

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

**ZAXIRIDDIN MUHAMMAD BOBUR  
NOMIDAGI  
ANDIJON DAVLAT UNIVERSITETI**

**I.R.Asqarov, M.M.Xojimov,  
Yu.T.Isaev, Q.Q.Otaxonov,  
D.S.Xojimatova**

**BIOLOGIYA TA'LIM  
YO'NALISHI UCHUN  
UMUMIY KIMYO  
O'QUV - QO'L LANMA**

Mazkur o'quv-uslubiy qo'llanma Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 2019 yil "17" 09 dagi 4-sonli buyrug'i bilan tasdiqlangan o'quv reja va dastur asosida tayyorlandi.

Kimyo: o'quv qo'llanma G` I.R.Asqarov, M.M.Xojimatov, Yu.T.Isaev, Q.Q.Otaxonov, D.S.Xojimatova

Taqrizchilar :

I.I.Xomidov-ADTI, k.f.n., dotsent  
Sh.M.Qirg'izov-ADU, k.f.n., professor v.b.

Mazkur o'quv qo'llanma kimyo fanidan oliy ta'lim muassasalarining 5140100-biologiya ta'lim yo'nalishlari talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib, anorganik, analitik, organik, fizik va kolloid hamda polimerlar kimyosi fanlarining nazariy va laboratoriya mashg'ulotlari bo'yicha materiallarni o'z ichiga oladi.

O'quv -qo'llanma ADU kengashining 2020 yil 10 dekabrdagi 4 - sonli qarori bilan nashrga tavsiya etilgan.

## I BO'LIM. NOORGANIK KIMYO

### **1 BOB. NOORGANIK KIMYO FANINING MOHIYATI, UNING BIOLOGIYA, EKOLOGIYA VA AGROKIMYO FANLARI BILAN BOG'LIQLIGI. ATOM TUZILISHI. KIMYOVIY BOG'LANISHNING UMUMIY TAVSIFI. KIMYO FANIGA KIRISH.**

#### **1.1-§ Atom-molekulyar ta'lilot.**

Moddalarning nihoyatda mayda zarrachalar atomlardan tuzilganligi haqidagi tasavvurlar qadimgi Gretsiyada vujudga kelgan. Eramizdan avvalgi V asrda Demokrit moddaning eng mayda bo'linmaydigan zarrachasini atom deb atadi. Lekin atomning qanday zarracha ekani va uning xossasi to'g'risidagi tasavvurlar XVI asrning boshlaridan o'rganila boshlandi. Fransuz olimi P.Gassendi tarixda unutilib yuborilgan atom tushunchasini fanga yana kiritdi. P.Gassendi moddalar atomlardan tuzilgan va atomlarning xillari ko'p emas, degan fikrni maydonga tashladi. Lekin bu fikrni o'zi bilan moddalar asosini tashkil qiluvchi zarrachalar to'g'risidagi tasavvurlarni to'la tushuntirib berib bo'lmaydi.

Ilmiy asoslangan atom-molekulyar ta'lilot XVIII - XIX asrlardagina yaratildi. Bu ta'lilotni 1741 yilda M.V.Lomonosov yaratdi va uning mazmunini «Matematik kimyo elementlari» asarida bayon etdi.

Atom-molekulyar ta'lilotning mohiyati quyidagilardan iborat: barcha moddalar «korpuskula» lardan iborat bo'lib, ular bir-biridan oraliq fazo bilan ajralgandir (Lomonosovning «korpuskula» termini hozirgi «molekula» ma'nosiga ega); «korpuskula»lar to'xtovsiz harakatda bo'ladi.

«korpuskula»lar «element»lardan tashkil topgan (Lomonosovning «element» tushunchasi hozirgi «atom» ma'nosiga ega). «Element»lar ham to'xtovsiz harakatda bo'ladi; «element»lar aniq massa va o'lchamga ega; oddiy moddalarning

«korpuskula»lari bir xil «element»lardan, murakkab modddalarning «korpuskula»lari esa turli «element» lardan tashkil topgan bo'ladi.

Ingliz olimi J.Dalton kimyo va fizika sohasida qilgan tekshirish natijalariga asoslanib, 1808 yilda atomistik ta'limotni yaratdi. U atomistikaga asoslanib, karrali nisbatlar qonunini kashf etdi. Atomistik ta'limot mohiyati quyidagicha:

- a) moddalar nihoyatda mayda zarrachalar — atomlardan tuzilgan, atom yanada kichikroq zarrachalarga bo'lina olmaydi;
- b) har qaysi kimyoviy element faqat o'ziga xos «oddiy» atomlardan tuzilgan bo'lib, bu atomlar boshqa element atomlaridan farq qiladi, har bir elementning atomi o'ziga xos massa va o'lchamga ega;
- v) kimyoviy reaksiya vaqtida turli elementlarning «oddiy» atomlari o'zaro aniq va o'zgarmas butun sonlar nisbatida birikib, «murakkab» atomlarni hosil qiladi;
- g) faqat boshqa-boshqa xossalarga ega bo'lgan atomlargina o'zaro birika oladi, bir elementning atomlari hech qachon o'zaro kimyoviy reaksiyaga kirishmaydi. Ular bir-biridan itariladi.

Dalton atomistik ta'limotga asoslanib, kimyoviy element tushunchasiga aniq ta'rif berdi:

Kimyoviy element bir xil xossalalar bilan xarakterlanadigan atomlar turidir.

Dalton ta'limotida kamchiliklar borligi o'sha vaqtdayoq ma'lum bo'ldi. Birinchidan, oddiy modddalarning molekulalari real mavjud bo'lishini inkor etdi. Ikkinchidan, murakkab modddalarning tuzilishini talqin qilishda bir elementning bir atomi ikkinchi elementning faqat bir atomi bilan birikadi, deb faraz qildi. U holda suv HO, ammiak NH, etilen CH kabi formulalar bilan ifodalangan bo'lar edi. Shuning uchun ba'zi elementlarning atom massalari ikki xil qiymatli bo'lib chiqdi. Demak, atom bo'linishi mumkin deb faraz qilishga to'g'ri keladi, bu esa atom bo'linmaydi degan fikrga ziddir.

Ko'rinib turiblikni, atom-molekulyar ta'lilotning mohiyati chuqur ilmiy asoslanganligi sababli atomistik ta'lilotda yechilmagan masalalarni ham yoritib berilganligini ko'rsatadi.

### **1.2-§ Kimyoning asosi tushunchasi va qonunlari.**

**Stexiometrik qonunlar.** Stexiometriya kimyoning reaksiyaga kirishayotgan moddalar orasidagi massa va hajmiy nisbatlar ko'rib chiqiladigan bo'limidir. «Stexiometriya» so'zi grekchadan tarjima qilinganda «tarkibiy qism» va «o'lchayman» degan ma'nolarni anglatadi.

Stexiometriyaning asosini stexiometrik qonunlar: moddalar massasining saqlanish qonuni, ekvivalentlar qonuni, karrali nisbatlar qonuni, hajmiy nisbatlar qonuni va Avagadro qonuni tashkil etadi.

**Moddalar massasining saqlanish qonuni.** M.V.Lomonosov reaksiya uchun olingan modda va reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotlarning og'irligini o'lchash yo'li bilan kimyoviy reaksiyalarning borishini o'rgandi. Natijada u bиринчи мarta 1748 yilda moddalar massasining saqlanish qonunini ta'rifladi, 1756 yilda metallarni og'zi kavsharlab berkitilgan idish (retotta)da qizdirish yo'li bilan bu qonunni to'g'rilingini tajribada isbotladi:

Reaksiyaga kirishayotgan moddalarining massasi, reaksiya natijasida hosil bo'ladigan moddalarining massasiga teng bo'ladi.

1789 yilda Lomonosov ishidan bexabar holatda, frantsuz kimyogari A.L.Lavuaze ham moddalar massalari saqlanish qonunini e'lon qildi:

Kimyoviy reaksiya paytida faqatgina reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar massalarigina o'zgarmay qolmasdan, ular tarkibiga kiruvchi elementlar massalari ham o'zgarmasdan qoladi.

1905 yilda Albert Eynshteyn (nemis olimi) jism massasi ( $m$ ) bilan uning energiyasi ( $E$ ) orasidagi bog'lanishni ko'rsatish, moddalar massasining saqlanish

qonuniga faqat oddiy kimyoviy jarayonlar bo'y sunishini, yadroviy reaksiyalar esa bunday qonuniyatdan chetlanishini ko'rsatdi. Ya'ni:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

bu yerda: E - energiya o'zgarishi;

m - massa o'zgarishi;

s - yorug'lik tezligi (vakumda 300 000 km/sek ga teng).

1-jadval

Birikma nomi	Tarkibi, % hisobida		Tarkibi, og'irlik qism hisobida	
	uglerod	vodorod	uglerod	vodorod
<b>Metan CH<sub>4</sub></b>	75	25	3	1
<b>Etilen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	85,71	14,29	6	2

**Karrali nisbatlar qonuni.** Karrali nisbatlar qonunidan ikkita muhim xulosa kelib chiqadi:

- 1) Bir xil elementlardan hosil bo'lgan birikmalar o'z og'irlik tarkiblari jihatidan odatda, bir-biridan kat-tafarq qiladi. Masalan, azot oksidlari bir og'irlik qism azotga 0,57 og'irlik qism kislород, yoki bundan 2-5 barobar ortiq kislород to'g'ri keladi. Demak, ma'lum elementlardan hosil bo'lgan birikma xuddu shu elementlardan tuzilgan boshqa birikmaga aylantirilganda, tarkib to'satdan (sakrash bilan) o'zgaradi.
- 2) Birikadigan elementlar orasidagi miqdoriy nisbatlarning o'zgarishi hamma vaqt yangi sifat paydo bo'lishiga olib boradi. Masalan, azot oksidlari (N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> va b.) garchi bir xil elementlardan tuzilgan bo'lsa ham sifat jihatdan bir-biridan farq qiladi. Bunday farq tabiatning umumiyligini qonuniga — miqdorning sifatga o'tish qonuniga yaqqol misoldir.

**Ekvivalentlar qonuni.** 1804-1814 yillardagi F.Rixter, J.Dalton va Vollastonlarning tajribalari natijasida ekvivalentlar qonuni aniqlandi. Qonun quyidagicha ta'riflandi:

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar massalarining nisbati ularning ekvivalentlari nisbatiga teng, yoki, hamma moddalar ekvivalent nisbatlarda ta'sirlashadi.

Kimyoviy ekvivalentni quyidagicha ifodalash kiritilgan:

1 o.q. vodorod yoki 8 o.q. kislород bilan birika oladigan yoki o'rин almashina oladigan modda miqdori shu moddaning kimyoviy ekvivalenti deyiladi.

Moddaning kimyoviy ekvivalentini bilish uchun uni tashkil qiluvchi elementning kislородли yoki vodorодли birikmasini bilish kerak.

$$\Theta = \frac{A}{n} = \frac{M}{n}$$

bu yerda: E - ekvivalent;

A yoki M - atom yoki molekulyar massa;

n - valentligi yoki asosligi (negizliligi).

Moddaning ekvivalent massasiga son jihatdan teng qilib olingan modda miqdori gramm-ekvivalent deyiladi.

Masalan:  $H_2SO_4$  ning gramm-ekvivalentini hisoblaymiz:

$$\Theta = \frac{98}{2} = 49 \text{ g/ekv.}$$

Kimyoviy ekvivalent tushunchasi amaliy hisoblashlarni bajarishda qo'l keladi (normal eritmalar, elektrokimyoviy jarayonlar va h.k.)

**Hajmiy nisbatlar qonuni.** Bu qonun 1805 yilda Gey-Lyussak (Fransiya) tomonidan kashf etilgan bo'lib u quyidagicha ta'riflanadi:

Bir xil fizikaviy sharoitda (R, T) kimyoviy reaksiyaga kirishuvchi gazlarning hajmlari o'zaro va reaksiya natijasida hosil bo'ladigan gazlarning hajmlari bilan oddiy butun sonlar nisbati kabi nisbatda bo'ladi.

Masalan, 2 hajm vodorod 1 hajm kislorod bilan yuqori temperaturada reaksiyaga kirishganda 2 hajm suv bug'i hosil bo'ladi.

Sanoatda juda ko'p qo'llaniladigan gaz analizi usuli shu qonunga asoslangan (Ors, Vyurts-Shtroleyn, BTI — Butun ittifoq teplotexnika instituti gaz analizatorlari).

**Avogadro qonuni.** Tabiiy bilishning asosiy qonunlaridan biri — Avogadro qonuni italyan olimi Avogadro tomonidan 1811 yilda maydonga tashlangan:

Bir xil sharoitda (bir xil temperatura va bir xil bosimda) va baravar hajmda olingan turli gazlarning molekulalar soni o'zaro teng bo'ladi.

Bu qonunni shuningdek, kontsentrasiya uncha katta bo'limgan holatlarda ionlar va ionlashgan gazlar elektronlari uchun qo'llash mumkin.

Keyinchalik (1850 yil o'rtalarida) Jerar tomonidan Avogadro qonuniga asoslanib, gaz holatdagimoddalarning kimyoviy tarkibiga bog'liq bo'limgan holda molekulyar massasini aniqlashning ikki yo'lini ko'rsatildi:

1-yo'l: Bir xil fizik sharoitda har qanday gazning gramm-molekulasi bir xil hajjni egallaydi ( $0^{\circ}\text{C}$ , 760 mm. sim. ust.).

$$v = 22414 \text{ sm}^3/\text{mol} = 22,4 \text{ l/mol} \text{ yoki } 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}.$$

2-yo'l: Gazsimon moddaning molekulyar massasi uning vodorodga nisbatan zichligini ikkiga ko'paytirilganiga teng (aniqrog'I 2,016).

$$M_x = M_{H_2} \frac{P_x}{P_{H_2}} = 2,016 D^x(H_2)$$

bu yerda:  $D^x(H_2)$  - X gazining vodorodga nisbatan zichligi yoki X va  $H_2$  gazlari zichliklarining nisbati, bu oddiy fizik eksperiment bilan aniqlanadi.

1908-1910 yillarda fransuz olimi Perren tomonidan birinchi bo'lib 10 g molekula gazdagi (n.sh.da) molekulalar soni aniqlandi:

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ Bu son Avogadro soni deb ataladi.}$$

### **1.3-§ Moddaning tuzilishi. Atom tuzilishi va elementlar sistemasi.**

**Atom to'g'risidagi tasavvurlarning paydo bo'lishi.** Olimlarning atom haqidagi tasavvurlarini 3 bosqichga bo'lish mumkin:

1. Moddalarning atomlardan tashkil topganligi;
2. Kimyoviy elementning eng kichik zarrachasi atom haqidagi gipoteza;
3. Fizikaviy model — atomning u yoki bu xossasini hisobga olgan holdagi nihoyatda murakkab tuzilganligi.

Modda tuzilishining diskretligi haqidagi tushunchalar qachondan boshlanganligi noma'lum. Atomning, ya'ni materianing boshqa bo'linmaydigan eng kichik zarrachasi haqidagi tushunchalarning asoschilari bo'lib qadimgi grek faylasuf olimlari Levkipp (eramizgacha V asr) va uning o'quvchisi Demokrit (eramizgacha 470-357 yillar) hisoblanishadi. O'z zamondoshlaridan farq qilib, ular atom haqidagi tasavvurlarning turli xil aspektlarini ishlab chiqdilar. Materianing juda mayda bo'linmaydigan, bir biridan o'lchamlari (shuningdek, massasi) va formasi bilan farq qiladigan zarrachalarni Demokrit "atom" (bo'linmaydigan) degan termin bilan atashni kiritdi. O'tgan asrning oxirlariga kelib atomning murakkab tuzilishga ega ekanligi aniqlandi.

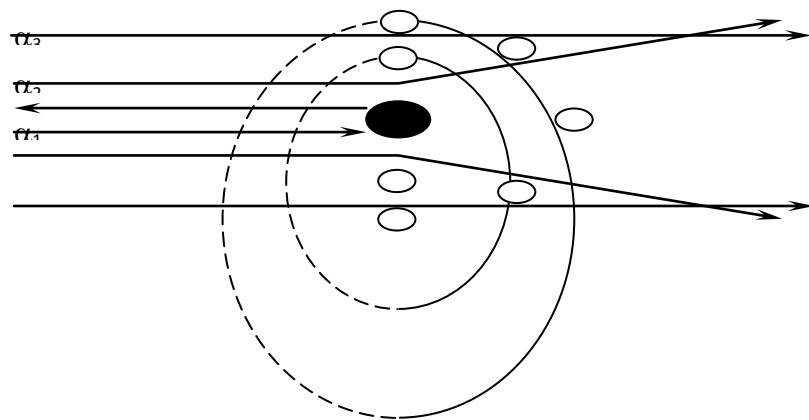
**Elektronning kashf etilishi.** Eritmalar (XIX asr 30 y. ingliz olimi M.Faradey) va gazlardan elektr tokini o'tishini o'rganish; past bosimdagi gazlarda katodlar orasida birinchi musbat zaryadli ionlar, ikkinchi manfiy zaryadli ionlar elektronlarning tartibli harakatini ko'rsatuvchi kanal nurlari (1886 yil) va katod nurlari (1895 yil ingliz olimi Kruks) ning kashf etilishi; elektronning mavjudligini isbotlash (1897 yil J. Tomson) va uning tavsifini o'lhash (zaryadi, massasi); radioaktiv hodisasi (1896 yil A.Bekkerel) va boshqa bir qancha tadqiqotlar moddalarning atomlari turli turdag'i zaryadlangan zarrachalardan tarkib topib, murakkab tuzilishga ega ekanligini ko'rsatadi.

**Rezerford tajribasi. Atomning planetar modeli.** Boshlang'ich eksperimental-strukturaviy tajribalar E.Rezerfordning (1871-1937 y.) yupqa metall

plastinka sirtida zarrachalarning yoyilishi tajribasi orqali ko'rsatildi. Bu yoyilish atomning deyarli barcha massasi musbat zaryadlangan yadroga yiqilganligi bilan izohlanadi. 1911 yilda Rezerford atomning planetar modelini taklif qildi; atom yiqilgan, kichkina hajmdagi (atom hajmining 10-15 qism hajmini tashkil qiluvchi) musbat zaryaddan tarkib topgan yadro va uning neytrallab turuvchi, hamda hajm bo'yicha orbitallarda harakatlanuvchi (xuddi quyosh atrofida planetalar harakatlangani singari) elektrondan iborat sistemadir.

Rezerford, shogirdi Chadvik bilan mis, oltin va platina metallaridan yasalgan plastinkalar (qalinligi taxminan 0,0005 mm) sirtiga  $\alpha$ -zarrachalar yog'dirib, ularning metaldan o'tish yo'llarini tekshirdi).

$\alpha$ -zarrachalarning metall plastinka sirtida yoyilishi:



Atomning diametri 10-8 sm bo'lsa, yadro diametri 10-13-10-12 sm dir. 1 sm<sup>3</sup> yig'ilgan yadro massalari 116 mln. tonna bo'ladi.

**N.Bor nazariyasi.** Atom tuzilishining ajoyib bosqichlaridan biri — 1913 yilda Daniya olimi Nils Bor taklif qilgan vodorod atomining tuzilishi nazariyasi bo'ldi. N.Bor o'z nazariyasini yaratishda Rezerford fikriga va kvantlar nazariyasiga asoslandi.

N.Bor nazariyasining birinchi postulatiga ko'ra, elektron yadro atrofida faqat kvantlangan, ya'ni ma'lum energiya darajasiga muvofiq keladigan orbitallar bo'yab aylanadi.

Bu orbitallardan qaysi birining elektron bilan band etilishi atomning energiyasiga bog'liq. Agar atomning energiyasi minimal qiymatga ega bo'lsa elektron yadroga eng yaqin birinchi orbita bo'yab harakat qiladi; atomning bu holatini qo'zg'almagan, normal yoki asosiy holat deyiladi. Bu holda elektron yadro bilan eng mustahkam bog'langan bo'ladi.

Qo'shimcha energiya qabul qilgan atom qo'zg'algan holatga o'tadi. Lekin atomning qo'zg'algan holati nihoyatda qisqa muddatlidir (sekundning yuz milliondan bir ulushi vaqtida).

Elektron uzoq orbitadan yaqin orbitaga o'tganda atom elektromagnit nur chiharib o'z energiyasini kamaytiradi.

