maydoni ta'sirida zarrachalarning o'rtacha harakatlanish tezligi; D —dielektrik doimiylik, H —maydonning kuchlanish gradienti (elektrodlar oralig'idagi 1 sm masofada potensialning pasayishi).

Dzeta-potensial qarshi ionlarning diffuzion qavat qalinlig'i bilan bog'liq. Bu qavat qancha katta bo'lsa, ζ —potensialning qiymati ham shuncha katta bo'ladi. Shuning uchun ζ —potensialning qiymati eritmadiagi elektrolitning kontsentratsiyasiga ham bog'liq. Elektrolitning kontsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, diffuzion qavat qalinligi shuncha kichiklashadi. Bunda bir qism qarshi ion diffuzion qavatdan adsorbsion qavatga o'tadi va natijada dzeta-potensialning qiymati ham kamayadi.

Shunday qilib, dzeta-potensial eritmadiagi yot elektrolitlar ta'siriga juda sezgir. Bu ta'sir ionning zaryadi qancha katta bo'lsa, shuncha katta, ya'ni elektrolit ionlarining zaryadi qancha yuqori bo'lsa, dzeta-potensialning qiymati shuncha kamayadi. Lekin bu bog'lanish to'g'ri proporsional nisbatda emas. Masalan, K^+ , Ba^{2+} , $A1^{3+}$ ionlarining zaryadi 1:2:3 nisbatda bo'lган bilan ularning dzeta-potensialni bir xil qiymatga o'zgartirishi uchun kerak bo'ladi kontsentratsiyalarini 800:25:1 nisbatda olish mumkin.

Frumkin Aleksandr Naumovich (24.X.1895—27.V.1976). Rus elektrokimyogari, akademik. 1915 yilda Novorossiysk universitetini tugatgan. L. Y. Karpov nomidagi fizik-kimyo institutda, Fanlar Akademiyasining fizik-kimyo institutida va elektrokimyo institutlarida ishlagan.

Elektrokimyoviy jarayonlar haqidagi hozirgi ta'limotga asos soluvchilardan biri. Qo'sh elektr qavatni tekshirish usullarini yaratdi va Gibbs tenglamasini adsorbsiya hodisasiqa qo'l-lash mumkinligini isbotladi, Adsorbilangan qatlama holat tenglamasini keltirib chiqardi. Gomogen reaksiyalari va geterogen jarayonlarning kinetikalari ustida ishladi. Elektr maydonining molekulalar yutilishiga ta'sirining miqdoriy nazariyasini yaratdi.

KOLLOID ZARRACHALARNING TUZILISHI HAQIDAGI MITSELLYAR NAZARIYA

Rus olimlari A. V. Dumanskiy, N. P. Peskov, S. M. Lipatov, A. N. Frumkin va chet el olimlari Fayans, Kroyt va boshqalar qo'sh elektr qavat haqidagi ta'limot asosida kolloid zarrachalarning mitsellyar tuzilishi nazariyasini yaratdilar. Bu nazariya faqatgina liofob (gidrofob) zollargagina taalluqli.

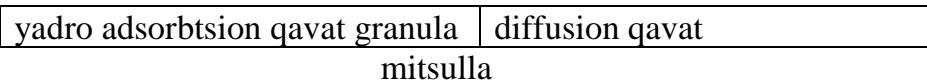
Har qanday liofob (gidrofob) kolloid eritma ikki qismdan iborat: mitsella va intermitsellyar suyuqlik. Mitsellalar alohida kolloid zarrachalar bo'lib, ular zolning dispers

fazasini tashkil etadi. Intermitsellyar suyuqlik esa^zolning dispers muhiti bo'lib, u faqat erituvchigina bo'lmasdan, unda erigan va mitsella tarkibiga kirmaydigan boshqa moddalar (elektrolitlar va elektritolitmaslar) ni ham o'z ichiga oladi.

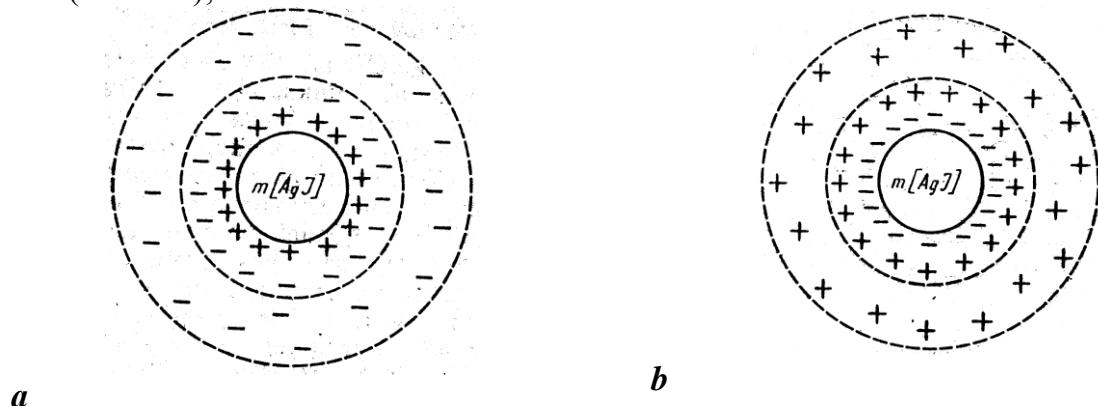
Mitsella tarkibiga kristallik strukturali yoki amorf tuzilishli juda ko'p miqdordagi (yuz ming va millionlab) molekula yoki atomlardan iborat yadro, solvatlangan ionlardan iborat qo'sh elektr qavati va qarshi ionlardan iborat diffuziya qavatlari kiradi. Shunday qilib, yadro qo'sh elektr qavati bilan bir-ga mitsella deb ataluvchi kolloid zarrachani tashkil qiladi.

Mitsella elektr maydonida bo'limganida elektroneytraldir. Tashqi elektr maydoni ta'sirida mitsella adsorbsion va diffuzion qavatlari chegarasidan ajraladi. Mitsellaning yadrosi adsorbsion qavat bilan birgalikda granula deb ataladi va u biror elektrod tomoniga harakatlanadi. Diffuzion qavatdagagi qarshi ionlar boshqa elektrod tomonaga harakat qiladi. Ayni zolning olinish reaksiyasida ishtirok etuvchi elektrolit ionlari yoki kolloid eritmadi har qanday boshqa elektrolit ionlari qarshi ionlar bo'la oladi.

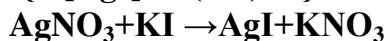
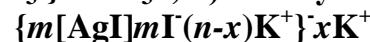
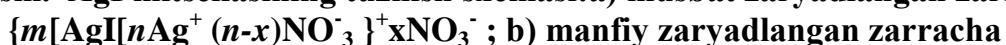
Kolloid zarrachaga zaryad beruvchi va kolloid sistemani barqaror qiluvchi elektrolit ionli-stabilizator deyiladi. Bunday elektrolit qo'sh elektr qavat xosil qiluvchi ionlarni beradi. Yuqorida aytilganlarni sxema tarzida quyidagicha ifoda diffuzion qavatlash mumkin:



Misol uchun AgI zolining tuzilishini ko'ramiz. Bu zol kimyoviy yo'l bilan quyidagicha olinadi (49-rasm);

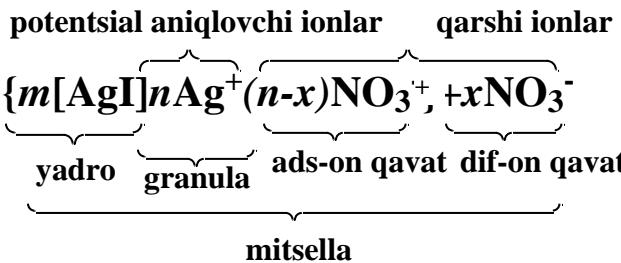


49-rasm. AgI mitsellasining tuzilish sxemasi:a) musbat zaryadlangan zarracha



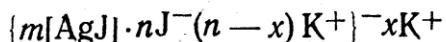
Reaksiya uchun olingan moddalarning o'zaro oz-ko'pligiga qarab uch hol bo'lishi mumkin:

1. AgNO₃ ning ekvivalent miqdori KI nikidan ortiqcha bo'lsa, mitsella yadrosini tashkil qiluvchi AgI ning kristall panjarasi Ag⁺ ionlari hisobiga to'ldiriladi. Ag⁺ ionlari qattiq fazaga zaryad beradi, uning termodinamik potensialini aniqlaydi va potensial aniqlovchi ion vazifasini o'taydi. Musbat zaryadlangan yadro eritmadi NO₃⁻ qarshi ionlarni o'ziga tortadi. NO₃⁻ ionlarining bir qismi adsorbsion qavat tarkibiga, qolgan qismi diffuzion qavat tarkibiga kiradi. Bu vaqtida mitsella tuzilishini quyidagicha ifodalash mumkin:

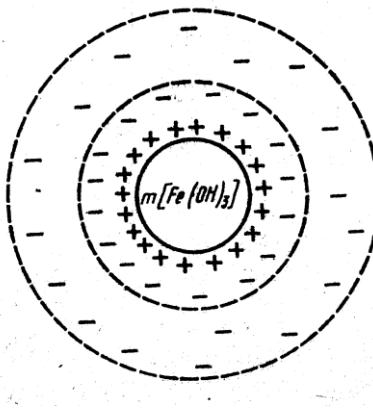


Shartli ravishda: m — zarracha yadrosidagi molekulalar soni; n — yadro sirtida adsorbilangan potensial aniqlovchi ionlar soni; x — diffuzion qavatni tashkil kiluvchi qarshi ionlar soni; $(n-x)$ — adsorbsion qavat tarkibiga kiruvchi qarshi ionlar soni.

2. AgNO_3 ning ekvivalent miqdori KI nikidan kam bo'lsa, yadro sirtida Γ^- ionlari adsorblanadi va bu ionlar potensial aniqlovchi ionlar vazifasini bajaradi. Qarshi ionlar rolini K^+ ionlari o'taydi. Bu vaqtda AgI zolining mitsella tuzilishi quyidagicha bo'ladi:



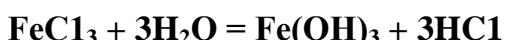
3. AgNO_3 va KI lar o'zaro ekvivalent miqdorda olingan bo'lsa, hosil bo'lgan AgI zoli hech qanday elektr zaryadiga ega bo'lmaydi, ya'ni bunda elektrokinetik potensial nolga teng bo'ladi. Bu vaqtdagi kolloid sistemaning holati izoelektrik holat deyiladi. Izoelektrik holatda qarshi ionlar diffuzion qavatdan butunlay adsorbsion qavatga o'tib, granula o'z zaryadi yo'qotadi. Buni quyidagicha tuzilishi sxemasi ko'rsatish mumkin:



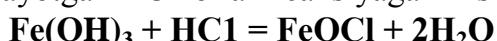
50-rasm. Fe(OH)_3 zolining mitsella tuzilish sxemasi:
 «+» - FeO^+ ; «-» - Cl^- .



Misol uchun yana Fe(OH)_3 zolining tuzilishini ham ko'ramiz (50-rasm). Bu zol FeCl_3 tuzini gidrolizlab olinadi: qavat



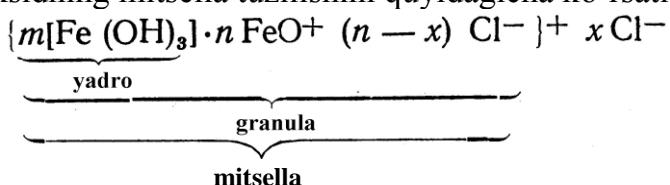
Fe(OH)_3 qisman hosil bo'layotgan HCl bilan reaksiyaga kirishadi:



Hosil bo'lgan ferrioksilorid FeOCl ionli stabilizator vazifasini bajaradi. Ferrioksilorid quyidagicha dissotsilanadi:



FeO^+ ionlari potensial aniqlovchi ionlar, Cl^- ionlari esa qarshi ionlar vazifasini o'taydi. Bunda temir (III) hidroksidning mitsella tuzilishini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

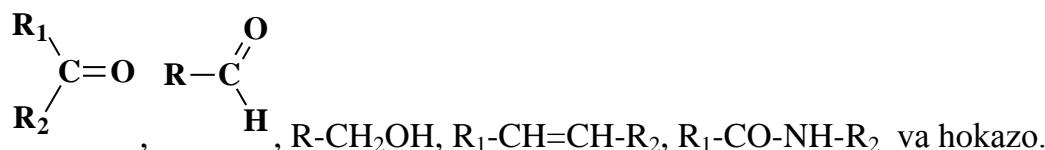


MITSELLA. LIOFIL KOLLOIDLAR

Liofob (gidrofob) kolloidlar ortiqcha sirt energiyasiga ega bo'lgani uchun hosil bo'ladigan ion va molekulyar adsorbsion qavatlar kolloid zarrachalarni agregativ barqaror qiladi. Liofob sistemalar termodinamikaning ikkinchi qonuniga ko'ra termodinamik beqaror bo'ladi. Bunday kolloidlarning yana bir o'ziga xos xususiyati shuki, ularda dispers faza molekulalari bilan dispersion muhit molekulalari orasida bog'lanish juda kuchsiz holda bo'ladi.

Dispers fazasi zarrachalari dispersion muhit suyuqligi bilan aktiv bog'lanishga ega bo'lgan dispers sistemalar liofil (gidrofil) kolloid sistemalar deyiladi. Liofob kolloidlardan farqli o'laroq, eritmalarda yuqori molekulyar birikmalar (YUMB) chegara sirtga ega emas. Bundan tashqari, ma'lum erituvchilarda ular o'z-o'zidan ionli stabilizatorsiz eriy oladi. YUMB larda chegara sirtining bo'lmasligiga sabab ular molekulalarining uzun zanjirli to'yinmagan uglevodorod yoki aminokislotalar, monosaxaridlardan iboratligidir. Bu zanjirlarning qalinligi 1 molekula qalinligicha bo'lib, bu zanjirlar uzun bo'lishiga qaramasdan erituvchi bilan biror chegara sirtga ega bo'lmaydi va bu xossalari bilan YUMB chin eritmalarga o'xshab ketadi.

YUMB ning oson eruvchanligi va ularning barqarorligi bu moddalar strukturasida erituvchiga nisbatan moyilligi bo'lgan liofil gruppalarining mavjudligidir. Mana shu xossasiga ko'ra kolloid eritmalarni liofob va liofil kolloid sistemalarga bo'lish uchun asos bo'ldi. Liofil kolloidlardan terminini Freyndlix taklif qilgan. Agar dispers muhit suv bo'lsa, sistemalar tegishlichcha gidrofob va gidrofil deb ataladi. Gidrofillik molekulalarda ko'p miqdorda quyidagicha gidrofil gruppalarining borligidandir: dissotsilangan R—COOH, R—COONa, R—NH₃Cl yoki dissotsilanmagan (polyar)



Polyar gruppalariga suvning dipollari tortilib, kolloid zarracha atrofida zich suv qavatini xosil qiladi. Sponsler bir OH⁻ gruppasiiga 3 molekula suv, COOH gruppasiiga 4 molekula suv, C=O gruppasiiga 2 molekula suv, NH₂ gruppasiiga 3 molekula suv tortilishini aniqlagan.

Oqsillar, polisaxaridlardan, fosfatidlar kabi tabiiy birikmalarning gidrofilligi bu birikmalarda peptid, efir va qo'sh karboqsil, karbonil, spirt va amin bog'lanishlarning, sun'iy polimerlarda esa qo'shbog', amin va spirt gruppalarining mavjudligi sababidandir.

Gidratlangan YUM moddalarning koagulyatsiyalanishiga ularda suv qavati va ionogen gruppalarining dissotsilanishi, qator hollarda esa zarracha sirtida eritmadan elektrolit ionlarining adsorbsiyalanishi oqibatida zaryadlanishi halaqt beradi. Ko'p gidrofil kolloidlarning barqaror bo'lishining asosiy omili ularda suv qavatining mavjudligi bo'lib, bu qavat izoelektrik xolatda ham zarrachalarning koagulyatsiyaga yo'liqishiga qarshilik ko'rsatadi. Shuning uchun YUM moddalarning eritmalari liofob kolloidlarga qaraganda ancha yuqori kontsentratsiyada ham barqaror bo'la oladi. Masalan, eritmada oqsilning kontsentratsiyasi 10—12% gacha bo'lishi mumkin. Liofil kolloid sistemalarga oqsillar, selluloza, kauchuk kabi yuqori molekulyar birikmalarning eritmalari kiradi. Yuqori molekulyar birikmalarning barqarorligi xuddi chin eritmalarning barqarorligiga o'hshaydi. YUMB eritmalari xuddi quyi molekulyar moddalar (masalan, qand) eritmalari kabi termodinamik barqarordir. YUMB eritmalarda asta-sekin haqiqiy muvozanat qaror topadi. Bu jihatdan YUMB eritmalari quyi molekulyar moddalarning eritmalaridan farq qiladi. YUMB molekulalari bilan erituvchi orasida chegara sirtlari bo'limgani uchun bu molekulalarning o'zaro yopishishi ularning sirt energiyasi zapasining o'zgarishiga ta'sir

etmaydi. Bu moddalar kolloid eritmalarining barqarorligi ikki omil bilan xarakterlanadi: zarrachalar sirtida ikkita — elektr va solvat qavatlar mavjud. Shuning uchun YUMB ni koagulyatsiyalash uchun kolloid zarrachalar zaryadini neytrallash hamda zarracha atrofidagi suyuqlik—solvat (gidrat) qavatni buzish kerak.

Yuqori molekulyar birikmalar yoki polimerlar molekulasi minglab va o'n minglab atomlar bo'ladi. Bu moddalarning molekulyar massasi yuz ming, hatto million uglerod birligiga teng. Shuning uchun bu moddalarning molekulyar o'lchami xam katta. Masalan, kauchuk va selluloza molekulasining uzunligi $4 \cdot 10^{-7}$ — $8 \cdot 10^{-7}$ metr, ko'ndalang kesimi esa $3 \cdot 10^{-10} \div 7 \cdot 10^{-10}$ metrga teng.

YUMB molekulalari shunday katta o'lchamga ega bo'lgani uchun sust diffuziyalanadi, yarim o'tkazgich membrana orqali o'tmaydi (dializ va ultrafiltratsiya), etarli kontsentratsiyali eritmalarida ham osmotik bosim kam, tashqi ta'sirdan koagulyatsiyalish va peptizatsiyalish xususiyatiga ega. Bu xossalari tipik kolloid sistemalar uchun xos bo'lgani sababli YUMB kolloid sistemalar tipiga kiradi.

YUMB va ular eritmalarining xossalari faqatgina ular molekulalarining o'lchamiga va shakliga bog'liq bo'lmay, kimyoviy tuzilishiga ham bog'liq. Bu moddalarning mustahkamligi, egiluvchanligi, elastikligi deformatsiyaga bardosh berish xususiyati va qator boshqa texnik xossalari ular molekulalarining o'lchamiga va shakliga bog'liq.

Yuqori molekulyar birikmalar ikki sinfga bo'linadi: tabiiy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar. Tabiiy birikmalarga tabiiy kauchuk, tabiiy smolalar, selluloza, oqsillar, kraxmal kiradi. Sun'iy YUMB larga sintetik smolalar, turli plastik massalar, selluloza hosilalari, sintetik kauchuklar misol bo'la oladi.

YUMB va ularning eritmalarini sanoatning turli sohalarida va qishloq xo'jaligida juda katta ahamiyatga ega. Hayvon va o'simlik hayotida YUMB larning roli katta.

Tabiiy ipak, paxta va kanop tolalari, jun, teri, selluloza va uning hosilalari (nitrosellyuloza, atsetilsellyuloza, viskoza hamda mis-ammiakli ipaklar, laklar uchun ishlataladigan materiallar va hokazo), turli sintetik smolalar, tabiiy va sintetik kauchuklar, kauchuksimon va plyonka hosil qiluvchi materiallar, sintetik tolalar (kapron, anid, neylon, nitron, lavsan va hokazo), organik shishalar va qator boshqa polimerlar xalq xo'jaligida ko'p ishlataladi. Oziq-ovqat sanoatida kazein, jelatina, albumin, kraxmal va boshqalar katta ahamiyatga ega.

OQSILLAR VA ULARNING XOSSALARI

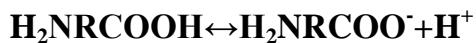
Quyi molekulyar moddalar kabi yuqori molekulyar birikmalarning eritmalarini ham elektrolit va elektrolitmaslarga bo'linadi. Elektrolit YUMB makromolekulalari ionlarga dissotsilanadi, elektrolitmaslari esa dissotsilanmaydi.

Hayot uchun muhim ahamiyatga ega bo'lgan oqsillar (proteinlar) ham elektrolit xossalariiga ega bo'lgan YUMB sinfiga taalluqli. Tirik organizm asosan oqsillardan iborat. Bundan tashqari, oziq-ovqat mahsulotlarining asosiy qismini ham oqsillar tashkil etadi.

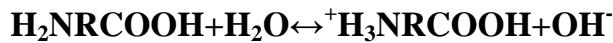
Oqsillar oddiy va murakkab sinflarga bo'linadi. Oddiy oqsil aminokis-lotalarning polikondensatsiya mahsuloti bo'lib, u tabiiy polimerdir. Murakkab oqsillar oddiy oqsil va oqsil bo'limgan komponentlardan — uglevodlar, nuklein kislotalar, lipidlar va boshqalardan iborat birikmalardir:

Oqsil makromolekulasi —CO—NH—peptid bog'lanish orqali bog'langan yuzlab zvenolardan iborat. Har bir zveno aminokislotalar qoldig'idir. Bu o'nlab va yuzlab aminokislotalar qoldig'idan iborat polipeptid zanjirlarini hosil qiladi. Aminokislotalar tarkibiga asosli NH₂ va kislotali COOH gruppalar kiradi. Shuning uchun oqsillar ham asos,

ham kislota xossalarini namoyon qila oladi, ya’ni ular amfoter birikmalar — amfolitlardir. Suvdagagi eritmalarida oqsil makromolekulasi kislota kabi dissotsilanib, vodorod ionlarini ajratib chiqarishi mumkin:



yoki asoslar kabi suv tarkibidagi vodorodni biriktirib olib, eritmaga OH^- ionlarini berishi mumkin:



Suvdagagi eritmalarida vodorod ionlarining kontsentratsiyasi ma’lum qiymatga ega bo’lganda oqsilning ionlangan kislotali va asosli gruppalarini miqdori o’zaro teng bo’lishi mumkin. Bunday holat oqsilning izoelektrik holati deyiladi. Izoelektrik holatda oqsil makromolekulasini elektroneytral holatda deyish mumkin. Bunda manfiy zaryadlangan ionogen gruppalar soni musbat zaryadlangan ionogen gruppalar soni bilan kompensatsiyalangan bo’ladi.

Shunday qilib, eritmaning pH qiymatini o’zgartirib, zarrachaning umumiy zaryadi nolga teng bo’lgan muhit hosil qilish mumkin.

Sistemaning izoelektrik xolatga to’g’ri keladigan pH qiymati oqsilning izoelektrik nuqtasi deyiladi.

Odatda oqsilning kislota xossasi uning asos xossasidan kuchli bo’lgani sababli ko’pchilik oqsillarning izoelektrik holatga to’g’ri keladigan pH qiymati 7 dan kichik. Har qaysi oqsilning izoelektrik holatiga to’g’ri keladigan pH qiymatlari mavjud (12-jadval).

12-jadval

Ba’zi oqsillarning izoelektrik nuqtasi

Oqsil	Izoelektrik nuqta (pH)
Kazein	4,6
Jelatina	4,7
Tuxum albumini	4,8
Globulin	5,4
Gemoglobulin	6,8
Bug’doy gliadini	9,8
Gistin	8,5

Oqsillarning izoelektrik nuqtasini elektroforez usuli bilan aniqlash mumkin. Buning uchun tekshirilayotgan oqsil turli pH qiymatli bufer eritmalarida elektroforez qilinadi. Oqsilning izoelektrik nuqtasi teng pH li bufer eritmada oqsil elektroneytral bo’lgani uchun u elektr maydonida harakatlanmaydi.

Bu usuldan tashqari turli bilvosita usullar ham mavjud.

Tajribalar ko’rsatishicha, izoelektrik nuqtada oqsillarning qovushoqligi eng kichik qiymatga ega bo’ladi.

YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR NING QOVUSHOQLIGI

YUMBning eritmalarini katta qovushoqlikka egaligi bilan xarakterlanadi. Bunday birikmalar suyultirilgan eritmalarini ning oquvchanligi ham toza erituvchining

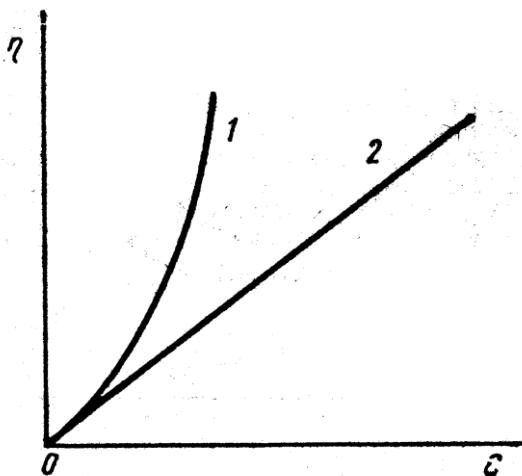
oquvchanligidan kichik.

Qovushoqlik kolloid eritmaning kontsentratsiyasiga bog'liqli-gini birinchi bo'lib Eynshteyn aniqlagan. Zoldagi qattiq fazani shar shaklida deb qabul qilib, u quyidagi tenglamani taklif qildi:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\varphi$$

bu yerda η —zolning qovushoqligi; η_0 —toza dispersion muxit qovushoqligi; φ —dispers faza xajmining dispers sistemaning umumiy hajmiga nisbati.

Tekshirishlar ko'rsatishicha, yuqori molekulyar birikmalar eritmalar uchun Eynshteyn tenglamasini qo'llab bo'lmaydi, chunki eritmaning kontsentratsiyasi ortishi bilan uning qovushoqligi noproportsional ravishda ortadi. Eynshteyn tenglamasini YUMB eritmalar uchun qo'llab bo'lmasligining ikkinchi sababi dispers fazaning kuchli solvatlanishidir. Solvatlanish dispers faza zarrachalarining effektiv hajmini oshirib, erituvchining hajmini kamaytiradi.



51-rasm Qovushqoqlikning kolloid kontsentratsiyasiga bog'likligi.

YUMB-ning kichik kontsentratsiyalarida qovushoqlik dastlab sekin, so'ngra tez orta boradi (51-rasm).

G. Shtaudinger YUMB eritmalar qovushoqligining uning kontsentratsiyasi va molekulyar massasi bilan bog'lovchi quyidagi formulani taklif qildi:

$$\eta - \eta_0 / \eta_0 = KMC$$

bu yerda K — konstanta ($\sim 10^{-4}$ ga teng). M — zarrachaning molekulyar massasi, C — erigan modda kontsentratsiyasi.

Gidrofob zollardan farqli o'laroq, YUMB eritmalarining qovushoqligi bu eritmalarini tayyorlash usuliga bog'liq bo'lib, vaqt o'tishi bilan o'zgaradi. Bundan tashqari, YUMB eritmalarining qovushoqligi temperaturaga, muhit reaksiyasiga (pH ga), eritmada boshqa elektrolitlarning bor-yo'qligiga, ionlarning zaryadi va valentligiga, bosimga bog'liq.

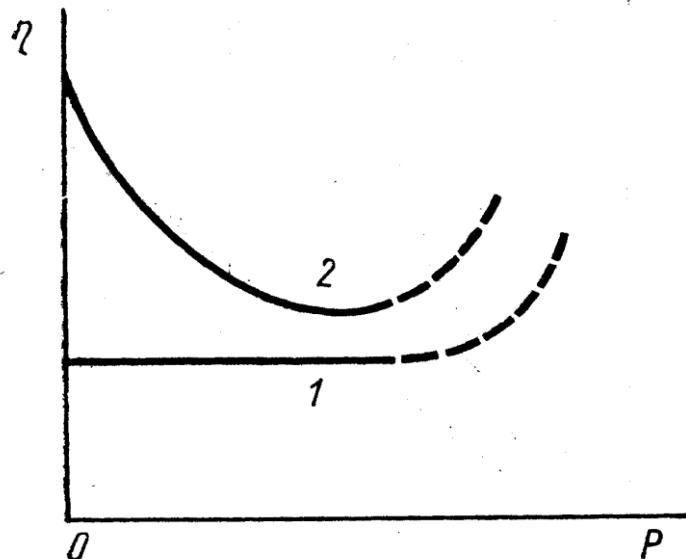
YUMB eritmalarining qovushoqligi temperatura ortishi bilan kamayadi. Chunki temperatura ko'tarilishi bilan molekulalarning harakati tezlashadi va eritmada ichki strukturalar hosil bo'lishiga yo'l qo'ymaydi. Ba'zan temperaturaning ortishi polimer eritmasida qaytmas jarayonlarning borishiga olib kelishi mumkin (masalan, destruktsiya).

Oqsil eritmalarining qovushoqligi izoelektrik nuqtada eng kichik qiymatga ega, chunki bu sharoitda osmotik bosim ham minimum ko'rsatadi. Oqsil eritmasiga kislota yoki ishqor qo'shilganida eritmaning qovushoqligi avval ko'tarilib maksimumga erishadi, keyin pasayadi, kuchli kislotali va kuchli ishqoriy muhitda minimal qiymat ko'rsatadi.

Qovushoqlikning eng katta qiymati ionogen gruppalarining maksimal ionlanishiga to'g'ri keladi.

YUMB eritmalariga yot elektrolit qo'shilsa, avvaliga, qovushoqlik kamayadi, so'ngra o'zgarmas holda saqlanadi.

Kolloid zarracha zaryadiga teskari ionlar YUMB eritmasining qovushoqligini o'zgartiradi.



52-rasm. Qovushoqlikning bosim bilan o'zgarishi:
1-chin eritmalar, 2-YUMB eritmasi.

Elektrolit ionlarining zaryadi qancha katta bo'lsa, elektrolit-larning ayni kontsentratsiyasida YUMB eritmasining qovushoqligi shuncha kamayadi.

Oddiy eritmalarining qovushoqligi bosim o'zgarishi bilan o'zgarmaydi. YUMB eritmalarining qovushoqligi bosimga bog'liq. Bosim ma'lum qiymatga etgandagina YUMB eritmalarining oquvchanligi boshlanadi. Chunki YUMB zarrachalari cho'zinchoq shaklga ega bo'lgani uchun qavatlar harakatlanuvchanligiga to'sqinlik qiladi. Bosim ortishi bilan zarrachalar oqimga nisbatan parallel holga kela boshlaydi va ularning qarshiligi, qovushoqligi kamayadi (52-rasm).

KOLLOID ERITMALARDA ERKIN VA BOG'LANGAN SUV

Suv molekulalari elektroneutraldir. Agar suv elektr maydoniga joylashtirilsa, u dipol xarakterga ega bo'lgani uchun elektr maydonidagi elektr kuch chiziqlari tomoniga orientatsiyalanadi.

Gidrofil kolloidlар ham ionlanib, elektr maydonida orientatsiyalanadi. YUMB zarrachalari sirtida ularning zaryadiga qarab suv molekulalari musbat yoki manfiy qutblari bilan yaqinlashib, gidrat qavat xosil qiladi. YUMB makromolekulasiga eng yaqin joylashgan suv qavati mustahkam birikkan holda bo'ladi. Shunday qilib, gidrofil kolloid eritmalarida bir qism suv kolloid zarrachalar bilan mustahkam bog'langan bo'lib, zarrachalar bilan birga harakatlanadi, suvning qolgan qismi ayni mitsella erigan muhit vazifasini o'tab, diffuzion qavatni hosil qiladi.

Bo'kadigan polimer eritmalarida bog'langan va erkin suv bo'ladi.

Polimer eritmasidagi bog'langan suv miqdori ayni YUMB nippa hidrofilligiga bog'liq, ya'ni hidrofillik qancha katta bo'lsa, polimerda shuncha ko'p suv hidrat qavatga yig'iladi. Hidrofil kolloidlarning koagulyatsiyaga qarshi barqaror bo'lishining asosiy sababi ana shunda.

13-jadval

Turli pH qiymatlarida ba'zi YUMB eritmalaridagi bog'langan suv miqdori

Kolloid	pH	Moddadagi suv miqdori, %	Bog'langan suv miqdori		
			1 g kserogelga, g	barcha suv miqdoridan, %	suv
Jelatina	5,3	87,0	1,86	24,2	
Jelatina	0,0	87,1	2,14	27,6	
Agar-agar	5,5	34,1	4,15	24,5	

Ko'pchilik olimlarning tajribalari ko'rsatishicha, bog'langan suvning xossalari erkin suvnikidan farq qiladi. Bog'langan suv 0° da muzlamaydi, oddiy suvda eriydigan moddalar bog'langan suvda erimaydi. Uning zichligi oddiy suvnikidan kattaroq 1,28—2,45, dielektrik doimiyligi 2,2, jadvaldan ko'rindan, geldagi umumi suv miqdorining to'rtdan bir qismi bog'langan suvga to'g'ri keladi.

Bog'langan suvni aniqlashning krioskopik usuli va A. B. Dumanskiy taklif etgan refraktometriya va polyarimetriya usullari mavjud.

Bog'langan suvning xossalarni o'rganish nazariy va amaliy jihatdan katta ahamiyatga ega. Bu masalaning qishloq xo'jalik fani uchun ahamiyati shundaki, o'simlik tanasidagi bog'langan suv miqdori ayni o'simlikning sovuqqa va qurg'oqchilikka chidamliligiga ta'sir etadi. Tuproqdagi bog'langan suv harakatchan bo'l-magani uchun o'simliklar undan foydalana olmaydi. Unning suv-ni tortishi, masalan, nonning qotish (tezligiga ta'sir etadi. Suli unidan qilingan non bugdoy noniga nisbatan sekin qotadi, chunki suli uni bug'doy uniga qaraganda suvni ko'proq biriktirib oladi.

YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALARNING BO'KISHI VA ERISHI

Bo'kishdeb polimer tomonidan quyi molekulyar erituvchining yutilishi natijasida polimer hajmining ortishiga aytildi. Polimerlarning biror erituvchida erishi ularning bo'kishidan boshlanadi.

Bo'kishasosan yuqori molekulyar organik birikmalar uchun xos bo'lib, anorganik moddalar uchun xos emas. Minerallardan, masalan, tuproq bo'kishxususiyatiga ega.

O'simlik va hayvon organizmlari to'qimalarining bo'kishi katta fiziologik ahamiyatga ega.

O'simlik urug'i nam tuproqqa tushgandan keyin bo'kadi va shundan keyingina ko'kara boshlaydi. Hayvon organizmi to'qimalarining bo'kishi bilan yutilgan suv miqdori organizm yoshiga bog'lik. Organizm qancha yosh bo'lsa, u shuncha kuchli bo'kadi. Bo'kishjarayoni non pishirish, teri oshlash, loydan turli mahsulotlar tayyorlash va boshqalarda katta rol o'yaydi.

Bo'kishni ikki suyuqlikning aralashishiga o'xshatish mumkin. Ikki suyuqlik aralashtirilganda bir suyuqlik molekulalari ikkinchisining ichiga kiradi va eritma deb ataluvchi bir jinsli sistema hosil bo'ladi. Xuddi shunga o'xshash erituvchi moddaga yuqori molekulyar modda solinsa, suyuqlik molekulalari polimer ichiga, polimer. molekulalari esa erituvchi ichiga kiradi.

Quyi molekulyar modda molekulalari esa polimer ichiga kirib, uning molekulalari oralig'idagi bo'shliqni to'ldiradi. Erituvchining mayda molekulalari polimer zanjirining zvenolarini bir-biridan uzoqlashtirib, polimer molekulalari o'rtasidagi bog'lanishni susaytiradi va polimerni ko'pchitadi. Natijada polimer molekulalarining oralig'i kattalashib, uning hajmi ortadi. Polimer ichiga erituvchi molekulalarining ko'plab kirishi oqibatida polimer makromolekulalari bir-biridan ajrala boradi va bu molekulalar diffuziyalanishi natijasida erituvchi hajmiga tekis tarqala boshlaydi. Bu jarayon natijasida yuqori molekulyar birikma ayni erituvchida eriydi.

Bo'kish bir tomonlama aralashishidir. Bunda faqat quyi molekulyar suyuqlik molekulalarigina polimerga shimaladi. Agar qo'yи molekulyar ikki modda, masalan suv va spirt o'zaro aralashtirilsa, suv molekulalari spirt ichiga, spirt molekulalari suv ichiga bir xil darajada tarqaladi. Polimer kuyi molekulyar moddada bo'kishining bir tomonlama aralashishiga sabab, bu ikki modda molekulalarining o'lchamlari orasidagi farq juda kattaligidir. Polimer molekulalarining harakat tezligi erituvchi molekulalarinikidan bir necha marta kichik. Natijada avvaliga polimer erituvchini yutib bo'kadi, keyin esa polimer makromolekulalari bir-biridan uzoqlashib ajraladi va erituvchiga o'ta boshlaydi.

Polimerning bo'kishi hamma vaqt ham uning erishi bilan tugallanavermaydi. SHuning uchun ikki suyuqlikning cheklangan va cheklanmagan eruvchanligi kabi bo'kishham cheklanganmagan va cheklangan bo'lishi mumkin.

Cheklanganmagan bo'kishpolimerning erituvchida erishi bilan tugallanadi. Natijada polimerning bir fazali gomogen eritmasi hosil bo'ladi. Masalan, oqsilning suvda erishi, kauchukning benzinda erishi.

Cheklangan bo'kishda jarayon polimerning erishigacha bormay-di. Bu vaqtida polimer erituvchini yutadi va o'zi ayni erituvchida erimaydi yoki juda oz miqdordagina eriydi. Makromolekulalari o'zaro kimyoviy «ko'prikchalar» bilan bog'langan polimerlar cheklangan holda bo'kadi, bu «ko'prikchalar» makromolekulalarni bir-biridan ajralib ketishiga yo'l qo'ymaydi. Makromolekulalar egilib-bukilishi, erituvchilarning yutilishi bilan ularning oralig'i o'zgarib, o'z hajmini o'zgartirishi va bo'kishi mumkin. Xona temperaturasida jelatinning suvda bo'kishi, vulkanlangan kauchukning benzinda bo'kishi bunga misol bo'la oladi.

Turli moddalarning bo'kishini solishtirish uchun bo'kishdara-jasi yoki bo'kishsoni degan kattalik ishlataladi. Bo'kishdarajasi deb 1 gramm polimer tomonidan yutilgan suyuqlikning grammlar miqdoriga aytiladi:

$$a = (m - m_0) / m_0$$

bu yerda α —bo'kish darajasi: m_0 — polimerning bo'kishigacha bo'lgan massasi; m —polimerning bo'kkandan keyingi massasi. Bo'kishdarajasini protsentlarda ham ifodalash mumkin:

$$a = (m - m_0) / m_0 \cdot 100\%$$

Har qanday modda bo'kkanda o'z hajmini o'zgartirib, idish devoriga bosim bilan ta'sir etadi. Bu bo'kishbosimi deyiladi. Bo'kishbosimi o'n va hatto bir necha atmosferaga teng bo'lib, maxsus asboblar yordamida o'lchanadi.

Bo'kish disperslik darajasiga, temperaturaga, elektrolitning bor-yo'qligiga, muhit pH iga, erigan moddalarning tabi-atiga bog'liq. Polimerning disperslik darajasi qancha katta bo'lsa, u shuncha tez bo'kadi. Temperatura ko'tarilishi bilan makromolekula zanjirlari orasidagi bog'lanish susayadi, bo'kishtezlashadi. Oqsilning bo'kishi va erishiga muhit pH ning ta'siri misolida yuqori molekulyar birikmalarning bo'kishini ko'rish mumkin. Oqsilning izoelektrik nuqtasida bo'kishminimum qiymatga ega. Bu nuqtadan katta va kichik tomonlarda bo'kishorta boradi.

Eritma tarkibidagi neytral tuzlar xam bo'kishga ta'sir qiladi. Bunda kationlarga nisbatan anionlarning bo'kishga ta'siri ancha kuchli. Turli anionlarni, bo'kishta'siriga qarab, quyidagi qatorga joylashtirish mumkin:



Bu qator teskari liotrop qator deyiladi. Liotrop qatorda xlordan oldinda turgan anionlar toza suvga nisbatan tez bo'ktiradi. Xlordan keyinda turgan anionlar esa bo'kishdarajasini kamaytiradi. Anionlarning bo'kishga turlicha ta'siri ularning gidratlanish darajalarining turlicha bo'lishidadir.

Kashfiyotlar yilnomasi

1808y F. F. Reyss kolloid zarrachalar elektr maydonida elektrodlar tomonga harakat qilishini aniqladi.

1886y O. Lodj elektrofarez bo'yicha birinchi tadqiqotlar o'tkazdi.

1905y J. Perren hidrofil va hidrofob kolloidlar haqida tushunchalarni fanga kiritdi.

1919y A. N. Frumkin qo'sh elektr qavatning tekshirish usullarini yaratdi. Elektrokapilyar xodisasini bat afsil o'rgandi.

1922y I. P. Peskov kolloidlar haqidagi ta'limotga kinetik va agregativ barqarorlik tushunchasini kiritdi.

1924y O. Shtern qo'sh elektr qavat nazariyasini yangi dalillar bilan boyitdi.

1934y G. Shtaudinger polimerlar eritmasining kontsentratsiyasi bilan qovushqoqlik orasida bog'lanish borligini ko'rsatdi.

1949y o'zbek kimyogarlari K. S. Axmedov va S. N. Nabixo'jaevlar bo'kishni o'lhash uchun eng qulay asbobni taklif etdilar.

Namunaviy masalalar yechish:

1-masala. Kaliy yodidning $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ 0,01n eritmasiga AgNO_3 ning 0,2%li $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ eritmasidan asta-sekin qo'shib kumush yodid gidrozoli hosil qilingan. AgI gidrozoli mitsellasining tuzilishini yozib, zarrachaning elektr maydonida qaysi qutba yo'nalishini aniqlang. Kumush nitrat eritmasining zichligi $\rho = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$.

Yechimi: Dastlab har bir eritmadi tuzning miqdori hisoblanadi.

KI kg-ekv aniqlanadi:

$$m = V \cdot C_n = 2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ kg-ekv.}$$

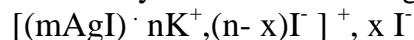
AgNO_3 ning kg-ekv. aniqlash uchun %li eritmaning normal kontsentratsiyasini quyidagi formuladan topiladi:

$$C_n = \frac{\rho \cdot 10 \cdot C\%}{\vartheta} = \frac{1 \cdot 10 \cdot 0,2}{170} = 0,012_H$$

$$m = 1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,012 = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ kg-ekv.}$$

Hisoblardan ko'rinib turibdiki, eritmada kaliy yodidning miqdori ko'p bo'lgani uchun mitsella yadrosini K^+ ionlari o'rab oladi.

Kumush yodid mitsellsining tuzilishi:



Zol musbat zaryadlangan bo'lib, AgI zarrachalari elektr maydonida manfiy qutb tomon harakatlanadi.

2-masala. Gidroqsil ionning kontsentratsiyasi $C_{ON^-} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ kg-ion/m}^3$ bo'lgan bufer aralashmada izoelektrik nuqtasi pH = 4,3 bo'lgan oqsil zarrachalarining elektrofarezda harakatlanish yo'nalishini aniqlang.

Yechimi: Oqsilning zaryad ishorasini bilish uchun oqsil saqlovchi bufer eritmaning pH topiladi:

$$ph = -\lg[H^+]; [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-10}} = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ kg-ion/m}^3$$

$$pH = -\lg 3,33 \cdot 10^{-5} = -(0,5224 - 5) = 4,47$$

Oqsilning izoelektrik xolatiga (pH=4,3) nisbatan eritma muhitini kuchsiz kislotali ekan. Shuning uchun, bu eritmadaoqsil zarrachalari manfiy qiymatga ega bo'ladi va elektrofarezda ular anod tomon harakatlanadi.

Reyting nazorati uchun savol va masalalar

1. Kinetik v agregativ barqarorlik nima? Ular bir-biridan nima bilan farq qiladi?
2. Reyss tajribasini mohiyatini tushintiring.
3. Elektrofarez va elektroosmos nima?
4. Elektrofarez va elektroosmosning texnika va qishloq xo'jaligida qo'llanishi.
5. Qo'sh elektr qavatning hosil bo'lish sababini izohlang.
6. Elektrokinetik potensial (dzeta) nima va u qanday usullar bilan aniqlanadi?
7. Potensial aniqlovchi va kompensatsiyalovchi ionlar deb qanday ionlarga aytildi?
8. Kolloid zarrachalar qanday tuzilgan? Yadro, granula, mitsella, adsorbsion qavat, diffuzion qavat kabi tushunchalarga ta'rif bering.
9. $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ bo'lgan 0,001kn BaCl₂ eritmasiga shunday xajmli 0,001kn H₂SO₄ qo'shib hosil qilingan BaSO₄ Zolining mitsella tuzilishini yozing.
10. Suyultirilgan AgNO₃ bilan mo'l miqdordagi KVr aralash- tilishidan olingan AgBr gidrozolining mitsella tuzilishini yozing va zolning zaryadini aniqlang.
11. $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ 0,01kn KI eritmasiga $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ 0,005kn AgNO₃ eritmasi qo'shib AgI zoli hosil qilingan. Zolning zaryad ishorasi qanday ekanligini aniqlang va mitsella tuzilishini yozing.
12. Yuqori molekulyar birikmalar (YUMB) eritmalarinig barqarorligi. Ularning barqrorigini liofob kolloidlar barqaroligi bilan qiyosiy solishtiring.
13. YUMB va kolloid eritmalarining o'xshash xossalari bayon qiling.
14. YUMB va kolloid eritmalarining xossalari qanday farqlar mavjud?
15. YUMBning bo'kishi va erishi.
16. Oqsillarning kolloidlar kabi xossalari. Izoelektrik nuqta.
17. YUMBning qovushqoqligi.
18. Shtaudinger formulasini yozing va izohlang.

XIII-bob. FAZALAR CHEGARASIDA SIRT HODISALARI. ADSORBTSIYA

Tayanch iboralar: adsorbsiya; desorbsiya; sorbsiya; adsorbent; elyutsiya; xemosorbsiya; musbat va manfiy adsorbsiya; adsorbsiya izotermasi; Lengmyur formulasi; ion – almashinish, adsorbtion, qog'oz, yupqa qatlam xromatografiyalar; gaz- suyuqlik xromatografiyasi; elyuat; elyuotrop qatori; taqsimlanish koeffitsienti (R_f); adgezivlar.

Bir jism sirtida ikkinchi jismning yutilishiga (yig'ilishiga) adsorbsiya deyiladi. Adsorbsiya hodisasini birinchi bo'lib 1777 yilda italyan olimi F. Fontan pista ko'mir sirtida gaz-larning yutilishida kuzatgan.

1785 yili rus olimi T. E. Lovits eritmalarini tozalashda pista ko'mir ishlatganda, ko'mir sirtida eritmalarining yutilishini ko'rgan.

Akademik N. D. Zelinskiy pista ko'mirning bu xossasidan foydalanib, protivogaz kashf etadi. Adsorbsiya haqidagi ta'limotning rivojlanishida rus olimlaridan M. S. TSvet, N. A. Shilov, M. M. Dubinin, A. V. Kiselev, A. N. Frumkin, B. V. Deryagin, P. N. Rebinder va chet ellik olimlardan Gibbs, Freyndlix, Lengmyur, Brunauer va boshqalar o'zlarining kashfiyotlari bilan katta hissa qo'shdilar.

Rus olimi M.S.TSvet adsorbsiya qonunlaridan foydalanib, 1906 yili moddalarning sifat analizi va sof holda ajratib olishda qo'llaniladigan xromatografiya usulini birinchi bo'lib kashf etdi.

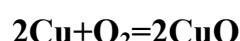
Adsorbsiya qaytar jarayon bo'lib, xalq xo'jaligining ko'p tarmoqlarida qo'llaniladi. Jismning sirtiga yutilgan moddalarni qaytadan chiqarish jarayoni desorbsiya deyiladi.

Adsorbsiya jarayonida moddalarni o'z sirtida yutadigan jismlar adsorbentlar, yutiladigan moddalar esa adsorbtivlar deyiladi. Yutilgan moddalarni erituvchilar yordamida adsorbentlardan ajratib olish elyutsiya deyiladi.

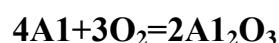
Bir molekula sirtida ikkinchi molekulaning yutilishi kimyoviy reaksiyalar tufayli sodir bo'lsa, bunday adsorbsiya xemosorbsiya (yoki aktivlangan adsorbsiya) deyiladi. Masalan, kalsiy oksid sirtida karbonat angidridning yutilishini ko'rish mumkin:



Mis sirtida kislороднинг yutilishi:



Xemosorbsiya qaytmas jarayon bo'lib, u reaksiya tezligiga va yutilayotgan molekulalarning reaksiya mahsulotlari orqali diffuziyalanib, adsorbent bilan to'la reaksiyaga kirishishiga bog'liq. Agar xemosorbsiyada sorbent sathida diffuziyalanmaydigan molekulalar paydo bo'lsa, bu parda xemosorbsiya jarayonini to'xtatib qo'yadi:



Adsorbsiya hodisasi, asosan kolloid dispers sistemalarda, ya'ni qattiq jism bilan gaz, qattiq jism bilan suyuqlik, suyuqlik bilan gaz va suyuqlik bilan suyuqlik o'rtalarida mavjud bo'lib, bu ikki fazga o'rtasidagi zarrachalarning tabiatiga va ular sirtlarining katta-kichikligiga va energiyasiga bog'liq.

SUYUQLIKLAR SIRTIDAGI ADSORBTSIYA

Suyuqliklarda sirt (satx) taranglik, asosan, suyuqliknинг sirtli qatlqidagi molekulalarda ortiqcha erkin energiya bo'lishi hisobiga hosil bo'ladi. Shuning uchun erkin energiya (J) suyuqliknинг sirt tarangligi (σ) bilan suyuqlik sirtiga (S) to'g'ri proportsional:

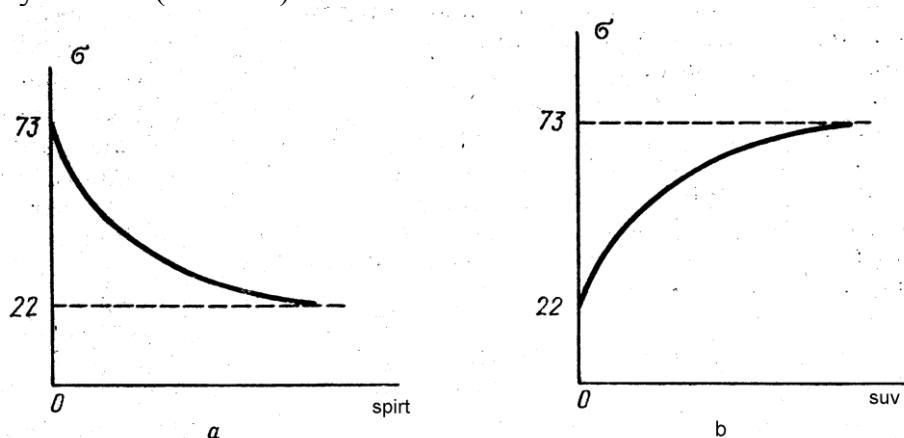
$$J = \sigma S$$

Demak, fazalar orasidagi sirt qancha katta bo'lsa, erkin energiya shuncha ko'payadi. Bu xol kolloid dispers sistemalarda sodir bo'ladi. Ammo, sirt erkin energiya potensial energiyaning bir ko'rinishi bo'lganligi tufayli, termodinamikaning ikinchi qonuniga binoan va jismlarda har xil jarayonlar bo'lishi hisobiga erkin energiya kamayib turadi. Masalan, shu jarayonlardan biri suyuklik yoki qattiq jism satxida boshqa moddalarning adsorbsiyalanishi shunga misol bo'la oladi. Erituvchida biror modda eritisila, erituvchining sirt tarangligi o'zgaradi, chunki suyuqlik sirtiga eruvchi modda molekulalari adsorbsiyalanadi. Natijada, erkin energiya kamayadi. Ma'lum vaqt ichida sirtli qatlqidagi modda kontsentratsiyasi suyuqlik ichidagi kontsentratsiyadan farq qilishi tufayli osmotik kuchlar hosil bo'lib, eritma kontsentratsiyasi hamma qatlamlarda baravarlashishiga intiladi va desorbsiya jarayoni bo'lishi hisobiga adsorbsion muvozanat vujudga keladi.