N.Bor nazariyasining ikkinchi postulatiga ko'ra, elektron bir orbitadan ikkinchi orbitaga o'tgandagina atom o'z energiyasini o'zgartiradi: elektron kvantlangan orbitalar bo'yab aylanganda, atom energiya chiharmaydi va energiya yutmaydi.

Elektron yadrodan uzoqda turgan orbitadan yadroga yaqin orbitaga o'tganda atom yorug'likning bir kvantiga teng energiya chiharadi. Bu kuantning kattaligi dastlabki va oxirgi holatlarning energiyalari orasidagi ayirmaga tengdir:

$$E = E_1 - E_2 = h\nu$$

bu yyerda:  $E_1$  va  $E_2$  - dastlabki va oxirgi holatlar energiyalari;

$h$  - Plank doimiysi,  $6,624 \cdot 10^{-34}$  joul/sek;

$\nu$  - nuring 1 sekunddagи tebranishlar soni

(chastotasi):

$$\nu = c/\lambda$$

bu yerda:  $c$  - yorug'lik tezligi;  $\lambda$  - yorug'likning to'lqin uzunligi.

**Elektronlarning kvant sonlari.** Hozirgi vaqtdagi tasavvurlarga ko'ra, elektronning harakati to'rtta kvant son bilan xarakterlanadi.

1. Bosh kvant son  $n$  — elektron energiyasining kattaligini ko'rsatadi.  $n$  ning son qiymati  $1,2,3,4,\dots$  ga teng butun sonlar bo'la oladi. Bosh kvant sonlari o'zaro teng bo'lgan bir necha elektron atomda elektron qavatlarni yoki ma'lum energetik pog'onalarini hosil qiladi. Atomning energetik pog'onalarini K, L, M, N, O, P, Q xarflari bilan belgilanadi. K-qavat yadroga eng yaqin joylashgan bo'lib, uning uchun  $n=1$ dir. L -  $n=2$ ; M -  $n=3,\dots$  ular energiyalari bilan farq qiladi.

Energetik pog'onadagi elektronlarning maksimal soni:

$$N = 2n^2 \text{ ga teng.}$$

2. Orbital kvant son  $l$  — elektron orbitalning shaklini ko'rsatadi. Elektron orbitallar soni  $n^2$  ga teng.

$$l = 0,1,2,3,4,5,\dots$$

$$s,p,d,f,g,h,\dots$$

Orbital kvant sonlari bilan farq qiladigan elektronlar energiyalari bilan ham o'zaro farq qiladi, chunki elektronning energiyasi  $n$  va  $l$  qiymatlariga bog'liq. 1 qanchalik katta bo'lsa energiyasi ham katta bo'ladi.

3. Magnit kvant son  $m$  — elektronning fazodagi vaziyatini xarakterlaydi. Uning qiymatlari  $-l$  dan  $+l$  gacha bo'la oladi, 0 ham bo'lishi mumkin.  $m$  ayni energetik pog'onada nechta orbital borligini, orbitallarning shaklini ko'rsatadi.

Masalan: Birinchi qavatda faqat bitta s-orbital ( $m=0$ ) bo'ladi. Ikkinci qavatda bitta s-orbital ( $m=0$ ) va uchta p-orbital ( $m=+1; 0; -1$ ) bo'ladi. Uchinchi qavatda bitta s-orbital ( $m=0$ ) uchta p-orbital ( $m=+1; 0; -1$ ) va 5 ta d-orbital ( $m=+2; +1; 0; -1; -2$ ) bo'ladi.

$n$  va  $l$  o'zgarmas bo'lsa,  $m$  ning energiyasi ham o'zgarmasdir. Masalan: 5d orbitallarning fazoda joylashishi (turli o'qlarda) o'zgarsa ham, energiyasi bir xildir.

4. Spin kvant soni  $m_s$  — maxsus mexanik miqdor bo'lib, elektronlarningo'z o'qi atrofida aylanishini ko'rsatadi. Uning son qiymatlari  $+1/2$  va  $-1/2$  bo'lishi mumkin.

## **Atom elektron qobig`larining tuzilishi. Kvant sonlar**

1. Elektron buluti haqida tushuncha:

- elektron bulutining zichligi.
- elektron buluti zichligining radial taqsimlanishi.
- atom radiusi haqidagi tushuncha.

2. Atomdagi elektron holatlarni tavsiflovchi kvant sonlar:

- bosh kvant soni( $n$ ),
- orbital yoki azimutal kvant soni,

3. s-, p-,d-,f-,h-elektronlar , magnit kvant soni( $m$ ), spin kvant soni( $s$ ).

4.Energetik holat, elektron qobiqcha, atom orbital (AO).

5. Pauli prinsipi va elektron qobiqchalarining sig`imi. Xund qoidasi va atom orbitallarning elektron bilan to`lib borish tartibi. Klechkovskiy qoidasi.

**Nurning kvant nazariyasi.** Rezerfordning ishlari N.Bor tomonidan rivojlanТИrildi. Uning ishlarida atom tuzilishi bilan spektrlarning xosil bo`lishi o`rtasida yaqin boglanish borligini ko`rsatdi. N.Bor atomi modelini yaratishda Plank (1913) yilda yaratgan kvant nazariyasiga asoslandi. Bu nazariya bo'yicha energiya yutilishi yoki ajralishida faqat porsiyalar holida bo'ladi dedi, yoki kvantlarda bo'ladi.

Kvant nazariyasi bo'yicha fotonning energiyasi nur chastotasi  $\nu$ , teng hy ga ( $h$  -plank doimiyligi  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Dj.s) elektron  $Ye_1$  energiyasi bilan orbitadan  $Ye_2$  energiyadagi orbitaga o'tishi uchun yutiladigan nur Plank formulasi bilan o'lchanishi kerak.

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Ko'zgalgan elektron (katta energiyali orbitadan o'tganda) kichik energiyali orbitaga "yiqiladi". Elektron bu energiyani Plank tenglamasi asosida (nur chastotasini) sochilayotgan nur kabi chiqaradi yoki yutadi.

Kvantlar nazariyasinining mohiyati shundan iboratki, nurlanish energiyasi ilgari qabul qilingandek, uzluksiz oqim bilan chiqib va yutilib turmay balki ayrim kichik va mutlaqo aniq porsiyalar-energiya kvantlari bilan chiqadi va yutiladi.

Nur chiqarayotgan qism energiyasining zapasi bir tekisda o'zgarmasdan to'satdan (sakrab-sakrab, kvantma-kvant o'zgaradi: jism kasr sondagi kvantlar chiqara olmaydi ham, yuta olmaydi ham.

Energiya kvantining kattaligi sochilayotgan energiyaning tebranishlar soniga bog'lik bo'ladi: tebranishlar soni qancha ko'p bo'lsa kvant mikdori ham shuncha katta bo'ladi. Nur energiyasining kvantlari fotonlar deb ataladi.

**N.Bor bo'yicha atom elektron qobig'inining tuzilishi.** 1913 yilda Daniya olimi N.Bor M.Plakning nurlanishning kvant nazariyasi asosida atom tuzilishini nazariyasini rivojlantirdi. Kvant nazariyasiga asoslanib, Bor atomlar ichida eng oddiy bo'lgan vodorod atomining modelini nazariy jihatdan isbotlab berdi va uzining postulatlarini yaratdi.

Elektron yadro atrofida xar qanday orbita bo'y lab emas, balki kvantlar nazariyasidan kelib chiqadigan ma'lum shartni qondiruvchi orbitalar bo'y labgina harakat qiladi. Bu orbitalar barqaror orbitalar deb ataladi. Elektron shu elektron uchun mumkin bo'lgan barqaror orbitalardan biri bo'y lab harakatlanayotganda mutlaqo energiya sochmaydi yoki yutmaydi.

Elektron bir orbitadan boshqasiga o'tganda chiqadigan energiya miqdori porsiyalar ya'ni kvantlar bilan o'zgaradi.

$$E_1 - E_0 = hV_1; \quad E_2 - E_0 = hV_2; \quad E_3 - E_0 = hV_3$$

Elektronning xar qaysi barqaror orbitadagi holatiga atom energiyasining ma'lum miqdor qimmati tug'ri keladi. Elektron birinchi orbitada xarakatlanayotganda, yadroga eng kuchli tortiladi, energiya qiymati esa eng kam bo'ladi. Atomning bunday holati normal holat deyiladi. Agar atomga energiya berilsa, masalan jism yoritilsa, elektron yadrodan uzoqroqdagi orbitalardan biriga ko'chadi, bunda uning yadroga tortilishi zaif bo'ladi, elektronning energiya qiymati katta bo'ladi. Atomning bunday xolati kuzg'algan holat deyiladi. Atom qo'zg'alish holatida sekundning milliondan bir ulushi qadar vaqt tura oladi, keyin elektron yana normal holatiga qaytadi. Bor vodorod spektrining bo'lish mexanizmini quyidagicha tushuntiradi. Atom uyg'onganda hamda elektronning

birinchi statsionar orbitadan uzoqroqdagi biror orbitaga o‘tishda va uning oldingi orbitaga qaytishda nurlanish sodir bo‘ladi, spektrda esa chizikchalar seriyasi hosil bo‘ladi. Bu seriya oddiy ko‘z bilan ko‘rib bo‘lmaydigan ultrabinafsha nurlari tug‘ri keladi. Elektron ikkinchi statsionar orbitadan uzoqroqdagi biror orbitaga o‘tib yana avvalgi orbitasiga qaytganda, spektrning ko‘rinadigan nurlariga tug‘ri keladigan chiziqlar seriyasi hosil bo‘ladi. Elektron uchinchi statsionar orbitadan biror uzoqroq orbitaga o‘tib yana avvalgi orbitasiga qaytganda, kurinmaydigan infraqizil nurlarga tug‘ri keladigan uchinchi chiziklar seriyasi hosil bo‘ladi. Bor o‘z nazariyasiga asoslanib vodorod spektrida bu uchta seriya chiziqlaridan tashqari yana ikki seriya borligini ilgaridan aytdi, ular ham keyinchalik kashf etildi. Shunday qilib Bor o‘zining nazariyasiga asoslanib atom yadrosining modelini vodorodning chiziksimon spektri bilan yaxshi bog‘lay oldi.

**Elektronning atomdagи energetik xolati.** Atom tuzilishini yanada chuqurroq tekshirish elektronning ikki xil tabiatи borligini ko‘rsatdi. Unda zarracha va to‘lqin xususiyati borligini ko‘rsatdi. Shuning uchun elektronning harakatini trayektoriya bo‘ylab qilingan harakat kabi tasvirlab bo‘lmaydi. Atom tuzilishining kvant ( tulqin) mexanikasiga asoslangan hozirgi zamon nazariysi elektronning atomdagи xususiyati juda murakkab ekanligini ko‘rsatadi. Elektronning atomdagи holatini belgilaydigan kattalik uning energiyasidir. Elektron energiyasining kattaligi butun son bilan ifodalanadi, u 1,2,3,4 va h.k. sonlar bo‘lishi mumkin. Bu son kvant soni deyiladi. Bosh kvant sonlarining qiymatiga mos ravishda 1,2,3,4,5,6,7 va h.k. energiya kavatlari bo‘lib, ular kvant qavatlari deyiladi va ba’zan (K,L,M,N,O,P,Q) xarflar bilan belgilanadi. Bitta kvant qavatining o‘zidagi elektronlar uchun atom energiyasining qiymati bir xil bo‘ladi: bunday holda elektronlar bitta energetik daraja ( pog’ona) da turibdi deyiladi. Bosh kvant soni ma’lum bir orbitaga muvofik keladigan energiya darajasini va bu orbitaning yadrodan qanchalik uzoqda ekanligini kursatdi  $n=1$  qiymat K kavatga tug‘ri keladi  $n=2$  qavatga va h.k. Orbital yoki yonaki kvant son (e) elektron harakat miqdorining orbita markaziga nisbatan momentini

harakterlaydi. Bu son elektron buluti shaklini (orbita shaklini) uning zich va bo'shligini, kalta va uzunligini belgilaydi.

Orbital kvant son, bosh kvant sondan 1 arifmetik qiymat kichik bo'ladi. n=1, ye = 0, n=2, ye = 0.1 va hk.

Magnit kvant soni (mh) elektron orbitasi tekisligining fazodagi vaziyatini belgilaydi yoki to'lqin mexanikasi tasavvurlariga binoan, elektron buluti cho'zilib ketgan yo'nalishni ifodalaydi. Bu son ham musbat, ham manfiy bo'lgan barcha butun sonlarga teng bo'ladi, bu sonlar chegarasida bo'ladi. Masalan, ye=0, m=0, ye =3 t =-3, -2,-1. 0,1,2,3 ga teng bo'lishi mumkin.

Spin kvant soni (ms) atomdagи elektron yadro atrofidagina aylanib qolmay, o'z o'ki atrofida ham aylanadi, bunda elektron ikkita karama-karshi yo'nalishda aylanishi mumkin. Elektronning bu aylanishi ("spin") spin kvant soni deb ataladi. Spin kvant soni faqat ikkita qiymatga musbat va manfiy yoki soat strelkasi bo'yab yoki unga qarshi harakat qilishi mumkin.

$$\begin{array}{ccc} & 1 & \\ + & \text{-----} & \text{va} & - & \text{-----} & \text{dir} \\ & 2 & & 2 & & \end{array}$$

**Ko'p elektronli atomlarning tuzilishi.** Vodoroddan tashqari barcha element atomlarida elektronning taqsimlanishi orbitalarda ancha murakkabdir. Energetik pog'onalar pogonachalarga bo'linadi va ular lotincha harflar bilan belgilanadi: s- pogonacha elektronlar bo'lib ular yadroga eng yaqin elektronlardir: r-pog'onacha elektronlar ikkinchi qavatchadagi elektronlar bo'lib s- qavatchadagi elektronlardan uzoqroqda joylashgan elektronlardir, d-uchunchi pogonacha f-to'rtinchchi pog'onagacha elektronlardir. Birinchi energetik pog'ona bitta s-qavatcha bo'ladi, ikkinchi energetik qavatda 2 ta s va r- qavatchalar, uchinchi energetik qavatda sp va d- qavatchalar, to'rtinchchi energetik qavatda s,r,d va f - qavatchalar bo'ladi. Elektronning atomdagи holatini quyidagicha tasvirlash qabul qilingan.

Oldin raqami bilan kvant qavatining nomeri, keyin xarf bilan pog‘onacha, yuqoriga xarfning o‘ng tomoniga shu pogonachadagi elektronlar soni yoziladi.

S - pog‘onachada -2 elektron ( $S^2$ )

P – pog‘onachada- 6 elektron ( $P^6$ )

d- pog‘onachada-10 elektron ( $d^{10}$ )

f – pog‘onachada-14 elektron ( $f^{14}$ )

g – pog‘onachada-18 elektron ( $g^{18}$ )

Ideal element uchun elektron formula quyidagicha yoziladi:

$S^2$ ,  $S^2P^6$ ,  $S^2P^6d^{10}$ ,  $S^2P^6d^{10}f^{14}$

Elektronning yadroga nisbatan joylashishini quyidagicha yozish mumkin.

S bundan ko‘rinaliki "

SP pog‘onacha elektronlar yadroga

SPd yaqin elektronlar bo‘lib yadroga

SPdf tortilishi kuchli, ammo energiya zapasi kichikdir,

SPdfg

r- qavatcha. S. ga nisbatan yadrodan uzoqroq joylashgan, demak yadroga tortilishi zaif, ammo energiya zapasi kattadir va h.k.

Xozir ma’lum bo‘lgan elementlar atomlarining hech qaysi kvant qavatida 32 tadan ortiq elektron yo‘q. Quyidagi formula yordamida har qaysi kvant qavatda elektronlarning mumkin bo‘lgan eng ko‘p miqdori quyidagicha topiladi.

$z = 2p^2$  (p-kvant qavatining nomeri)

$k = 1 \quad z = 2 \cdot 1^2 = 2$

$k = 2 \quad z = 2 \cdot 2^2 = 8$

$k = 3 \quad z = 2 \cdot 3^2 = 18$

va h.k.

Ko‘p elektronli atomlarning elektron formulasi, elementning qaysi katakda va qaysi davrda joylashganligiga qarab chiqariladi: Masalan,

$Li_2^1$	$1S^2 \ 2S^1$
$Na_2^8$	$1S^2 \ 2S^2 \ 2p^6 \ 3S^1$
$Se_8^9$	$1S^2 \ 2S^2 \ 2p^6 \ 3S^2 \ 3P^6 \ 3d^1 \ 4S^2$

### **Pauli printsipi. Gund va Klechkovskiy qoidalari.**

Pauli printsipi: Bir atomda to'rtala kvant sonlari bir-biriga teng bo'lган ikkita elektron bo'la olmaydi.

Klechkovskiyning 1-qoidasi : Ikki holatdan qaysi biri uchun  $l=n$  yig'indisi kichik bo'lsa, shu holatda turgan elektronning energiyasi minimal qiymatga ega bo'ladi.

Klechkovskiyning 2-qoidasi: Agar berilgan 2 holat uchun  $l=n$  yig'indisi bir hil bo'lsa, bosh kvant soni kichik bo'lган holat minimal qiymatga ega bo'ladi.

Atomda elektronlarni pog'onachalarga joylashtirishda quyidagi uch qoidani nazoratda to'tish kerak:

1. Har qaysi elektron minimal energiyaga muvofiq keladigan holatni olishga intiladi.
2. Elektronlarning joylanishi Pauli printsipiga zid kelmasligi lozim.
3. Ayni pog'onachada turgan elektronlar mumkin qadar ko'proq orbitallarda juftlashmaslikka intiladi (Gund qoidasi).

Qo'zg'almagan atom orbitalarining elektronlar bilan to'lish tartibi quyidagicha: avval eng kam energiyali orbital, so'ng energiyasi ko'proq bo'lган orbital to'ladi. Atom elektron orbitallarining to'lish tartibining bosh va orbital kvant sonlari qiymatlariga bog'liqligini V.M.Klechkovskiy o'z qoidalarida tushuntirtib bergen.

Masalan, kaliy va kalsiy atomlarining elektron tuzilishi bu qoidaga to'g'ri keladi: 3d-orbital ( $n=3, l=2$ ) uchun  $n=l$  ning yig'indisi 5 ga, 4s-orbital ( $n=4, l=0$ ) uchun esa  $n=l$  ning yig'indisi 4 ga teng. Binobarin, 4s-pog'onacha 3d-

pog' onachaga nisbatan oldin elektronlar bilan to'lishi kerak, haqiqatda shunday bo'ladi. Agar ikki orbital uchun  $n=1$  yig'indi bir xil qiymatga ega bo'lsa,

Klechkovskiyning ikkinchi qoidasi kuchga kiradi:  $n=1$  yig'indi bir xil bo'lganda orbitallarning to'lib borishi bosh kvant soni n qiymatining oshib borishi tartibida bo'ladi. Masalan, skandiy atomida  $n=1$  yig'indining qiymati bir xil bo'lgan 3 ta orbitallardan qaysi biri oldin elektronlar bilan to'lishi kerakq 3d-orbital ( $n=3, l=2$ ) uchun  $n=1$  qiymat 5 ga, 4p-orbital uchun ham ( $n=4, l=1$ ) va 5s-orbital ( $n=5, l=0$ ) uchun ham 5 ga teng. Klechkovskiyning ikkinchi qoidasiga muvofiq avval 3d-pog'onacha ( $n=3$ ) so'ng 4p-pog'onacha ( $n=4$ ) va oxirida 5s-pog'onacha ( $n=5$ ) elektronlar bilan to'lishi kerak. Natijada skandiy atomining elektron tuzilishi quyidagi formulaga to'g'ri keladi:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$$

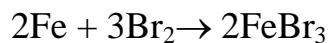
Qo'zg'almagan atom elektronlarining joylashishi quyidagi tartibda bo'ladi:  
 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s$ .