Suyuqlik sirtida moddalarning yig'ilish miqdoriga qarab musbat va manfiy adsorbsiya bo'ladi.

Musbat adsorbsiyada moddalar suyuqlik sirtida to'planishi bilan birga yutiladi va suyuqliknинг sirt tarangligini kamaytiradi. Musbat adsorbilanadigan moddalar (murakkab efirlar, ketonlar, yuqori molekulali kislotalar, xolesterin, oqsillar va boshqalar) sirt-aktiv moddalar deb yuritiladi.

Manfiy adsorbsiyada moddalar suyuqlik sirtidan siqib chiqariladi, diffuziya yordamida butun suyuqlik hajmiga tarqalib, suyuqliknинг sirt tarangligini oshiradi. Manfiy adsorbsiyalanadgan moddalar (anorganik tuzlar, uglevodlar va boshqalar) sirt-noaktiv moddalar deb yuritiladi (53-rasm).



53-rasm. Etil spiritning suvdagi musbat (a) va manfiy (b) adsorbsiyasi.

Musbat va manfiy adsorbsiyani etil spiritning suvdagi adsorbsiya-si misolida ko'rish mumkin. Etil spiritning sirt tarangligi suvnikiga qaraganda kam (20°C da $\sigma_{\text{etil spirit}}=22 \text{ erg/sm}^2$, $\sigma_{\text{suv}}=72,75 \text{ erg/sm}^2$) (54- rasm).

Suvga asta-sekin etil spirit qo'shilganda suvning sirt tarangligi kamayib boradi va oxiri

eritmaning sirt tarangligi etil pyartning sirt tarangligiga teng bo'lib qoladi.

Etil spirtga asta-sekin suv qo'shilganda eritmaning sirt tarangligi ortib borib, nixoyat suvning sirt tarangligiga tenglashadi.

Moddalarning musbat va manfiy adsorbsiyasi moddalarning tirik organizmlarning hujayra membranalari orqali o'tishini osonlashtiradi. Moddalarning musbat va manfiy adsorbsiyasi modda almashinuv jarayonida va o'simliklarda fotosintez jarayonlarida katta rol o'ynaydi. Masalan, steroid, murakkab efirlar va boshqa gidrofob (qutblanmagan) moddalar tirik organizmning hujayra membranalarda to'planadi, ammo ularni membranalardan o'tishiga adsorbsiya jarayoni yordam beradi.

Ba'zi moddalar molekulasida ham gidrofil (qutbli), ham gidrofob (qutblanmagan) gruppera atomlarining bo'lishi ularni suvli eritmalaridagi adsorbsiyalarining xususiyatini o'zgartiradi va bu molekulalar difil molekulalar deb ataladi. Masalan, sirka kislota CH_3COOH molekulasida CH_3 - gruppera gidrofob, $-\text{COOH}$ gruppera esa gidrofil hisoblanadi. Bu molekulaning gidrofil xossasi yuqori bo'lgani uchun, molekulalar adsorbilanib, suvda yaxshi eriydi. Kislotalarning keyingi vakillarida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{---COOH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ va h. k.) molekulaning gidrofob qismi kattalashib, gidrofob xossasi ortib borishi hisobiga suvda eruvchanligi kamayadi va sirt tarangligi ancha pasayadi. Moddalarning bu xususiyatiga qarab suvda yaxshi va yomon erishini aniqlash mumkin.

Masalan:

sirka kislota — CH_3COOH — suvda yaxshi eriydi

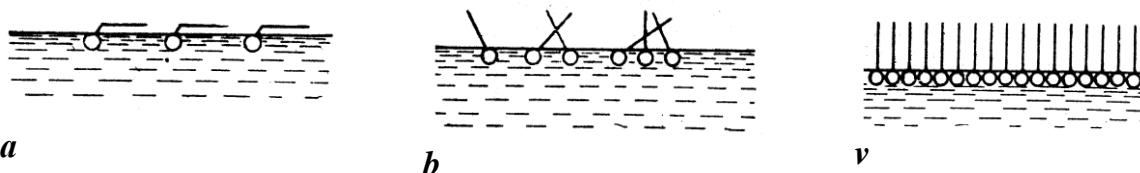
propion kislota — $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ — suvda yaxshi eriydi

moy kislota — $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ — suvda yomonroq eriydi

valerian kislota — $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ — suvda kam eriydi

kapron kislota - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ — suvda erimaydi.

Yuqoridagi kislotalarning suvdagi eritmalarini sirt tarangligini Traube va Dyuklolar o'r ganib, kislota molekulasi dagi gidrofob qismi CH_2 ga ko'payib borishi natijasida eritmaning musbat adsorbsiyalanishi 3,2 marta ortishi qonuniyatini ochadilar. Bu qonuniyat suyultirilgan kislotalar, aldegidlar, aminlar va boshqa organik moddalarga xos bo'lib, Traube-Dyuklo qoidasi deb nom olgan. Kichik kontsentratsiyali eritmalarida erigan modda molekulalarining gidrofob qismi erituvchining sirti ustida joylashadi, gidrofil qismi esa eritma ichiga intiladi (54-rasm).



54-rasm. Sirt qavatda molekulalarning joylashish sxemasi.

a, b — molekulalarning to'yinmagan qavatda joylashishi, v — to'yingan qavatda molekulalarning joylashishi (doirachalar bilan molekulaning gidrofil qismi, chiziq-gidrofob qismi ifodalangan).

Eritmaning kontsentratsiyasi ortishi bilan erigan modda molekulalari erituvchi sirtida yonma-yon joylashib, Lengmyur qoziqlari deb atalgan zich parda xosil qiladi (54-rasm, v).

Demak, har xil to'yingan eritmalarida eruvchan modda molekulalarining gidrofob qismi erituvchining sirtiga nisbatan tik joylashgani uchun ularning katta-kichikligining axamiyati bo'lmaydi va erituvchining sirt tarangligi bir xil darajada kamayadi.

Moddalarning erituvchilar sirtida joy egallashi ularning molekulasi dagi qutbli

gruppaning soniga bog'liq. Masalan, bir qutbli modda ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$), erituvchi sirtida $21\cdot10^{-16} \text{ sm}^2$ joyni egallaydi, ikki qutbli modda ($\text{HOOC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$) ikki xissa joyni, ya'ni $42\cdot10^{-16} \text{ sm}^2$ ni egallaydi.

Gidrofob xususiyatiga ega bo'lgan moddalarning o'ta to'yingan eritmalarida ayrim molekulalar parda tashkil etgan molekulalar ustiga joylashadi.

Bu holat havo bilan erituvchi chegarasida, eritmada havo pufakchalari atrofida sirt-aktiv molekulalar adsorbilanishi tufayli pardali pufakcha xosil qiladi. Bu pufakchalar filtr teshikchalarini berkitib qo'yib, filtrlanish jarayonini qiyinlashtiradi. Adsorbsiya xossalarni o'rganib, bu qiyinchiliklarni bartaraf etish mumkin.

Dj. U. Gibbs 1876 yili suyuqlik sirtida eriydigan moddaning ko'p miqdorda adsorbilanishi natijasida sirt taranglikning kamayishini aniqladi. Shu bilan u eritilgan modda, adsorbsiya va sirt tarangligi orasidagi miqdoriy bog'lanishni quyidagi tenglama bilan ifodaladi:

$$G = -cd\sigma RTdc$$

bunda G — suyuqlik sirtida yutilgan modda miqdori, c — eritma kontsentratsiyasi, T — absolyut temperatura, R — gaz konstantasi,

$d\sigma/dc$ — kontsentratsiya o'zgarganda sirt taranglikning o'zgarishi yoki sirt aktivligi deb ataladi.

Demak, sirt tarangligi kamaysa ($d\sigma < 0$),

G — musbat adsorbsiyaga ega bo'ladi, aksincha sirt tarangligi ko'paysa, G — manfiy adsorbsiyaga ega bo'ladi.

O'ta to'yingan eritmalarida c bilan ΔC kontsentratsiyalar teng qinmatga ega bo'lganligi uchun bunday eritmalar uchun Gibbs tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$\Delta\sigma = RTG$$

Ammo sirt-aktiv moddalarda G o'rniga $-I/S$ qiymat ishlatsa, u holda minus ishora qo'yilmandi:

$$\Delta\sigma = RT/S$$

$$Sd\sigma = RT$$

Lengmyur bu formuladan foydalanib, sirt-aktiv moddalar eritmalarini xossalriga ko'ra gazlar konstantasi (R) ni aniqladi. 1909 yili rus olimi B. A. Shishkovskiy eritmalarining kontsentratsiyasi bilan ularning sirt tarangligi orasidagi munosabatni quyidagi tenglama bilan ifodaladi:

$$\sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + AC)$$

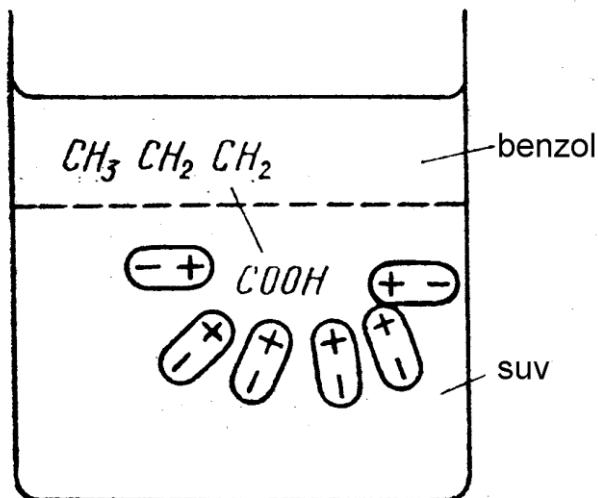
bunda σ_0 — toza erituvchi, σ — eritmaning sirt tarangligi, A va V empirik konstantalar bo'lib, tajribada topiladi.

IKKI SUYUQLIK CHEGARASIDAGI ADSORBSIYA

Bir-biri bilan o'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik (biri muhit — erituvchi, ikkinchisi faza — eruvchi qilib) chayqatilsa, u holda ozroq suyuqlik tomchilar holatida ko'proq suyuqlikda tarqaladi. Bu hodisaga emulsiya deb ataladi.

Masalan, SUV + benzol, SUV + xloroform, SUV + efir, SUV + + paxta moyi va boshqalar.

Suvga bir qism benzol solib chay-qatilsa va bu ikki suyuklikda moy kislota eritilsa, u xolda moy kislotaning gidrofil qismi (polyar gruppasi — COOH) suv tomon, gidrofob qismi (CH_3 CH_2 - CH_2^-) benzol tomon tarqalgan bo'ladi. Natijada ikki suyuqlik chegarasida moy kislota molekulalaridan tashkil topgan qavat hosil bo'ladi (55-rasm).



55-rasm. Ikki suyuqlik chegarasidagi moddalar adsorbsiyasi.

Ikki suyuqlik chegarasidagi moddalar adsorbsiyasi xossasidan foydalanib, farmatsevtika va kimyo sanoatlarida har xil emulsiyalar tayyorlanadi. (Masalan, meditsina uchun streptasid, sintomitsin, oltingugurt, rux (II)- oksid va boshqa emul-siyalar.) Qishloq xo'jaligi uchun insektitsid, gerbitsid va defo-liant preparatlari, emulsiyalar tayyorlanadi. Emulsiyalarga sirt-aktiv moddalar — emulgatorlar qo'shiladi. Sirt-aktiv moddalar tomchilar sirtida adsorbsion qavat hosil qilib, tom-chilarning bir-biri bilan qo'shilishiga yo'll qo'ymaydi.

QATTIQ JISMLAR SIRTIDAGI ADSORBTSIYA

Gaz, bug' va eritma holatidagi mod-dalarni yoki ular molekulalari va ionlarini qattiq jism satxida yutilish jarayoniga adsorbsiya deyiladi.

Har bir qattiq modda (jism) o'ziga xos kristall panjaralarga ega, ularning bog'lanishi har xil uzunlikda bo'lgani uchun sirtida tortilish kuchi paydo bo'lish hisobiga moddalar yutiladi.

Qattiq jism qancha maydalansa, ularning sathi shuncha kattalashadi. Masalan, kubning qirrasi 1 sm bo'lganda, uning yuzi 6 sm^2 ga teng bo'ladi. Agar u kub o'nta kubga bo'linsa, ular-ning sathi 60 sm^2 bo'ladi.

Qattiq jism sirtida gazlarning yutilishi ikki xil usulda bo'ladi: birinchi usul — gaz bosimi kam bo'lgandagi yutilish — kimyoviy adsorblanish, ikkinchi usul — gaz bosimi ortiq bo'lgandagi yutilish — fizikaviy adsorblanish deyiladi.

Gazning yutilish miqdori gaz bosimining kamayishi yoki adsorbentning massasi ortishini xisoblash bilan aniqlanadi.

Adsorbentning 1 m^2 sirtida (S) yutilgan gramm-molekula miqdoriga (X) solishtirma adsorbsiya (G) deyiladi va u quyi-dagi formula bilan ifodalanadi:

$$G=X/S$$

Qattiq jism qirralaridagi (bo'rtib turgan qismida) sirtda gazlarning yutilishi tez bo'ladi. Masalan, pista ko'mir zarra-chasining qirrasi sirtida kislorodning yutilishi chuqr sirtiga

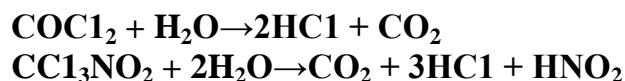
qaraganda 4 — 5 marta tezrok bo'ladi. Shu bilan birga qattiq jismlar g'ovaklardan tashkil topgani uchun ularning sirtini o'lchash qiyin. Shuning uchun solishtirma adsorbsiya (**G**) amalda yutilgan modda miqdori (**X**) ning adsorbent massasiga m bo'lgan nisbati bilan aniqlanadi:

$$G=X/m$$

Adsorblangan (molekulalar) zarrachalar adsorbent sirtida maxkam o'rnashib qolmay, uning sirti bo'ylab harakat qiladi. Natijada jism sirtida erkin va adsorbilangan zarrachalar bo'lib, vaqt o'tishi bilan ular o'rtasida dinamik adsorbsion muvozanat yuzaga keladi.

Masalan, pista ko'mir sirtida CO_2 yutilganda muvozanat 20 sek. dan keyin, O_2 yutilganda 2,5 soatdan so'ng qaror topadi. Shuning uchun adsorbentlarni tez yutish xususiyatiga qarab ulardan amalda foydalaniladi.

Ayrim adsorbentlar moddalarni yutish bilan birga, ularnnng parchalanishida katalizatorlik vazifasini o'taydi. Masalan, aktivlangan ko'mir zaxarli moddalar (fosgen bilan xlorpikrin) ning parchalanishida katalizator bo'ladi:



jism sirtida moddalarning yutilish jarayoniga temperatura va bosim ta'sir etadi. Temperatura ta'sirida jism sirtidagi yutilgan moddalarning harakati tezlashib, desorbsiya sodir bo'lishi moddalarning adsorbsiyalanishini kamaytiradi.

Ayrim hollarda temperatura ko'tarilishi bilan yutilgan zarrachalarning energiyasi ortadi, natijada aktivatsiya nazarsh siga muvofiq adsorbsiya xodisasi kuchayadi.

Jism sirtida yutilayotgan gaz va bug'larning bosimi ortishi bilan ularning adsorbent kapillyarlarida kondensatsiyalanishi kuchayishi tufayli adsorbsiyalanishi tezlashadi.

Eritmalarining qattiq jism sirtida yutilishida adsorbsiya jarayoni faqat erigan modda tabiatiga bog'liq bo'lmay, adsorbent va erituvchi tabiatiga bog'liq ekanligini rus olimlaridan A. A. Titov, L. V. Gurevich, P. A. Rebinderlar batafsil aniqlaganlar. Ular erituvchi tomizilganda adsorbent sirtida uch xil ko'rinish sodir bo'lishini ko'rsatdilar. Birinchidan, tomizilgan tomchi shar holida kolishi mumkin; ikkinchidan, yarim yoyilishi mumkin; uchinchidan to'la yoyilib ketishi mumkin.

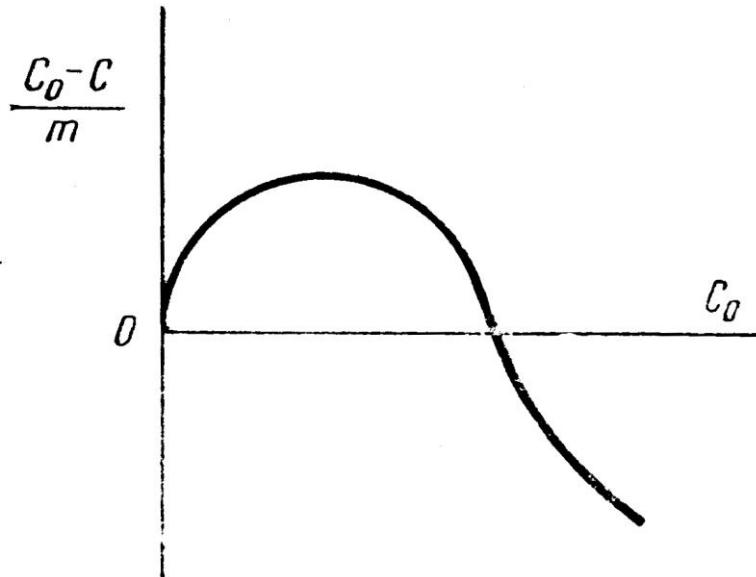
Qattiq jism sirtida eritmalarining yutilish xossasi eritmani tashkil etgan eruvchi va erituvchi moddalar miqdoriga bog'liq. Shuning uchun kuchli kontsentratsiyali eritmarda erituvchi adsorbsiyasi, kichik kontsentratsiyada esa erigan moddaning adsorbsiyasi ustun keladi.

Bu holatda solishtirma adsorbsiya quyidagi formula bilan topiladi:

$$G=(C_0-C)/m$$

C_0 — erigan moddaning adsorbsiyagacha bo'lgan kontsentratsiyasi, C —erigan moddaning adsorbsiyadan keyingi kontsentratsiyasi, t — adsorbentning miqdori.

Eritmada eruvchi modda miqdori ko'payishi bilan adsorbilangan modda miqdori ortadi, so'ngra erituvchining adsorbiyasi ustun keladi va yana eritmada eruvchi modda miqdori ko'payishi tufayli $C_0-C < 0$ va solishtirma adsorbsiya minus bo'lib qoladi. Buni rasmdagi egri chiziqdan ko'rish mumkin (56-rasm).



56-rasm. Eritmadan adsorbtsiyalanish izotermasi.

Demak, eritmalardagi moddalarning jism sirtida to'liq adsorbsiyasi, birinchidan, eritmaning kontsentratsiyasi kichik bo'lishiga, ikkinchidan erituvchining qiyin adsorbilanishiga bog'liq. Masalan, moddalarning suvli eritmasiga aktivlangan ko'mir solinsa, suv molekulalari ko'mir sirtida yomon adsorbilanadi, erigan modda esa yaxshi adsorbllanadi.

Bir nechta modda aralashmasi eritilgan eritmalardagi adsorbsiyada har bir modda o'zining yutilish miqdoriga ega bo'ladi, ammo bir moddaning yutilishiga etib, uning adsorbllanishini kuchaytiradi yoki kamaytiradi.

Qattiq jism holatidagi adsorbentlar ikki gruppaga bo'linadi:

1. Qutbsiz adsorbent. Bunday adsorbent suvni yomon, lekin organik erituvchilarni yaxshi adsorbilaydigan bo'lsa, bular gidrofob adsorbentlar deyiladi.

2. Qutbli adsorbent. Ular suvni yaxshi, lekin organik erituvchilarni yomon adsorbilaydigan bo'lsa, gidrofil adsorbentlar deyiladi.

Gidrofil adsorbentlarga silikagel (SiO_2) tipik misol bo'lib, u silikat kislota (H_2SiO_3) ni suvsizlantirib olinadi. Silikagel kislota xususiyatiga ega bo'lgani uchun, asosan asos xususiyatiga ega bo'lgan moddalarni adsorbilaydi.

Gidrofob adsorbentlarga aktivlangan ko'mir misol bo'lib, u g'ovak tuzilishga ega va asosan uglerod birikmasidan iborat.

Ko'mirning g'ovakligini oshirish uchun u maxsus pechlarda 400° dan 900° gacha qayta ishlanadi va aktivlantiriladi. Aktivlangan ko'mir o'z xususiyati bilan uchga bo'linadi:

- 1) Neytral aktiv ko'mir,
- 2) Kislotali aktiv ko'mir,
- 3) Asosli aktiv ko'mir.

Ko'mirga qayta ishlov berilganda uning sathida aktiv grup-palar hosil bo'lib, ularning xususiyatiga qarab, asosli yoki kis-lotali aktiv ko'mir olinadi.

Masalan, ko'mir kislorod ishtirokida qayta ishlanganda hosil bo'lgan aktiv ko'mir eritmaga OH^- ionlarini berib, faqat kislota xususiyatiga ega bo'lgan moddalarni yutadi, asos xossasiga ega moddalarni adsorbllamaydi.

Ko'mir vodorod ishtirokida qayta ishlansa, hosil bo'lgan aktiv ko'mir eritmaga H^+ ionlarini berib, faqat asos xossasiga ega bo'lgan moddalarni yutadi.

Qattiq jismlar sirtidagi adsorbsiya jarayoni xalq xo'jaligining ko'p tarmoqlarida keng qo'llaniladi.

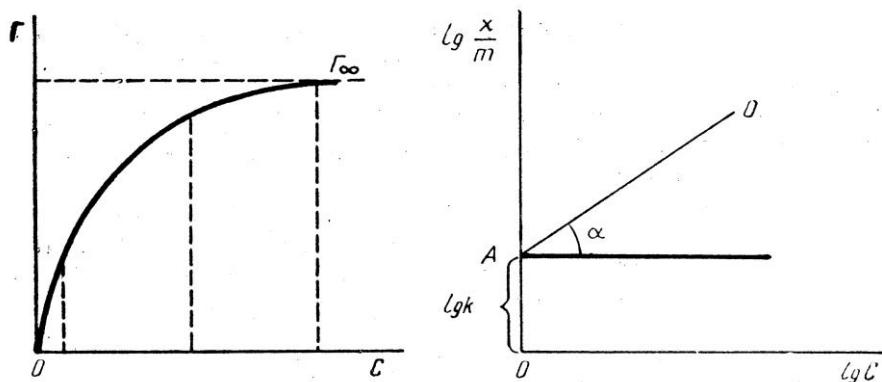
Qattiq jismlardan tayyorlangan adsorbentlar gaz sanoatida gazlarni tozalashda, koks gazlaridan benzol olishda, protivogaz tayyorlashda, murakkab fiziologik aktiv moddalarni fraktsiyalarga bo'lib ajratib olishda va shu moddalarni tozalashda keng qo'llaniladi.

FREYNDLIX FORMULASI

Bir xil temperaturada qattiq jism massasi adsorbent bilan uning sirtiga yutilgan moddalar miqdori orasida bog'lanish borligini Freyndlix kashf etganligi uchun, bu adsorbsiya Freyndlixning adsorbsiya izotermasi deyiladi va u quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$x/m = KC^{1/n}$$

formulada, x — yutilgan modda miqdori, t — adsorbentning massasi.



57-rasm. Adsorbsiya izotermasi.

58-rasm. Freyndlix formulasining logarifmik koordinatalarda chizilgan grafigi.

C —adsorbdion muvozanat vaqtidagi eritmaning kontsentra-tsiyasi. K va p — tajribada topiladigan qiymatlar.

Adsorbsiya izotermasi quyidagi grafik orqali ifodalanadi (57-rasm).

Rasmda abstsissalar o'qiga eritma kontsentratsiyasi, kordinatalar o'qiga esa tajribada topilgan solishtirma adsorbsiya qo'yiladi. Eritmaning kontsentratsiyasi oshirib borilsa, adsorbsiya ortib boradi, ammo kontsentratsiya ortib ketsa yoki yana oshirilsa, u xolda adsorbsiya o'zgarmaydi.

Formuladagi tajriba qiymatlari « K » va « n » Freyndlix formulasini logarifmik holatga o'tkazib aniqlanadi:

$$\lg(x/m) = \lg K + (1/n)\lg C$$

Formuladagi $\lg C$ grafikning (58-rasm) gorizontal o'qiga, $\lg(x/m)$ — vertikal holatiga qo'yib, ularning qiymatlari topiladi. Grafikdagи OA chizig'i ga, α - burchagini tangensi $\frac{1}{n}$ ga teng bo'ladi.

Xulosa qilib aytganda, Freyndlix formulasi to'yingan erit-malar uchun qulay bo'lib, to'yinmagan va o'ta to'yingan eritmalar uchun yetarli natijalar bermaydi.

LENGMYUR FORMULASI

Lengmyur moddalarning adsorbsiya hodisasini molekulyar kinetik nazarialari asosida o'rganadi.

Qattiq jismalarning kristall panjaralarini atom, molekula va ionlar band qiladi. Jism sirtida notekis joylashgan atomlarning erkin valentliklari bo'lgani uchun ular ma'lum kuchga ega bo'lib, boshqa fazalardan atom va molekulalarni o'ziga tortib olish hisobiga adsorbsiyani yuzaga chiqaradi. Bu adsorbsiya tez va to'la-to'kis bo'lishi, birinchidan, qattiq jism sirtining kattaligiga, ikkinchidan, yutiladigan molekulalarning sirtga urilish tezligi va urilish soniga, uchinchidan, molekulalarning sirtda yig'ilishiga bog'liq.

1916 yili Lengmyur qattiq jismalarning sirtida gazlarning yutilish miqdorini aniklash natijasida adsorbsiya izotermasi uchun quyidagi formulani taklif etdi:

$$G=abP/(1+bp)$$

formulada, G — yutilgan gaz miqdori, r — gaz bosimi; a va b izotermaga xos doimiy kattaliklar.

Lengmyur formulasi bo'yicha bosim kanday kattalikda bo'lmasin, adsorbsiya jarayoni to'liq ko'rsatiladi.

Masalan, bosim kichik bo'lsa, u xolda formula maxrajidagi bp xisobga olinmaydi va Lengmyur formulasi quyidagicha yoziladi:

$$G = abp$$

Formuladan ko'rindan, adsorbsiya gaz bosimiga to'g'ri proportionaldir. Bosim ortishi bilan yutilgan modda miqdori ham ortadi. Ammo gaz bosimining ko'payishi bilan adsorbsiya oxiriga yetganda bosimning ortishi ta'sir etmaydi. U xolda $G=a$ ga teng bo'lib qoladi.

Lengmyur formulasi eritmalarda yuz beradigan adsorbsiya uchun quyidagicha ifoda etiladi:

$$G=G_{\infty}CK/(1+KS)$$

bu formulada, G — solishtirma adsorbsiya, G_{∞} — maksimal solishtirma adsorbsiya; S — eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi kontsentratsiyasi; K — doimiy kattalik. Ayrim xollarda Lengmyur formulasi quyidagicha yoziladi:

$$G=G_{\infty}S/(b+S)$$

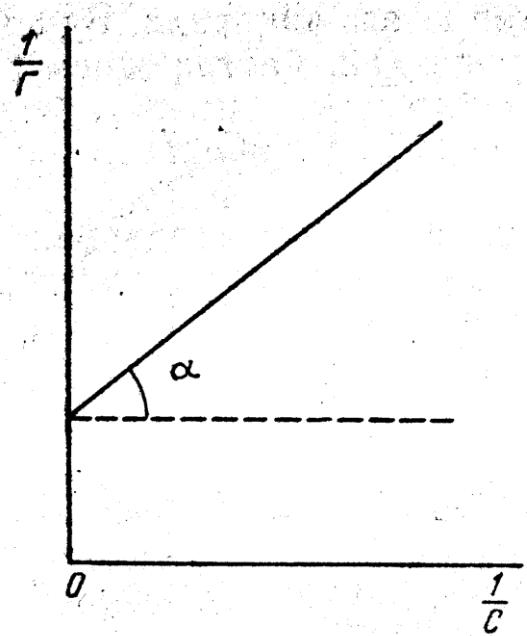
bu formulada $b=1/K$. Formuladagi « b » ning fizik ma'nosini topish uchun $G=0.5G_{\infty}$ ga teng bo'lgan xolni olaylik,

u xolda Lengmyur formulasi quyidagicha yoziladi:

$$G=2G_{\infty}S/(b+S), \text{ bundan } b=S \text{ kelib chiqadi.}$$

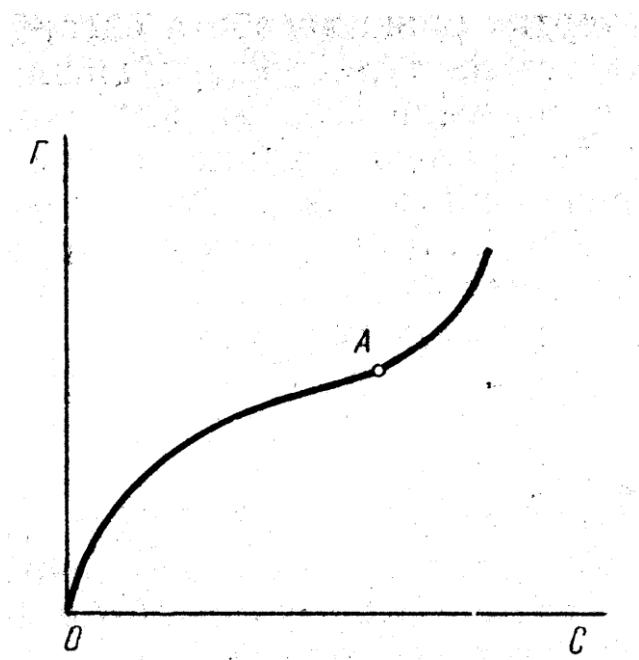
Demak, solishtirma adsorbsiya maksimal adsorbsianing yarimiga teng bo'lganida b eritmaning kontsentratsiyasiga baravar bo'ladi. Lengmyur formulasining quyidagi ifodasi undagi konstantalarni grafik usulda aniqlashda qo'llaniladi (59-rasm):

$$1/G=1/G_{\infty}+(b/G)1/S$$



59-rasm. Lengmyur tenglamasi
grafigi.

Rasmdagi grafik diagrammasini OA qismi Lengmyur adsorbsiyasi izotermasini eslatadi va so'ngra A nuqtadan so'ng modda kontsentratsiyasining yig'ilishi ko'pligini ko'rsatadi.



60-rasm. BET ning S-simon adsorbiya izotermasi.

ION ALMASHINISH ADSORBSIYASI

Kuchli elektrolitlarning suvli erit-masidagi elektrolitlar erituvchida to'la-to'kis ionlarga dissotsilangan xolatning qattiq jism sirtida yutilishiga ion almashinish adsorbsiyasi deyiladi. Yutilish asosan adsorbent sirtidagi kuch bilan ionlar yutilishi vaqtida hosil bo'lgan elektr kuchi asosida sodir bo'ladi.

Grafikning gorizontal uqida — vertikal uqida — ifoda etiladi. Grafikdagi OV qiymat I/G ga teng; a burchakning tangensi esa b/G_∞ ga teng. Lengmyur formulasi asosan bir qavatli adsorbsiyalangan moddalarning xossalarini aniqlashda qo'llaniladi. Ayrim hollarda adsorbsiya ko'p qavatli bo'ladi. Bularning adsorbsion xossalarini o'rganishda Lengmyurning adsorbsiya izstermasi formulasi javob bera olmaydi.

Ko'p qavatli adsorbsiyaning xossalarini tushuntirishda Brunauer, Emmet va Teller yoki qisqartirilib BET larning S-simonli adsorbsiya izotermasi maqsadga muvofiqdir (60-rasm).

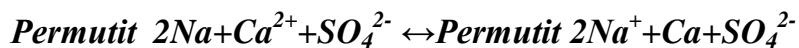
Elektrolitlarning adsorbsiyasi uch xil bo'ladi: ekvivalent, almashinish va spetsifik adsorbsimlar. Ekvivalent adsorbsiyada elektrolitning kation va anionlari bir xil miqdorda adsorbent sirtida yutiladi. Almashinish adsorbsiyasida elektrolitning ionlari adsorbent sirtida yutilgan ionlarni siqib chiqarib, ular o'rniga yutiladi. Agar adsorbent yutilgan tuz ionlari o'rniga eritmaga vodorod yoki gidroqsil ionlarini chiqarsa, gidrolitik adsorbsiya bo'ladi. Masalan, NaCl, KC1 tuzlarining yutilishi natijasida eritmada OH⁻ ionlari ko'payadi.

Moddalar almashinuvida va ulardan o'simliklarning oziqlanishida tuproqda sodir bo'ladigan kompleks gidrolitik adsorbsiyaning roli kattaligi xaqidagi ta'limotni K.K. Gedroyts birinchi bo'lib yaratdi. K.K. Gedroytsning aniqlashicha, tuproq adsorbent sifatida qancha miqdorda ionlar qabul qilsa, shunga ekvivalent miqdorda boshqa ionlarni eritmaga chiqaradi.

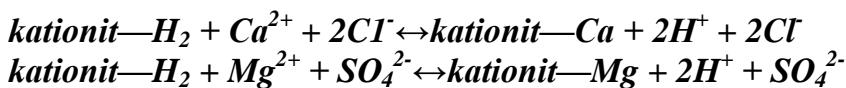
Tuproqning adsorbsiya xossasi uni tashkil etgan moddalarning (alyuminiy, temir, kreminiy, marganets, kalsiy va boshqa metall oksidlari, suvda erimaydigan organik va mineral — organik birikmalardan tashkil topgan yuqori dispers sistemalar) tabiatiga bog'liq.

K.K. Gedroyts o'zining ko'p yillik ishlari natijasida tuproqdagi ionlar ion almashinuv adsorbsiyada faqatgina kationlarga o'rinni almashishini aniqladi. Shuning uchun har qanday tuproqning adsorbsiya xossasini mukammal o'rganish uning unumdorligini oshirishdagi omillardan biridir.

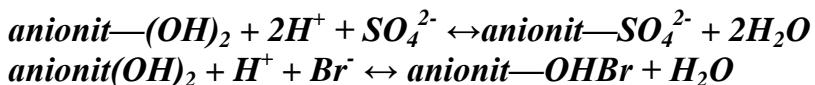
Suvning qattiqligi undagi kalsiy va magniy tuzlarini ion almashinish adsorbsiyasi yordamida kamaytiradi. Bu jarayon uchun adsorbent sifatida tabiiy silikat (tseolit, glaukonit) lar va sun'iy ishqoriy metallarning alyumosilikatlari ishlataladi. Ular permutitlar deyiladi.



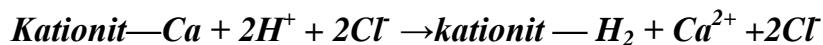
Permutitlar yordamida suvning qattiqligi kamaytiriladi, ammo suvni kation va anionlardan to'liq tozalab bo'lmaydi. Suvni kation va anionlardan to'liq tozalash maqsadida keyingi yillarda ion almashinuv smolalaridan foydalaniladi. Bunday smolalar asosan yuqori molekulali uglevodorod birikmalariga har xil gruppa (—COOH, —NH₂, —CO₃H) lar kiritish bilan olinadi. Smolalar o'z xususiyatiga ko'ra ikkiga bo'linadi: kationitlar va anionitlar. Kationitlarning sirt qismi manfiy zaryadga ega bo'lib, o'ziga faqat kationlarni qabul qilib, eritmaga vodorod kationlarini chiqaradi:



Anionitlar eritmadan o'ziga faqat anionlarni qabul qilib, gidroqsil ionlarini chiqaradi:

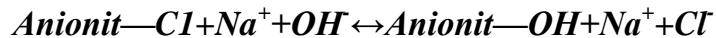


Kationitni qaytadan tiklash (regeneratsiya qilish) maqsadida sulfat yoki xlorid kislotalarning 5% li eritmasi bilan yuviladi.



Anionitlar qaytadan tiklash maqsadida o'yuvchi kaliy yoki o'yuvchi natriyning 5% li

eritmasi bilan yuviladi.



Suvni ion almashinuvchi smolalar yordamida tozalash xalq xo'jaligining ko'p tarmoqlari (qand, ichimliklar, kimyoviy reaktivlar, dori preparatlari ishlab chiqarish)da, ayniqsa, yuqori bosimda ishlaydigan suv qozonlari uchun katta axamiyatga ega.

Adsorbsiya xodisasi hozirgi zamon xromatografiyasining asosini tashkil etadi.

Xromatografik metod keyingi yillarda xalq xo'jaligining turli tarmoklarida—qishloq xo'jaligida, kimyoda, meditsinada, biologiyada, gaz, neft va kimyo sanoatlarida keng qo'llanilmokda.

Moddalarni tozalash va ajratishning xromatografik usulini 1903 yilda mashxur rus olimi M. S. Tsvet kashf etgan. Bu usul o'simlik va tirik organizm tarkibida uchraydigan murakkab tabiiy birikmalar — vitaminlar, oqsillar, antibiotiklar, uglevodlar, glyukozidlar, alkaloidlar, fosfolipidlar, flavanidlar va boshqalarni ajratib olishda, tozalashda keng ishlatilmokda.

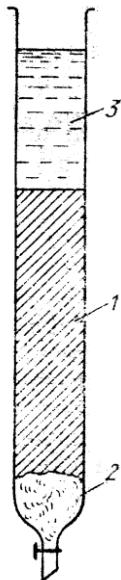
Xromatografik analiz — aralash moddalarni tozalash va ajratishning fizika-kimyoviy usuli bo'lib, aralashmalarning adsorbent (ko'zg'almas faza) yuzasida yutilishi va erituvchida (qo'zg'aluvchi faza) turlicha surilishiga asoslangan. Xromatografik analiz asosan uch turga: ion almashinish, adsorbsion va taqsimlanish xromatografiyalariga bo'linadi.

ADSORBTSION XROMATOGRAFIYA

Bu usulda aralashma moddalarni ajratish va tozalash ularni adsorbent yuzasida adsorbsiyalanish (yutilish) va erituvchi bilan desorbsiyalanish (yuvilpsh) jarayoni turlicha bo'lishiga asoslangan.

Adsorbsion xromatografiya maxsus xromatografik kolonkalarda olib boriladi. Xromatografik kolonka o'mida (tozalanishi kerak bo'lgan moddaning miqdoriga qarab) turli o'lchamdagisi shisha trubkalar ishlatiladi (61-rasm).

Trubka tubiga ozgina paxta joylashtirilib, vertikal holatda shtativga o'rnatiladi. So'ngra kolonkaning 2/3 yoki 3/4 qismi bir xil o'lchamdagisi ma'lum adsorbent bilan to'ldiriladi. Xromatografiyada adsorbent sifatida asosan alyuminiy oksid, silikagel, gilmoya kukuni, selluloza, poliamid va boshqalar ishlatiladi. Ko'pincha moddalarni xromatografik kolonkalarda ajratishda maxsus «xromatografiya uchun» deb belgilangan turli markadagi alyuminiy oksid va silikagellar ishlatiladi. Bunday adsorbentlar ishlatishidan oldin teshiklari 0,25 mm li elakdan o'tkaziladi. Adsorbent va xromatografiya uchun tanlangan erituvchi kolbaga solinib, yaxshilab chayqatiladi. So'ngra xosil qilingan alyuminiy oksidning suspenziyasi kolonkaga oz-ozdan quyiladi va adsorbentni yaxshi joylashtirish uchun kolonka vaqt-vaqt bilan qalin vakum kauchugi bilan urib turiladi. Kolonka devoriga yopishgan adsorbent esa erituvchi bilan yuvib tushiriladi, adsorbent sirtiga ozroq shisha paxta joylashtiriladi. Shu tarzda kolonka adsorbent bilan to'ldirilgandan so'ng tozalanilishi lozim bo'lgan aralashma eritma holida yoki alyuminiy oksid bilan aralashtirilgan xolatida kolonkaga asta-sekin solinadi, kolonka erituvchi bilan yuviladi.



61-rasm.
Xromatografik kolonka.

1-adsorbent;
2-paxta;
3-erituvchi.

Kolonkadan erituvchining oqib o'tish tezligi jo'mrak yordamida boshqarib turiladi. Bunda kolonkadan oqayotgan erituvchining tezligi minutiga 30—40 tomchidan oshmasligi kerak. Yuwilish natijasida moddalar adsorbent ustuni — xromatografik kolonkaning yuqori qismidan pastga surilib, moddalar aralashmasi bir-biridan ajralib, xalqalar xosil qila boshlaydi. Shu tarzda moddalar oldinma-keyin erituvchi bilan birga yuvilib tushadi. Bu yuvilib tushayotgan moddalar eritmasi elyuatni fraktsiya-erituvchilarga bo'lib yig'iladi va har qaysi fraktsiya alohida alohida tekshiriladi. Agarda xromatografiya uchun ishlatalayotgan elyuat-erituvchi kolonkada qolgan moddani yuvib chiqara olmay qolsa, u holda elyuotrop qatorida bu erituvchidan keyin kelgan erituvchi qo'llaniladi. 14-jadvalda adsorbentga adsorbilangan (yutilgan) moddalarni yuvib chiqarish xususiyatiga ko'ra erituvchilar oldinma-keyin bir qatorga joylashtirilgan. Bu qator erituvchilarning elyuotrop qatori deyiladi. Eng kuchli adsorbilangan moddalar ko'pincha etil yoki metil spirit bilan yuviladi.

14-jadval.
Erituvchilarning elyuotrop qatori

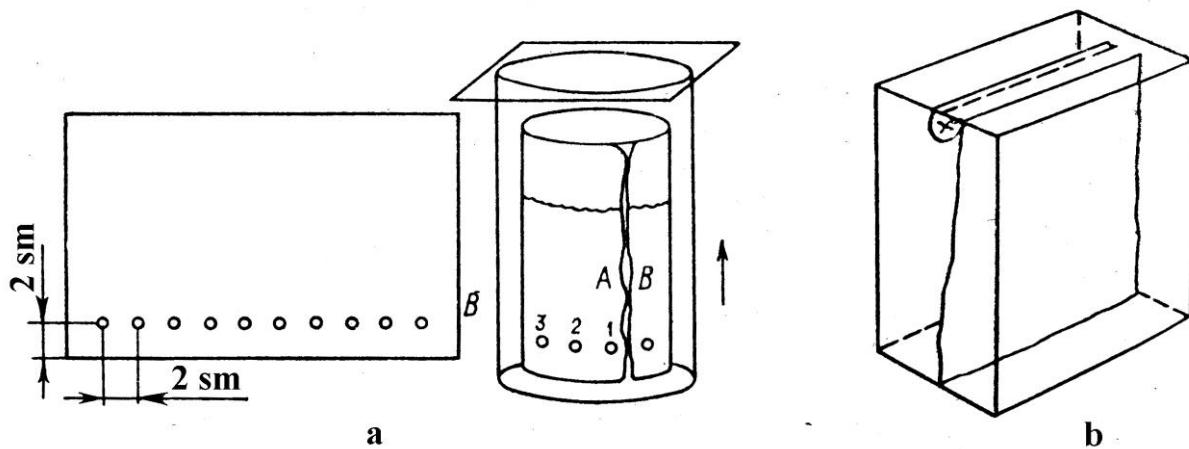
Petroley efir Tsiklogeksan Uglerod sulfid Uglerod (IV) xlorid Dixloretan Benzol	Xloroform Etil efir Tetragidrofuran Atseton Metiletilketon <i>n</i> -butil spirit	Etil spirit Metil spirit Suv Sirka kislota Piridin
--	--	--

Xromatografiya usulda ajratilayotgan aralashma rangli moddalardan iborat bo'lsa, tanlangan erituvchida yuvilganda kolonkada turli balandlikda har xil rangli halqalar hosil bo'ladi. Shuning uchun bunday hollarda yana erituvchi bilan yuvish to'xtatilib, kolonkaning rangli xalqalar hosil qilgan qismlari kesgich bilan kesib olinadi yoki extiyotlik bilan sekin tushirib olinadi.

Shu usul bilan M. S. Tsvet birinchi bo'lib, o'simlik bargiga yashil rang beruvchi pigmentlarni aniqlab, ular asosan to'rt xil modda — xlorofill β (sarg'ish-yashil), xlorofill α (yashil-ko'k), ksantofill (sarg'ish) va karotin (sariq)dan tashkil topganligini va ularning rangini aniqladi.

QOG'ÖZ XROMATOGRAFIYASI

Taqsimlanish xromatografiyasining bu turi murakkab aralash moddalar (oqsillar, uglevodlar, gormonlar va boshqa tabiiy birikmalar)ni analiz qilishda keng qo'llaniladi. Bu xromatografiya uchun maxsus filtr qog'ozlardan foydalananadi, qog'oz xromatografiyasida, qog'ozda doimo adsorbtsiyalangan holda bo'lgan suv so'rilmaydigan faza, qog'ozning o'zi esa adsorbent vazifasini bajaradi. Oldindan suv bilan to'yintirilgan erituvchilar yoki erituvchilar aralashmasi ham surtuvchi faza hisoblanadi.



62-rasm. Qog'oz xromatografiya uchun islatiladigan asboblar:

a-yuqoriga suruluvchi xromatografiya; b-pastka suriluvchi xromatografiya.

Qog'oz xromatografiyasini erituvchining yo'nalishiga qarab yuqoriga suriluvchi, pastga suriluvchi (62-rasm), ikki tomonlama xamda gorizontal—aylanma xromatografiya turlari bor. Quyida biz amalda keng qo'llaniladigan yuqoriga suriluvchi qog'oz xromatografiyasining ish texnikasi bilan tanishib chiqamiz. Maxsus xromatografik qog'oz eni xromatografiya uchun ishlataladigan silindrning diametridan bir oz kichik, bo'yi 40—60 sm oralig'ida qirqib olinadi va qog'ozning pastki qismidan 2—3 sm yuqorida qalam bilan gorizontal chiziq chiziladi. So'ngra qog'ozdagi bu chiziqqqa (2—2,5 sm oraliqda) tekshirilayotgan aralashmalarning eritmalaridan va shu aralashma bo'lishi taxmin qilingan aniq moddadan yoki toza moddalar eritmasidan kichkina shisha kapillyar yordamida bir necha tomchi tomiziladi. Qog'oz quritilib, ichida erituvchi yoki erituvchilar sistemasi bo'lgan maxsus xromatografiya uchun ishlataladigan silindrغا tushirilib, qog'oz silindr devorlariga tegmaydigan qilib shisha ilgichga ilib qo'yiladi. Qog'ozning moddalar aralashmasi tomizilgan dog'lardan pastroq qismi erituvchi sistemaga tegib, erituvchi qog'ozga shimaladi va ma'lum balandlikka ko'tarilgach, xromatogramma kameradan olinadi va erituvchi yetib borgan yuqori chegara — front belgilanadi. Shundan keyin qog'oz quritilib, pulverizator yordamida maxsus tanlab olingan rang beruvchi moddalar bilan ishlanadi. Buning natijasida xromatografik qog'ozda har xil rangli «dog'lar» hosil bo'lib, u xromatogramma deb ataladi. Xromatogrammada hosil bo'lgan dog'lar tezda qalam bilan doira shaklida belgilab olinishi kerak, chunki vaqt o'tishi bilan bu dog'lar yo'qolishi mumkin. Tekshirilayotgan toza modda yoki moddalar aralashmasini hosil bo'lgan xromatogrammada identifikatsiyalash maqsadida shu moddalar uchun ishlatalgan erituvchilar sistemasidagi taqsimlanish koeffitsienti (K) dan foydalaniladi. Taksimlanish koeffitsienti K quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$K=a/b$$

bunda **a** — modda tomizilgan nuqta (start)dan dog' markazigacha bo'lgan masofa, **b** — start chizig'idan erituvchi frontigacha bo'lgan masofa.

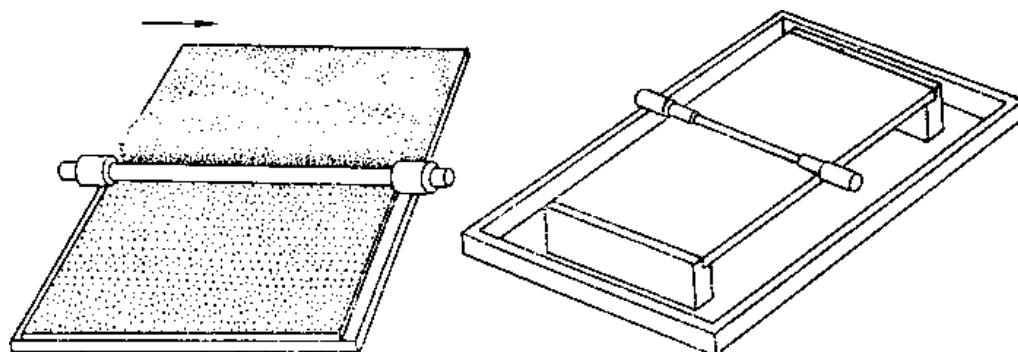
Ma'lum bir erituvchi sistemasida aniqlangan K ning qiymati qaysi moddaga to'g'ri kelishi toza moddalar uchun tuzilgan ma'lum jadvaldan topiladi. Lekin K ning qiymati ko'llanilayotgan erituvchilar sistemasiga, temperaturaga, qog'ozning turiga, tomizilgan moddaning miqdoriga va boshqa omillarga bog'liq. Shuning uchun qog'oz

xromatografiyada moddalarni identifikatsiyalash ma'lum moddalar — «guvohlar» ishtirokida olib boriladi.

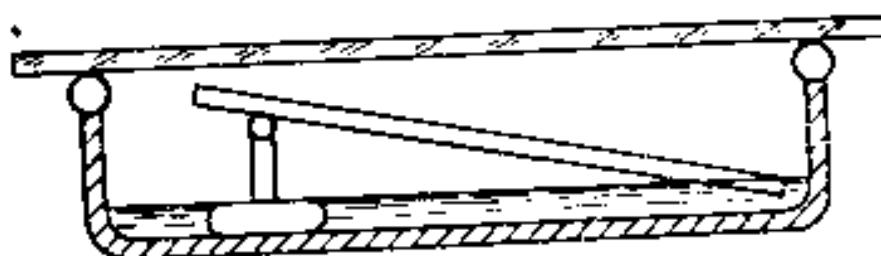
YUPQA QATLAMDA XROMATOGRAFIYA

Hozirgi vaqtida sintetik, ayniqsa, tabiiy moddalarni analiz qilishda xromatografiyaning ancha qulay va tez bajariladigan usuli yupqa qatlama xromatografiyalashdir. Bu usulning afzalligi shundaki, bunda kimyoviy reaksiyalarning borishini kontrol qilish, kolonka yordamida ajratilayotgan murakkab aralashmalarni ayrim komponentlarga ajralishini kuzatish va xromatografik plastinkalarni tezda tayyorlab, moddalarni tezroq identifikatsiyalash mumkin. Moddalarni yupqa qatlama bir marta xromatografiyalash uchun 10 — 30 minut vaqt kerak, xolos.