Elektronlarning energetik pog'ona va orbitallar bo'ylab joylanishini ayni elementning elektron konfiguratsiyasi deb yuritiladi. Masalan, natriy elementining elektron konfiguratsiyasi  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  shaklida yoziladi. Barcha elementlar uchun (vodorod va geliydan tashqari) sirtqi qavatning maksimal elektron siqimi 8 ga tengdir. Atomning sirtqi qavatidagi 8 ta elektron uni juda barqaror qiladi. Masalan, sirtqi qavatida 8 ta elektroni bo'lgan neon, argon, kripton va ksenon (shuningdek, ikki elektronli geliy) kimyoviy jihatdan juda barqaror moddalar bo'lib, ular kimyoviy reaksiyalarga juda qiyinlik bilan kirishadi. Asosiy guruppacha elementlari atomlarining sirtqi qavatidagi elektronlarining soni ayni guruhning nomeriga tengdir. Qo'shimcha guruhcha elementlarining sirtqi qavatida 2 tagacha elektron, sirtqidan oldingi qavatida 8 tadan 18 gacha elektron bo'ladi. Mis, xrom va boshqa ba'zi element atomlarining sirtqi qavatida 1 tadan elektron bo'ladi. Masalan, mis atomining ( $Z=29$ ) elektron konfiguratsiyasi  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^1$  ko'rinishiga ega, uni qisqacha KLM  $4s^1$  shaklida yozish mumkin.

**Elementlar davriyligi.** Agar sizdan «Elementlar davriyligi haqida qanday ma'lumotlarni aytish mumkin» deb so'ralsa, albatta, birinchi bo'lib ishqoriy metallarni misol tariqasida ko'rsatishingiz mumkin. Bizga yaxshi ma'lumki, litiy, natriy va kaliy suv bilan shiddatli reaksiyaga kirish-ganda juda ko'p miqdorda energiya ajralib chiqadi:



Yoki galogenlarni ham misol tariqasida ko'rsatish mumkin. Ularning barchasi metallar bilan tasirlashib, galogenlar hosil qilish jarayonida oksidlovchilik rolini o'ynaydi. Masalan: xlor, brom va yod temir bilan tasirlashib, temir (III)-galogenid hosil qiladi:



Shuningdek, inert gazlarni olib qaralsa, ularning barchasi nisbiy inert ekanligini, faqatgina bir necha barqaror birikmalargina hosil qila olishini kuzatish mumkin. Yuqorida keltirilgan barcha elementlarning kimyoviy va fizikaviy xususiyatlarining o'xshashligini e'tiborga olib, alohida guruhlarga ajratib, ularni atom og'irliklari ortib borishi tartibida joylashtirish orqali bu xususiyatlarni uzlukli, aniqroq aytilsa davriy suratda takrorlanishini kuzatish mumkin.

**D.I.Mendeleyevning davriy qonuni va kimyoviy elementlar davriy sistemasi. Elementlarning dastlabki klassifikatsiyasi.** XVIII asr oxirida 25 ta element ma'lum bo'lib, XIX asrning birinchi choragida yana 19 element kashf etildi. Elementlar kashf qilinishi bilan ularning atom massalari, fizik va kimyoviy xossalari o'rganib borildi. Bu tekshirishlar natijasida ba'zi elementlarning avvaldan ma'lum bo'lgan tabiiy guruhlarga (Masalan, ishqoriy metallar, ishqoriy-er metallar, galogenlar) o'xshash element guruhlari aniqlana bordi. Elementlar va ularning birikmalari haqidagi ma'lumotlar kimyogarlar oldiga barcha elementlarni guruhlarga ajratish vazifasini qo'ydi.

Lavuaze klassifikatsiyasi. 1789 yilda A.Lavuaze o'sha paytda ma'lum bo'lgan analiz jarayonida qech qanday parchalanishga uchramaydigan "oddiy moddalar"ni 4 ta sinfga ajratdi:

1. Issiqlik, yorug'lik va huddi kislorod, azot singari gazlar;
2. Oltingugurt, fosfor kabi kislotali oksid hosil qiluvchi elementlar;
3. Metallar ( Cu, Sn, Pb va hokazo);
4. Tuz hosil qiluvchi "oddiy er" moddalari. Bunday moddalarga ohak, barit, magneziya, glinozem, kremnezem va boshqalar kiritilishida noaniqlikka yo'l qo'ydi. Shuning uchun bu klassifikatsiya ham mukammal bo'la olgani yo'q.

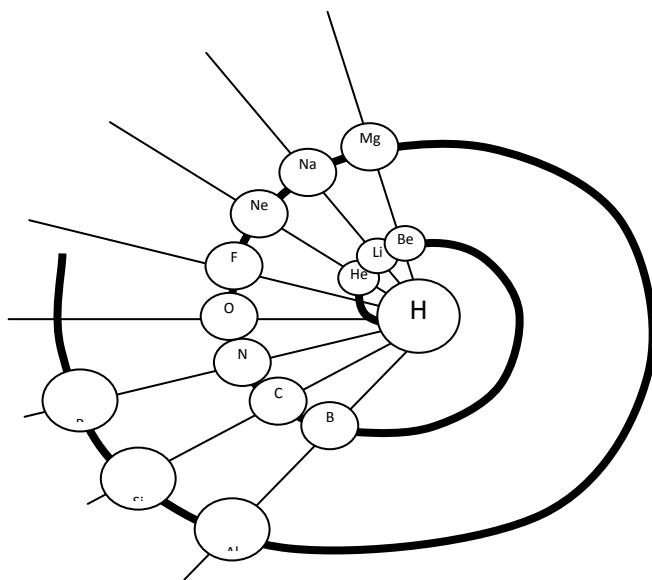
Bertselius klassifikatsiyasi. 1812 yilda Bertselius barcha elementlarni metallar va metalmaslarga ajratdi. Bu klassifikatsiya dag'al va noaniq edi, lekin shunga haramasdan xaligacha o'z kuchini yo'qotmay kelmoqda.

Triadalar qonuni. 1817 yilda nemis kimyogari Iogann Valfgang Debereyner (1780-1849) strontsiyning nisbiy atom massasi kaltsiy va bariy nisbiy atom massalarining o'rtacha qiymatiga yaqinligini kuzatdi. 1829 yilda Debereyner kimyoviy va fizik xossalari yaqin bo'lgan elementlarda yuqoridagi xususiyat mavjudligini aytdi va ularni triadalar deb atadi. O'sha paydo ma'lum bo'lgan elementlardan faqat ettita triada tuzish mumkin bo'ldi.

Triada	H.	A.	M.
1. Li - Na - K	7	23	39
2. S - Se - Te	32	79	128
3. Cl - Br - J	35,5	80	127
4. Ca - Sz - Ba	40	88	137

Elementlarni spiralsimon joylashtirish. 1863 yilda de Shankurtda elementlarni atom massasi va kimyoviy xususiyati orasidagi bog'lanish asosida spiralsimon joylashtirishni taklif etdi. U nisbiyy atom massasi eng kichik bo'lgan vodorod elementini spiral boshlanishi (konus uchi)ga joylashtirdi va qolgan elementlarni atom massalari ortib borish tartibida spiralga joylashtirib chiqdi. Spiral markazidan elementlar tomonga o'tkazilgan har bir chiziq bo'ylab o'xshash elementlar joylashganligini kuzatish mumkin.

Davriy jadvalning spiral formasi:



Shankurtua tomonidan tuzilgan elementlar kalassifikatsiyasining spiralsimon tuzilishi katta qiziqish uyg'otmadi.

**D.I.Mendeleyevning davriy qonuni.** Kimyoviy elementlarni sistemaga solishga bo'lган urinishlarning barchasi faqat elementlarning sinflarga bo'lish maqsadini ko'zlagan bo'lib, ayrim elementlarning o'xshash kimyoviy xossalariiga asoslanib, guruhlarga birlashtirishdan nariga o'tmadi. D.I.Mendeleyevdan avval olib borilgan ishlarning qech birida kimyoviy elementlar orasida o'zaro uzviy bog'lanish borligi aniqlanmadи.

D.I.Mendeleyev birinchi bo'lib hamma kimyoviy elementlar orasida qonuniy bog'lanish borligini kashf etdi. U elementlar sistematikasini yaratishda asos qilib, ularning nisbiy atom massalarini oldi.

1869 yilda D.I.Mendeleyev o'sha zamonda ma'lum bo'lган barcha elementlarni ularning atom massalari ortib borishi tartibida bir qatorga joylashtirdi va elementlarning xossalari ma'lum oraliqlarda, ya'ni davriy takrorlanishini aniqladi. Mendeleyev kashf etgan bu qonun davriy qonun deb yuritildi, uni

Mendeleyev quyidagicha tarifladi: «Oddiy jismlarning xossalari, shuningdek, elementlar birikmalarining shakl va xossalari elementlarning atom massalariga davriy ravishda bog'liq bo'ladi».

D.I.Mendeleyev davriy qonunni kashf etishda elementlarning atom massa qiymatlari hamda ularning fizik va kimyoviy xossalari e'tibor berdi.

Davriy ravishda o'zgaradigan, ya'ni bir necha elementdan keyin qaytariladigan kimyoviy xossalari quyidagilardan iborat:

1) elementning valentligi, 2) elementning yuqori oksid hamda gidroksidlarining shakllari, 3) ularning asos yoki kislota tabiat, 4) elementlar oksidlarining gidratlanishga intilishi va boshqalar. Elementlarni quyidagi fizik xossalardan davriylik uchraydi: 1) atom hajmlari, 2) atom va ionlarning radiuslari, 3) optik spektrlari, 4) ionlanish potentsiallari, 5) suyuqlanish va qaynash temperaturalari va boshqalar. Lekin elementlarning yadro zaryadlari, atom massalari, atom issiqlik siqimlari davriy ravishda o'zgarmaydi.

Bir-biriga o'xshash elementlarning sirtqi va sirtqidan oldingi qavatlarida elektronlarning joylashishi ham biri-birinikiga o'xshash bo'ladi. Elementlar xossalaring davriy o'zgarishiga sabab atomda elektronlarning ketma-ket joylashishi va har qaysi qavatda ma'lum sondagi elektronlarning mavjudligidir.

Elementning tartib nomeri shu element atom yadrosining musbat zaryadiga tengdir. Atom tuzilishi nazariyasiga binoan davriy qonun quyidagicha ta'riflanadi: oddiy modda (element) larning xossalari, shuningdek elementlar birikmalarining shakl va xossalari elementlarning atom yadrolari zaryadiga davriy bog'liqdir.

Elementlarning davriy sistemasi va uning tuzilishi. 1869 yilda D.I.Mendeleyev davriy sistemaning 1-variantini tuzdi. Bu sistemada 63 ta element bo'lib, ular 19 ta elementdan iborat gorizontal qator va 6 ta elementdan iborat vertikal qatorga joylanadi. Bu variantda o'xshash elementlar gorizontal qatorga joylangan, 4 ta element uchun bo'sh joy qoldirilgan. D.I.Mendeleyev ularning mavjudligini atom massa va xossalari oldindan aytib bergan. Bu variant uzun davrli variant deyiladi.

1871 yilda davriy sistemaning 2-varianti (qisqa davrli varianti) e'lon qilindi. U 1-variantning 90 (ga burilgan ko'zgudagi aksi edi. Unda 8 ta vertikal va 10 ta gorizontal qator bor edi. Bu variantga asoslanib, D.I.Mendeleyev urangacha 11 ta elementning va urandan keyin bir necha element kashf etilishini oldindan bashorat qildi. D.I.Mendeleyev bitta vertikal qatorga joylashgan o'xshash elementlarni guruh deb, har qaysi ishqoriy metaldan boshlanib, inert gaz bilan tugalanuvchi gorizontal qatorni davr deb atadi.

I-III-davr - kichik davrlar.

IV-YII-davr - katta davrlar.

Elementlarning kislородли va vodorodli birikmalardagi valentligi ko'rsatildi. Xossalari ketma-ketlikda o'zgaradigan elementlarning qatori, masalan, litiydan neongacha yoki natriydan argongacha bo'lgan sakkiz elementdan iborat qatorlar Mendeleyev tomonidan davrlar deb ataldi. Agar bu ikki qatorni birini tagiga ikkinchisini yozsak unda bu elementlar quyidagicha joylashishi mumkin:

Li	Be	B	C	N	O	F
Ne						
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Ar						

Bunda vertikal ustunlarga xossalari jihatidan bir- biriga o'xshash bir xil valentlikka ega bo'lgan elementlar joylashadi, masalan litiy va natriy, beriliy va magniy va qokazo.

Birinchi davrdan boshqa hamma davrlar ishqoriy metall bilan boshlanib, inert gaz bilan tugaydi. Katta davrlarda elementlarning soni ko'p bo'lganligi uchun bir elementdan ikkinchi elementga o'tganda elementlarning xossalari kichik davrdagilarga nisbatan birmuncha sust o'zgaradi. Katta davrlar juft va toq qatorlarga ega. har qaysi katta davrda elementlarning xossalari ishqoriy metaldan inert gazga o'tgan sayin ma'lum qonuniyat bilan o'zgarib boradi. Bundan tashqari, elementlarning xossalari har bir juft qator ichida va har bir tok qator ichida ham ma'lum ravishda o'zgaradi. Sakkizinch qatorda lantan (57- element) dan keyin o'z

xossalari bilan bir-biriga va lantanga o'xshash 14 ta element joylashgan. Bu elementlar lantanoidlar nomi bilan yuritiladi va jadvalda alohida bir qatorga joylashtirilgan. O'ninchi qatorda aktiniy (89- element) dan keyin o'z atom tuzilishlari bilan aktiniy atomiga o'xshash 14 ta element joylashgan, ular aktinoidlar deb ataladi va alohida qatorga joylashtirilgan.

Jadvalning vertikal ustunlarida yoki guruhlarda o'xshash xossalarga ega bo'lган elementlar joylashtirilgan, shuning uchun har bir vertikal guruh guyoki elementlarning tabiiy oilasini tashkil etadi. Jadvalda bunday guruhlarning soni 8 ta bo'lib, guruh nomerlari rim rakamlari bilan ko'rsatilgan.

II va III davr elementlarini D.I.Mendeleyev tipik elementlar deb atadi. har qaysi guruh ikkita guruhchaga bo'linadi. Tipik elementlarga ega guruhcha asosiy guruhcha nomi bilan yuritildi. Katta davrlarning toq qatorlari elementlari esa yonaki yoki qo'shimcha guruhcha deb ataldi.

Davriy sistemada elementlar o'rtasidagi o'xshashlik 3 yo'nalishda namoyon bo'ladi.

1. Gorizontal yo'nalishda.
2. Vertikal yo'nalishda.
3. Diogonal yo'nalishda.

Elementlarning xossalari (atom massasi, valentliklari, kemyoviy birikmalarining asos yoki kislotalilik xususiyatlari va qokazo) davriy sistemada davr ichida ham, guruh ichida ham ma'lum qonuniyat bilan o'zgaradi. Binobarin, har qaysi element davriy sistemada o'z urniga ega va bu o'rinni o'z navbatida ma'lum xossalar majmuisini ifodalaydi va tartib nomeri bilan xarakterlanadi. Shu sababli agar biror elementning davriy sistemada tutgan o'mni ma'lum bo'lsa, uning xossalari haqida to'la fikr yuritish mumkin. Kemyoviy elementning davriy sistemadagi o'rniga qarab uning elektron tuzilishini aniqlash mumkin. Buning uchun quyidagi qonuniyatlarni bilish kerak.

1. Atomdagi elektronlar joylashadigan energetik pog'onalarining soni elementlar davriy sistemasidagi davr nomeriga teng bo'ladi.

2. Asosiy guruhcha elementlari atomlari tashqi energetik pog'onasidagi elektronlar soni shu element joylashgan davriy sistemaning guruh nomeriga teng. Masalan, 20-element kalsiy II-guruhning asosiy guruhchasida, 4-davrda joylashgan. Kalsiy atomining tashqi pog'onasidagi elektron konfiguratsiyasi  $4s^2$  dir. Surma 51-element bo'lib, u V-guruhning asosiy guruhchasi va 5-davrda joylashgan. Uning tashqi pog'onasining elektron konfiguratsiyasi  $5s^25p^3$  dir. Asosiy guruhcha elementlarining tashqi energetik pog'onasidagi elektronlar kimyoviy o'zaro ta'sirlashadigan valent elektronlar hisoblanadi.
3. III-VII guruhlarning qo'shimcha guruhchalari elementlari hamda VIII-guruhning qo'shimcha guruhchasi 3 ta element (Fe, Ru, Os)ning atomlaridagi tashqi energetik pog'onaning s-pog'onachasidagi va tashqidan oldingi energetik pog'onaning d-pog'onachasidagi elektronlarning umumiyligi soni guruh soniga teng. Masalan, reniy 6-davr VII-guruhchasing qo'shimcha guruh-chasida joylashgan, uning valent qavatlarining elektron konfiguratsiyasi  $5d^5\ 6s^2$  dir.
4. I va II-guruhning qo'shimcha guruhchasi elementlarida tashqidan oldingi energetik pog'onaning d-pog'onachasi elektronlarga to'lgan ( $d^{10}$ ) bo'lib, tashqi energetik pog'onadagi elektronlar soni guruh nomeriga teng. Masalan, simobning elektron formulasining ohiri  $5d^{10}6s^2$  ko'rinishida bo'ladi.
- Davriy qonun va davriy sistemaning ahamiyati. D.I.Mendeleyev davriy qonuni hozirgi zamon kimyosiga asos soldi, uni yagona butun fanga aylantirdi. Akademik N.G.Zelinskiy aytganidek, davriy qonun — «koinotdagi barcha atomlar o'zaro bog'liqligini kashf etilishi» bo'ldi. Kimyo bayoniy fandan amaliy fanga aylandi. Davriy qonun kashf etilishi bilan kimyoda ilmiy bashorat qilish mumkin bo'ldi. Davriy sistema kashf qilingandan keyingi yillarda bir necha elementlar kimyogarlar tomonidan topildi. Topilgan elementlarning xossalalarini o'rganishda davriy jadval asos sifatida xizmat qildi va xizmat qilib kelmoqda.

## **1.4-§ Atomning xossalari. Elektromanfiylik.**

**Ionlanish energiyasi va potentsiali. Elektronga moyillik.** Atomlarning o'lchamlari, ionlanish energiyasi, elektronga moyilligi, elektromanfiyligi, oksidlanish darajasi kabi xossalari atomning elektron konfiguratsiyasiga bog'liq. Element tartib nomerining ortishi bilan bu xossalarning o'zgarishida davriylik kuzatiladi. Atomlarning eng muhim davriy xossalari bilan tanishaylik. Elektronlarning harakati to'lqinsimon xaraktyerde bo'lganligi sababli atomlarning qat'iy belgilangan chegarasi bo'lmaydi. hisoblashlarda effektiv yoki shartli radiuslar deyiladigan radiuslaridan foydalilanadi.

Davrda atom radiusi, umuman, chapdan o'ngga tomon kamayib boradi. Bu yadro zaryadi ortganda elektronlarning tortilish kuchi ko'payishi bilan tushuntiriladi. Guruhchalarda yuqoridan pastga tomon atom radiusi kattalashib boradi. Bu holda qo'shimcha elektron qavat paydo bo'lishi hisobiga atomning hajmi va demak, uning radiusi kattalashadi.

**Atomning ionlanish energiyasi** — element atomidan elektronni ajratish uchun zaruriy energiyadir; bunda tegishli kation hosil bo'ladi. Bu energiya odatda elektronvoltlarda ifodalanadi. Bitta davr elementlari uchun ionlanish energiyasi chapdan o'ngga tomon ortib boradi, chunki yadroning zaryadi ortadi. Guruhchada yuqoridan pastga tushilganda elektronning yadrodan uzoqligi ortganligi sababli ionlanish energiyasi kamayadi.

Ionlanish energiyasi elementlarning kimyoviy xossalarini belgilaydi. Uning kattaligi elektronning yadro bilan bog'lanish puxtaligini harakterlaydi va elementning metallilik o'lchami bo'lib xizmat qiladi. Masalan, ionlanish energiyasi kamroq bo'lgan ishqoriy metallar yaqqol ifodalangan metallik xossalarini namoyon qiladi. Nodir gazlarning kimyoviy inertligi ularning ionlanish energiyasi yuqoriligi bilan bog'liq.

Atomlar elektronlar beribgina qolmay, ularni biriktirib olishi ham mumkin. Bunda tegishli anion hosil bo'ladi. Atomga bitta elektron birikkanida ajralib

chiqadigan energiya **elektronga moyillik** deyiladi. Odatda elektronga moyillik ionlanish energiyasi singari elektron-voltlarda ifodalanadi. Ayrim elementlarning elektronga moyillik qiymati noma'lum, ularni o'lchash ancha qiyin.