Bu xromatografiyaning ish texnikasi dastlab turli o'lchamdag'i (8x15; 10x20 va hokazo) shisha plastinkalarda yupqa adsorbent qatlamini hosil qilishdan boshlanadi (63-rasm). Buning uchun shisha plastinka ustida adsorbentlardan (alyuminiy oksid, silikagel va hokazo) birini olib, uning ustidan maxsus yupqa qatlam hosil qiluvchi asbob yurgiziladi. So'ngra shisha kapillyar yordamida tekshirilayotgan modda eritmasidan yupqa qatlam hosil qilingan plastinkaga bir necha tomchi tomizilib, plastinka maxsus erituvchilar sistemasi solingan eksikatorga tushiriladi (64-rasm).



63-rasm. Xromatografiyalash uchun oyna yuzasida adsorbentdan yupqa qatlam tayyorlash.



64-rasm. Yupqa qatlama xromatografiyalash uchun ishlataladigan eksikator

Erituvchi plastinkadagi adsorbentning barcha yuzasiga shimilgandan so'ng xromatogramma eksikatordan olinadi va quritilib, yod bug'lari yoki boshqa rang beruvchi modda eritmalari bilan ishlanadi. Bu usulda tayyorlangan yupqa qatlam oyna yuzasida yopishmagan yupqa qatlamlari xromatografiya deyiladi, yupqa qatlam ko'pincha tez buziladi.

Shuning uchun ko'pincha oyna yuzasida adsorbent mustaxkam yopishgan yupqa

qatlamli xromatografiya qo'llaniladi. Bunday yopishgan yupqa qatlamli plastinkalarni tayyorlash uchun 5% gips qo'shilgan adsorbentning suvli suspenziyasi hosil qilinib, maxsus «g'altak» yordamida yupqa qatlam hosil qilinadi. Tayyorlangan yupqa qatlam oyna yuzasiga yahshi yopishgan bo'lib, uni har qanday yo'nalishda bir tomonlama yoki ikki tomonlama xromatografiyalashda ishlatksh mumkin. Ko'pincha bu usul bilan bir necha plastinka tayyorlanadi va ular aloxida eksikatorlarda saqlanadi.

Yupka qatlamda xromatografiyalash bilan moddalarini faqat identifikatsiyalash emas, balki aralashmadan kamroq miqdorda toza individual modda ajratib olish ham mumkin.

GAZ-SUYUQLIK XROMATOGRAFIYASI

Xromatografiyaning bu usuli asosan 1950 yillardan qo'llanila boshladi. Keyingi yillarda biologiyada, kimyoda va xalq xo'jaligining ko'pgina tarmoqlarida bu usul yordamida moddalar sifat va miqdor analiz qilinmokda. Bu xromatografiyada tekshiriladigan murakkab moddalar, asosan, gaz holatida va suyuqlik fazalari orasida taqsimlanadi. Suyuq fazadagi moddalar miqdorinikg gaz fazasidagi moddalar miqdoriga bo'lgan munosabatiga ko'ra aniqlanayotgan moddalar komponentlarga ajratiladi.

Xulosa qilib aytganda, adsorbsiya xodisasi tabiatda keng tarqalgan. CHunki, gazlar, suyuqliklar, qattiq moddalar o'zaro tuqnashganda adsorbsiya xodisasi sodir bo'ladi. Tirik organizm (o'simliklar, inson va xayvonot olami)ning yashash jarayonida sodir bo'ladigan jarayonlarning hammasida adsorbsiya xodisasi yuz beradi. Masalan, katta yoshli odamning 1 mm^3 qonida 5000000 ga yaqin eritrotsit donachalari bo'lib, aminokislotalarni va boshqa moddalarini adsorbsiyalab tashib yuradi.

Kashfiyotlar yilnomasi

1777y F. Fontan pista ko'mir sirtida gazlarning yutilishini kuzatdi.

1785y T.E. Lovits ko'mir sirtida eritmalarining yutilishini aniqladi.

1850y T. Uey va G. Tompson glinni ion- almashinish xususiyatini aniqladi.

1861y X. SHyonbeyn filtr qog'ozda toza erituvchi eritmaga nisbatan tezroq ko'tarilishini kuzatdi.

1868y I. Zulovskiy birinchi bo'lib xromatografik titrlashni amalga oshirdi.

1876y U. Gibbs erigan modda, adsorbsiya va sirt taranglik orasidagi miqdoriy bog'lanishni aniqladi.

1878y G. Lippman sirt taranglikni o'lhash asbobini ixtiro qildi.

1903y M. S. TSvet adsorbsion xromatografik analiz usuliga asos soldi.

1909y B. A. Shishkovskiy sirt tarangligi eritmaning kontsentratsiyasiga bog'liqligini aniqladi.

1909y I. Lengmyur adsorbsiya haqida zamonaviy nazariya asoslarini ishlab chiqdi.

1915y N. D. Zelinskiy pista ko'mirning adsorbentlik xossasidan foydalanib protivogazni ixtiro qildi.

1916y I. Lengmyur adsorbsiya izotermasi tenglamasini taklif etdi.

1937y G. Shvab ional mashinish xromatografiyaning nazariy asoslarini ishlab chiqdi.

1938y N. A. Izmaylov, M. S. Shrayberg yupqa qatlam xromatografiyaga asos soldi.

1940y S. Z. Roginskiy sirt aktivlikning statistik nazariyasini yaratdi.

1940y G. Brokman ma'lum adsorbentlarni standartladi va ularning aktivlik darajasi haqidagi tushunchani kiritdi.

1944y R. Sing va A. Martin qog'oz xromatografiya usulini ishlab chiqdi.

Reyting nazorati uchun savol va masalalar

1. Adsorbsiya, desorbsiya va sorbtsiya nima?
2. Suyuqliklar sirtidagi adsorbsiya mohiyati va mazmunini tushintiring.
3. Musbat va manfiy adsorbsiya qanday yuzaga keladi.
4. Sirt aktiv va noaktiv moddalar deb qanday moddalarga aytildi?
5. Gibbs tenglamasi nimani ifodalaydi?
6. Shishkovskiy tenglamasini yozing. Eritma kontsentratsiyasi bilan ularning sirt tarangligi orasidagi bog'lanish qanday tenglama bilan ifodalanadi?
7. Ikki suyuqlik orasidagi adsorbtsiyaning mohiyatini tushintiring.
8. Qattiq jismlar sirtidagi adsorbsiya.
9. Qutbli va qutbsiz adsorbentlarga misollar keltiring.
10. Freyndlix formulasini yozib, uning mazmunini izohlang.
11. Freyndlix formulasini grafik orqali qanday ifodalanadi va grafik orqali qanday konstantalar topiladi?
12. Lengmyur formulasini yozing, undagi konstantalar qanday aniqlanadi?
13. Ko'mir qanday aktivlantiriladi va o'z xususiyatiga ko'ra necha hil bo'ladi?
14. Ionit nima, ular necha hilga bo'linadi?
15. Xromatografik analizning asoschisi kim?
16. Xromatografik analiz nimaga soslangan, ularning qanday turlarini bilasiz?
17. Adsorbsion xromatografiyaning mazmun va mohiyatini bayon qiling.
18. Qog'oz xromatografiyasida ishlash tartibini bayon qiling.
19. Yupqa qatlam xromatografiyaning ish texnikasini tushintiring. Uning qanday afzallik tomonlari bor?
20. Gaz – suyuqlik xromatografiyaning mohiyatini tushintiring.
21. Stalagmometr yordamida zichligi $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ bo'lgan anilinning tomchilar soni 42, suvning tomchilar soni 18 ekanligi aniqlangan. Suvning $28,8^0\text{K}$ dagi sirt tarangligi $\sigma_0 = 73,21 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. Anilinning sirt tarangligini hisoblang.
22. Zichligi $\rho = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, zarrachalar diametri $0,08 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ bo'lgan 1kg ko'mir kukunining solishtirma sirtini hisoblang.

XIV-bob. KOLLOID SISTEMALAR HOLATINING O'ZGARISHI

Tayanch iboralar: koagulyatsiya; koagulyant; Shultse-Gardi qoidasi; additivlik; ionlar antagonizmi va sinergizmi; o'zaro koagulyatsiya; peptizatsiya; dissolyutsiya; YUMBning koagulyatsiyasi; tuzlanish; liotrop qatori; denturatsiya; koatservatsiya; himoyaviy ta'sir; gellar (gidrogel, alkogel va benzogellar); iviqlar tuproq kolloidlari; tiksotropiya; sinerezis.

Odatdagi kolloid sistemalar molekulyar eritmardan fark qilib, zarrachalar bilan dispers muxit o'rtasida chegara sirtga ega bo'lgani uchun geterogendir. Shu sababdan bunday sistemalar termodinamik va agregativ beqarordir.

Kolloid sistemalarning barqarorligi va koagulyatsiyasi geologiyada dehqonchilikda, biologiyada va texnikada muxim axamiyatga ega.

Kolloid va dispers sistemalarda o'z-o'zicha boradigan jarayonlar mavjud bo'lib, bunday jarayon natijasida sistemaning erkin sirt energiyasi, ya'ni fazalar o'rtasidagi sirt kamayadi. Kolloid zarrachalarning molekulyar kuchlar ta'sirida o'zaro birlashib, yiriklasha borish jarayoni koagulyatsiya deyiladi. Koagulyatsiya jarayoni ba'zi kolloidlarda juda tez, ba'zilarida esa picha uzoq vaqt davomida sodir bo'ladi.

B. V. Deryagin va L. D. Landaularning koagulyatsiya nazariyasiga ko'ra broun harakati natijasida kolloid zarrachalar o'rtacha 10^{-7} m gacha yaqinlashadi. Zarrachalarning bundan ham yaqinlashishiga ikki zarracha sirtlari orasidagi suvning ajratish bosimi xalal beradi. Agar zarrachalar energiyasi ajratish bosimini yengish uchun yetarli darajada katta bo'lsa, zarrachalar oralig'i ularning diametriga teng bo'lgan (10^{-6} — 10^{-8}) darajada yaqinlashganda ular orasida tortilish kuchi ustun keladri va zarrachalar o'zaro birlashadi.

Bir-biri bilan to'qnashishlarning hammasi ham zarrachalarni biriklashtiravermaydi. Shuning uchun ko'pgina zollar barkaror bo'ladi. Agar kolloid zarrachalarning zaryad miqdori kamaytirilsa, bunday zarrachalar oson va tez koagulyatsiyalanadi.

Granula zaryadi nol bo'lgan kolloid zarrachalar, ya'ni izoelektrik holatdagи zarrachalar eng tez koagulyatsiyalanadi. Granula zaryadi bo'limgan, ya'ni zaryadi nolga teng bo'lgan zarrachalarning diffuzion qavatida qarshi ionlar bo'lmaydi, bu degan so'z ularda suv qavat bo'lmaydi, demakdir. Polidispers zollar monodispers zollarga qaraganda tez koagullanishi va bu jarayonga zarrachalarning formasi ta'sir etishi aniqlandi. Tayoqsimon zarrachalar kolloid eritmada juda tez koagulyatsiyaga uchraydi.

Yirik agregatlar og'irlik kuchi ta'sirida idish tubiga cho'ka boshlaydi. Bu hodisaga sedimentatsiya deyiladi. Sedimentatsiya tezligi zarrachalarning o'lchamiga va zichligiga, zaryadiga, eritmaning qovushoqligiga bog'liq. Sedimentatsiyani tezlatish uchun sentrifugalardan foydalilanadi. Ularda hosil qilinadigan markazdan qochma kuchlar ta'sirida zarrachalarning cho'kishi tezlashadi. Svedberg va boshqalar ultratsentrifuga yordamida ko'pgina oqsillarning va organik birikmalarning molekulyar massasini aniqladilar.

Koagulyatsiya ikki bosqichdan iborat: yashirin koagulyatsiya va ochiq koagulyatsiya. Yashirin koagulyatsiyada zoldagi biror o'zgarishni ko'rish asbobisiz kuzatib bo'lmaydi. Ochiq koagulyatsiyada dispers fazalarining agregatlar hosil qilish jarayonini vizual ko'rish mumkin.

Liofob zollar qisqa yashirin koagulyatsiya bosqichi bilan xarakterlanadi. Yuqori molekulyar birikmalarning yashirin koagulyatsiya davri uzoq vaqt davom etishi mumkin. Ko'pincha yuqori molekulyar birikmalar eritmalarida yashirin koagulyatsiya ochiq koagulyatsiyaga o'tmaydi yoki iviqlar bo'lishi bilan tugallanadi.

Koagulyatsiya sodir bo'lishiga temperaturaning ortishi, uzoq davom etadigan dializ, elektrolit qo'shish, turli mexanik ta'sirlar (aralashtirish, chayqatish), kuchli sovitish, ultratsentrifugalash, kontsentrlash, elektr toki o'tkazish, zolga boshqa zol qo'shish, ba'zan zollarda boradigan kimyoviy reaksiyalar ta'siri sabab bo'ladi.

Amalda ko'pincha kolloid eritmurga turli elektrolitlar qo'shish yo'li bilan koagulyatsiyalanadi.

GIDROFOB ZOLLARNING ELEKTROLITLAR TA'SIRIDAN KOAGULYATSIYASI

B. V. Deryagin va L. D. Landau nazariyasiga ko'ra dispers fazalar zarrachalari o'rtasidagi molekulyar tortishish kuchlari ularning o'zaro itarilish kuchlaridan ustun kelganda koagulyatsiya sodir bo'ladi.

Kolloid eritmaga elektrolit qo'shish natijasida ionlarning diffuziya qavati siqiladi. Elektrolitning kontsentratsiyasi qancha yuqori va uning ionlari qancha katta valentlikka ega bo'lsa, bu siqilish shuncha kuchli bo'ladi.

Qariyb barcha elektrolitlar, agar ular etarli miqdorda qo'shilsa, kolloid eritmalarini koagulyatsiyalaydi. Turli elektrolitlar kontsentratsiyalari o'zining koagulyatsiyalash ta'siri bilan bir-biridan farq qiladi. Koagulyatsiya boshlanishi uchun zolda elektrolitning minimal kontsentratsiyasi bo'lishi kerak. Koagulyatsiya xosil qilish uchun kerak bo'ladigan elektrolitning eng kichik kontsentratsiyasi koagulyatsiya chegarasi deyiladi va u mol/l bilan ifodalanadi. Odatda koagulyatsiya chegarasi kolloid eritmaning loyqalanishi, rangining o'zgarishi va boshqa xossalari ko'ra aniqlanadi.

Kolloid zarracha sirtining zaryadiga qarama-qarshi zaryadli ionlar ta'siridan kolloid eritmalarining koagulyatsiyalishi tajribada aniqlangan. Musbat zaryadlangan zollar elektrolitning anionlari, manfiylari—elektrolitning kationlari ta'sirida koagul-yatsiyalaydi. Elektrolitning koagulyatsiyalash ta'siri ion-koagulyator zaryadining ortishi bilan ortadi. Boshqacha aytganda, yuqori zaryadli ion-koagulyator kichik zaryadli ion-koagulyatorga qaraganda ancha past kontsentratsiyada koagulyatsiyalaydi.

Shultse — Gardi qoidasiga ko'ra, koagulyatsiyalovchi ionning valentligi katta bo'lsa, uning koagulyatsiya chegarasi kichik bo'ladi.

Masalan, K^+ , Ba^{2+} va Al^{3+} larning xlorli tuzlarini manfiy zaryadlangan As_2S_3 zoliga qo'shish bilan kationlarning koagulyatsiya chegaralari:

$$C_{kcl}(KCl):C(BaCl_2):C(AlCl_3)=49,5:0,69:0,093 \text{ (mmol/l)}$$

yoki alyuminiyning koagulyatsiya chegarasi bir deb olinsa:

$$C_{kcl}(K^+):C(Ba^{2+}):C(Al^{3+})=540:7,4:1$$

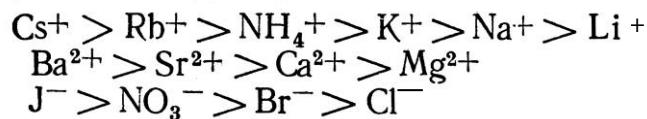
Musbat zaryadlangan $Fe(OH)_3$ zolini $C1^-$ va SO_4^{2-} anionlari ta'siridan koagulyatsiyasida bu anionlar kaliyli tuzlarining koagulyatsiya chegaralari:

$$C_k^+(Cl):C(SO_4^{2-})=9,0:0,205$$

yoki yaxlitlanganda

$$C_{cl}(Cl):C(SO_4^{2-})=44:1$$

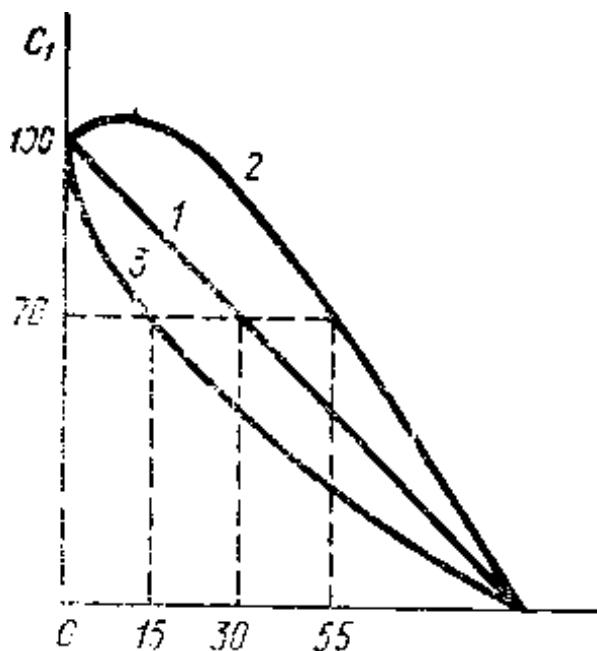
Bir xil valentli va bir xil zaryadli ionlarning koagulyatsiya chegaralari ham bir-biridan farq qiladi. Bunda ionning o'lcha-migina emas, ularning gidratlanish darajasi ham rol o'ynaydi. Ishqoriy metallar, ishqoriy-yer metallar va anionlarning koagulyatsiyalash xususiyatiga ko'ra quyidagi tartibda joylash mumkin:



15-jadval.

Manfiy zaryadli As_2S_3 va musbat zaryadli Fe(OH)_3 zollarining turli elektrolitlar ta'sirida koagulyatsiya chegaralari

Zol	Elektrolit	Koagulyatsiyi alovchi ion	Koagulyatsiyaning kontsentratsiya chegarasi, m/mol/g	Na^+ va B_b ga nisbatan koagulyatsiyalash qobiliyati
As_2S_3	NaCl	Na^+	51	1
	KCl	K^+	49.5	1.03
	MgCl_2	Mg^{2+}	0.72	70.9
	CaCl_2	Ca^{2+}	0.63	78.5
	AlCl_3	Al^{3+}	0.092	554.0
Fe(OH)_3	KBr	Br^-	12.0	1.0
	KNO_3	NO_3^-	12.0	1.04
	KCl	Cl^-	9.0	1.33
	K_2SO_4	SO_4^{2-}	0.205	60.1
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0.195	64.1



65-rasm. Elektrolit aralashmasi ta'siridan koagulyatsiya:

1-additivlik, 2-antagonizm, 3-sinergizm, C_1, C_2 -ikki elektrolitning kontsentratsiyasi %.

Bunday qatorlar ionlarning liotrop qatori deyiladi.

Quyidagi 15-jadvalda manfiy zaryadli As_2S_3 va musbat zaryadli Fe(OH)_3 zollarining

turli elektrolitlar ta'siridan koagulyatsiya chegaralari keltirilgan.

Gidrofob zollar elektrolitlar aralashmasi ta'siridan ham koagulyatsiyalarini qobiliyati o'zaro qushiladi. Bu xodisa additivlik deyiladi. 2) Elektrolit aralashmasi elektrolit ikkinchisining koagulyatsiyalash qobiliyatini kamaytiradi. Buni ionlarning antagonizmi deyiladi. Bu xodisa turli valentlikdagi ionlar aralashmasi uchun xosdir. 3) Bir elektrolit ikkinchisining koagulyatsiyalash qobiliyatini oshiradi. Bu hodisa ionlarning sinergizmi deyiladi.

65-rasmda har qaysi koordinata uchlariga har bir elektrolitning koagulyatsiya kontsentratsiyalari berilgan bo'lib, boshqa elektrolit qo'shilmasdan bir o'zining tez koagulyatsiyalash qobiliyati 100% deb qabul qilingan. Additivlikda, masalan, bir elektrolitdan koagulyatsiya kontsentratsiyasi qiymatidan 70% qo'shilgan, ikkinchi elektrolitdan esa 30% miqdorida qo'shilsa, (umumiysi 100%) zol koagulyatsiyalarini qobiliyatini oshiradi. Additivlik grafikda turli chizig' bilan ifodalanadi.

Antagonizmda, aytaylik, bir elektrolitdan 70% sushilsa, ikkinchisidan 30% emas, undan ko'proq, masalan, 55% qo'shish kerak. Shunday qilib, kontsentratsiyalar yigindisi 100% dan ortiq bo'ladi.

Zollar koagulyatsiyalanganda ko'pincha sinergizm va antagonizm xodisalari sodir bo'ladi. Additivlik xodisasi kam uchraydi.

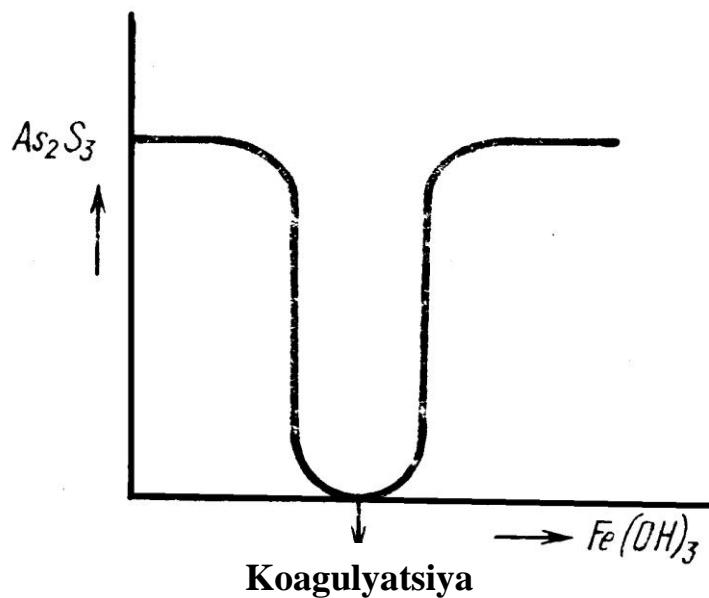
KOLLOIDLARNING O'ZARO KOAGULYATSIYASI

Elektrolitlardan tashqari, bir kolloid eritmaga qarama-qarshi zaryadli ikkinchi kolloid eritmaning ma'lum miqdorda qo'ushilishi natijasida qam koagulyatsiya yuz beradi. Bu hodisa o'zaro koagulyatsiya deyiladi. Masalan, musbat zaryadlangai Fe(OH)_3 zoli manfiy zaryadli As_2S_3 Qushish bilan koagulyatsiyaga uchraydi. 16-jadvalda 0,56 mg As_2S_3 gidrozoliga turli miqdorda Fe(OH)_3 gidrozoli qo'shish natijalari berilgan. 66-rasmda As_2S_3 zoli kontsentratsiyasining Fe(OH)_3 zoli qo'shish bilan o'zgarishi keltirilgan.

16-jadval.

Fe(OH)₃ va As₂S₃ eritmalarining o'zaro koagulyatsiyasi

Qo'shilgan Fe(ON)₃ miqdori, mg	Tajriba natijasi	Kolloid aralashmaning zaryadi
0,8	koagulyatsiya yo'q	-
3,2	ozroq loyqalanish	—
4,8	kuchli loyqalanish	—
6,1	to'liq koagulyatsiya	0
8,0	to'liqmas koagulyatsiya	+
12,8	ozroq loyqalanish	+
20,8	koagulyatsiya yo'q	+



66-rasm. Liofob kolloidlarning o'zaro koagulyatsiyasi.

Kolloidlarning o'zaro koagulyatsiyasi tabiatda va texnologik jarayonlarda keng tarqalgan. Masalan, o'zaro koagulyatsiya dengiz va daryo suvlarining o'zaro aralashuvi vaqtida sodir bo'ladi va daryo suvlarining o'zaro aralashuvi vaqtida sodir bo'ladi. Bunda dengiz suvidagi tuz ionlari daryo suvining zaryadlangan zarrachalari sirtida adsorbsiyalanib, ularning koagulyatsiyasi sodir bo'ladi. Shu sababdan daryoning dengizga quyilish joyida ko'p miqdorda cho'kindilar hosil bo'ladi va daryo sayozlanib qoladi.