Elektronga eng moyil elementlar VII-guruh elementlari galogenlardir.

Elektromanfiylikka hozirgi ta'rifni 1932-yilda Amerika olimi L.Poling berdi. U birinchi elektromanfiylik shkalasini ham taklif etdi. Poling ta'rifiga ko'ra elektromanfiylik molekuladagi atomning elektronlarni o'ziga tortish xususiyatidir. Ravshanki, nodir gazlarda elektromanfiylik bo'lmaydi, chunki ular atomlarining tashqi pog'onasi to'lgan va barqaror. Elektromanfiylikni miqdor jihatdan xarakterlash uchun atomning ionlanish ( $J$ ) va elektronga moyillik ( $E$ ) energiyalarini arifmetik yig'indisiga teng energiyani hisoblash taklif etilgan, ya'ni

$$X = J + E$$

bu yerda:  $X$  – atomning va elementning elektromanfiyligi.

Misol uchun fitor va litiy uchun  $X$  ni topamiz. Yo'riqnomalar (spravochnik) jadvallarda quyidagilarni topamiz:

$$J_F = 17,42 \text{ eV};$$

$$E_F = 3,62 \text{ eV};$$

$$J_{Li} = 5,39 \text{ eV};$$

$$E_{Li} = 0,22 \text{ eV}.$$

Bu holda

$$X_F = 17,42 + 3,62 = 21,04 \text{ eV},$$

$$X_{Li} = 5,39 + 0,22 = 5,61 \text{ eV};$$

Ftorda  $J + E$  ning qiymati eng katta, shu sababli u eng elektromanfiy element hisoblanadi.

Ishqoriy metallar atomlarining elektromanfiyligi eng kichik qiymatga ega.

Odatda Li ning elektromanfiyligi 1 ga teng deb olingan va boshqa elementlar nisbiy elektromanfiyligining oddiy va taqqoslash uchun qulay bo'lgan kattaliklar olinadi (uni x orqali belgilaymiz):

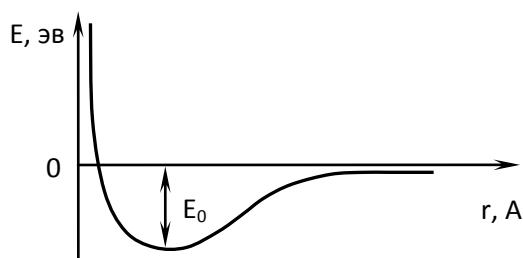
$$x_{Li} = 1, x_F = 21,04 / 5,61 = 4 \text{ va hakozo.}$$

Hozirgi vaqtida atomlarning elektron tuzilishi va ularning radiuslari haqidagi ancha aniq ma'lumotlar asosida tuzilgan jadvaldan (1-jadval) keng foydalaniladi.

Shuni ta'kidlab o'tish kerakki, kimyoga oid turli kitoblarda keltiriladigan nisbiy elektromanfiylik kattaliklari bir-biridan qisman farq qiladi. Bunga sabab shuki, ular muayyan tahmin va istisnolarga asoslanib, turli usullar bilan hisoblab chiqarilgan.

### **1.5-§ Kimyoviy bog'lanish va uning turlari.**

**Kimyoviy bog'lanishning umumiylar xarakteristikasi.** Molekuladagi atomlarni ushlab turuvchi kuchlarning yig'indisiga kimyoviy bog'lanish deb ataladi. Kimyoviy bog'lanish vujudga kelishiga sabab shundaki, atom yoki ionlar bir-biri bilan tasirlashganda ularning energiya zahiralari har biri ayrim-ayrim holda bo'lganlaridagiga qaraganda kamroq qiymatga ega bo'ladi, buning natijasida sistema barqaror holatga o'tadi. Agar biror sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda uning energiya zahirasi kamaysa, bu hodisa sistemaning energetik afzallik xossasi deb yuritiladi.



Demak, atomlardan molekulalar hosil bo'lishining sababi sistemada energetik afzallikning sodir bo'lishidir. Kimyoviy bog'lanish bog'lanish energiyasi, bog'lanish uzunligi va valentliklararo burchak nomli kattaliklar bilan xarakterlanadi. Kimyoviy bog'ni uzish uchun zarur bo'lган energiya bog'lanish

energiyasi deyiladi. Har bir bog' uchun to'g'ri keladigan bog'lanish energiyasining qiymati 200-1000 kJ/mol ga teng. Masalan,  $\text{CH}_3\text{F}$  da C-F bog'lanish energiyasi 487 kJ/mol ga teng. Molekulada atomlar markazlari orasidagi masofa bog'lanish uzunligi deb yuritiladi. Bog'lanish uzunligi molekula hosil qiluvchi atomlarning tabiatiga, bog'lanish turiga, element valentligiga bog'liq bo'ladi.

Molekulani tashkil qilgan atomlar valentliklari orasidagi burchak turlicha bo'ladi va uni valentliklararo burchak nomi bilan ataladi. Masalan, suv molekulasida kislorod valentliklari orasidagi burchak  $104,5^{\circ}$  ga,  $\text{H}_2\text{S}$  da oltingugurt valentliklari orasidagi burchak  $292,2^{\circ}$  ra teng, metanda esa uglerodning to'rttala valentliklari orasidagi burchak  $109,28^{\circ}$  ni tashkil qiladi.

Atomlar o'zaro birikib uch xil zarrachalar — molekulalar, ionlar va erkin ralikallar hosil qiladi. Molekula moddaning mustaqil mavjud bo'la oladigan eng kichik zarrachasidir. Inert gazlarning molekulalari odatdagি sharoitda bir atomli, polimer moddalarning molekulalari esa ko'p atomli hisoblanadi.

Atom yoki molekulalarning elektron berishi yoki qabul qilib olishi natijasida hosil bo'ladigan zarrachalar ionlar deb ataladi. Ionlar musbat va manfiy zaryadli bo'ladi. Modda tarkibida musbat va manfiy ionlar o'zaro bog'langan bo'ladi. To'yinmagan valentlikka ega bo'lgan zarrachalar erkinralikallar деб аталади. Masalan, -CN, -OH, -CH, -NH lar erkin ralikallardir. Odatdagи sharoitda erkin ralikallar uzoq vaqt mavjud bo'la olmaydi. Lekin kimyoviy jarayonlarning borishida erkin ralikallar muhim rol o'ynaydi.

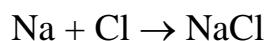
Atomdan bitta elektronni ajratib olish uchun sarflanadigan energiya ionlanish potentsiali deb ataladi.

Li uchun  $I = 5,39$ ; Be uchun  $I = 9,32$ ; F uchun  $I = 17,32$ .

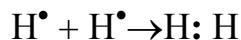
Ionlanish potentsiali kichik bo'lsa, metallik xossa kuchli bo'ladi va aksincha ionlanish potentsiali katta bo'lsa, metallik xossa kuchsiz bo'ladi.

**Ionli bog'lanish.** Ionli bog'lanish elektrostatik nazariya asosida tushuntiriladi. Bu nazariyaga muvofiq atomning elektron berishi yoki elektron biriktirib olishi natijasida hosil bo'ladigan qarama-qarshi zaryadli ionlar

elektrostatik kuchlar vositasida o'zaro tortishib tashqi qavatida 8 ta (oktet) yoki 2 ta (dublet) elektroni bo'lgan barqaror sistemani hosil qiladi. Ion bog'lanishli molekulalar nihoyatda kam uchraydi. Bunday moddalar asosan kristall holatda uchraydi. Shuningdek, suvli eritmalarda ion bog'lanishli molekulalar bo'lmaydi, faqatgina ularning nuqlarida ionli bog'lanishli molekulalar uchraydi. Ionli bog'lanishni tushuntirish uchun NaCl moddasini oddiy moddalardan hosil bo'lishi asosida tushuntiriladi.



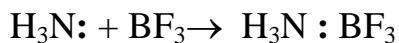
**Kovalent bog'lanish.** Ko'pgina noorganik va organik moddalarning tuzilishini 1916-yilda Lyuis tomonidan yaratilgan kovalent bog'lanish nazariyasi orqaligina izohlash mumkin bo'ladi. Kovalent bog'lanish nazariyasi asosida «sirtqi qavati sakkiz (yoki ikki) elektronidan iborat atom barqaror» degan tushuncha yotadi. Bu bog'lanishda barqaror konfiguratsiya bir atomdan ikkinchi atomga elektron ko'chishi natijasida emas, balki ikki atom orasida bir yoki bir nechta umumiy elektron juftlar hosil bo'lishidan kelib chiqadi. Elektron juftlar hosil bo'lishida ikkala atom ham ishtirok qiladi. Shuning uchun har bir atom umumiy juft uchun o'zidan albatta elektron beradi. Kovalent bog'lanish hosil bo'lishini bir necha misollarda kuzatish mumkin. Har birida bittadan elektron bo'lgan ikki vodorod atomlari o'zaro yaqinlashganida vodorod molekulasini ( $\text{H}_2$ ) hosil qiladi. Bu jarayon quyidagicha ifoda qilinadi:



Kovalent bog'lanish bir xil bo'limgan ikki atom orasida hosil bo'lsa elektron juft ikki atomga nisbatan simmetrik joylashmaydi. Bu molekulalarda qarama-qarshi zaryadlarning «og'irlik markazlari» bir nuqtada yotmaydi. Shuning uchun ular polyar (qutbli) molekulalar deb ataladi va bog'lanish qutbli kovalent bog'lanish deyiladi. Qutbli birikmalarga suv, ammiak, vodorod ftorid va boshqalar misol bo'ladi. Suv molekulasida elektron juftlar vodorod atomidan kislorod atomi tomonga surilgan bo'ladi.

Ko'p atomli murakkab moddalarda molekulaning bir qismidagi atomlar o'zaro polyarmas yoki polyar bog'lanish bilan, ikkinchi qismidagi atomlar esa ion bog'lanish bilan birikkan bo'ladi. Masalan,  $\text{KHSO}_4$  moddasida  $\text{K-O}$  bog'lanish ionli,  $\text{N-O}$ ,  $\text{S-O}$  bog'lanishlar qutbli kovalent harakteriga egaligini ko'rish mumkin. Shuningdek,  $\text{N}_2\text{O}$  molekulasida  $\text{N-O}$  bog'lanish qutbli va  $\text{O-O}$  bog'lanish qutbsiz xarakterga ega bo'ladi.

**Donor-aktseptor bog'lanish.** Kovalent bog'lanishni hosil qiluvchi elektronlarning biri dastlab bir atomda, ikkinchisi ikkinchi atomda bo'lishi shart emas, bu juftlar bog'lanish hosil bo'lishidan avval o'zaro birikuvchi atomlarning faqat birida bo'lib, ikkinchi atomda bo'sh orbitallar mavjud bo'lsa, kovalent bog'lanishning yana bir turi — donor-aktseptor yoki koordinatsion bog'lanish hosil bo'ladi. Bog'lanish hosil bo'lishi uchun o'zining elektron juftini beradigan atom yoki ion donor, bu elektron juftni o'zining bo'sh orbitaliga qabul qiladigan atom yoki ion aktseptor deb ataladi. Koordinatsion bog'lanishning yuqoridagi tarzda hosil bo'lishini donor-aktseptor mexanizm deb ham ataladi. Donor-aktseptor bog'lanish ikki xil molekula orasida ham yuzaga chiqishi mumkin. Masalan,



Bu yerda  $\text{NH}_3$  elektron juftli donor bo'lib,  $\text{BF}_3$  bu elektron juft uchun aktseptordir.

$\text{SO}$  molekulasida ham ichki donor-aktseptor bog'lanish mavjuddir. Bunda uglerod aktseptor, kislород donor vazifasini o'taydi.

**Metall bog'lanish.** Ko'pchilik metallarning o'zlariga xos bir necha xususiyatlari mavjud bo'lib, bu bilan ular boshqa oddiy va murakkab moddalardan farq qiladi. Metallarning suyuqlanish va qaynash haroratlarining yuqori bo'lishi, metall sirtidan yorug'lik va tovushning qaytishi, ulardan issiqlik va elektrning yaxshi o'tishi, zarba tasirida yassilanishi kabi xossalari metallarning eng muhim fizik xossalardir. Bu xossalalar faqat metallarga mansub bo'lgan metall bog'lanish mavjudligi bilan tushuntiriladi.

Metall atomida valent elektron soni u qadar ko'p emas, lekin metall atomida elektronlar bilan to'lmanan orbitallar ko'pdir. Valent elektronlar metall atomining yadrosi bilan bo'sh bog'langan, shuning uchun elektronlar metallning kristall panjarasi ichida erkin harakat qiladi. Metall tuzilishini quyidagicha tasavvur qilish kerak: metallning kristall panjara tugunlarida (uchlarida) musbat zaryadli metall ionlari zinch joylashgan bo'lib, panjara ichida erkin elektronlar harakat qiladi. Bu elektronlarning harakati gaz qonunlariga bo'ysunganligi uchun ularni elektron gaz deb ataladi.

Demak, nisbatan ancha kam miqdordagi valent elektronlar ko'p miqdordagi metall ionlarini bir-biri bilan bog'lab turadi. Shu bilan birga bu elektronlar erkin harakatlana oladi. Binobarin, metallarda kimyoviy bog'lanishning harakatchan turi, yani kuchli lokallanmagan bog'lanish borligini ko'rish mumkin. Bu bog'lanish metall bog'lanish deb yuritiladi.

**Vodorod bog'lanish.** Yuqorida aytib o'tilgan ionli, kovalent, donor-aktseptor va metall bog'lanishlar kimyoviy bog'lanishning asosiy turlaridir. Bundan tashqari vodorod bog'lanish hamda molekulalararo tortishish kuchlari (Vander-Vals kuchlari) kabi ikkinchi darajali bog'lanishlar ham mavjudligi aniqlangan. Orientatsion va dispersion, polyarizatsion kuchlar ham shular jumlasiga kiradi.

Vodorod bog'lanishning asosiy mohiyati shundan iboratki, biror modda molekulasida ftor, kislород va azot atomlari kabi elektromanfiy elementlarning atomlari bilan birikkan bir valentli vodorod atomi yana boshqa ftor, kislород va azot atomlari bilan kuchsiz bog'lanish xususiyatiga ega. Buni quyidagi misollardan oson tushunish mumkin. Masalan, HF da vodorod atomi elektroni ftor atomiga yaqin joylashganligi tufayli shartli ravishda vodorod atomi musbat zaryadga ega bo'lib qoladi, yani vodorod ioni hosil bo'ladi deyish mumkin.

Ftor yoki kislород atomining juft elektronlari vodorod ionini o'ziga tortadi, natijada vodorod atomi ikki tomondan bog'lanib qoladi: H-F....H-F....H-F umuman (HF); бу yerda n=2,3,4,5,6 bo'lishi mumkin

## **2 BOB. KIMYOVİY KINETİKA VA KIMYOVİY MUVOZANAT. ERİTMALAR.**

### **2.1-§ Kimyoviy jarayonlarning umumiylarini. Kimyoviy kinetika.**

**Kimyoviy reaksiya tezligi.** Kimyoviy reaksiyalar turli xil tezlikda sodir bo'ladi. Ulardan ba'zilari sekundning mingdan bir ulushida sodir bo'lsa, ayrimlari minutlar, soatlar, kun, oylar va yillar davomida amalga oshadi.

Shunday reaksiyalar ham ma'lumki, ular sharoitga qarab tez va sekin amalga oshishi mumkin, masalan: yuqori haroratda tez, sovuqda sekin borishi mumkin. Bu reaksiyalarning tezliklari orasidagi farq katta bo'lishi mumkin.

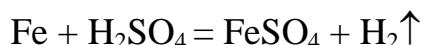
Modda va moddalar yig'indisiga kimyoda sistema deyiladi. Sistemalar gomogen va geterogen sistemalarga bo'linadi.

Bir xil fazadan tashkil topgan sistema gomogen, har xil fazadan tashkil topgan sistema geterogen sistema deb ataladi. Sistemaning boshqa qismlaridan chegara sirtlari bilan ajralib turuvchi qismiga faza deb ataladi. Gomogen sistemaga gazlar aralashmasi, chin eritmalar, metallarning qotishmasini, geterogen sistemalarga esa dag'al dispers sistemalar, aralashmalar va hokazolar misol bo'ladi.

Gomogen sistemada boradigan (gomogen reaksiyalar) va geterogen sistemada boradigan (geterogen reaksiyalar) reaksiyalar bir birlaridan farq qiladi. Gomogen sistemada reaksiya sistemaning butun hajmi bo'yicha ketadi. Masalan, sulfat kislotasiga natriy tiosulfat eritmasi aralashtirilsa, butun hajmi bo'yicha oltingugurt hosil bo'lib, eritmaning loyqalanishi kuzatiladi:



Geterogen sistemalarda esa sistemani tashkil etuvchi fazalar sirtidagina reaksiya amalga oshadi. Masalan, metallning kislotada erishi:



Bu reaksiya faqat metall sirtida sodir bo'ladi, chunki reaksiyaga kirishuvchi ikkala modda shu sirtda bir biri bilan to'qnashadi.

Gomogen reaksiya tezligi geterogen reaksiya tezligidan farq qiladi va ular har xil aniqlanadi. Gomogen reaksiya-ning tezligi reaksiyaga kirishayotgan yoki hosil bo'layotgan mod-dalardan birortasining kontsentrasiyasini vaqt birligi ichida o'zgarishi bilan aniqlanadi. Geterogen reaksiyaning tezligi esa vaqt birligi ichida faza sirtining yuza birligida reaksiyaga kirishgan yoki hosil bo'lган moddalarning miqdori bilan aniqlanadi.

Gomogen reaksiya tezligini matematik usulda quyidagicha ifodalanadi.

$$V_{\text{gomogen}} = \frac{C}{t}$$

Geterogen reaksiya tezligi:  $V_{\text{geterogen}} = \frac{n}{S} \cdot t$

**Kimyoviy reaksiya tezligining reaksiyaga kirishuvchi moddalar kontsentrasiyasiga bog'liqligi.** Massalar ta'siri qonuni. Kimyo sanoatida moddalarni ishlab chiharish apparatlarining o'lchami va unumdorligi, hosil qilinadigan mahsulot miqdori reaksiyaning tezligiga bog'liq. Mahsulot moddalari unumdorligini oshirish va chiqindi moddalar miqdorini kamaytirish kimyo sanoatining muhim vazifalaridan biridir. Shuning uchun kimyoviy reaksiyalar va ularga ta'sir etuvchi omillar o'rganiladi. Kimyoviy reaksiyalar tezliklari haqidagi kimyoning bo'limi kimyoviy kinetika deyiladi. Kimyoviy reaksiya tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar kontsentrasiyasi, harorat, katalizator, moddalar tabiatи va boshqa omillarga bog'liq.

Moddalar kontsentrasiyalarining kimyoviy reaksiya tezligiga ta'sirini ifodalovchi qonun 1867-yilda norvegiyalik olim K.Guldberg va P.Vaage tomonidan taklif etilgan bo'lib, **massalar ta'siri qonuni** deb ataladi:

O'zgarmas haroratda kimyoviy reaksiya tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalarning kontsentrasiyalari ko'paytmasiga to'g'ri proporsionaldir.

A + B = C reaksiya uchun:

$$v = k [A][B] \quad \text{bo'ladi.}$$

bu yerda:  $v$  - reaksiya tezligi;

$k$  - tezlik konstantasi;

$[A], [V]$  - reaksiyaga kirishuvchi moddalar kontsentrasiyalari, mol/l.

Agar  $aA + bB = C$  bo'lsa,

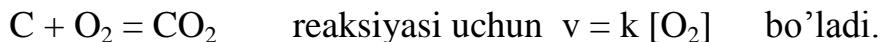
$$v = k[A]^a[B]^b \quad \text{bo'ladi.}$$

Massalar ta'siri qonunini azot(II)-oksidning oksidlanish reaksiyasi misolida quyidagicha ifodalanadi:



$$v = k [\text{NO}]^2[\text{O}_2].$$

Geterogen reaksiyalarda massalar ta'siri qonuni tenglamasiga faqat gaz yoki suyuq fazalarda bo'lgan moddalarining kontsentrasiyalari kiritiladi. Masalan:



**Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligi. Vant-Goff qonuni.** Kimyoviy reaksiya tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar zarrachalari o'rta sidagi to'qnashuvlar soniga bog'liq bo'ladi. Ma'lumki, harorat oshirilganda, zarrachalarning harakatchanligi ortadi. Natijada to'qnashuvlar soni ham ortadi. Demak, reaksiyaning tezligi harorat ko'tarilishiga proportsional ravishda ortadi.