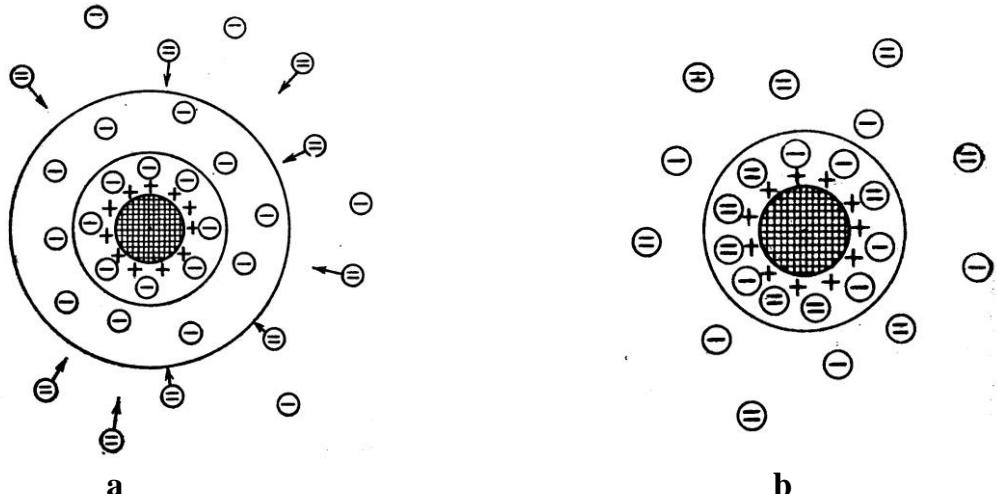
Kolloidlaring o'zaro koagulyatsiyasidan ichiladigan suvlarni tozalashda foydalilanildi. Buning uchun suvdagi, ko'pincha, manfiy zaryadli kolloid zarrachalar suvgaga $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ qo'shishdan hosil bo'ladigan musbat zaryadli $\text{Al}(\text{OH})_3$ bilan o'zaro koagulyatsiyalanadi va suv filtirlanib, tozalanadi.

KOAGULYATSIYA MEXANIZMI

Gidrofob kolloidlar izoelektrik xolatda, ya'ni elektroneytral xolatda eng katta tezlik bilan koagulyatsiyalanadi. 67- rasmda ikki zaryadli elektrolit anionlarining musbat zaryadli kolloid zarrachalarini koagulyatsiyalari ko'rsatilgan.

Rasmdan ko'rindiki, diffuziya qavatdagi manfiy ionlar elektrolit ta'sirndan adsorbsiya qavatga o'tadi va kolloid zarracha zaryadsizlanadi. Qo'shilayotgan elektrolitning kontsentratsiyasi qancha yuqori va koagulyatsiyalovchi ionning zaryadi qancha katta bo'lsa, diffuzion qavat shuncha ko'p siqiladi va koagulyatsiya tezroq boradi. Bundan tashqari, bir vaqtning o'zida kolloid zarracha sirtida elektrolitning granula zaryadiga qarama-qarshi ionlarini ham tanlab adsorbsiyalash xodisasi ro'y beradi. Ion-ning zaryadi qancha yuqori bo'lsa, uning adsorbsiyalanshi shuncha tez boradi.

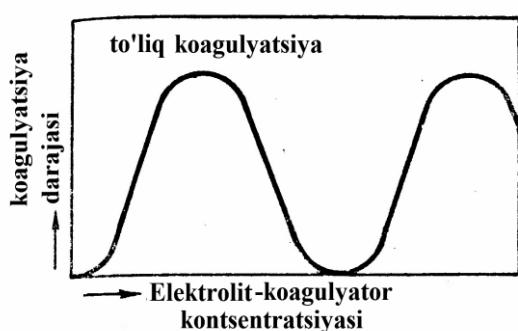
Koagulyatsiya vaqtida ion almashinish adsorbsiyasi ham sodir bo'ladi, zolga qo'shilayotgan elektrolitning ionlari adsorbsion qavatdagi qarshi ionlar bilan urin almashinadi. Ionlarning adsorbsion qavatda yig'ilishi va adsorbsion qavatdagi karshi ionlarning bir xil zaryadli va yuqori valentli elektrolit ionlari bilan ion almashinishi dzetapotensialni kamaytiradi.



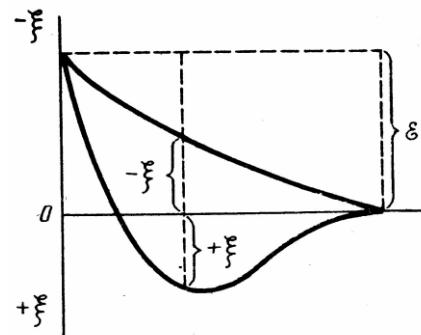
67-rasm. Ikki zaryad anionli elektrolit qo'shish bilan kolloid zarrachalarning zaryadlanishi: a – koagulyatsiya boshlanguncha granula musbat zaryadlangan; b- granula elektroneytral holatda, koagulyatsiya katta tezlikda boradi.

Katta zaryadli ionlarning kolloid eritmaga qo'shilishi natijasida granula elektroneytralgina bo'lib qolmasdan, qayta zaryadlanishi mumkin. Bunda granulalar ortiqcha adsorbsilangan elektrolitning ionlari zaryadiga ega bo'lib, qaytadan barqaror kolloid eritma holiga keladi. Qo'shilayotgan katta zaryadli ionlari bo'lган elektrolit kontsentratsiyasi ortib borishi bilan dastavval koagulyatsiya sodir bo'ladi. Kontsentratsiyaning yana ortishi bilan kolloidning barqaror zonasiga almashinadi. Yanada elektrolit qo'sha borilsa, kolloid eritma qaytadan koagulyatsiyalanadi. Bunda dzetapotensialning zaryad ishorasi o'zgaradi. Bu xodisa zolning qayta zaryadlanishi deyiladi. Zolga qo'shiladigan elektrolit kontsentratsiyasi oshirib borilganda koagulyatsiya sodir bo'lishi bilan bo'lmasligining almashinib kelishi koagulyatsiya zonalari yoki noto'g'ri qatorlar deyiladi.

Masalan, manfiy zaryadli platina zoliga $FeCl_3$ qushib borilsa, platina zolining zaryadi kamayib, u koagulyatsiyalanadi. Qo'shilayotgan FeS_3 ning miqdori ortib borishi bilap platinaning kolloid zarrachalari qayta musbat zaryadlanadi va u koagulyatsiyalanmaydi (17-jadval).



68-rasm. Koagulyatsiyadagi notug'ri qatorlar



69-rasm. Potentsial ishorasining o'zgarishi

Platina zolining FeCl_3 ta'siridan koagulyatsiyalanishi

FeCl_3 mmol/l	Koagulyatsiya	Elektroforez vaqtida zolning harakati
0,0208	sodir bo'lmaydi	anodga tomon
0,0577	— «» —	— «» —
0,0833	to'lik koagulyatsiya	harakat kuzatilmaydi
0,2222	— «» —	— «» —
0,3333	sodir bo'lmaydi	katodga tomon
6,6670	— «» —	— «» —
16,3300	to'liq koagulyatsiya	harakat kuzatilmaydi

Agar 17-jadvaldan foydalanib, noto'g'ri qatorlar grafigi tuk; bu 68-rasmda ko'rsatilgandek kurinishga ega bo'ladi.

Platina zolining FeCl_3 ta'siridan koagulyatsiyalanishi va qay zaryadlanishi 69-rasmda keltirilgan.

Rasmdan ko'rindiki, koagulyator FeCl_3 ning kontsentratsiyasi to borishi bilan dzeta-potensialning absolyut qiymati kamayadi va FeCl_3 ning ma'lum kontsentratsiyasida dzeta-potensialiga tenglashadi. FeCl_3 ning miqdori yana oshirilsa, dzeta-potenining ishorasi o'zgaradi va u maksimumdan o'tib, sungra kamayadi.

KOAGULYATSIYA KINETIKASI

Koagulyatsiya jarayoni bir daqiqadagina yuz bermasdan, ma'lum oralig'ida sodir bo'ladi. Shuning uchun koagulyatsiya kinetik (tezligi) tushunchasi qo'llaniladi. Koagulyatsiya tezligi zarrachaning vaqt birligi ichida o'zaro birikish soni bilan xaraterlanib, kolloid eritmalarining xossalardan birining, rangining va Faradey — Tindal konusi ravshanligi uzgarishdan, eritmaning loyqalanishi ortishidan kuzatiladi.

Oltin gidrozolining NaCl eritmasi ta'siridan koagulyatsiyalanish tezligi

NaCl kontsentratsiyasi, mmol/l	Koagulyatsiyalanish davri, sek
5	150
10	12
20	7.2
50	7.0
100	7.0
300	7.5
500	7.0

M. Smoluxovskiy nazariyasiga ko'ra ikki zarrachaning o'zi birikib, bir agregat hosil qilishi koagulyatsiyaning boshlanishi deb yuritiladi. Bunday yiriklashgan zarrachalar Broun harakati natijasida bir zarracha yoki uzi kabi yiriklashgan zarrachlar bilan to'knashib, kattalashib boradi. Bu jarayon eritma sedimentatsiya boshlanguncha davom etadi,

Smoluxovskiy koagulyatsiya tezligini ikkinchi tartibli kimyoviy reaksiyalarning tezlgiga o'xshatadi va uni tegishli tenglamalar bilan ifodalanadi. Odatta kimyoviy reaksiyalarda reaksiyaga kirishgan molekulalar, qaytadan kimyoviy reaksiyada ishtirok etmaydi. Kolloid zarrachalar esa o'zaro birlashgandan keyin ham boshqa zarrachalar bilan to'qnashib, yiriklashishni davom ettiraveradi.

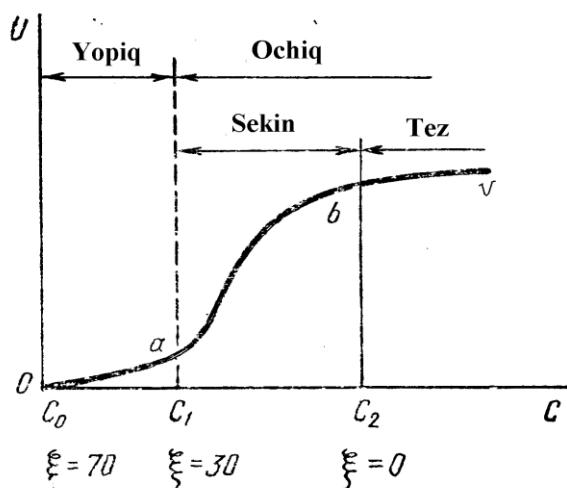
Koagulyatsiya tezligi quyidagi omillarga bog'liq:

1. Zarrachalarning o'zaro tortishish kuchini ta'sir etish radiusi. Bu radius juda kichik, ya'ni zarracha o'lchamiga va turli kolloidlarda turlicha bo'ladi. Bu radiusning ortishi bilan koagulyatsiya ro'y beradi.
2. Broun xarakatining tezligi. Bu tezlik ortishi bilan zarrachalarning to'qnashish soni xam ortadi. Broun xarakatining tezligi diffuziya tezligiga bog'lik. Shuning uchun temperaturaning ortishi koagulyatsiyani tezlashtiradi.
3. Kolloid eritmaning kontsentratsiyasi. Xajm birligida zarrachalar soni qancha ko'p bo'lsa, ularning o'zaro tuqnashish extimolligi xam shuncha ko'p bo'ladi va bu, uz navbatida koagulyatsiyani tezlashtiradi.
4. Elektrolitning kontsentratsiyasi. Elektrolit-koagulyatorning kontsentratsiyasi koagulyatsiya chegarasiga yetgandan keyin koagulyatsiya tezlashadi va tez orada ma'lum qiymatga etadi.

Misol uchuy oltin gidrozolining NaCl ta'siridan koagultsiyalanishini ko'ramiz.

Jadvaldan kurinib turibdiki, oltin zolining koagulyatsiyalanishi tezligi qo'shilayotgan elektrolitning kontsentratsiyasi minimumga etguncha tez ortib, keyinchalik esa kontsentratsiyaning Fetishi koagulyatsiya tezligiga ta'sir etmaydi. Olingan bu natijalar koordinata o'qlariga joylashtirilsa, 70-rasmida ko'rsatilgan grafik kelib chikadi. Bunda abstsissa ukiga elektrolit-koagulyator kontsentratsiyasi, ordinata uqiga koagulyatsiya tezligi quyilgan.

70-rasmda $C_0=O$ nuqtada dzeta-potensialning qiymati 30 mv dan ortik. C_1 nuqta koagulyatsiya porogiga tug'ri keladi, bu nuqtada dzeta-potsntsialning qiymati 30 mv ga teng. Chizig'i yashirin koagulyatsiya soxasidir, a Nuqtadan boshlab, ya'ni elektrolit kontsentratsiyasi C_1 dan boshlab ochiq koagulyatsiya ruy bera boshlaydi. **ab** chizig'i sekin koagulyatsiya, **bv** chizig'i tez koagulyatsiya soxasidir. Elektrolit kontsentratsiyasi C_2 ga etganda elektrokinetik potensialning kiymati nolga teng bo'lib koladi. Kontsengratsiyaning C_2 dan boshlab uzgarishi koagulyatsiya tezligiga ta'sir qilmaydi.



70-rasm. Elektrolit kontsentratsiyasining koagulyatsiya tezligiga ta'siri.

PEPTIZATSIYA

Gidrofob kolloidlarning koagulyatsiya maxsuloti bo'lgan chukmalarni yoki koagellarni ma'lum elektrolit ta'siridan yana qaytadan kolloid eritma xoliga keltiring xodisasiga neytralizatsiya deyiladi. Masalan, koagulyatsiyalangan Fe(OH)_3 zoliga FeCl_3 -ning suvdagi eritmasi ta'sir ettirilsa, qaytadan temir (III)-gidroksidining kolloid eritmasi xosil bo'ladi. Bu jarayon koagulyatsiyaga teskari bo'lishi uchun dekoagulyatsiya xam deyiladi. Koagelni zolga aylantiruvchi moddalarga peptzatorlar deyiladi. Masalan, FeCl_3 , AlCl_3 yoki HC1 temir (III) gidroksid koagelining peptizatori vazifasini o'taydi.

Koagulyatsiya va dzeta-potensialining qiymati kamaysa, peptizatspya vaqtida dzeta-potensialning qiymati oshadi.

Peptizatspya jarayonida peptizatorning potensial aniqlovchi ionlari koagulyant zarrachalari tomonidan adsorbsiyalananadi va zarracha atrofida ion atmosferasi hosil bo'ladi. Natijada, dzeta-potensial ortib, zarrachaning gidratlanishi ko'payadi. Kritik potensial qiymatida bir xil zaryadlangan zarrachalarning o'zaro itarilish kuchlari ularning o'zaro tortishish kuchidan ortib ketadi. Natijada, koagel parchalanib, zarrachalar bir-biridan ajraladi va chukma yana kolloid eritma holiga o'tadi.

Koagulyantning butunlay kolloid eritma holiga o'tish jarayoniga dissolyutsiya deyiladi. Yangidan hosil bo'lgan koagulyantlar eski koagulyantlarga qaraganda yaxshi peptizatsiyalananadi. Eski koagulyantlarda kristallanish jarayoni borgan bo'lib, chukmaning peptizatsiyalish xususiyati kam bo'ladi.

Chayqatish va aralashtirish peptizatsiya jarayonini tezlashtiradi.

Peptizatsiya kolloid eritmalar hosil qilishning keng tarqalgan usullaridan biridir. Sovunning yuvish ta'siri ham peni, zatsiya bilan bog'liq. Bunda sovunning kolloid ionlari kir zarrachalari tomonidan adsorbsiyalananadi va bu zarrachalarni zaryadlab, ularni kolloid eritma faoliga utkazadi. Zol xoliga kelsa kir esa suv bilan chiqib ketadi.

LIOFIL KOLLOIDLAR (YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR) KOAGULYATSIYASI

Yuqori molekulyar birikmalarining (YUMB) eritmalarini xuddi chin eritmalar kabi termodinamik muvozanat sharoitida agreg; tiv barkarordir. Chunki YUMB zarrachalari elektrik va solva (gidrat) qavat bilan uralgan bo'ladi. Bunday eritmalarini kogulyatsiyalash uchun kolloid zaryadini neytrallash bilan birga zar racha atrofidagi suyuqlik qavatini xam buzish kerak. YUMB ning. koagulyatsiyasi tipik liofob kolloidlar koagulyatsiyasidan farq qiladi. Liofob kolloidlar koagulyatsiyasi elektrolit-koagulyatg, oz miqdorda qo'shilganda ham sodir bo'laveradi. YUMB eritmalarini koagulyatsiyasi uchun esa yuqori kontsentratsiyali eritma (tuyingan eritma) qo'shish kerak.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmalarining yuqori kontsentratsiyali elektrolit ta'siridan ajralib chikishiga tuzlash deyiladi.

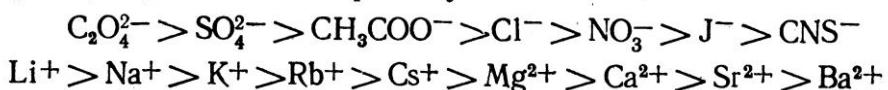
Tuzlanish xodisasiga Shultse — Gardi koidasini tadbiq etib bo'lmaydi. YUMB eritmasiga qo'shilayotgan elektrolit YUMB makromolekulasi atrofidagi solvat (gidrat) qavatni buzib, uning o'z ionlari solvatlanadi (gidratlanadi). Elektrolit qancha ko'p qushilsa, YUMB zarrachalari shuncha desolvatlanadi (degidrlanadi).

YUMB eritmalariga elektrolit bo'lмаган moddalar qo'shilganda ham tuzlanish sodir bo'lishi mumkin. Masalan, jelatinansh suvdagi eritmasiga spirit yoki atseton qo'shilganda jelatina tuzlanishi mumkin. Xuddi shunga o'xshash, oqsilning suvdagi eritmasiga spirit qo'shilganda oqsil ajraladi, kauchukning benzoldagi eritmasiga atseton qo'shilganda

kauchuk ajraladi.

Shunday qilib YUMB ning tuzlanishiga ionlarning zaryad miqdori emas, balki ularning gidratlanish va kolloid dispers zarrachalarda adsorbsiyalanish qobiliyati rol o'ynaydi.

Tuzlash ta'siriga ko'ra kationlar va anionlarni quyida» liotrop qatorga joylashtirish mumkin:



Ionning liotrop qatordagi nurni shu ionning erituvchini biriktirib olish xossasi bilan xarakterlanadi. Liotrop qator chapdan unga tomon ionning solvatlanish (gidratlanish) darajasi kamayib boradi. Ion qancha ko'p erituvchini biriktirsa, ya'ni u qancha ko'p solvatlansa (gidratlansa), uning YUMB ni tuzlanish xossasi shuncha kuchli bo'ladi.

Tuzlanishda anionlar kationlarga ko'ra ko'proq rol o'ynaydi. Tuzlanish jarayonga YUMB ning ayni erituvchilarda eruvchanligi ham ta'sir etadi. Bu eruvchanlik qancha kam bo'lsa, tuzlanish protsessi tez va to'liq sodir bo'ladi. Polimerning eruvchanligi uning molekulyar massasiga va makromolekula uzunligiga bog'liq bo'lib, polimerning bu xossalari qancha katta bo'lsa, uning eruvchanligi shuncha kam bo'ladi.

Tekshirishlardan ma'lum bo'lishicha, tuzlanish natijasida ajratib olingan YUMB ni elektrolitdan yuvib, qaytadan eritish mumkin. Gel holatidan zol holatiga o'tuvchi bunday kolloidlarga qaytar kolloidlar deyiladi. Ma'lum sharoitda YUMB qaytmas holda ham tuzlanishi mumkin. Yuqori temperatura, kontsentrlangan kislota va ishqorlar, yorug'lik energiyasi ta'siridan YUMB, xususan, oqsillarning qaytmas holda cho'kish xodisasiga denaturatsiya deyiladi. Denaturatsiya natijasida polimer cho'kibgina qolmasdan, uning kimyoviy xossasi ham o'zgaradi. Masalan, denaturatsiyalangan oqsillar eruvchan bo'lmaydi, ko'pincha bo'kishxossasini ham yo'qotadi. Tuzlanish jarayoni texnologik jarayonlarda, masalan, sovun, bo'yoqlar, kanifol va sintetik tolalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

KOATSERVATSIYA

Ba'zida YUMB eritmalarining temperaturasi va pN qiymati o'zgartirilganda yoki unga quyi molekulyar modda qo'shilganda koatservatsiya xodisasi ro'y beradi. Bunda bir-biridan izolyatsiyalangan makroskopik tomchilar zoldan ajraladi. Har bir tomchi, o'z navbatida, ultramikroskopik tomchilar majmuidan tashkil topgan bo'ladi. Yirikroq tomchilar o'zaro birikib, oddiy ko'z bilan ko'rish mumkin bo'lgan darajada yiriklashadi va jarayon sistemaning ikki qavatiga ajralishi bilan tugallanadi. Koatservatsiya jarayoni qaytardir. Ularning bu xususiyati elektrolit kontsentratsiyasining kamayishi, pH va temperaturaning o'zgarishi bilan yuz beradi.

Koatservatsiya xodisasi qarama-qarshi zaryadli zollar, masalan, oqsil va letsitin, oqsil va nuklein kislotalar o'zaro aralashtirilganda sodir bo'lishi mumkin. Har xil zaryadli zollar aralashtirilgandagi koatservatsiya kompleks koatservatsiya deyiladi. Koatservatsiya biologik jarayonlarda — protoplazmada katta rol o'ynaydi. Olimlardan Oparin nazariyasiga ko'ra, dastlabki tirik organizmlarning paydo bo'lishida koatservatsiya muhim ahamiyatga ega bo'lgan.

YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR ERITMALARINING KIMYOVIY TA'SIRI

Gidrofob zollar oz mivdorda qushilgan elektrolit ta'siridan koagulyatsiyalanadi. YUMB eritmalar esa elektrolitlar ta'siriga barqarordir. Gidrofob zollarga YUMB eritmalar qo'shilsa, gidrofob zollar elektrolit ta'siridan koagulyatsiyalanmaydi. Bu xodisaga YUMB ning himoyaviy ta'siri deyiladi. Masalan, oltinning gidrofob zoliga oz miqdorda jelatin qo'shilsa, oltin zoli barqaror bo'lib qoladi. Bu zolga koagulyatsiya chegarasidan ortiqcha miqdorda elektrolit qo'shilsa yoki uzoq vaqt saqlansa ham koagulyatsiyaga uchramaydi.

Odatda liofil xarakterdagи YUMB (sirt-aktiv moddalar himoyaviy ta'sirga ega bo'ladi. Himoyaviy ta'sir polimerning v gidrofob zolning tabiatiga bog'liq) Himoyaviy ta'sir oltin va temir sonlari degan ulchov birliklarida ulchanadi. Oltin soni deb 10 ml kizil rangli oltin zolining 1 ml 10% li elektrolitiga nisbatan barqarorligini saqlash uchun kushilish kerak bo'ladigan YUMB ning milligramm miqdoriga aytildi.

Turli YUMB ning kimyoviy ta'siri turlichadir. 10 ml 0,01% li qizil kongo (kongorubin) eritmasining 1 m 10% li eritmasiga nisbatan barqaror qilish uchun kerak bo'ladigan YUMB ning minimal milligramm miqdoriga rubin soni deyiladi. Keyinchalik oltin va rubin sonlar o'rniga oddiyroq bo'lgan temir soni ko'proq ishlatiladigan bo'ldi.

10 ml temir gidrozolining 1 ml 0,005 n N₂SO₄ eritmasiga nisbatan barqaror qiladigan YUMB ning minimal milligramm miqdoriga temir soni deyiladi.

Turli YUMB larning oltin, rubin va temir sonlari qo'yidagi 19-jadvalda berilgan. Jadvaldan ko'rinish turibdiki, jelatina va natriy kazeina eng katta, kraxmal esa eng kichik himoyaviy ta'sirga ega. Zigmund nazariyasiga ko'ra himoyaviy ta'sir mexanizmi gidrofob zol zarrachalari bilan YUMB zarrachalari o'rtasidagi o'zaro adsorbsiya bilan tushuntiriladi.

19-jadval.

Kimyoviy ta'sir

Yuqori molekulyar birikma	Oltin soni, mg	Rubin soni, mg	Temir soni, mg
Jelatina	0,008	2,50	5,0
Natriy kazeinat	0,01	0,40	—
Gemoglobin	0,25	0,80	—
Tuxum albumini	2,50	2,00	15,00
Gummiarabik	0,50	—	20,00
Kraxmal	25,0	20,00	20,00

Kattaroq o'lchamdagи gidrofob zol zarrachasi o'z sirtidagi kichikroq o'lchamli YUMB makromolekulasini solvat (gidrat) qavati bilan birgalikda adsorbsiyalab, liofil (gidrofil) xossasiga ega bo'lib qoladi. Natijada gidrofob zol zarrachalarga o'zaro birikish, ya'ni agregatlar hosil qilish xossasini yuqotadi.

Kolloidlarning himoyaviy ta'siri inson va xayvon organizmida sodir bo'ladigan qator fiziologik jarayonlarda muhim rol o'ynaydi. Masalan, qonda oqsillar va boshqa birikmalarning himoyaviy ta'siri kamayishi natijasida buyrakda, jigarda va organizmning boshqa a'zolarida toshlar hosil bo'lishi mumkin.

GELLAR VA ULARNING XOSSALARI

Ko'pgina yuqori molekulyar birikmalarning, masalan, agar-agar, jelatina eritmalar hamda ba'zi bir gidrofob kolloid eritmalar — temir (III) gidroksid, silikat kislota va boshqalar ma'lum sharoitda fazalarga ajralmagan holda iviqlanishi yoki jelatinlanishi mumkin, bunda hosil bo'lgan maxsulot iviq yoki gel deyiladi. Iviqlar yoki gellarda dispers fazalar zarrachalari xuddi eritmardagi kabi erkin harakat qila olmasdan o'zaro bog'langan holda bo'ladi. Bunday o'zaro bog'langan mitsellalar oralig'i dispers fazalar bilan to'lgan bo'lgan. Shunday qilib, iviqlar va gellar ichki strukturalar hosil bo'lganligi sababli o'z o'quvchanligini yo'qotgan kolloid sistemalardir. Kauchuk, selluloid, elim, jelatina, to'qimachilik tolalari, xamir, non, marmelad, ba'zi minerallar (agar, opal) gellar jumlasidan.

Gellar ham zollar kabi dispersnoy muhit xarakteriga ko'ra gidrogellar, alkogellar va benzogellarga bo'linadi. Suyuqligi oz yoki butunlay quruq iviqlar moddalarga kserogellar deyiladi. Masalan, plitka shaklidagi elim, kraxmal, un, pechene, qurigan non. Juda oz miqdorda (1—2%) quruq modda saqlovchi iviqlar ham mavjud bo'lib, bular liogellar deyiladi. Masalan, kisel, qatiq, sovun va sovunsimon moddalar gellar jumlasiga kiradi.