Molekulalarning to'qnashishi natijasida yangi modda hosil bo'lishi uchun zarur bo'lgan qo'shimcha energiya ayni reaksiyaning aktivlanish energiyasi deyiladi. Aktivlanish energiyasiga ega bo'lgan molekulalar aktiv molekulalar deyiladi. Harorat ko'tarilishi bilan aktiv molekulalar soni ortadi.

### Vant-Goff qonuni:

Harorat har  $10^0 \text{ C}$  ortganda kimyoviy reaksiya tezligi 2-4 marta ortadi.

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

bu yerda:  $V_{t_1}, V_{t_2}$  - reaksiyaning tegishlicha boshlang'ich ( $t_1$ ) va oxirigi ( $t_2$ ) temperaturadagi tezliklari;  $\gamma$  -reaksiya tezligining temperatura koeffitsenti. U reaksiyaga kirishayotgan moddalarning temperaturasi  $10^0\text{C}$  ko'tarilganda reaksiyaning tezligi necha marta ortishini ko'rsatadi. Misol: Reaksiya  $298\text{ K}$  da  $32\text{ min.}$  davomida tugaydi. Agar reaksiyaning temperatura koeffitsenti  $4$  ga teng bo'lsa, shu reaksiya  $348\text{ K}$ .da necha minutdan keyin tugaydiq Temperatura  $298\text{ K}$  dan  $348\text{ K}$  ga ko'tarilganda Vant-Goff qoidasiga ko'ra reaksiyaning tezligi:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = 4^{\frac{348-298}{10}} = 4^5 = 1024 \text{ marta ortadi.}$$

Binobarin, agar bu reaksiya  $298\text{ K}$  da  $32\text{ min.}$  da tugasa,  $348\text{ K}$  da u  $1,8\text{ sek}$  da tugaydi ( $32\text{ min.} : 1024 = 0,03\text{ min} = 1,8\text{ s}$ ). Vant-Goff qoidasi taqrifiy bo'lib, uni reaksiya tezligiga temperaturaning ta'sirini taxminiy baholash uchungina tatbiq etish mumkin.

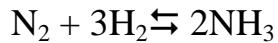
## **2.2-§ Kimyoviy muvozanat. Kataliz.**

**Qaytar va qaytmas reaksiyalar.** Kimyoviy reaksiyalarni ikki xil guruhga bo'lish mumkin: qaytar va qaytmas reaksiyalar. Qaytmas reaksiyalar oxirigacha, ya'ni o'zaro reaksiyaga kirishuvchi moddalardan biri batamom sarf bo'lguncha boradi. Masalan:



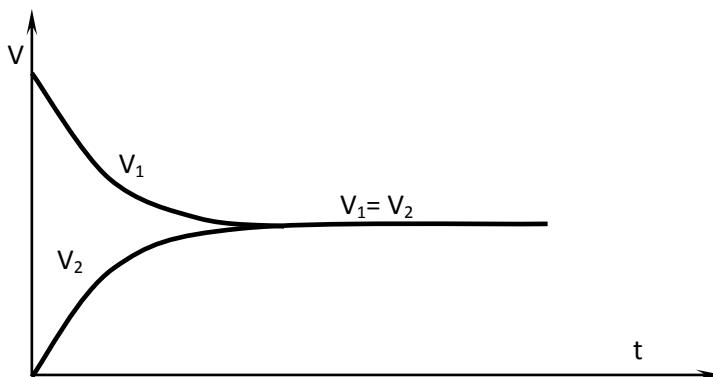
Berilgan reaksiyada nitrat kislota etarli bo'lsa, reaksiya rux batamom erib bo'lgach tugaydi. Agar rux metali ortiqcha olingan bo'lsa, reaksiya nitrat kislotasi butunlay tugagach to'xtaydi. Agarda rux nitrat eritmasi orqali azot (IV)-oksid gazi o'tkazilsa, nitrat kislota va rux metali hosil bo'lmaydi, ya'ni reaksiya teskari yo'nalishda bormaydi. Demak, bu reaksiya qaytmas reaksiyadir.

Qaytar reaksiyalar oxirigacha bormaydi. Bunday reaksiyalarda reaksiyaga kirishuvchi moddalardan hech biri to'liq sarf bo'lmaydi. Qaytar reaksiyalar to'g'ri yo'nalishda ham, teskari yo'nalishda ham boradi. Masalan, ammiak sintezi:



Reaksiya uchun sharoit yaratilgandan keyin gazlar aralashmasi analiz qilinsa, sistemada faqat reaksiya mahsuloti bo'libgina qolmay, dastlabki moddalar ham bo'ladi. Demak, ammiak sintezi qaytar reaksiyadir.

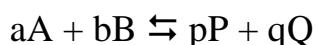
Ikki qarama-qarshi yo'nalishda boradigan jarayonlar **qaytar reaksiyalar** deyiladi. Qaytar reaksiyalarda tenglik o'rniga harama-qarshi strelka qo'yiladi. Dastlab to'g'ri reaksiyaning tezligi yuqori bo'lib, sekin-asta uning tezligi kamayib boradi, teskari reaksiya tezligi esa shunga mos ravishda ortib boradi.



**Kimyoviy muvozanat. Muvozanat konstantasi.** To'g'ri va teskari reaksiyalar tezliklari bir xil bo'lib qolganda ( $V_{\text{to'g'ri}} = V_{\text{teskari}}$ ) kimyoviy muvozanat haror topadi. Kimyoviy muvozanat holatida vaqt birligi ichida qancha mahsulot parchalansa, shuncha miqdor yangisi hosil bo'ladi. Kimyoviy muvozanatni dinamik (harakatchan) muvozanat deb yuritiladi.

Kimyoviy muvozanatning miqdoriy o'lchov birligi sifatida muvozanat konstantasini olish mumkin.

Quyidagi misol orqali barcha qaytar reaksiyalarning muvozanat konstantasini ifodalash usulini ko'rib chikamiz:



Massalar ta'siri qonuniga muvofiq reaksiya tezligi:

$$\text{to'g'ri reaksiya uchun } V_{\text{to'g'ri}} = k_1 [A]^a [B]^b$$

$$\text{teskari reaksiya uchun } V_{\text{teskari}} = k_2 [P]^p [Q]^q$$

$V_1$  va  $V_2$  bo'lgani uchun, yuqoridagi ifodalarning o'ng tomoni ham bir-biriga teng bo'ladi:

$$k_1 [A]^a[B]^b = k_2 [P]^p[Q]^q$$

bundan:  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[P]^p[Q]^q}{[A]^a[B]^b}$  kelib chiqadi.

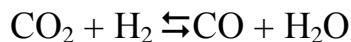
Reaksiyalarning tezlik konstantalari o'zgarmas son bo'lganligi uchun K bilan belgilab olamiz va K — muvozanat konstantasi deb yuritiladi:

$$K_{muv} = \frac{[P]^p[Q]^q}{[A]^a[B]^b}$$

Geterogen reaksiyalarning muvozanat tenglamasiga faqat gaz yoki suyuq fazadagi moddalar kontsentrasiyalari kiradi. Muvozanat konstantasining qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiatи va haroratga bog'liq. Katalizatorlar to'g'ri va teskari reaksiyalar tezligini bir xilda oshirganligi uchun muvozanat konstantasi ta'sir etmaydi. Muvozanat konstantasi qanchalik katta bo'lса, reaksiyaning unumi shunchalik ko'p bo'ladi. Shu sababli reaksiyalarning muvozanat konstantasini bilish kimyo va kimyoviy texnologiya uchun muhim ahamiyatga ega.

**Muvozanatni siljитish omillari.** Agar reaksiya sharoiti o'zgartirilsa, sistema muvozanat holatidan chiqadi, ya'ni to'g'ri va teskari jarayonlarda bir xil o'zgarish bo'lmaydi. Muvozanatning buzilishiga reaksiyaga kirishuvchi moddalardan birining kontsentrasiyasini o'zgarishi, bosim va haroratning o'zgarishi sabab bo'ladi. Har bir omil ta'sirini alohida ko'rib chihamiz:

**Kontsentrasiyaning ta'siri.** Muvozanatda ishtirok etayotgan moddalardan birining kontsentrasiyasi oshirilsa, muvozanat shu moddani kamayishi tomonga siljiydi; agar moddalardan birining kontsentrasiyasi kamaytirilsa, muvozanat shu moddaning hosil bo'lishi tomonga siljiydi. Masalan:



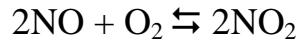
tenglama bilan ifodalanadigan muvozanatdagi sistemaga  $\text{SO}_2$  qo'shimcha qo'shilsa, sistema  $\text{SO}_2$  kontsentrasiyasini kamaytirishga intiladi, ya'ni muvozanat o'ng tomonga siljiydi. Aksincha, agar  $\text{SO}_2$  ning miqdorini kamaytirsak, sistema uni ko'paytirishga intiladi, ya'ni muvozanat chap tomonga siljiydi.

**Haroratning ta'siri.** Harorat ko'tarilganda muvozanat endotermik reaksiya tomon, harorat pasaysa, muvozanat ekzotermik reaksiya yo'nalishi tomonga siljiydi. Masalan, ammiak sintezida to'g'ri reaksiya ekzotermik va teskari reaksiya endotermik hisoblanadi:

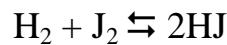


Berilgan reaksiyada kimyoviy muvozanat harorat oshirilganda ammiakning parchalanishi tomonga, harorat pasaytirliganda esa ammiak hosil bo'lishi tomonga siljiydi.

**Bosimning ta'siri.** Gaz moddalar ishtirok etadigan va umuman hajmi o'zgaradigan muvozanatdagi sistemalarda kimyoviy muvozanat bosim o'zgarishi bilan siljiydi. Muvozanatdagi:



Sistemada bosim orttirilsa, muvozanat o'ng tomonga, ya'ni kam sondagi gaz molekulalari hosil bo'lish tomoniga siljiydi; bosim kamaytirilsa, aksincha, muvozanat chap tomonga siljiydi. Agar reaksiya paytida gaz molekulalarning soni o'zgarmay qolsa, bunday sistemalarning muvozanati bosim ta'sirida o'zgarmay qoladi. Masalan:



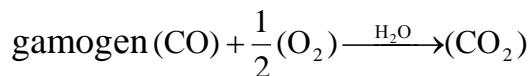
Sistemaning muvozanatiga bosim ta'sir etmaydi. Kimyoviy muvozanatni siljishini 1884 yilda frantsuz olimi Le-Shatele tomonidan yaratilgan printsip asosida tushuntiriladi va bu printsip quyidagicha ta'riflanadi.

Agar muvozanatda turgan sistemaga qandaydir tashqi ta'sir ko'rsatilsa, kimyoviy muvozanat shu ta'sir kuchini kamaytirish tomonga siljiydi.

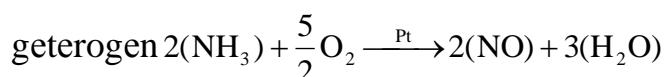
**Gomogen va geterogen kataliz.** Kimyoviy reaksiya tezligini orttirib, o'zi kimyoviy reaksiyada ishtirok etmaydigan moddalar katalizatorlar deyiladi. Katalizatorlar ishtirokida boradigan reaksiyalar katalitik reaksiyalar deyiladi. Kataliz ham gomogen va geterogen katalizlarga bo'linadi. Katalizator aktivligini pasaytiruvchi moddalar katalitik zaxarlar deyiladi.

Kimyoviy reaksiya tezligini katalizatorlar ishtirokida o'zgarishi kataliz deb ataladi. Ba'zi katalizatorlar reaksiyani juda tezlashtiradi, bu — musbat kataliz deyiladi. Masalan, sulfat kislotani ishlab chiharishda  $\text{SO}_2$  ning oksidlanib  $\text{SO}_3$  ga aylanishi musbat katalizga misoldir. Boshqa katalizatorlar reaksiyani sekinlashtiradi, bu — manfiy kataliz deyiladi. Masalan, vodorod peroksid  $\text{H}_2\text{O}_2$  ning parchalanish reaksiyasi tezligining ozroq miqdordagi (0,0001 mas.k.) sulfat kislota ishtirokida kamayishi manfiy katalizga misoldir. Reaksiya tezligini kamaytiradigan manfiy katalizatorlar esa ingibitorlar deyiladi (ingibitorlarning ta'sir etish mexanizmi katalizatorlarnikidan farq qiladi).

Gomogen katalizda reaksiyaga kirishayotgan moddalar bilan katalizatorlar bir fazali gaz yoki suyuq fazali sistema hosil qiladi. Bunda katalizator bilan reaksiyaga kirishayotgan moddalar orasida ajralish sirti bo'lmaydi.



Geterogen katalizda reaksiyaga kirishayotgan moddalar bilan katalizatorlar turli fazalardan iborat sistemani hosil qiladi. Bunda katalizator bilan reaksiyaga kirishayotgan moddalar orasida chegara sirti hosil bo'ladi. Odatda, katalizator qattiq modda, reaksiyaga kirishayotgan moddalar esa gazlar yoki suyuqliklar bo'ladi.



Kimyoviy ishlab chiharishda katalizatorlarning roli nihoyatda katta. Sulfat kislotaning olinishi, ammiak sintezi, qattiq ko'mirdan suyuq yokilg'i olish, neftni va tabiy gazni qayta ishlash, sun'iy kauchuk, plastmassalar olish — bular katalizatorlar ishlatiladigan eng muhim ishlab chiqarishlarning bir qismigina xolos.

Biologik sistemalarda kataliz juda muhim rol uynaydi. Bunday jarayonlarning katalizatorlari fermentlar deyiladi. Fermentlar oddiy yoki murakkab oqsillardan iborat. Chunonchi, so'lakda ptialin fermenti bor bo'lib, kraxmalni qandga

aylanishini katalitik tezlashtiradi. Odam organizmida 30 000 ga yaqin turli-tuman fermentlar bo'lib, ularidan har biri o'ziga xos reaksiyalar uchun effektiv katalizatorlik vazifasini bajaradi.

### **2.3-§ Eritmalar. Eruvchanlik. Eritmalarning konsentratsiyalarini ifodalash usullari. Dispers sistemalar.**

O'rganiadigan asosiy tushunchalar: dispers sistema, dispersion muhit, dispers faza, dagal va nozik dispers sistemalar; suspenziya, emulsiya, kolloid eritma, zollar, chin eritma, qattiq, suyuq, gaz, aralashmalar, eritmalar, gidratlar, solvatlar, erish issikligi (entalpiya), mod-dalarnine eruvchanligi, tarkalish koefitsiento` Genri konuni; tuyingan, tuyinmagan.uta tuyingan eritmalar, eritma kontsentratsiyasi (foiz, normal, molyar, titr, mo-lyal, molyar kiem); osmos u,odisasi, Raul konuni, ebo'liosko-piya va krioskopiya konunlari.

1. Dispers sistemalar va ularning turlari Kupchilik moddalar bir-birida (gaz-suyuqlik, suyuq,-lik-suyuqlik, qattiq, modda-gaz. qattiq modda-suyuqlik) tarkaladi. Tarkalish natijasida geterogen yoki gomogen sistemalar xreil bo'ladi. Bir modda ichida (muhitida) ikkinchi moddaning juda kichik zarrachalar (bulakchalar) xolila tarkalishi (disperslanishi)dan (dispersus — tarkalgan, sochilgan, maydalangan degan ma'noni bildiradi) xreil bo'lgan mikrogeterogen sistemalar dispers sistemalar deyiladi. Xar Kanday dispers sistema dispersion mux, itdan va unda tarkalgan modda zarrachalari — dispers fazadan iborat bo'ladi. Dispers sistemalar bir-biridan dispersion muxit va dispers fazaning agregat holati, zarrachalarning ulchami (katta-kichikligi), ya'ni disperelik darajasi bilan farq kiladi.

Umuman, kimyo fanining kolloid eritmalarining olinishi, xossalari va ishlatilishini urganuvchi bo'li-mi mavjud bo'lib, uni "kolloid kimyo" deiiladi va maxsus urganiladi.

O'ta nozik dispers sistemalar. Bu sistemalarda zar-racha radiusi  $r < 10^{-8}$  sm bo'lib, modda ion yoki molekula xrlida dispersnoy muhitda tarkalgan bo'ladi. Bu

siste-malardagi zarrachalarni xatto mikroskop yordamida xam kurib bulmaydi. Uta nozik disper sistemalarni chin (haqiqiy) eritmalar xam deb aytiladi.

**Chin eritmalar.** Kupchilik kimyoviy uzgarishlar, shu jumladan, texnologik jarayonlar eritmalarda kechadi. Xomashyo va maxsu-lotlar sifatini nazorat k,ilish, kimyoviy jarayonlar mexanizmini tulik.rganish, moddalarni sintez kilish, ularning xossa va tuzilishlarini aniklash uchun eng kup kullaniladigan sistemalar — chin eritmalardir.

Eritma — ikki yoki undan ortik komponent (tarkibiy kiem) dan iborat bo'lган gomogen sistemadir. Eritmalar ularni tashkil k,iluvchi moddalarning agregat ^olatiga kura qattiq,, suyuq., gazeimon xrlatlarda bo'ladi. K^attik eritmalar — bular metallarning turli tarkibiga ega bo'lган krtishmalari (pulat, chuyan, dyuralyuminiy, bronza, latun) va tuzlarning yoki oksidlarning "aralashma-si" — shishalardir.

Gazeimon eritmalarga xdvo (azot, kislorod va boshda gazlardan iborat) va boshk,a gazlarning aralashmalari ' kiradi. K,attik, va gazeimon eritmalarda kaysi komponent-ning mikdori kup bo'lsa, shu komponent erituvchi x,isob-lanadi. Masalan: chuyan — uglerod (4%) ning temir (96%) dagi eritmasi bo'lsa, xavo — azotdagi (78%) kislorod (21%) va boshka gazlarning eritmasi bo'ladi. Eng kup urganiladigan va kup uchraydigan eritmalar sutok, eritmalardir. Suyuq eritmalar — asoslar, kislotalar, tuz-lar va organik moddalarning suv yoki boshka suyuq. moddalar-da erishidan g`ocvui bo'lган sistemalardir. Shu sababli, eritmalar katoriga kupchiliksuyuqliklar (suv-spirit, spirit-efir, benzol-efir, atseton-suv, atseton-spirit, benzol-benzin va xrkazo) ning uzaro aralashmalarini kiritish mumkin. Suyuq, eritmalarda eritma xreil bo'lish jarayonida agregat holati-ni uzgartirmaydigan komponent erituvchi deyiladi. Shunga kura, suv bilan spirtning aralashuvidan xreil bo'lган: 40% li spirit eritmasi — spirtning suvdagi (60%) eritmasi bo'lsa, 96% li aralashmasi — suvning (4%) spirtdagi (96%) eritmasi deb tushunilishi kerak. Masalan: suvda osh tuzi eriganda (mikdoridan kati nazar) osh

tuzi kristallari suv ta'sirida kristall holatini yukrtadi, suv esa suyuq, xrlichalaveradi. Shuning uchun bunday eritmalarining barchasida suv erituvchi bo'ladi.

Agar suyuqliklarning uzaro aralashuvidan xreil bo'lgan eritmalar bo'lsa, mikdori kup bo'lgan suyuqlik erituvchi hisoblanadi.XII. 3. Eritmalarining x,osil bo'lishi Eritmalarining hosil bo'lishini fizikaviy va kimyo-viy (gidratlar) nazariyalar kuyidagicha tushuntiradi. Eritma erituvchilarda turli modda molekulalarining tark,alib ketishi, ya'ni erishi natijasida xosil bo'ladi. K,attik, moddalar erishida uning sirtidagi zarrachalar erituvchi molekulalari ta'sirida sirtdan "uzilib" erit-maga utadi. Diffuziya x,odisasi va molekulalararo ta'-sir tufayli bu zarrachalar eritma "ichiga" singib ketib, bir tekis tarkdla boshlaydi. Shu tarika kristall pan-jarani tashkil etgan barcha zarrachalar (eritma erigan moddaga tuyinmaguncha) eritmaga utadi va eritma xreil bo'ladi. Bu jarayon natijasida bir jinsli sistema xreil bo'ladi va bunda erituvchining tabiatini va k,attik, modda-ning tuzilishi, kimyoviy xossasi asosiy rol uynaydi.

Suyuq, moddalar eritmalarining xreil bo'lishida erituvchi va eriydigan moddalarning molekulalari (diffuziya xodisasi tufayli) uzaro aralashib ketadi. Bu ja-rayonda moddalarning dipol momenti, kugblanuvchanli-gi kabi xususiyatlari asosiy urinni egallaydi. Shu sababli, kugbli moddalar kutbli erituvchida, kutbeiz moddalar kutbeiz erituvchilarda yaxshi eriydi.

Eritmalarining bir jinsli bo'lishi, erish jarayonida issiklikning yutilishi yoki ajralib chik,ishi eritma-larni kimyoviy moddalar deb aytishga asos bo'ladi. Lekin eritmalar tarkibining har xilligi va uzga-ruvchanligi ularni mexanik aralashmalarga taallukli, degan xulosaga olib keladi. Shu sababli, eritmalarini kimyoviy moddalar bilan mexanik aralashmalar urtasi-dagi "oralik, sistema" deb karat kerak.

Yukrridagi holatlarda va g`ar k, anday eritmalarining Xosil bo'lishida erituvchi molekulalari bilan eriydigan modda molekulalari urtasida uzaro fizik-kimyoviy ta'sir ruy beradi. Bu ta'sirning maxruloti sifatida erigan modda molekulalarining sol'vatlari — erigan modda molekulalariga erituvchi molekulalari birikishi ma%-sulotlari xreil bo'ladi (26-rasm).

Agar A-modda biror eruvchi (lotincha "solvent")fla erisa, eritmada xreil bo'lgan yangi modda — solvat [A • nsolv] kuri- Ma'lumki, ikkita uzaro aralashmaydigan suyuqlik ara-lashmasiga uchinchi — bu ikkala moddada uz eruvchanlik koeffitsientiga proportsional xrlda eriydigan modda kushilsa, bu modda ikkala suyuqlikda turlicha eriydi. Uzaro aralashmaydigan moddalar aralashmasida erigan (tarkalgan) moddaning kontsentratsiyalari nisbati ayni temperaturada doimiy son bo'lib, erigan moddaning umumiy mik-doriga bo'lib emas. Buni "taksimlanish konuni" deyiladi. Agar C<sub>1</sub> — erigan moddaning birinchi erituvchidagi kon-tsentratsiyasi, C<sub>2</sub> — erigan moddaning ikkinchi erituvchidagi kontsentrapiyasi bo'lsa, uning taksimlanish koeffitsiento` — K kuyidagicha ifodalanadi:

$$K = C_1/C_2$$

Ma'lumki, yod suvda (C<sub>2</sub>=0,01 моль/л) kam eriydi, xloroform (CHCl<sub>3</sub>) да (C<sub>1</sub>=1,3 моль/л) yaxshi eriydi. Agar "suv-xloroform" geterogen aralashmasiga yod kristal-lari solinsa, u ikkala erituvchida turlicha eriydi va tarkalish koeffitsienti K=C<sub>U2</sub>/C<sub>2J2</sub>=130 teng, ya'ni J<sub>2</sub> ning xloformda erigan mikdori suvdagiga nisbatan 130 marta kup.

"Taksimlanish krnuni"ga asoslanib moddalarni bir-biridan ajratish, mikdorini oshirish — kontsentrlash va ajratib olish (ekstraktsiyalash) mumkin.

Gazlarning suyuqliklarda erishi ekzotermik jarayon bo'lib, Genri konuniga buysunadi (28-rasm). Doimiy temperaturada uzgarmas % ajmdagi suyuqlikda erigan gaz mikdori shu gazning partsial bosimiga tugri proportsional.

$$C = K \cdot P$$

bunda; C — gazning eritmadiagi mikdori, P — gazning partsial bosimi va K — proportsionallik koeffitsienti yoki Genri doimiysi.

Agar suyuqlikda bir necha gazlar aralashmasi erisa, xar bir gazning eruvchanligi gazlarning umumiy bosimiga emas, balki shu gazning partsial bosimigagina bog-lik, bo'ladi.

Eritmalar moddacharning eruvchanlik koeffitsientiga kura tuyinmagan, tuyingan va uta tringan xillarga aj-ratiladi. Tuyinmagan eritma. Ayni temperaturada ma'lum mik,-dor

erituvchida erish koeffitsientidan kam mikdordagi modda erishidan xrsil bo'lgan eritma — tuyinmagan eritma deyiladi. Agar eruvchanlik grafigiga e'tibor beril-sa, 20°S da 100 g suvda 36 g NaCl eriydi.

Agar shu sharoitda 15 g NaCl eritilsa, tuyinmagan eritma xrsil bo'ladi. Bu eritmada yana kushimcha 21 g modda eritib tuyingan eritma xrsil krlinadi.

Tuyingan eritma — ayni temperaturada ma'lum mik,-dordagi erituvchida erish koeffitsientiga tent mikdor-dagi modda erishidan xrsil bo'lgan eritmadir. Tuyingan eritmada doimo erigan modda mikdori kristall (eri-may krlgan) modda mikdori bilan muvozanatda bo'ladi, ya'ni eritmaga utayotgan zarrachalar soni eritmadan kris-tallga utayotgan modda mikdoriga teng bo'ladi.

Uta tuyingan eritma. Agar tuyingan eritmaga erigan moddadan kushib temperatura oshirilib boraveril-sa, ortik,cha kushilgan modda erib ketadi. Yana modda kushi-lib, temperatura oshirilsa, modda yana erib ketadi va natijada uta tuyingan eritma xrsil bo'ladi. Uta tuyingan eritmalar azaldan (T.E.Lovits, 1794 y) ma'lum bo'lib, ular oddiy sharoitda noturgun (metastabil) sistemadir.

### **3 BOB. ELEKTROLITIK DISSOTSIYALANISH. TUZLAR GIDROLIZI.**

#### **3.1-§ Elektrolitik dissotsiyalanish.**

Bu faktlarni 1887 yilda shved olimi Svante Arrenius elektrolitik dissotsiatsiyalanish nazariyasi bilan tushuntirdi. Arrenius nazariyasiga muvofiq, elektrolitlar suvda eritganda qarama-qarshi zaryadlangan ionlarga ajraladi. Musbat zaryadlangan ionlar — kationlar, manfiy zaryadlangan ionlar — anionlar deyiladi. Eritmada kation va anionlarning zaryadlari yig'indisi teng bo'ladi.

Moddalarning suvda eritganda yoki yuqori haroratda suyuqlantirilganda ionlarga ajralish hodisasi elektrolitik dissotsilanish deyiladi.

Moddalarning tuzilishiga qarab, ularning dissotsiatsiyasi ham turlicha bo'ladi. Suvli muhitda gidratlangan ionlaring hosil bo'lishi quyidagi ikki mexanizm bo'yicha boradi:

1. Ion tuzilishdagi kristallarning eritmadi dissosiasiysi. Natriy xlorid NaCl kristallari suvgaga tushirilganda kristallar yuzasidagi Cl<sup>-</sup> ionlariga suvning qutbli molekulalari o'zining musbat zaryadlangan tomoni, Na<sup>+</sup> ionlariga esa manfiy tomoni bilan elektrostatik tortiladi (ion-dipol o'zaro ta'sir). Ionlarining suvni dipollari bilan bunday o'zaro ta'siri natijasida kristallning ionlari o'rtasidagi o'zaro bog'lanish bo'shashadi va ular eritmaga gidratlangan ionlar holida o'tadi.

2. Qutbli tuzilishdagi moddalarning erishdagi dissosiasiysi. Qutbli molekulalarning (masalan, HCl) suv bilan o'zaro ta'siri natijasida (dipol-dipol o'zaro ta'sir) dipollararo bog'lanish vujudga kelib, eruvchi modda molekulasi qutblanadi. Natijada eruvchi modda ionli holatga o'tadi va ionlarga parchalanadi. Qutbli molekuladan hosil bo'lgan ionlar ham gidratlanadi.

Elektrolitlarning dissotsilanishi natijasida erkin ionlar hosil bo'lmay, balki bu ionlarning erituvchi molekulalari bilan hosil qilgan birikmalari vujudga keladi. Bunday birikmalar umumiy qilib ionlarning solvatlari deyiladi. Dissotsilanish tenglamalarini yozishda odatda ionlarning for-mulalari yozilib, ularning gidrat yoki

solvatlari formulasi ko'rsatilmaydi, chunki ionlar bilan bog'langan erituvchi molekulalari soni eritmaning kontsentrasiyasi va boshqa sharoitlarga bog'liq holda o'zgaradi.

Erituvchi molekulalarining qutbliligi ion va molekulyar tuzilishdagi moddalarning dissotsilanishi uchun imkon beradi. Suvdan tashqari, qutbli molekulalardan tashkil topgan boshqa suyuqliklar ham (etil spirti, ammiak, chumoli kislota va boshqalar) ionlashtiruvchi erituvchilar hisoblanadi. Bu suyuqliklarda erigan tuzlar, kislotalar va asoslar ionlarga ajraladi.

Elektrolitik dissotsilanish ham qaytar jarayondir:



Dissotsiatsiyaga teskari jarayonni molekulyarizatsiya deyiladi. Dissotsiatsiya va molekulyarizatsiya jarayonlari tezliklari tenglashib, muvozanat haror topadi. Bunda ionlarga ajralgan molekulalar sonini umumiylashtirishga ajralgan molekulalar soniga nisbatli elektrolitik dissotsilanish darajasi deyiladi:

$$\alpha = x/n \text{ yoki } \alpha = x/n \cdot 100\%$$

bu yerda:  $\alpha$  - dissotsilanish darajasi;

$x$  - elektrolitning eritmadiagi erkin hidratlangan ionlari mollar soni;

$n$  - eritish uchun olingan elektrolitning umumiylashtirishga ajralgan molekulalar soniga nisbatli elektrolitik dissotsilanish darajasi.

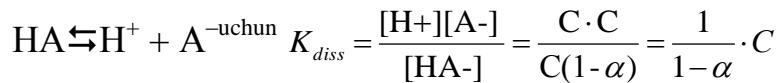
Elektrolitning dissotsilanish darajasi qiymatiga qarab, elektrolitlar:

- kuchsiz elektrolitlar:  $\alpha = 0-3\%$  gacha;
- urtacha kuchli elektrolitlar:  $\alpha = 3-30\%$  gacha;
- kuchli elektrolitlar:  $\alpha = 30-100\%$  gacha bo'lgan turlarga bo'linadi.

KCl uchun  $\alpha = 86\%$ , CuSO<sub>4</sub> uchun  $\alpha = 38\%$ , HNO<sub>3</sub> uchun  $\alpha = 92\%$ ,

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uchun  $\alpha = 58\%$ , KOH uchun  $\alpha = 91\%$ , HCl uchun  $\alpha = 91\%$ .

Kuchsiz elektrolitlar eritmadiagi ionlar o'rtaida vujudga keladigan muvozanatga massalar ta'siri qonunini qo'llab, muvozanat konstantasini chiqarish mumkin. Bunda muvozanat konstantasi elektrolitning **dissosilanish konstantasi** deyiladi.



Bu tenglama Osvaldning suyultirish qonuni tengla-masidir. Dissotsiatsiya darajasi eritma suyultirilishi bilan oshib boradi. Juda kam dissotsilanadigan elektrolit eritmalar uchun Osvaldning suyultirish qonuni tenglamasi:

$$K = \alpha^2 \cdot C$$

ko'inishga ega bo'ladi.

### **Asos, kislota va tuzlarning dissotsialanishi.**

Asoslarning dissotsialanishi. Asoslar suvda eritilganda metall kationi va gidroksid anioniga dissotsilanadi.



Kislotalarning dissotsilanishi. Kislotalar suvda eritilganda vodorod kationi va kislota qoldiqi anionlariga dissotsilanadi.



Tuzlarning dissotsilanishi. Tuzlar suvda eritilganda metall kationi va kislota qoldiqi anionlariga dissotsilanadi.



Elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasiga muvofiq, kislota, asos va tuzlar eritmalar orasida boradigan reaksiyalarda ta'sirlashuv molekulalar o'rtasida emas, balki ulardan hosil bo'ladigan ionlar o'rtasida sodir bo'ladi. Elektrolit eritmalaridagi almashinish reaksiyalari kuchsiz elektrolitlar, yomon eruvchi va gaz mahsulotlar hosil bo'lgandagina oxirigacha boradi. Bunday reaksiyalar qatoriga chukma, gaz moddalar hosil qilish bilan boradigan va neytrallanish reaksiyalar kiradi.

### **3.2-§ Tuzlarning gidrolizlanishi. Gidrolizlanish darajasi va konstantasi.**

Toza suvda vodorod va gidroksid ionlarining kontsentrasiyalari teng bo'lib, pH=7ga teng. Agar suvda tuz eritsa, suvning dissotsilanish muvozanati vodorod

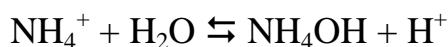
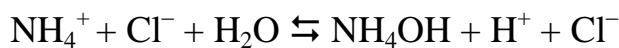
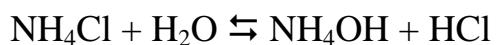
va gidroksid ionlarining kontsentrasiyalari o'zgarishi hisobiga buzilishi mumkin va pH=7dan o'zgaradi. pH ning o'zgarishi tuz molekulalarining gidrolizga uchraganligini bildiradi.

Tuz ionlari bilan suv o'rtasida boradigan va ko'pincha muhitning o'zgarishi bilan boruvchi o'zaro ta'sir reaksiyalari tuzlarning gidrolizi deb ataladi.

Gidroliz natijasida tuz ionlari suv ionlari bilan yomon dissotsilanuvchi komplekslar (yoki ion, molekulalar) ni hosil qiladi. Agar gidroliz mahsulotlari eruvchan bo'lsa, jarayon qaytar bo'ladi. Gidroliz natijasida ba'zan oson uchuvchan va yomon eruvchi moddalar hosil bo'lishi mumkin. Bu hollarda reaksiya qaytmas bo'lib, oxirigacha boradi.

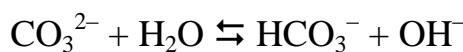
Kuchli kislota va kuchsiz asosdan, kuchsiz kislota va kuchli asosdan hamda kuchsiz kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizga uchraydi. Kuchli kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizlanmaydi.

1) Kuchli kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuzlarning gidrolizlanishiga misol:



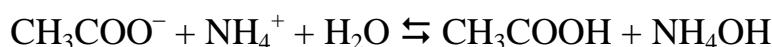
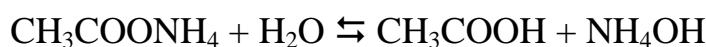
Bunda eritmaning muhiti kislotali va pH<7 bo'ladi.

2) Kuchsiz kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuzlarning gidrolizlanishiga misol:



Bunda eritmaning muhiti ishqoriy va pH>7 bo'ladi.

3) Kuchsiz kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuzlarning gidrolizlanishiga misol:



Bunda eritmaning muhiti hariyb neytral va pH qiymati 7 ga yaqin bo'ladi.

Yuqoridagi ko'rib chiqilgan qollarda eritmadi tuzlarning hammasi gidrolizga uchramaydi, faqat bir qismi gidrolizlanadi. Eritmada tuz bilan gidroliz mahsulotlari o'rtaida muvozanat vujudga keladi. Moddaning gidrolizga uchragan qismi gidroliz darajasi deb ataladi.

Gidrolizni xarakterlovchi miqdorlardan biri gidroliz konstantasidir.



Bu reaksiyaning gidroliz konstantasi quyidagicha yoziladi:

$$[HCN] [KOH]$$

$$K_{\text{gidr.}} = \frac{[KOH]}{[KCN]}.$$

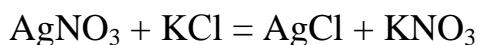
Gidroliz konstantasi ayni tuzning gidrolizlanish qobiliyatini xarakterlaydi;  $K_{\text{gidr.}}$  ning qiymati qancha katta bo'lsa, gidroliz shuncha yaxshi boradi. Eritma harorati oshirilganda gidroliz darajasi ham oshadi.

Yog'ochni qayta ishlash sanoati hamda qishloq xo'jaligi chiqindilarini gidrolizlab, etil spirt, glyukoza va boshqa moddalar olinadi. Yog'larning gidrolizi, sovun pishirish va glitserin olishning asosini gidroliz tashkil etadi. Gidroliz asosida ichimlik va sanoat suvlari tozalanadi.

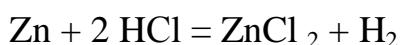
## **4 BOB. OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARI. ELEMENTLAR KIMYOSI. KOMPLEKS BRIKMALAR.**

### **4.1-§. Oksidlanish va qaytarilish jarayonlari.**

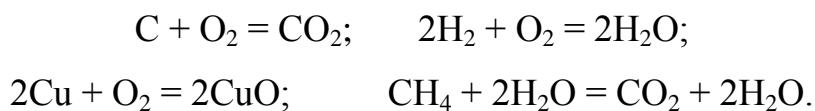
Hamma kimyoviy reaksiyalarni ikki guruhga ajratish mumkin. Birinchi guruh reaksiyalarda o'zaro ta'sir etuvchi moddalar tarkibiga kiruvchi elementlarning oksidlanish darajasi o'zgarmaydi. Bu guruhga almashinish, birikish va ajralish reaksiyalari kiradi:



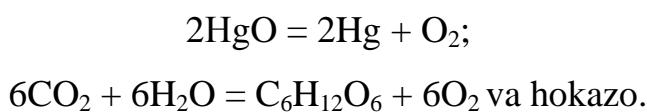
Ikkinci guruh reaksiyalariga bir yoki bir necha elementlarning oksidlanish darajasi o'zgaradigan reaksiyalar kiradi:



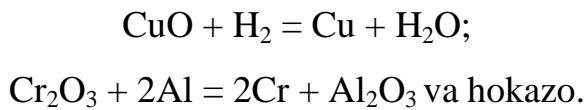
Ma'lumki, biz shu paytgacha moddalarni yonish jarayonlarini oksidlanish jarayoni deb qarab kellik. Masalan:



Va aksincha, birikma tarkibidan kislородни ajralishini qaytarilish jarayoni deb tushunamiz:

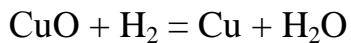


Oksidlanish va qaytarilish jarayonlari bir vaqtning o'zida ham sodir bo'lishini kuzatganmiz:

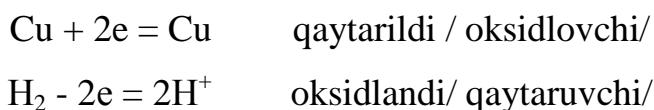


Demak, bu yerda kislород birikishini oksidlanish jarayoni, kislород berishni esa qaytarilish jarayoni deb qaralik.

Eng oddiy oksidlanish va qaytarilish jarayoni bo'lган quyidagi reaksiyaga diqqatimizni haratamiz:



CuO tarkibidagi mis atomi reaksiyadan so'ng hosil bo'lgan mis atomidan 2 ta elektroni kamligi bilan farq qiladi, ya'ni u Cu<sup>2+</sup> holida bo'ladi. Shuningdek, vodorod molekulasi har bittasi bittadan elektronini kislorodga berib, suv molekulasini hosil qiladi. Natijada bu kimyoviy reaksiyada mis 2 ta elektron qabul qilib, mis atomiga, vodorod molekulasidagi 2 ta vodorod atomi bittadan 2 ta elektron berib vodorod ioni H<sup>+</sup>hosil qiladi. Mis reaksiyada erkin holatdagi mis atomiga qaytariladi. Vodorod esa suv hosil qilib vodorod ioniga aylanib oksidlanadi. Demak, qaytarilish jarayonida element atomi yoki ioni elektron biriktirib oladi va aksincha oksidlanish jarayonida element atomi yoki ioni elektron beradi.

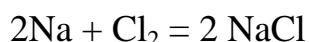


Elektron biriktirib olgan atom yoki ion qaytariladi, oksidlovchi bo'lib xizmat qiladi va aksincha elektron bergen atom yoki ion oksidlanadi, qaytaruvchi bo'lib xizmat qiladi.