Zollarning koagulyatsiyasi va YUMB larning elektrolit ta'siridan ajralib chiqishi (tuzlanishi) natijasida hosil bo'lgan gellarga koagellar deyiladi. Bunday gellarda yetarli miqdorda dispers muhit mavjuddir.

Gellar mitsella tuzilishiga, bog'lanishlar xarakteri va mustahkamligiga ko'ra noelastik (murt) va elastik gellarga bo'linadi.

Noelastik gellar ularni qo'llovchi har qanday suyuqlikni o'ziga shimadi. Bunda ularning hajmi deyarli o'zgarmaydi. Bunday gellar ma'lum miqdordagi suvini yuqotib, o'zining fizikaviy xossasini o'zgartiradi va mo'rt bo'lib qoladi. Bularga SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 kolloid zarrachalardan hosil bo'lgan gellar kiradi.

Elastik gellar ularni qo'llovchi hamma suyuqlikni emas, uning bir qisminigina shimadi. Shimilish natijasida elastik gellarning hajmi ortib ketadi, bu xodisaga bo'kish deyiladi. Shuning uchun elastik gellar bo'kuvchi gellar deb ham ataladi. Jelatina, agar-agar, kauchuklar elastik gellar jumlasidandir.

Ko'pincha bo'kish gelning butunlay qurib ketishiga ham olib keladi. Bu xodisaga cheksiz bo'kish deyiladi. Kauchukning benzinda, gummiarabikning suvda erishi cheksiz bo'kishga misol bo'la oladi. Agar gel ma'lum miqdorda erituvchini shimsa va u eritma hosil qilmasa, bunday bo'kishga cheklangan bo'kish deyiladi. Masalan, jelatinaning sovuq suvda bo'kishi.

Gel hosil bo'lish jarayoniga kolloid zarrachalarning va YUMB larning o'lchami va shakli, temperatura, eritmada elektritolit kontsentratsiyasi va vaqt ta'sir etadi. Kolloid zarrachalar qancha asimetrik holda bo'lsa, eritmada dispers fazalar kontsentratsiyasi past bo'lganda ham gel hosil bo'laveradi. Zolda dispers fazalar va eritmada YUMB kontsentratsiyalari qancha yuqori bo'lsa, gel shuncha tez hosil bo'ladi. Masalan, 2% va undan yuqori kontsentratsiyali jelatina eritmasi xona temperaturasida osongina iviqlanadi, 0,5% va undan kichik kontsentratsiyalisi esa ayni temperaturada iviq hosil qilmaydi.

Temperatura oshirilganda kolloid zarrachalarning YUMB makromolekulalarining issiqlik harakatining intensivligi ortishi natijasida ular o'rtaisdagi bog'lanish susayadi. Bu, o'z navbatida, fazoviy tursimon karkasning mustahkamligi kamayishiga olib keladi va gel zolga aylanadi.

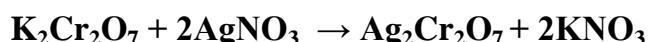
Xuddi koagulyatsiyadagi kabi gel yoki iviq hosil bo'lish jarayoniga elektritolit qo'shish katta ta'sir qiladi. Bunda dzeta-potensial kamayadi, diffuzion qavat siqilib, mitsellalarning

gidrat qavati kamayadi. Natijada ichki strukturalar hosil bo'ladi.

Gellar yoki iviqlar ayrim qattik moddalar xossalari ega. Ularda o'z shaklini saqlash, egiluvchanlik va elastiklik xossalari saqlangan. Bu xossalari ko'ra gellar eritmalar bilan qattiq jismlar oralig'idagi holatni egallaydi.

Iviqlarda xuddi eritmardagi kabi, turli kimyoviy reaksiyalar borishi mumkin. Ammo iviqlarda konvektsion oqimlar bo'lmanligi uchun bunday reaksiyalar o'ziga xos xarakterga ega, ya'ni iviqning har xil qismlarida boradigan reaksiyalar bir-biriga bog'liq bo'lman holda sodir bo'ladi.

Agar reaksiya natijasida erimaydigan modda hosil bo'lsa, bu modda iviq ichida navbat bilan keladigan xalqalar tarzida cho'ka boshlaydi. Bu xodisani olimlardan Lizegang ochgani uchun hosil bo'lgan xalqalar Lizegang xalqalari deyiladi. Masalan, tarkibida 0,12 g K₂Cr₂O₇ bo'lgan eritmada 3,5% li jelatina geli tayyorlanib, u probirkada yoki Petri kosachasida iviqlantiriladi. So'ngra bu iviqga AgNO₃ ning 8,5 protsentli eritmasidan bir tomchi tomizilsa, Ag₂Cr₂O₇ halqalari hosil bo'ladi. Bu hodisaning mohiyati shundaki, qo'shilgan AgNO₃ eritmasi iviq ichiga diffuziyalanadi va K₂Cr₂O₇ bilan birikib, chukma hosil qiladi:



Cho'kma tushish zonasiga pastki qavatdan K₂Cr₂O₇ diffuziyalanadi. Shuning uchun AgNO₃ pastki qavatga surilganda bu qavatda K₂Cr₂O₇ ning kontsepratsiyasi yetarli bo'lmasdan, u yerda cho'kma hosil bo'lmaydi. Undan ham pastroqda K₂Cr₂O₇ yetarli miqdorda bo'lgani uchun, bu qavatda cho'kma ikkinchi xalqa sifatida cho'kadi va hokazo. Kosachaning chetiga yoki probirka tubiga yaqinlashgan sari diffuziyalanayotgan AgNO₃ ning kontsentratsiyasi kamayib, xalqalar siyraklasha boradi. Bunday reaksiyalarga davrli yoki ritmik cho'kish reaksiyalari deyiladi.

TUPROQ KOLLOIDLARI

Tuproq kolloidlariga shunday yuqori dispers sistemalar kiradiki, bunda dispers muhit vazifasini tuproq eritmasi, dispers faza vazifasini 10⁻⁷ dan 10⁻⁹ mk diametrli tuproq zarrachalari bajaradi. Tuproq kolloidlari tog' jinslari, minerallarning maydalanishidan va ularning shamol ta'siridan emirilishidan hamda tuproqda mineral va organik moddalarning o'zaro reaksiyalarini natijasida hosil bo'ladi. Tuproq kolloidlari haqidagi ta'limot, ularning tuproqning kimyoviy, fizikaviy xossalari va tuproq unumdorligiga ta'sirini o'rghanishda rus olimi K. K. Gedroytsning ishlari katta rol o'ynadi. Tuproq kolloidlari o'z tabiatiga ko'ra mineral, organik va kompleks, ya'ni organomineral qismlarga bo'linadi. Tuproqning mineral qismi, asosan kristallik tuzilishli ikkilamchi minerallardan va amorf moddalardan iborat. Organik tuproq kolloidlari asosan gumus moddalar — gumin kislotalar, fulvokislotalar va guminlardir. Organomineral birikmalar gumus moddalarning loy va boshqa ikkilamchi minerallar bilan birikmalaridan tashkil topgan bo'ladi.

Tuproq kolloidlari katta sirtga ega bo'lgani uchun tashqaridan gaz, suyuqlik bug'lari va turli ionlarni adsorbsiyalash xossasiga ega.

Tuproq kolloidlarida gazlarning adsorbsiyasi ayni kolloidlarning kimyoviy tarkibiga, ularning namligiga, gazlarning kimyoviy tabiatiga, temperaturasiga va bosimiga bog'liq.

Tuproq kolloidlari tuproq eritmasidan turli ionlarni, masalan, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, H⁺ va boshqalarni adsorbilaydi. Bu jarayon kolloid zarrachalar sirtining to'la to'yinishingacha davom etadi. Ionlarning bundan keyingi adsorbsiyasi faqatgina adsorblanadigan kationlarning tuproq eritmasidagi kationlar bilan almashinishi hisobiga,

ya'ni ion almashinish adsorbsiyasi hisobiga sodir bo'lishi mumkin.

Kationlarning adsorbsiyasida ishtirok etuvchi tuproq; kolloidlarining majmuasi tuproqning yutuvchi kompleksi nomi bilan ataladi. 100 g tuproq tomonidan adsorbilanadigan (yutiladigan) kationlarning umumiy miqdori uning yutish hajmi yoki tuproqning almashinish hajmi deyiladi. Bu hajm 100 g tuproqqa hisoblangan kationning milligramm ekvivalenti bilan o'lchanadi.

Tuproqlar yutuvchi kompleksni tashkil etuvchi kolloidlarning miqdori va xossasi hamda o'z yutish hajmi bo'yicha bir-biridan farq qiladi. Masalan, qora tuproq 100 gramining yutish hajmi $40 + 60$ mg-ekv, torfniki $60+100$ mg-ekv, tuproq gumusli moddalarning hajmi yuzlab milligramm-ekvivalentni tashkil qiladi. Tuproqniig suv o'tkazish, bo'kish xossalari, strukturasi, tuproq eritmasining pH qiymati va boshqa xossalari adsorbilangan kationlarning nisbatiga bog'liq. Masalan, ko'proq miqdorda Na^+ ionlarini yutgan tuproq disperslik va ishqorli, bo'kish xossasi yuqori, suvni yomon o'tkazish va shu kabi xossalarga ega. Bunday tuproqni ishslash og'ir, ularda ozuqa moddalar ko'p bo'lsa ham kam hosil hisoblanadi. Adsorbilangan kationlar ichida Ca^{+2} ko'p bo'lsa, bunday tuproq yaxshi strukturali, suvning zarrachalarni parchalashi qiyinroq, suv va havoni yaxshi o'tkazadi, shunnng uchun hosildor hisoblanadi. Tuproqning kimyoviy xossalari adsorbilangan kationlarning tarkibiga ham bog'liq. Masalan, agar tuproqda ko'proq H^+ kationlari yutilgan bo'lsa, bunday tuproq kislotali deyiladi. Tuproq yutuvchi kompleksiniig kationlarni adsorbilash jarayoni qaytardir. Adsorbilangan kationlar tuproq eritmasidagi kationlar bilan oson almashinish reaksiyalariga kirishishi mumkin.

Tuproq kolloidlarining anionlarni adsorbilash xossasi kationlarni adsorbilash xossasidan farq qiladi. NO_3^- , Cl^- ionlarni tuproq adsorbilamaydi, bu ionlar tuproq, eritmasi bilan erkin harakat qilaveradi. Tuproq ionlarini oson yutadi. Kuchsiz kislotali, neytral va ishqorli tuproqlarda adsorbilansh natijasida erimaydigan va kam eriydigan kalsiy, temir va ammoniy fosfatlar hosil bo'ladi.

Shunday qilib, kationlardan farqli o'laroq, tuproqda anionlarning yutilishida qator hollarda kimyoviy birikmalar hosil bo'lishiga olib keladi va shuning uchun bu jarayon qaytmaysdir.

Tuproqda kuchsiz kislota tuzlari bo'lgani uchun tuproqlar bufer xossaga ega. Turli tuproqlarning bufer xossalari har xildir.

TIKSOTROPIYA

Ko'p gellar va iviqlar mexanik ta'sirlar — aralashtirish, silkitish natijasida suyuq holga, ya'ni zol yoki polimerlarda suyuq eritma holiga o'tadi. Bular tinch holatda qoldirilsa, ma'lum vaqtadan keyin qaytadan gel yoki iviqga aylanadi. U hosil bo'lgan gelga yoki iviqga yana mexanik ta'sir etilsa, ular qovushqoqligi kam bo'lgan suyuq holga va eritmaga aylanadi.

Gelning yoki iviqning zol va polimer eritmasiga, zol yoki eritmaning qaytadan gel yoki iviqqa aylanishi izotermik, ya'ni temperatura o'zgarishi bilan boradigan jarayon bo'lib, buni tiksotropiya deyiladi (grekcha tiksis — silkitish, tropos o'zgarmoq so'zlaridan olingan). Tiksotrop o'zgarishlar ayni gel yoki iviq bilan juda ko'p marta qaytarilishi mumkin. Tiksotropiyani sxematik ravishda quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Tiksotropiya hodisasi tuproqda, bentonit suspenziyalarida sodir bo'ladi. Tiksotrop o'zgarishlarda dispers fazalar zarrachalari o'zaro qo'shilib yiriklashmaydi, ya'ni ularning disperslik darajasi o'zgarmaydi. Dispers fazalar zarrachalari asimmetrik bo'lgan, ya'ni tayoqchasimon va plastinkasimon sistemalarda tiksotropiya xodisasi ko'proq namoyon bo'ladi. Tiksotrop gellarning qovushoqligi katta bo'lgani uchun broun harakati sust boradi va dispers fazalar zarrachalarining uchrashish soni hamda ular orasidagi bog'lanish kuchi kam bo'ladi. Buning natijasida aralashtirilganda va silkitilganda tez buziladigan strukturalar hosil bo'ladi.

Tiksotropiyani xarakterlash uchun iviq, gelning hosil bo'lishi tezligi va ularning mustahkamligi aniqlanadi. Tiksotropiyaga temperatura, elektrolit qo'shish, eritmaning pH i ta'sir qiladi.

Tiksotropiya hodisasidan texnikada foydalaniladi. Neft va gaz konlarini burg'ilashda tiksotrop xossasiga ega bo'lgan ion eritmasi ishlataladi. Bunday eritma, birinchidan, burg'idek devorlariga utirib, uni mustahkamlaydi va devorlarni emirishdan saqlaydi. Ikkinchidan, burg'ilash natijasida ajraladigan tor jinslari eritmaga aralashgan holda bo'lib, ularni quduq tubiga cho'ktirmaydi va shu eritma bilan yuqoriga chiqariladi.

SINEREZIS

Tindirilgan gel va ivitslarda vaqt o'tishi bilan zarrachalar agregatsiyalarini, qattiqligi va elastikligi ortadi, gidratatsiya va hokazo bilan bog'lik bo'lgan o'zgarishlar sodir bo'ladi. Gellar va iviqlar xossalaring bunday o'zgarish jarayoni qisman yoki butunlay qaytmas holda yuz beradi. Eskirish jarayonida gellar sirtida suyuqlik tomchilarini ajrala boradi va bu tomchilar qo'shilib, muntazam suyuq fazani hosil qiladi. Iviqlar va gellar ikki fazaga — dispersnoy va dispers fazalarga ajraladi. Sistemalarning o'z-o'zidan bunday ajralishi sinerezis deyiladi.

Sinerezis natijasida hosil bo'ladigan suyuq fazalar toza erituvchi emas, balki o'ta suyultirilgan eritmadir. Ajralib chiqadigan dispers fazalar esa ko'p miqdorda erituvchiga ega bo'lgan: iviqlik.

Sinerezis xodisasini XIX asrning 60-yillarida birinchi bo'lib T. Grem kuzatgan. Keyingi 30 yilda bu xodisa S. M. Lipatov boshchiligidagi sobiq Sovet olimlari tomonidan har tomonlama o'rganiladi. Bu olimlarning kuzatishlaricha, sinerezis tipik kolloidlarda va yuqori molekulyar birikmalarning iviqlarida, masalan, kraxmal, jelatina, qatiq, kauchuk, viskoza va turli buyoqlarda yuz beradi.

Sinerezis o'z-o'zicha va dispers fazaning eruvchanligini kamaytiruvchi moddalar, masalan, elektrolitlar ta'sirida sodir bo'lishi mumkin.

Gellar va iviqlar sinerezis natijasida immobilizatsiyalangan suyuqlikning bir qismini siqib chiqaradi va hajmi kichrayadi. Shu bilan birga gel qanday idishda bo'lsa, shu idish shaklini egallaydi. Bunda sistemaning umumiy hajmi o'zgarmaydi. Yuqori molekulyar birikmalarning iviqlarida sodir bo'ladigan sinerezis jarayoni qaytardir. Sinerezisga uchragan sistemani isitish bilan sistema dastlabki iviq holiga qaytadi. Bu moddalarning ana shu xossasidan masalan, kasha, pyure, nonlarni yumshatishda foydalaniladi. Ba'zida kolloidlarning eskirishi bilan ularda turli kimyoviy jarayonlarning borishi natijasida sinerezis qaytmas holda yuz beradi. Kolloidlarda sinerezis tezligi turlichadir. Bu tezlik temperatura ko'tarilganda va kontsentratsiya ortganda ortadi. Ba'zan gelning kontsentratsiyasi ortishi bilan sinerezis susayadi, masalan, kraxmal, agar-agar, atsetilsellyuloza va viskoza eritmalarini.

Oqsillarning iviqlarida sinerezis pH ga ham bog'liq. Jelatina eritmasida sinerezis

izoelektrik nuqtasida tezroq yuz beradi.

Sinerezisga yot qo'shilmalar ham ta'sir qiladi. Bu aralashmalar kolloid zarrachalarning gidratlanish darajasini o'zgarishi natijasida sinerezisni tezlatadi.

Sinerezis amalda katta ahamiyatga ega. Ko'pincha turmushda va sanoatda sinerezis nomaqbuldirlar. Masalan, nonning qotishi, qandolatchilik maxsulotlari — marmelad, jele, meva djemlari, karamellarning suvni yuqotishi. Sinerezis lak, buyoqlar, tselluloid ishlab chiqarishda, atsetat tolalar hamda sovun tayyorlashda kuzatiladi.

Tirik organizmda ham sinerezis ro'y beradi. Qarigan sari organizmda sinerezis va degidratatsiya sodir bo'lishi natijasida tuqimalar qattiqlasha boradi.

Kashfiyotlar yilnomasi

1882y G. Shultse fanga koagulyatsiya porogi tushunchasini kiritdi.

1916y M. Smuluxovskiy tez koagulyatsiya nazariyasini yarattdi.

1934y G. I. Fuks sust koagulyatsiya kinetikasi haqidagi nazariyani yaratdi.

1945y P. V. Deryagin va L.D. Landau kolloid eritmalarining barqarorlik nazariyasini taklif qildilar.

Namunaviy masalalar yechish:

1-masala. $2 \cdot 10^{-5}$ mishyak(III)-sulfid zolini koagulyatsiyaga uchratish uchun 1kn KCl eritmasidan $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, 0,01kn Na_2SO_4 eritmasidan $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$; 0,001kn Na_3PO_4 eritmasidan $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ sarf bo'lga bo'lsa, mishyak (III)- sulfid zarrachasining ishorasini va uchta elektrolitlarning koagulyatsiya porogini aniqlang.

Yechimi: Har qaysi elektrolitlar uchun koagulyatsiya porogi quyidagi formula bo'yicha hisoblab topiladi:

$$C_n = \frac{N_3 \cdot V_3}{V_3 + V_{30,lb}}$$

$$\text{KCl uchun } C_n = \frac{1 \cdot 2 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 10^{-5}} = 0,5 \kappa - \text{ekv / m}^3$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ uchun } C_n = \frac{1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}{1,2 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 10^{-5}} = 0,0037 \kappa - \text{ekv / m}^3$$

$$\text{Na}_3\text{PO}_4 \text{ uchun } C_n = \frac{6 \cdot 10^{-6} \cdot 0,001}{6 \cdot 10^{-6} + 2 \cdot 10^{-5}} = 0,00023 \kappa - \text{ekv / m}^3$$

Elektrolitlarning bir –biriga nisbatan koagulyatsiya xossasini necha marta ortig'ligini quyidagi nisbatdan bilish mumkin. $\text{KCl} : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_3\text{PO}_4 = 1 : 135 : 2173$ ko'rinish turibdiki, koagulyatsiya porogi anionning valentligi ortishi bilan keskin kamayadi. Demak, koagulyator-ion anionlar bo'lganligi uchun As_2S_3 gidrozoli musbat zaryadga ega.

Reyting nazorati uchun savol v masalalar

1. Koagulyatsiya nima va u qanday sabablardan sodir bo'ladi?
2. Shultse – Gardi qoidasining mohiyati nimadan iborat?
3. Koagulyatsiya porogi deganda nimani tushinasiz?
4. Kolloid eritmalarining koagulyatsiyasini qanday usullar bilan tezlatish mumkin?
5. Additivlik, ionlarning antigonizmi va sinergizm xodisalarini qanday izohlaysiz?
6. Koagulyatsiya mexanizmini tushintiring.
7. Koagulyatsiya tezligi haqida M. Smuluxovskiy nazariyasining mohiyatini bayon qiling.
8. Peptizatsiya nima?
9. Liofil kolloidlarning koagulyatsiyasi. «Tuzlanish» deb nimaga aytildi?
10. Kontservatsiya nima? Uning sodir bo'lish shartlarini ayting.

11. YUMBlarning himoya ta'siri nimadan iborat?
12. YUMBarda «oltin soni» va «rubin soni» degan iboralarni izohlang.
13. Gel yoki iviq tushunchalarga ta'rif bering.
14. Mo'rt gel bilan elastik gelning farqi nimada?
15. Tuproq kolloidlari haqida tushuncha bering.
16. Tiksotropiya va sinerezis xodisalari nima? Bu xodisalarning ahamiyatini bayon qiling.
17. Agar $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ zolga $0,1\text{n}$ Na_2SO_4 eritmasidan $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ qo'shilganda koagulyatsiya sodir bo'lsa gidrozolning koagulyatsiya porogini topping.
18. Teng xajmli $0,005\text{kn}$ KI va $0,02\text{kn}$ AgNO_3 lardan hosil qilingan AgI gidrozolini koagulyatsiyalash uchun MgSO_4 yoki $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ elektrolitlardan qaysi birini kamroq qo'shish kerak?
19. FeCl_3 eritmsini qaynoq suvga qo'shishdan olingan zolni koagulyatsiyalash uchun Na_3PO_4 yoki KNO_3 elektrolitlardan qaysi birini kamroq qo'shish kerak?
20. Koagulyatsiya poroglari $C_n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ kg-ekv/m}^3$; $C_n(\text{CaCl}_2) = 1\text{kg-ekv/m}^3$ bo'lgan zolning zaryad ishorasini aniqlang.

Tayanch iboralar: dag' al dispers sistemalar; suspenziya; emulsiya; kukun; koalestsentsiya; gomogenizator; ko'piklar; aerozollar; termofarez; fotofarez; termopretsipatsiya.

Dispers faza zarrachalarining o'lchami 10^{-5} - 10^{-7} m bo'lgan dispers sistemalar mikrogeterogen sistemalar deyiladi. Bunday sistemalar jumlasiga suspenziyalar, emulsiyalar, kukunlar, ko'piklar va aerozollar kiradi. Kolloid sistemalardan farqli o'larok, mikrogeterogen sistemalar sedimentatsion barqaror emas, ya'ni dispers faza zarrachalari o'zaro birikib yiriklashmay turiboq o'z-o'zicha cho'kadi. Kolloid sistemalar kabi mikrogeterogen sistemalar ham katta sirtga ega bo'lgani sababli aggregativ barqaror emas. Bunday sistemalarga stabilizatorlar qo'shish bilan aggregativ barqarorligini oshirish mumkin. Bunda stabilizatorning molekulalari va ionlari zarrachalar sirtida adsoribilanib, sistemaning sirt energiyasini kamaytiradi va uning barqarorligini oshiradi. Mikrogeterogen sistemalar tabiatda, qishloq xo'jaligida, oziq-ovqat sanoatida va boshqa sohalarda keng tarqalgan.

SUSPENZIYALAR

Qattiq dispers faza va suyuq dispersnoy muhitdan iborat mikrogeterogen sistemalar *suspenziyalar* deyiladi. Masalan, tuproqning suvdagi aralashmasi suspenziyadir.

Suspenziyalarga sement, tuproq, oxak «eritmalar», moyli buyoqlar kiradi. Qishloq xo'jaligida ishlataliladigan insektitsid va fungitsidlar ishlab chiqarishda hamda tuproq agrotexnikasida suspenziyalar katta rol o'yaydi.

Suspenziyalar kondensatsiya va dispergatsiya usullari bilan olinadi. Suspenziyalar qattiq moddalarni suyuqlikda maydalash yoki oldindan tayyorlangan kukunni suyuqlik bilan aralashtirish orqali ham olinadi.

Suspenziyalarda disperslik darajasi past bo'lgani uchun ularda broun harakati va diffuziyanishdagi kabi molekulyar-kinetik xossalari bo'lmaydi. Liofob kolloidlarga xos bo'lgan juda kichik osmotik bosim suspenziyalarga xos emas. Suyultirilgan suspenziyalarning qovushoqligi dispers muhit qovushoqligidan kam farq qiladi. Kontsentrlangan suspenziyalarning qovushoqligi katta bo'ladi.

Suspenziyalarda yorug'likni tarqatish xossasi yo'q, ularga Reley qonunini qo'llab bo'lmaydi, chunki zarrachalarining o'lchami difraktsiya bo'lishiga imkon bermaydi.

Suspenziyalar sedimentatsion barqaror bo'limgan sistemalardir: ularning zarrachalari og'irlik kuchi ta'sirida cho'kadi. Sedimentatsion barqaror bo'limgan suspenziya aggregativ barqaror va aggregativ beqaror bo'lishi mumkin. Aggregativ barkaror suspenziyalarda zarrachalar koagulyatsiyaga uchramasdan, har bir zarracha alohida cho'kadi. Aggregativ beqaror Suspenziyalarda zarrachalar cho'kish davomida molekulyar kuchlar ta'sirida o'zaro birikib, aggregatlar hosil qiladi. Bunda cho'kish ancha tez sodir bo'ladi. Suspenziya aggregativ barqaror bo'lishi uchun quyidagi shartlardan biri bajarilishi kerak: 1) dispers faza zarrachalarining sirti dispers muxit bilan ho'llanishi, 2) stabilizator mavjudligi. Stabilizator suspenziya zarrachalari sirtida zaryad beruvchi ionlar ko'rinishida yoki sirt-aktiv moddalar ko'rinishida qo'shiladi.