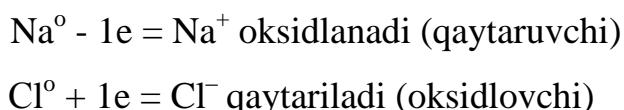
Shu aytilgan xulosadan kelib chikib, barcha turdag'i reaksiyalarni 2 turga bo'lish mumkin:

- 1) Ion almashinish reaksiyalari:
- 2) Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.

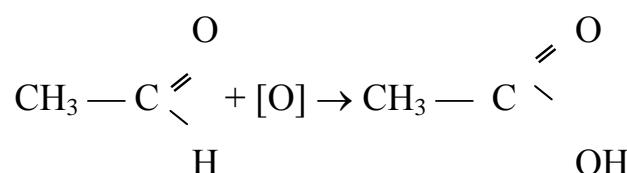
Ko'pgina reaksiyalarda kislorod ishtirok etmasa ham, bir element atomi yoki ioni elektron berishi, ikkinchi element atomi yoki ioni elektron biriktirib olishini kuzatish mumkin:



Natriy atomi 1 ta elektron berib, natriy ioniga, xlor atomi 1 ta elektronni biriktirib olib, xlor ioniga aylanadi.



**Oksidlanish darajasi haqida tushuncha.** Biz yuqorida vodorod atomi 1 ta elektron biriktirib olib, vodorod ioniga aylanadi va suv hosil bo'ladi deb aytlik. Kimyoviy bog'lanish degan mavzuda suvdagi kimyoviy bog'lanish, ionli xarakterga emas, balki qutbli kovalent bog'lanish xarakteriga ega degan elik. Buni qanday tushunish mumkinq Biz bu yerda vodorodning valentligi o'zgardi deb harashimiz mumkin, lekin ba'zi kimyoviy reaksiyalarda elementlarning valentligi o'zgarmaydi, ammo oksidlanish va qaytarilish jarayonlari sodir bo'ladi:



Shuning uchun shartli ravishda oksidlanish darajasi tushunchasi qabul qilingan:

Kimyoviy birikma batamom ionli tuzilishga ega deb faraz qilinganda, uning tarkibidagi element atomining qo'shni element atomiga bergen yoki undan qabul qilib olgan elektronlar soni shu elementning oksidlanish darajasi deyiladi.

Birikmalardagi elementlarning oksidlanish darajasi qanday aniqlanadi  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Oksidlanish darajasini aniqlash uchun birikmadagi elementlarning elektromanfiyligiga e'tibor berish zarur.

### **Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalar. Oksidlovchi va qaytaruvchilar.**

Element atomlari yoki ionlarining oksidlanish darajasi o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini deyiladi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida bir element atomi oksidlanib, albatta ikkinchi element atomi qaytariladi. Oksidlangan element qaytaruvchi, qaytarilgan element esa oksidlovchi vazifasini o'taydi. Element elektron bersa oksidlanadi, qaytaruvchi bo'ladi va aksincha elektron qabul qilib olsa qaytariladi, oksidlovchi bo'ladi.

Elementlarning oksidlovchilik va qaytaruvchilik xossalari ham D.I.Mendeleyevning elementlar davriy sistemasida davriy ravishda o'zgaradi. Atom og'irligi, shuningdek atomning yadro zaryadi ortib borishi bilan guruhlarda metallarning oksidlovchilik hususiyati kamayib, qaytaruvchilik hususiyati ortib boradi; metalmaslarning oksidlovchilik hususiyati kamayib, qaytaruvchilik hususiyati ortib boradi. Davrlarda oksidlovchilik hususiyati ortib, qaytaruvchilik hususiyati kamayib boradi.

Elementlarning oksidlovchilik yoki qaytaruvchilik hususiyatlari, ularning birikmalardagi oksidlanish darajasiga ham bog'liq.

Xrom o'z birikmalarida 0, +2, +3 va +6 oksidlanish darajalarini namoyon qiladi, masalan metall  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{CrO}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3^{3+}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(+6)$  lardan  $\text{Cr}(0)$  metali faqat qaytaruvchi;  $\text{SrO}(2+)$  va  $\text{Cr}_2\text{O}_3(+3)$  larda ham oksidlovchi, ham qaytaruvchi;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(+6)$  faqat oksidlovchi xossasiga ega bo'ladi.

Tarkibida qaytariluvchi element bo'lgan moddalar oksidlovchilar, oksidlanuvchi element saqlovchi moddalar qaytaruvchilar deyiladi. Oksidlovchilar tarkibidagi element o'z oksidlanish darajasini pasaytiradi, qaytaruvchilar tarkibidagi element o'z oksidlanish darajasini oshiradi.

### **Muhim oksidlovchilar:**

1. Oddiy moddalar:  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{S}$ .

Kimyoviy reaksiyalar vaqtida bu moddalar elektronlar biriktirib olib, manfiy zaryadlangan zarrachalarni hosil qiladi:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

2. Kislородли кислоталар:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  ва ularning tuzlari:  $\text{KMnO}_4$  (kaliy permanganat),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (kaliy bixromat); xlorining kislородли кислоталари ( $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ) ва ularning tuzlari (gipoxloritlar, xloratlar va perxloratlar); ba'zi kislotalarning angidridlari, masalan,  $\text{CrO}_3$  (xrom (VI)-oksid),  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  (marganets (VII)-oksid),  $\text{O}_3$  (ozon),  $\text{N}_2\text{O}_2$  (vodorod peroksid), metallarning peroksidlari ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CaO}_2$ ) va boshqalar.

3. Metallarning yuqori oksidlanish darajasiga ega bo'lgan ionlari, masalan:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ .

### **Muhim qaytaruvchilar:**

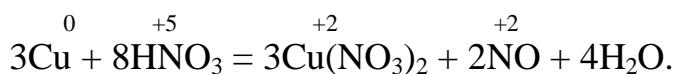
1. Metallar, ayniqsa ishqoriy metallar (Li, Na, K va boshqalar ) va ishqoriy-er metallari (Sa, Sr, Ba).
2. Vodorod, uglerod (koks), uglerod (II)-oksid SO.
3. Kislorodsiz kislotalar va ularning tuzlari: gidridlar tarkibidagi vodorod ioni N<sup>-</sup> (NaH, KH, CaH<sub>2</sub> va b.).

Ba'zi moddalar sharoitga qarab ham oksidlovchi, ham qaytaruvchi vazifasini bajarishi mumkin (masalan, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ).

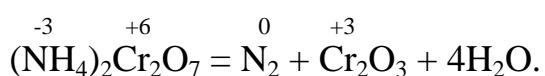
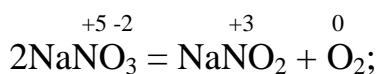
### **Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining turlari. Disproportsiyalanish.**

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini 3 guruhga bo'lish mumkin.

1. Atomlararo yoki molekulalararo boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari. Bunday reaksiyalarda elektronlarning almashinishi atomlar, molekulalar yoki ionlar o'rtaida boradi, masalan:



- 2.Ichki molekulyar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari. Bunday reaksiyalar jumlasiga bitta molekuladagi turli atomlarning oksidlanish darajasi o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalar kiradi. Bunda musbat oksidlanish darajasi kattaroq bo'lган atom, oksidlanish darajasi kichikroq bo'lган atomni oksidlaydi, masalan:



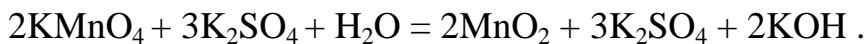
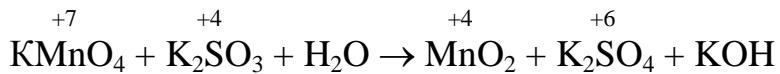
3. O'z-o'zidan oksidlanish, o'z-o'zidan qaytarilish (disproportsiyalanish) reaksiyalari. Bunday reaksiyalarda bitta element atomlari yoki ionlarining oksidlanish darajasi bir vaqtning o'zida ortadi va kamayadi. Bunda boshlanqich modda tur-li xil birikmalarni hosil qiladi, ulardan birida atomlarning oksidlanish darajasi yuqori, ikkinchisida esa past bo'ladi. Bunday reaksiyalar molekulasida oraliq oksidlanish darajasiga ega bo'lган atomlar mavjud bo'lган moddalarda sodir bo'ladi:



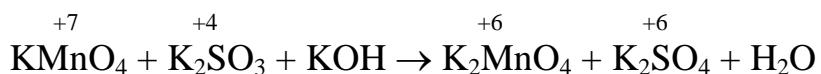
**Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga muhitning ta'siri.** Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida muhit muhim ahamiyatga ega. Muhitning ta'siri masalan,  $\text{KMnO}_4$  ning qaytarilish xarakterida yaqqol namoyon bo'ladi. Kislotali muhitda  $\text{MnO}_4^-$  ion  $\text{Mn}^{2+}$  iongacha, neytral muhitda  $\text{MnO}_2$  gacha, ishqoriy muhitda  $\text{MnO}_4^{2-}$  (yashil rang) iongacha qaytariladi.  $\text{KMnO}_4$  ning kislotali muhitda qaytarilishi:

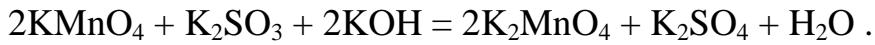
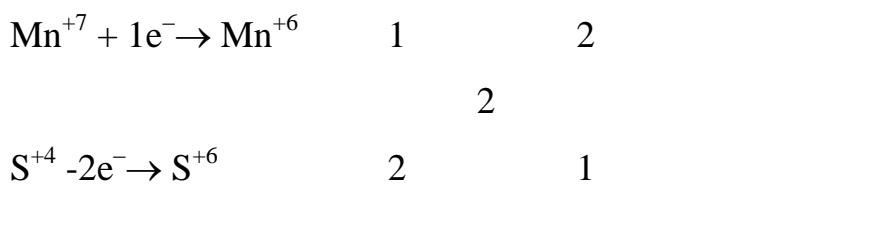


$\text{KMnO}_4$  ning neytral muhitda qaytarilishi:



Kaliy permanganatning ishqoriy muhitda qaytarilishi:





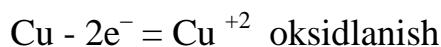
#### **4.2-§. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tenglamalarini tuzish.**

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari tenglamalarini tuzishning ikkita usuli qo'llaniladi: elektron balans va ion elektron (yarim reaksiyalar) usuli.

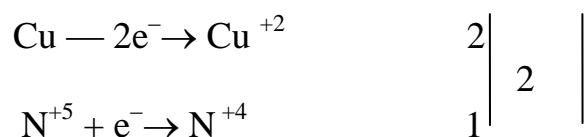
1. Elektron balans usuli. Bu usuldan foydalanganda tenglama tuzish avvalo reaksiyada ishtirok etadigan oksidlanish darajalari o'zgaradigan elementlarning oksidlanish darajalarini hisoblashdan boshlanadi. Misning kontsentrlangan nitrat kislota bilan o'zaro ta'siri quyidagi sxema bilan ifodalanadi:



Oksidlanish darajalarini bilgan holda elektron berish va biriktirib olish (oksidlanish va qaytarilish) jarayonlari elektron tenglamalar holida yoziladi:



Elektron balans usulida asosiy bosqich elektronlar balansini tuzishdan, ya'ni oksidlanish reaksiyasida yo'qotilgan elektronlar soniga qaytarilish reaksiyasida biriktirib olingan elektronlar sonini tenglashtirishdir. Buning uchun yo'qotilgan va biriktirib olingan elektronlar miqdori uchun eng kichik ko'paytma topiladi:



Topilgan ko'paytmaning berilgan va biriktirib olingan elektronlar miqdoriga taqsim qilishdan kelib chiqqan sonlarni oxirgi vertikal chiziq orqasiga yoziladi. Bu sonlar tenglama tuzishdagi stexiometrik koeffitsientlar hisoblanadi:



Koeffitsientlar yordamida tenglamaning chap va o'ng qismlarida qaytaruvchi hamda oksidlovchi atomlarining soni tenglashtiriladi:



So'ngra boshqa element atomlari soni tenglashtiriladi va nihoyat oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi quyidagi tenglama qoliga keladi:



2. Elektron-ionli (yarim reaksiyalar) usul. Bu usul ion yoki molekulalarning reaksiyada qanday o'zgarishlarga uchrashini ko'rsatuvchi ionli tenglamalar (yarim reaksiyalar tenglamalari) ni tuzish va bu tenglamalarni bitta molekulyar oksidlanish-qaytarilish tenglamasiga birlashtirishdan iborat. Quyidagi reaksiyaga elektron-ionli usul yordamida koeffitsientlar tanlashni ko'rib chiqaylik:



Bu reaksiyada brom va permanganat ionlari o'zgarishga uchraydi:

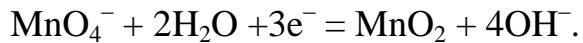


Brom ionining oksidlanish va permanganat ionining qaytarilish yarim reaksiyalari tenglamalari tuziladi. 1 mol  $\text{Br}_2$  ning 2 mol  $\text{Br}^-$  iordan hosil bo'lishini hisobga olib, birinchi yarim reaksiyaning tenglamasi (brom ionining oksidlanishi) yoziladi:

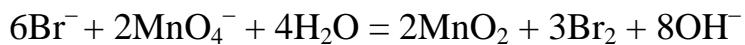
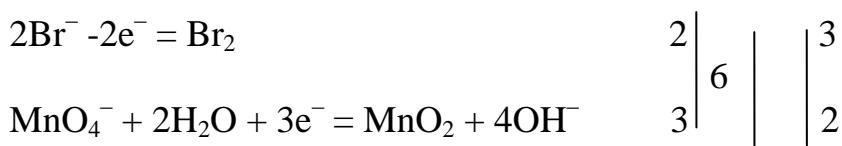


1 mol  $\text{MnO}_4^-$  ionning 1 mol  $\text{MnO}_2$  ga qaytarilishida 2 mol atomar kislород 2 mol suv bilan (neytral muhitda) bog'lanib, 4 mol  $\text{OH}^-$  ionlarni hosil qiladi.

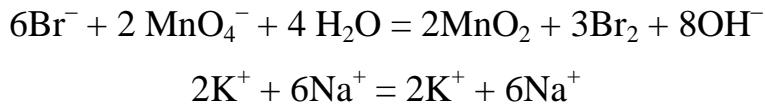
Zaryadlar tengligini hisobga olib, ikkinchi yarim reaksiya (permanganat ionining qaytarilishi) tenglamasi yoziladi.



Berilgan va biriktirilgan elektronlar soni teng bo'lganligiga qarab eng kichik umumiy ko'paytma topiladi. Bu ko'paytma 6 ga teng bo'lganligi uchun qaytaruvchining yarim reaksiyasidagi ion, molekula va elektronlar 3 koeffitsientga ko'paytiriladi va qaytaruvchi oksidlovchining yarim reaksiyalarining yarim reaksiyalarining chap va o'ng qismlari qo'shiladi:



Reaksiyada o'zgarmay qoladigan kaliy va natriy kationlarini hisobga olgan holda oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining molekulyar tenglamasi yoziladi:

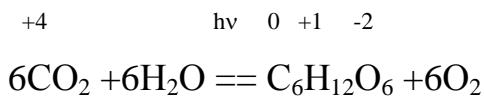


### **Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining turmushdagi ahamiyati.**

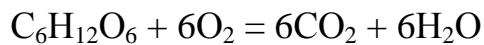
Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari —tabiatdagi biologik o'zgarishlar hamda texnikadagi kimyoviy jarayonlarda katta rol o'ynaydi. Ular Yerdagi hayotning asosidir. Tirik organizmlarda nafas olish va moddalar almashinishi, chirish va bijg'ish, o'simliklarning yashil qismlaridagi fotosintez, odam va xayvonlarning nerv faoliyati oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari bilan bog'liq. Ularni yokilg'inining yonishida, metallarning korroziyanish jarayonida va elektroliz kuzatish mumkin. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yordamida ammiak, ishqorlar, sulfat kislota va boshqa ko'pgina qimmatli mahsulotlar olinadi. Galvanik elementlar va

akkumlyatorlarda oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari tufayli kimyoviy energiya elektr energiyasiga aylanadi.

Inson qayotining energiya manbai bo'lgan oziq-ovqat mahsulotlarining hosil bo'lishida oksidlanish-qaytarilish jarayonlari sodir bo'ladi.

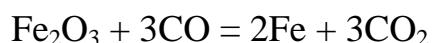
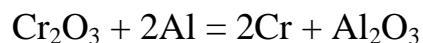


Organizmda mahsulotlarning parchalanishi ham oksidlanish-qaytarilish jarayonlari bilan bog'liq:

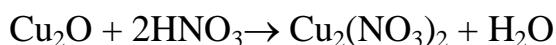
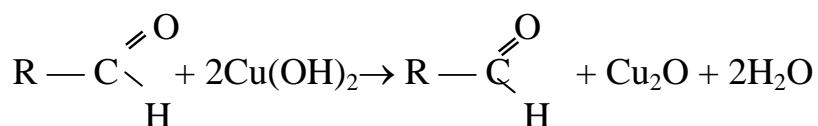


Oksidlanish-qaytarilish jarayonlaridan xalq xo'jaligida, kimyo sanoatida, qishloq xo'jaligida va boshqa sohalarda keng foydalaniladi.

Xalq xo'jalik iste'mol buyumlarini ishlab chiharish, masalan rudalardan metallarni ajratib olish ham oksidlanish-qaytarilish jarayonlariga asoslangan:



Kimyoviy analizda, masalan, turli xil oziq-ovqat mahsulotlari tarkibidagi glyukoza miqdorini aniqlashda permanganometriya usulidan foydalaniladi.



## **II BO'LIM. ANALITIK KIMYO**

### **5 BOB. ANALITIK KIMYO FANI VA UNING USULLARI.**

#### **5.1-§. Analitik kimyo fani.**

Individua lbirikma, moddalar aralashmasi yoki biror material kimyoviy sistema deb qaralishi mumkin. Modda va materiallar tarkibi sifatiy va miqdoriy tavsifga ega. Sifatiy tarkib moddada muayyan elementlar, ionlar, funksional guruhlar va molekulalarning boshqa qismlari, shuningdek aralashmadagi individual kimyoviy birikmalarning mavjudligini ko`rsatadi. Miqdoriy tarkib moddadagi alohida qismlarning yoki materialdagи alohida moddalarning miqdorini ifodalaydi. Molekuladagi atomlarning joylashish tartibni va ularning bir-biri bilan o`zaro kimyoviy bog`lanishi struktura deb ataladi. Kimyoviy Sistema molekulalar yoki ionlar orasidagi kimyoviy bog`lanishlarni hisobga oladi.

Analitik kimyo sistemalarning tarkibi va strukturasini aniqlovchi usullar to`g`risidagi fandir.

Analitik kimyo-kimyoviy analizning nazariy asoslari va usullarini ishlab chiqadigan, atrof muxitdagi har xil ob`ektlarning elementar kimyoviy tarkibini, tuzilishini aniqlashni ta`minlaydigan usullar haqidagi fandir. Analitik kimyo-identifikatsiyalash, miqdoriy aniqlash va tabiatdagi turli elementar ob`ektlarning, ya`ni atomlar, ionlar, molekulalar, funksional guruhlar va boshqa zarralar kimyoviy strukturasini aniqlaydigan fandir.

Analitik kimyoning asosiy vazifalari-analizning umumiylazariy asoslarini, kimyoviy, fizik-kimyoviy va fizikaviy usullarining asosiy printsiplari bilan tanishtirishdir.

Analitik kimyo ulkan ilmiy va amaliy ahamiyatga ega. Darhaqiqat, barcha hozirgi zamon kimyosi yangi analitik usullar va o`lchash texnikasining qo`llanishi tufayli taraqqiy etdi. Fizika, biologiya, geologiya, mineralogiya, texnika fanlari,

meditsina, farmatsevtika, atrof-muhitni o`rganish fanlari o`zlarining fundamental ilmiy tekshirishishlarida analitik kimyodan keng ko`lamda foydalanadi. Xalq xo`jaligi mahsulotlari sifatiga, kosmik va atom energetikasi sanoatining yanada rivojlanishiga, atrof-muhitni muhofaza qilishga, kasalliklar diagnostikasini yaxshilashga va hokazolarga bo`lgan talabning ortishi mavjud usullarning yanada takomillashtirilishini va yuqori sezgirlikka, aniqlikka, tanlab ta`sir etuvchanlikka, ekspresslikka ega bo`lgan, avtomatlashtirish mumkin bo`lgan yangidan-yangi analiz usullarini ishlab chiqarishni taqazo etadi.