Zarrachalar sirti dispersnoy muhit bilan ho'llanganda, ular sirtida solvat kobiq hosil bo'ladi, bu qobiq zarrachalarning o'zaro birikishiga tusqinlik qiladi.

Stabilizatorsiz aggregativ barqaror suspenziyaga kvartsning suvdagi va qurumning

benzoldagi suspenziyalari misol bo'ladi. Kvarts suv bilan, qurum benzol bilan yaxshi ho'llangani uchun bu suspenziyalar uchinchi komponent—stabilizator ishtirokisiz agregativ barqarordir. Agar dispersion muhit almashtirilsa, agregativ barqaror bo'lman sistema hosil qilinadi. Masalan, qurum suvgaga aralashtirilsa qurum zarrachalari suv bilan o'hllanmaydi, zarracha sirtida gidrat qavat hosil bo'lmaydi va zarrachalar bir-biri bilan oson birikadi. Bunday suspensiyyaga uchinchi komponent — stabilizator — sirt-aktiv modda qo'shish bilan suspenziyami barqaror holga keltirish mumkin.

Sirt-aktiv modda molekulalarining qutblanmagan gruppalarini qurum zarrachalari sirtida adsorbilanib, zarrachalarga ho'llanish xossasini beradi. Ho'llanish natijasida zarrachalar sirtida gidrat qobiq vujudga kelib, suspenziya agregativ barqarorlikka ega bo'lib qoladi. Shunday qilib, stabilizatsiya mexanizmi adsorbsion xarakterga ega. Suspenziyalarga stabilizator sifatida yuqori molekulyar birikmalar ham qo'shish mumkin.

EMULSIYALAR

Bir-biri bilan aralashmaydigan ikki suyuqlikdan iborat suyuq mikrogeterogen sistema *emulsiya* deyiladi. Bunda tomchilar holida tarqalgan suyuqlik dispers faza bo'lib, tomchilar orasini to'ldiruvchi suyuqlik dispersnoy muhit deyiladi. Emulsiyalarda dispers faza zarrachalarining o'lchами 10^{-7} - 10^{-5} m bo'ladi.

Emulsiya hosil bo'lishi uchun suyuqliklar bir-birida juda oz erishi kerak. Masalan, moy, benzol, benzin, kerosin kabi suvda oz eriydigan moddalar suv bilan emulsiya hosil qiladi. Bunday moddalarni shartli ravishda «moy» deb atash qabul qilingan. Shunga ko'ra ikki tur emulsiyalar bo'lishi mumkin: dispers fazasi moy bo'lgan va dispers fazasi suv bo'lgan emulsiyalar. Birinchi tur emulsiyalar moyning suvdagi emulsiyalari qisqacha (m/s)—to'g'ri emulsiya, ikkinchi turda emulsiyalar suvning moydagagi emulsiya, qisqacha (s/m)—teskari emulsiya deyiladi. Emulsiyalar olish uchun asosan dispergatsiya usulidan foydalaniлади. Buning uchun har xil aralashtirgichlar, gomogenizatorlar va kolloid tegirmonlar ishlataladi. Yuqori dispers emulsiyalar, ko'pincha, ultratovush ta'sirida olinadi.

Dispers fazaning kontsentratsiyasiga ko'ra emulsiyalar suyultirilgan, kontsentrlangan va yuqori kontsentrlangan emulsiyalarga bo'linadi. Hajmiy protsentlarda dispers faza miqdori 0,1% gacha bo'lsa, suyultirilgan, 74% gacha bo'lsa, kontsentrlangan, 74% dan ko'p bo'lsa, yuqori kontsentrlangan emulsiyalar deyiladi.

Emulsiyalar sedimentatsion barqaror bo'lman sistemalardir. Agar dispers faza va dispersnoy muhit zichliklari har xil bo'lsa, dispers fazaning sedimentatsiyasi yoki yuzaga qalqib chiqish xodisalari ro'y beradi. Dispers faza zarrachalari o'zaro birikishi — koalestsentsiya xodisasi natijasida emulsiyalarda emirilish yuz beradi. Bu agregativ beqarorlik oqibatida emulsiya ikki qavatga ajraladi. Bunda dispers faza tomchilari o'zaro qo'shilib yiriklashadi va bu xodisa *koalestsentsiya* deyiladi.

Emulsiyalar hosil qilish va ularning barqarorligini oshirish uchun emulgatorlar qo'shiladi. Bu moddalar emulsiyaning dispers fazasi yangi emulsiyaning dispers muhiti, dispersnoy muhiti yangi hosil bo'lgan emulsiyaning dispers fazasi bo'lib qoladi. Fazalarning almashinuvi emulsiyaga sirt-aktiv modda qo'shish bilan sodir bo'ladi. Masalan, natriy oleat bilan stabillangan m/s turidagi emulsiyaga ortiqcha kalsiy oleat qo'shilsa, s/m emulsiyaga aylanadi.

Emulsiyalariing o'ziga xos xususiyati ularning almashinuvidir. Bir turdag'i emulsiyaning ikkinchi turdag'i emulsiyaga o'tish xodisasi emulsiya fazalarining almashinuvi deyiladi. Bunda bir emulsiyaning dispers fazasi yangi emulsiyaning dispers muhiti, dispersnoy muhiti yangi hosil bo'lgan emulsiyaning dispers fazasi bo'lib qoladi. Fazalarning almashinuvi emulsiyaga sirt-aktiv modda qo'shish bilan sodir bo'ladi. Masalan, natriy oleat bilan stabillangan m/s turidagi emulsiyaga ortiqcha kalsiy oleat qo'shilsa, s/m emulsiyaga aylanadi.

Emulsiya fazalarining almashinuvi uzoq vaqt qilinadigan mexanik ta'sirdan ham bo'lishi mumkin. Masalan, suvda qaymoqni (m/s turdag'i emulsiya) pishish yo'li bilan moy (s/m turdag'i emulsiya) olishda shunday bo'ladi.

Emulsiyalarning biologik ahamiyati juda katta. Masalan, sut va tuxum m/s turdag'i emulsiyaga kiradi. Organizmda yog'larning o'zlashtirilishi emulsiya orqali sodir bo'ladi.

Emulsiyalar qishloq xo'jaligi ekinlariga sepiladigan moddalarni tayyorlashda va ishlatalishda qo'llaniladi.

Ko'piklar. Dispersion muhit suyuqlik va dispers faza gaz bo'lgan dispers sistemalar *ko'piklar* deyiladi. Suyuqlik ko'pik hajmining juda oz qismini tashkil qiladi. Gaz pufakchalarining o'lchami millimetrlarni (ba'zida santimetrlarni) tashkil etadi. Pufakchalar o'zaro yupqa suyuqlik pardasi bilan ajralib turadi.

Odatda ko'piklar dispersiya usullari bilan olinadi. Buning uchun aralashtirib turilgan suyuqlik orqali gaz o'tkaziladi.

Ko'piklar quyidagi ko'rsatkichlar bilan ta'riflanadi: 1) ko'piklanish darajasi, ya'ni ko'pik hajmining suyuqlik pardalarining hajmiga nisbati; 2) dispersligi (ko'pik pufakchalarining o'rtacha diametri); 3) barqarorligi,

Hozirgi vaqtida ko'piklar barqarorligini ifodalovchi yagona nazariya yo'q. Ko'pikning barqarorligi uning hosil bo'lishi vaqtidan o'z-o'zicha emirilishigacha bo'lgan vaqt bilan belgilanadi. Barqaror ko'piklar ko'pik hosil qiluvchilar—stabilizatorlar ishtirokida olinadi. Bunday moddalar sifatida sirtaktiv moddalar ishlataladi. Temperatura ortishi va elektrolit kutilishi bilan ko'pikning barqarorligi kamayadi. Suyuqlikning qovushqoqligi ortishi bilan ko'pik barqarorligi ortadi.

Ko'pik va ko'pik hosil bo'lishi katta amaliy ahamiyatga ega. Masalan, rudalarni boyitishda ishlataladigan flotatsiya usuli ko'pik hosil qilish jarayoniga asoslangan. Turg'un ko'piklar yong'lnlarni o'chirishda ishlataladi. Hozirgi vaqtida struktura turlari qattiq moddalardan iborat bo'lgan qattiq ko'piklar (aerogellar) ko'p ishlataladi. Bularga izolyatsion materiallar, penoplast, mikrog'ovak charmlar, konditer ko'piklar (tort va boshqalar) kiradi.

Ba'zan ko'pik hosil bo'lishi noma'lum oqibatlarga sabab bo'ladi, Masalan, oqovalarda ko'pik hosil bo'lishi suv sirtiga havo kislorodining kelishiga tusqinlik qiladi. Natijada suvda turli organizmlarning yashashi qiyinlashadi.

AEROZOLLAR

Dispersnoy muhit gaz, dispers faza qattiq modda zarrachalari yoki suyuqlik tomchilari bo'lgan dispers sistemalar *aerozollar* deyiladi.

Dispers fazaning agregat holatiga ko'ra aerozollar tuman va tutunlarga bo'linadi. Dispers faza suyuqlik bo'lgan aerozollar tuman deyilib, dispers faza qattiq modda bo'lganlari tutun deyiladi. Dispers faza zarrachalarining o'lchami tutundagidan yiriqroq bo'lgan dispers sistema chang deyiladi.

Aerozollardagi zarrachalar o'lchami 10^{-7} — 10^{-4} m oralig'ida bo'ladi. Aerozollardagi dispers faza zarrachalarining shakli ularning agregat holati bilan bog'liq. Tumanlarda suyuqlik tomchilari shar shaklida, tutunlarda esa ignasimon, plastinkasimon, yulduzsimon bo'lishi mumkin.

Aerozollar boshqa dispers sistemalar kabi kondensatsiya va dispergatsiya usullari bilan olinadi. To'yungan bug'ni sovitishda hosil bo'ladigan tuman kondensatsiya usuliga misoldir.

Dispergatsiya usulida qattiq yoki suyuq jismlar mexanik usullar bilan maydalanih, sungra ular gazda aralashtiriladi. Masalan, suyuqlikni pnevmatik ballonchalar yordamida xavoda chang holiga keltirish parfyumeriyada, qishloq xujaligidagi va sanoatda qo'llaniladi.

Aerozollarda termoforez, fotoforez va termopretsipatsiya jarayonlari o‘ziga xos xodisalardir. Aerozol zarrachalarining temperatura pasayishi tomonga harakatlanishini termoforez deyiladi. Aerozol bir tomondan yoritilganda zarrachalarning harakatlanishini fotoforez deyiladi. Termoforez va fotoforez xodisalari atmosferada aerozollarning, masalan, bulutlarning harakatlanishida katta ahamiyatga ega.

Aerozol zarrachalarining sovuq sirtda cho‘kishi termopretsipatsiya deyiladi. Buning sababi shundaki, zarrachalar sirt bilan to‘knashganda o‘z kinetik energiyasini yo‘qotadi.

Qishlok xo‘jalik zararkunandalariga va o‘simliklarning turli kasalliklariga qarshi ishlataladigan ko‘pchilik moddalar aerozollar tarzida sepiladi. Aerozollar (gulxan, tutunlar) yordamida qattik sovuq vaqtida mevali daraxtlar himoyalanadi.

Kashfiyotlar yilnomasi

1935-1940yy P. A. Rebinder ko‘pik va emulsiyalarni hosil bo‘lishi va barqarorligining asosiy qonuniyatlarini yaratdi.

Reyting nazorati uchun savollar:

1. Mikrogeterogen sistemalar: suspenziya, emulsiya, ko‘pik va aerozollarga ta’rif bering.
2. Suspenziya va emulsiyaning bir –biridan farqi nimada? Ular qaysi xossalari bilan bir-biriga o‘xshaydi?
3. Emulsiyaning qanday tiplarini bilasiz? Emulsiyalar qanday hosil qilinadi?
4. Koalestsentsiya nima? Misollar keltiring.
5. Emulgator nima? Misollar keltiring.
6. Ko‘piklar qanday hosil qilinadi? Ularning ahamiyati haqida nimalarni bilasiz?
7. Aerozollarga xos qanday xususiyatlarni bilasiz?
8. Aerozol va ko‘piklarning qanday foyda va zarar tomonlarini bilasiz?

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

T.M. Boboev, X.R.Raximov. Fizikaviy va kolloid kimyo. Toshkent, 2004.
K.S. Axmedov, X.R.Raximov. Kolloid ximiya. "O'zbekiston". Toshkent, 1993.
X.R.Raximov. Fizik kimyo. "O'zbekiston". Toshkent, 2000.

M U N D A R I J A

SO'Z BOSHI.....	4
KIRISH.....	5
FIZIK KIMYO.....	6
FIZIK KIMYONING VUJUDGA KELISHI VA RIVOJLANISHI.....	6
I bob. MODDANING AGREGAT HOLATI.....	8
GAZ HOLATI.....	9
MODDANING QATTIQ HOLATI.....	13
MODDANING SUYUQ HOLATI.....	15
SIRT TARANGLIK VA UNI ANIQLASH USULLARI.....	16
SUYUQLIKLARNING BUG'LANISHI VA QAYNASHI.....	18
SUV MOLEKULALARINING TUZILISHI.....	19
TURLI AGREGAT HOLATDAGI MODDALARDA KIMYOVİY BOG'LANISH TURLARI.....	20
Kashfiyotlar yilnomasi.....	22
Namunaviy masalalar yechish.....	22
Reyting nazorat savollari va masalalar.....	24
II bob. KIMYOVİY TERMODİNAMIKA VA TERMOKIMYO ASOSLARI. ENERGIYA VA UNING MAVJUD BO'LISH SHAKLLARI. TERMODİNAMIKA FANI.....	26
ICHKI ENERGIYA VA ENTALPIYA.....	29
TERMODİNAMIKANING BIRINCHI QONUNI.....	30
TERMOKIMYO.....	33
TERMODİNAMIKANING IKKINCHI QONUNI. ENTROPIYA VA UNING O'ZGARISHI.....	35
TERMODİNAMIK POTENTSIALLAR.....	37
ERKIN VA BOG'LANGAN ENERGIYA.....	38
TERMODİNAMIKANING UCHINCHI QONUNI.....	39
TERMODİNAMIKANING BIOLOGIYADA VA AGRONOMIYADA QO'LLANILISHI.....	39
Kashfiyotlar yilnomasi.....	40
Namunaviy masalalar yechish.....	41
Reyting nazorati uchun savol va masalalar.....	42
III bob. ERITMALAR HAQIDA TA'LIMOT. ERISH JARAYONI D. I. MENDELEYEVNING GIDRATLAR NAZARIYASI.....	44
SUYULTIRILGAN NOELEKTROLIT ERITMALAR. OSMOTIK BOSIM VA VANT-GOFF QONUNI.....	46
ERITUVCHI VA ERITMA USTIDAGI BOSIMNING TEMPERATURAGA QARAB O'ZGARISHI. RAUL QONUNI.....	48
ELEKTROLITLAR ERITMALARIDA VANT-GOFF VA RAUL QONUNLARIDAN CHETLANISH. IZOTONIK KOEFFITSIYENT.....	51
ELEKTROLITIK DISSOTSILANISH NAZARIYASI.....	52
Kashfiyotlar yilnomasi.....	53
Namunaviy masalalar yechish.....	53
Reyting nazorati uchun savol va masalalar.....	55

IV bob. ERITMALARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI.....	57
ELEKTROLIZ. FARADEY QONUNLARI.....	57
IONLARNING HARAKATLANISH TEZLIGI VA UNI ANIQLASH USULLARI.....	58
ERITMALARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI.....	59
ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK, IONLAR KONTSENTRATSİYASI VA IONLARNING HARAKATCHANLIGI ORASIDAGI BOG'LANISH. KOLRAUSH QONUNI.....	61
KUCHSIZ ELEKTROLITLAR ERITMALARINING DISSOTSILANISH DARAJASINI VA KUCHLI ELEKTROLITLAR ERITMALARINING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK KOEFFITSIYENTINI ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK USULI BILAN ANIQLASH.....	62
SUVNING ELEKTROLITIK DISSOTSILANISHI.....	63
KONDUKTOMETRIK TITRLASH.....	65
ELEKTR O'tKAZUVCHANLIK USULLARINING AGRONOMIYADA QO'LLANILISHI.....	67
Kashfiyotlar yilnomasi.....	68
Namunaviy masalalar yechish.....	68
Reyting nazorati uchun savol va masalalar.....	70
V bob. KIMYOVIY KINETIKA VA KATALIZ.....	71
GOMOGEN VA GETEROGEN REAKSIYALAR. REAKSIYA TEZLIGI.....	72
GETEROGEN REAKSIYALAR KINETIKASI.....	73
KIMYOVIY REAKSIYALARNING KINETIK KLASSIFIKATSİYASI.....	74
ZANJIR REAKSIYALAR.....	76
TEZLIK KONSTANTASINING TEMPERATURAGA BOG'LQLIGI AKTIVLANISH ENERGIYASI.....	78
KATALIZ.....	79
FERMENTLAR KATALIZATORLAR SIFATIDA.....	80
Kashfiyotlar yilnomasi.....	83
Namunaviy masalalar yechish.....	86
Reyting nazorati uchun savol va masalalar.....	86
KATALIZ.....	88
VI bob. FOTOKIMYOVIY REAKSIYALAR.....	89
FOTOSINTEZ.....	90
Kashfiyotlar yilnomasi.....	91
Namunaviy masalalar yechish.....	91
Reyting nazorati uchun savol va masalalar.....	92
VII bob. KIMYOVIY MUVOZANAT. KIMYOVIY MUVOZANAT VA MASSALAR TA'SIRI QONUNI.....	93
KIMYOVIY MUVOZANATNING SILJISHI.....	96
GETEROGEN SISTEMALAR UCHUN MASSALAR TA'SIRI QONUNINING TATBIQI. FAZALAR QOIDASI.....	98
MASSLLAR TA'SIRI QONUNINING KUCHSIZ ELEKTROLITLAR ERITMALARIGA TADBIQI.....	100
KUCHLI ELEKTROLITLAR NAZARIYASI. ION KUCHI.....	101

KISLOTA VA ASOSLARNING PROTOLITIK NAZARIYASI.....	103
SUVNING ION KO'PAYTMASI. VODOROD KO'RSATKICH.....	104
ERITMALARNING AKTIV VA UMUMIY KISLOTALILIGI. BIR NEGIZLI KUCHSIZ ELEKTROLITLARNING VODOROD KO'RSATKICHLARINI HISOBBLASH.....	106
BUFER ERITMALAR.....	107
INDIKATORLAR VA ULARNING XOSSALARI.....	109
ERITMALARNING pH ini KOLORIMETRIK USULDA ANIQLASH TUZLARNING GIDROLIZI.....	110
Kashfiyotlar yilnomasi.....	112
Namunaviy masalalar yechish.....	113
Reyting nazorati uchun savol va masalalar.....	114
VIII bob. ELEKTROKIMYO ELEKTROD POTENSIAL. NERNST FORMULASI.....	117
GALVANIK ELEMENTLAR VA ULARNING ELEKTR YURITUVCHI KUCHI.....	119
ELEKTR YURITUVCHI KUCHNI ULCHASH.....	121
DIFFUZION POTENSIAL.....	122
MEMBRANA POTENSIALI.....	123
KONTSENTRATSION ELEMENTLAR.....	124
OKSIDLANISH-QAYTARILISH (REDOKS) POTENSIALLARI.....	125
SOLISHTIRISH UCHUN ISHLATILADIGAN ELEKTRODLAR.....	127
INDIKATOR ELEKTRODLAR.....	128
pH ni ELEKTROMETRIK (POTENTSIOMETRIK) USULDA ANIQLASH.....	130
POTENTSIOMETRIK TITRLASH.....	131
Kashfiyotlar yilnomasi.....	132
Namunaviy masalalar yechish.....	132
Reyting nazorati uchun savol va masalalar.....	133
IX bob. AGROKIMYO VA TUPROQSHUNOSLIK DAN AMALIY MASHG'ULOTLARDA HOZIRGI ZAMON FIZIKA-KIMYOVİY USULLARINING QO'LLANILISHI.....	135
ULTRABINAFSHA SPEKTROSKOPIYA USULI.....	135
INFRAQIZIL SPEKTROSKOPIYA USULI.....	136
YADRO—MAGNIT REZONANS (YAMR) USULI.....	137
MASS-SPEKTROMETRIK ANALIZ.....	138
TERMOGRAFIK ANALIZ.....	139
FOTOMETRIK ANALIZ.....	140
AMPEROMETRIK TITRLASH.....	141
KULONOMETRIK ANALIZ.....	141
OPTIK ANALIZ USULLARI.....	141
Kashfiyotlar yilnomasi.....	143
Reyting nazorati uchun savol va masalalar.....	144
KOLLOID KIMYO.....	145
KIRISH.....	145
DISPERS SISTEMALAR VA ULARNING KLASSIFIKATSIYASI....	148
X bob. KOLLOID ERITMALARNING OLINISH USULLARI VA TOZALANISHI.....	150

DISPERSION USUL.....	150
MEXANIK USULLAR.....	150
ULTRATOVUSH USULI.....	151
PEPTIZATSIYA USULI.....	151
KONDENSATSION USULLAR.....	152
POLIMERLANISH VA POLIKONDENSATLANISH USULLARI.....	153
KOLLOID ERITMALARNI TOZALASH USULLARI.....	154
ELEKTRODIALIZ.....	155
Kashfiyotlar yilnomasi.....	156
Reyting nazorati uchun savol va masalalar.....	156
XI bob. KOLLOID SISTEMALARING OPTIK, KINETIK VA ELEKTR XOSSALARI. KOLLOID SISTEMALARING OPTIK XOSSALARI.....	157
ELEKTRON MIKROSKOP.....	160
KOLLOID ERITMALARNING MOLEKULYAR-KINETIK XOSSALARI.....	160
BROUN HARAKATI.....	161
KOLLOID ERITMALARNING OSMOTIK BOSIMI.....	162
DONNANNING MEMBRANA MUVOZANATI.....	162
Kashfiyotlr yilnomasi.....	163
Reyting nazorati uchun savol va masalalar.....	163
XII bob. KOLLOID ERITMALARNING BARQARORLIGI NAZARIYASI.....	164
LIOFOB KOLLOIDLAR KOLLOID SISTEMALARDA ELEKTROQINETIQ HODISALAR.....	164
QO'SH ELEKTR QAVAT.....	166
KOLLOID ZARRACHALARING TUZILISHI HAQIDAGI MITSELLYAR NAZARIYA.....	168
MITSELLA. LIOFIL KOLLOIDLAR.....	171
OQSILLAR VA ULARNING XOSSALARI.....	172
YUQORI MOLEQULYAR BIRIKMALARNING QOVUSHQQQLIGI.	174
KOLLOID ERITMALarda ERKIN VA BOG'LANGAN SUV YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALARNING BO'KISHI VA ERIshi.....	175
Kashfiyotlar yilnomasi.....	176
Namunaviy masalalar yechish.....	178
Reyting nazorati uchun savol va masalalar.....	179
XIII bob. FAZALAR CHEGARASIDA SIRT HODISALARI ADSORBTASIYA.....	180
SUYUQLIKLAR SIRTIDAGI ADSORBTASIYA.....	181
IKKI SUYUQLIK CHEGARASIDAGI ADSORBTASIYA.....	183
QATTIQ JISMLAR SIRTIDAGI ADSORBTASIYA.....	184
FREYNDLIX FORMULASI.....	186
LENGMYUR FORMULASI.....	187
ION ALMASHINISH ADSORBTASIYASI.....	189
ADSORBTSION XROMATOGRAFIYA.....	190
QOG'oz XROMATOGRAFIYASI.....	192
YUPQA QATLAMDA XROMATOGRAFIYA.....	193

GAZ-SUYUQLIK XROMATOGRAFIYASI.....	194
Kashfiyotlar yilnomasi.....	194
Reyting nazorati uchun savol va masalalar.....	195
XIV bob. KOLLOID SISTEMALAR HOLATINING O'ZGARISHI.	196
GIDROFOB ZOLLARNING ELEKTROLITLAR TA'SIRIDAN	
KOAGULYATSIYASI.....	197
KOLLOIDLARNING O'ZARO KOAGULYATSIYASI.....	199
KOAGULYATSIYA MEXANIZMI.....	200
KOAGULYATSIYA KINETIKASI.....	202
PEPTIZATSIYA.....	204
LIOFIL KOLLOIDLAR (YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR)	
KOAGULYATSIYASI.....	204
KOATSERVATSIYA.....	205
MOLEKULYAR BIRIKMALAR ERITMALARINING	
HIMOYAVIY TA'SIRI.....	206
GELLAR VA ULARNING XOS SALARI.....	207
TUPROQ KOLLOIDLARI.....	208
TIKSOTROPIYA.....	209
SINEREZIS.....	210
Kashfiyotlar yilnomasi.....	211
Namunaviy masalalar yechish.....	211
Reyting nazorati uchun savol v masalalar.....	211
XV bob. MIKROGETEROGEN SISTEMALAR	213
SUSPENZIYALAR.....	213
EMULSIYALAR.....	214
AEROZOLLAR.....	215
Kashfiyotlar yilnomasi.....	216
Reyting nazorati uchun savollar.....	216
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YHATI	217

Abdulatip Abdusamatov, Salohiddin Zakirov, Rixsivoy Ziyayev

Fizik va kolloid kimyo

Darslik

Muharrir: Ortiqboy Xudoyberdiyev
Tex. muharrir: Dinislom Alimqulov
Musahhih: Dildora Qodirova

Bosishga ruxsat etildi: 10.06.2013. Qo‘oz bichimi (60x84)^{1/16}.
Offset qo‘oz. Nashr bosma tabo‘i 14,0. Buyurtma _____. Adadi 200 nusxa.
Bahosi kelishilgan narxda.

O‘zbekiston Respublikasi Matbuot va axborot Agentligi
ruxsatnomasiga asosan Toshkent davlat agrar universitetining
tahririyat-nashriyot bo‘limi RIZOGRAF apparatida chop etildi.

Toshkent—140, Universitet ko‘chasi, 2. ToshDAU.