Hozirgi zamon analitik kimyosining xarakterli tomoni instrumental analiz usullarining keng taraqqiy etishidir. (Bularaga fizik-kimyoviy va fizik usullar kiradi). Bu usullar yuqoridagi talablarga javob beradi.

### **5.2-§. Analitik kimyo fani rivojlanishining qisqacha tarixi.**

Ayrim kimyoviy analizlar juda qadim zamonlarda ham ma`lum edi. Masalan, o`sha davrda rudalardan metallar ajratib olinardi, qotishmalar hosil qilinardi, shisha pishirilardi, o`simliklardan dorivor moddalar, bo`yoqlar, xush bo`y moddalar ajratib olinardi. Misrda bu narsaalar keng rivojlangan edi. Dastlabki vaqtarda sifat analizi ba`zi tabiiy birikmalarni xususiyatlariga qarab aniqlashdan iborat bo`lgan edi. Miqdoriy analiz esa avval tekshirish san`ati deb ataluvchi shaklda paydo bo`ldi, bu yo`l bilan oltin va kumush kabi qimmatbaho metallarning tozaligi aniqlanardi. Bu usullar umuman olganda, ana shu metallarni ishlab chiqarishda boradigan asosiy jarayonlarni takrorlashdan iborat edi.

**Analitik kimyo** fan sifatida XVII asrning o`rtalaridan boshlab **rivojiana** boshladi. **Robert Boyl** (1627-1691) murakkab moddalarning kimyoviy jihatdan parchalanmaydigan tarkibiy qismi-kimyoviy element haqidagi tushunchani fanga kiritgandan keyin rivojiana boshladi. U o`zigacha ma`lum bo`lgan sifat reaksiyalarining hammasini tartibga soldi va o`zi bir necha reaksiyalarni tavsiya qilib, «ho`l usul» bilan qilinadigan analizga asos soldi. Jumladan u birinchi marta

kislota va asoslarni aniqlashda «inlikator» sifatida ishlatiladigan «lakmus» va o`simliklardan olinadigan ba`zi bo`yoqlardan foydalandi. U «Kimyoviy analiz», «element» terminini ham kiritgan edi. Uni aniqlash uchun  $\text{AgNO}_3$  ishlatdi. Mis tuzlarini aniqlash uchun ortiqcha miqdorda ammiak ishlatdi va hokazo.

XVIII asrda eritmalardan metallarni (kationlarni) guruhlari bilan ajratish usuli **T.Bergman** (1735-1784) tomonidan joriy qilindi. Bu esa sifat analizi taraqqiyotida katta yutuq bo`ldi va sistemali analiz qilish usuliga asos solindi. Sifat analizining boshqa usuli, chunonchi **mikrokristallokopik analiz** XVIII asrda Rossiyada M. V. Lomonosov (1711-1765) va ayniqsa T. Ye. Lovits (1757-1804)ning ilmiy ishlari tufayli vujudga keldi. Lovits adsorbsiya hodisasini ham ochdi. Lomonosov 1744 yilda birinchi bo`lib sifat analizida mikroskop qo`lladi va kristallarning shakliga qarab analiz qilinayotgan modda tarkibi haqida xulosa chiqardi. Lomonosov o`z ishlarida filtrlash, cho`ktirish, quritish va cho`kmalarni tortishishlarini bajardi. Lomonosov analitik kimyoni taraqqiy qildira borib, 1756 yilda modda massasining saqlanish qonuni isbotladi. **Lavuaze (1743-1794)** kislород анализи асосида кислород билан юниси назариёсини ишлаб чиқди ва элементлarning miqdoriy nisbatlari bo`yicha bir necha kimyoviy analiz seriyasini, murakkab anorganik moddalarda ishlab chiqdi. Shu asosida organic moddalarning element analizi asoslарини yaratdi. U birinchi bo`lib havo va suvning miqdoriy tarkibini aniqladi. **V. M. Severgin** (1765-1826) qator yangi reaksiyalarni ochdi. Shu bilan birga kolorimetrik analizni ishlab chiqdi. U mineral va rudalar analiziga asoslangan birinchi monogafiyaning avtoridir. **Fransuz fizigiGey-Lyussak** (1778-1850) hajmiy (titrimetrik) analizni ishlab chiqdi. Nemis olimi **Bunzen R.** (1811-1899) gaz analiziga asos soldi va u Kirxgof bilan birgalikda fizik analiz usullaridan-sifat spekral analizini ishlab chiqdi. Shved olimi **Verner** (1866-1919) koordinatsion nazariyani yaratdi va u asosida kompleks birikmalarining tuzilishi o`rganilmoqda. Rus ximik analitiklari asoschisi **N.A.Metshutkin** (1847-1907) birinchi bo`lib elementlar analitik xossalari ularning davriy sistemadagi o`rniga bog`liqligini o`rnatdi. U birinchi bo`lib sifat va miqdoriy analizdan kitob yozdi

(1871) va analitik kimyo o`qitish usulikasini ishlab chiqdi. Rus ximigi **Flavitskiy** (1848-1917) ionlarni aniqlashda reaksiyalarni «quruq» usulda o`tkazishni ishlab chiqdi. **V. Ostvald** (1853-1932) massalar ta`siri qonunini analitik reaksiyalarni nazariy asoslash uchun qo`lladi. **V.Nernst** (1864-1941) elektr yurituvchi kuchni va galvanik element nazariyasini yaratdi. Miqdoriy anlizning rivojlanishi asosida **D.Dalton** (1766-1844) kimyoda atom nazariyasini uzil-kesil o`rnatdi. Bu nazariya kiritilishi miqdoriy anlizning keying rivojlanishini tezlashtirdi, chunki elementlar atom og`irliklarini imkoniboricha to`g`ri aniqlash zarurati tug`ilgan edi. Bu sohada shved kimyogari **I. Bertselius** (1779-1848) ning xizmati juda katta bo`lib, u 45 ta elementning atom og`irligini juda aniq (o`sha vaqt uchun) topdi, miqdoriy anlizning ko`pgina yangi usullarini ishlab chiqdi va eskilarini takomillashtirdi. U organic birikmalarning elementar analizi usulini Ham ishlab chiqdi. Keyinchalik bu usulni **Yu.Libix** (1803-1873) va boshqa olimlar takomillashtirdilar. Organik reagentlarni analitik kimyoda cho`ktiruvchi sifatida birinchi marta **M. A. Ilinskiy** (1856-1951) va **L. A. Chugaev** (1873-1922) lar qo`lladilar. Bu sohada 1905 yilda dimetilglioksim ta`sirida  $Ni^{+2}$ ga tavsiya qilindi va ichki kompleks tuzlarning analitik o`rganish muammosini Chugaev olg`a surdi. Bu hozir ham aktual muammolardan biridir.

Tomchi usulini **N.A.Tananaev** (1878-1959) ishlab chiqdi va eritmani bo`lib-bo`lib analiz qilib ionlarni topishda undan foydalandi. Demak, bir-biriga yaqin fanlarning muvaffaqiyatlari va ulardan ham ko`ra ishlab chiqarish talablari analitik kimyoning rivojlanishini ko`proq tezlashtirdi. Turli sanoat tarmoqlarining rivojlanishi ishlab chiqarishni kimyoviy nazorat qilish, ya`ni boshlang`ich xom ashyo, yarim mahsulot va tayyor mahsulot tarkibini aniqlash usullarini takomillashtirishni talab qildi. Ishlab chiqarishning mana shunday ehtiyojlari-analitik kimyoning fan sifatida vujudga kelishi va rivojlanishida hal qiluvchi rol o`ynaydi.

## **6 BOB. GAMOGEN SISTEMADAGI MUVOZANAT. KISLOTA-ASOS TABIATIGA OID HOZIRGI ZAMON TUSHUNCHALARI.**

### **6.1-§. Kimyoviy muvozanatning asosiy turlari.**

Kislota-asosli muvozanat, kompleks birikmalar eritmalarida muvozanat, oksidlanish-qaytarilish muvozanati, qiyin eruvchan birikmalar hosil qilish muvozanati.

Elektrolitlarningsh eritmadiagi aktivligi. Eritilgan moddaning analitik va muvozanat kontsentratsiyalarini farqlash lozim. Analitik kontsentratsiya-bu eritilgan moddaning umumiy kontsentratsiyasi(S).

Muvozanat kontsentratsiya-bu eritilgan modda ma`lum formasining kontsentratsiyasi(()) kvadrat qavslar molyar kontsentratsiyaning belgisidir.

Ionlarning effektiv kontsentratsiyasi odatda uning haqiqiy muvozanat kontsentratsiyasidan kichik bo`ladi. Effektiv kontsentratsiyani aktivlik deyiladi.

Masalan 0,1 n NCl da  $H^+$  va  $Cl^-$  ionlarining muvozanat kontsentratsiyasi 0,1 g ion/l, bu ionlarning aktivliklari esa, har biri 0,081 g-ion/l ga teng va quyidagicha simvollar bilan yoziladi:  $[H^+] = [Cl^-] = 0,1 \text{ g.ion/l}$ ;  $a_{H^+} = a_{Cl^-} = 0,081 \text{ g.ion/l}$ . ya`ni 0,1n li HCl eritmasi o`zini eritmada 0,081 g.ion/l dek tutadi.

Aktivlik bu eritmaning ideal eritma emasligi o`lchovidir. Aktivlik bu hisoblangan yordamchi termodinamik fukntsiyadir, bu kattalikni termodinamik tenglamalardagi kontsentratsiya o`rniga qo`yilsa ideal sistemalar uchun bo`lgan tenglamarni ko`rilayotgan real eritmalar uchun qo`llash imkonini beradi. Bunda asosiy sabab elektrostatik kuchlardir, lekin boshqa effektlarining oz bo`lsada ta`siri bo`ladi.

Elektrostatik kuchlar- bu zaryadlangan zarrachalar, ya`ni ionlardir.

Aktivlik muvozanat kontsentratsiyasi bilan quyidagi tenglama orqali bog`langan:

$a=f[]$  (1) f-aktivlik koeffitsienti, o`lchovsiz kattalikdir.

Aktivlik koeffitsienti ion zaryadi ( $Z$ ) va ion kuchining ( $\mu$ ) funktsiyasidir:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum \left( [ ]_i \bullet Z_i^2 \right) \quad (2)$$

Ion kuchi kichik bo`lgan eritmarda elektrostatik kuchlar kichik bo`ladi, shuning uchun  $f=1$ ,  $a=[]$ .

$$f_{\pm} = \sqrt{f_+^m \bullet f_-^n}$$

**Bir valentli ionlar uchun  $\mu=0,005$  bo`lganda  $\lg f = -0,5 \bullet Z^2 \sqrt{\mu}$**

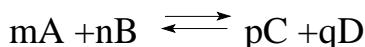
Aktivlik koeffitsientini eritmaning osmotik xossalari(osmotik bosim, muzlash temperaturasi, qaynash temperaturasi, bug` qovushqoqligi), elektr yurituvchi kuchlari(e.yuk.) va boshqa xossalardan tajriba yo`li bilan aniqlanadi.

(3) tenglama-Debay-Gyukkelning chekli qonuni deyiladi. Ion kuchi (0,1) katta bo`lgan eritmalar uchun (bir valentli ionlar uchun)  $\lg f \propto -0,5Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$

(4)-Debay-Gyukkelning kengaytirilgan qonuni deyiladi (koeffitsientlar ma`lumotnomada keltiriladi).

### **Massalar ta`siri qonuni.**

Deyarli barcha kimyoviy reaksiyalar qaytar bo`ladi, lekin ular bir-biridan qaytarilish darajasi bilan farq qiladi.



$$V_{A,B} = k_1 \bullet a_A^m \bullet a_B^n$$

Muvozanat qaror topgach to`g`ri va teskari reaksiyalar tezligi bir-biriga teng bo`ladi,ya`ni:

$V_{A,B}=V_{C,D}$  qiymatlarini o`rniga qo`ysak

$$k_1 \cdot a_A^m \cdot a_B^n = k_2 \cdot a_C^p \cdot a_D^q \text{ bo`ladi.}$$

$$\text{Bundan } \frac{k_1}{k_2} = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} \frac{k_1}{k_2} = K_{Myb.} = K_T$$

$K_t$ - termodinamik muvozanat konstantasi

$$\frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = K_T \quad (5)$$

$K_t$  moddalartabiativa temperaturaga bog`liqbo`ladi. Agar

tenglamadagi hamma moddalar aktivliklarini (1) tenglamadagi bilan almashtirilsa, u holda

$$K_T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} = K_C \cdot F, \quad \text{бунда } K_C = \frac{[C]^P \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad (6)$$

$$F \propto \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} \quad (7)$$

$$K_C = \frac{K_T}{F}$$

$K_S$ -kontsentratsion muvozanat konstantasi.

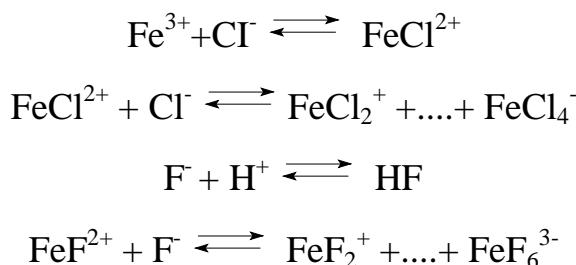
$K_S$ -reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiati va temperaturaning funktsiyasi bo`libgina qolmay balki ion kuchining funktsiyasidir.

Agar  $\mu \rightarrow 0$ ,  $f \rightarrow 1$ , u holda  $K_S \rightarrow K_T$  bo`ladi.

Ayrim hollarda  $K_T$  ni tajriba yo`li bilan, ya`ni eritma ion kuchining nolga teng bo`lgan qiymati bilan  $K_S$  ni ekstrapolyatsiya qilib topish mumkin.

Agar eritmada asosiy reaksiya komponentlaridan tashqari yonaki reaksiyaga kirishuvchi begona moddalar ham ishtirok etsa va bu begona moddalar asosiy reaksiya komponentlari bilan raqobat reaksiyasiga kirishsa, u holda sistemada muvozanat holatiga kelgandan keyingina sodir bo`ladi.

Masalan,  $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}^{2+}$  asosiy reaksiya NC1 bor eritmada borayapti deylik. U holda sistemada asosiy reaksiya bilan birgalikda qo`yidagi raqobat reaksiyalari ham borishi mumkin:



Muvozanat paytida fтор bilan bog`lanmagan temir eritmada qo`yidagi ko`rinishlarda bo`lishi mumkin:



fтор esa F<sup>-</sup> va NF holida bo`ladi.Undan tashqari FeF<sub>2</sub><sup>+</sup>dan FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup> gacha.

Asosiy reaksiya komponentlarining muvozanat kontsentratsiyalarini quyidagi tenglik orqali ifodalash mumkin:

$$[\text{Fe}^{3+}] \kappa C_{\text{Fe}} \gamma_{\text{Fe}} \quad C_{\text{fe}} \kappa [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeCl}^{2+}] + \dots + [\text{FeCl}_4^-]$$

$$[\text{F}^-] \kappa C_f \gamma_F \quad C_F \kappa [\text{F}^-] + [\text{HF}]$$

$$[\text{FeF}^{2+}] \kappa C_{\text{FeF}} \gamma_{\text{FeF}} \quad C_{\text{FeF}} \kappa [\text{FeF}^{2+}] + \dots + [\text{FeF}_6^{3-}]$$

$\gamma_{\text{Fe}}$ ,  $\gamma_F$ ,  $\gamma_{\text{FeF}}$ -tegishli  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{FeF}^{2+}$ lar molyar qismlari.

Molyar qism - ayni bir forma kontsentratsiyasi berilgan elementning eritmadiagi hamma formalari kontsentratsiyalari yig`indisi (S) ning qanday qismini

$$\text{tashkil qilishni ko`rsatadi: } \gamma = \frac{[ ]}{C}$$

Turli tip reaksiyalari raqobat reaksiyalari bo`lishi mumkin: bu kompleks hosil qilish, oksidlanish-qaytarilish, cho`ktirilish, kuchsiz kislota va kuchsiz asoslar hosil bo`lishi va hokazo.

Molyar qismlarini hisoblash raqobat reaksiyasining turiga qarab, ma`lum tenglamalar bo`yicha amalga oshiriladi.

Agar sistemada asosiy reaksiya komponentlaridan tashqari asosiy va reaksiya komponentlari bilan raqobat reaksiyasiga kirishuvchi begona moddalar ishtirok etsa, u holda yuqorida ko`rsatilganiga muvofiq quyidagini yozish mumkin:

$$K_T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{[C]^P \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^m \cdot C_B^n} \cdot \frac{\gamma_C^p \cdot \gamma_D^q}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} \cdot F \quad \text{bundan}$$

$$K_T \kappa K_S \cdot F \kappa K_{\text{Sh}} \gamma \cdot F$$

$$K_{III} = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^m \cdot C_B^n} \quad (9)$$

$$\gamma = \frac{\gamma_C^p \cdot \gamma_D^q}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} \quad (10)$$

$$K_{III} = \frac{K_T}{\gamma \cdot F} = \frac{K_C}{\gamma} \quad (11)$$

### **K<sub>sh</sub>- shartli yoki effektiv muvozanat konstantasi**

K<sub>sh</sub>-reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiatiga, temperatura, ion kuchi va raqobat reaksiyasiga kirishuvchi begona moddalar kontsentratsiyasiga ham bog`liqdir.

Agarda eritmaning ion kuchi va asosiy reaksiya komponentlari bilan raqobat reaksiyasiga kirishuvchi begona moddalar kontsentratsiyalari doimiy bo`lsa, K<sub>шартли</sub> berilgan reaksiya uchun, asosiy reaksiya komponentlarining dastlabki kontsentratsiyalariga bog`liq bo`lmagan doimiy qiymatdir.

Har bir kimyoviy reaksiyada ko`plab K<sub>sh</sub> bo`lishi mumkin. Ma`lumotnomalarda faqat oddiy reaksiyalarning termodinamik muvozanat konstantalari berilgan bo`ladi. Kontsentratsion va shartli muvozanat konstantalari ma`lumotnomalarda berilmaydi.

Agar reaksiya murakkab bo`lsa, ya`ni bir necha bosqichlarda borsa, u holda bunday reaksiyalarning ham termodinamik muvozanat konstantalari berilmaydi. Biroq murakkab reaksiyalarning muvozanat konstantalarini oddiy reaksiyalarning muvozanat konstantalari orqali ifodalab har doim hisoblash mumkin.

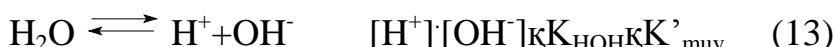


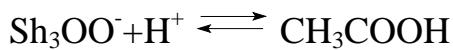
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$  Ushbu reaksiyaning muvozanat konstantasini gidroliz konstantasi deyiladi va u quyidagi ko`rinishga ega:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{мув.}}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_{\text{мув.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр.}} \quad (12)$$

$\text{CH}_3\text{COOHa}$  ning gidroliz reaksiyasini ikkita bosqichda boradigan va 2 ta muvozanat konstantasiga ega bo`lgan deb tasavvur etish mumkin:





$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{1}{[K_{\text{CH}_3\text{COOH}}]} = K''_{\text{mye.}} \quad (14)$$

Agar (13) va (14) tenglamalarning chap va o`ng tomonlarini ko`paytirilsa, u holda gidroliz tenglamasi hosil bo`ladi(12):

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K_{\text{eu}\delta}$$

Shunday qilib ma`lumotnomada berilmagan gidroliz konstantasi oson hisoblanishi mumkin.

## **6.2-§. Kislota-asosli reaksiyalar. Suvli eritmalarida kislota va asoslarning elektrolitik dissotsiatsiyasi. Kislota va asoslar haqidagi hozirgi zamon tushunchalari.**

Arrenius 1887 yilda o`xshash moddalarning eritmalarida zaryadlangan zarrachalarga ajralish hisobiga zarrachalarning ortishi gipotezasini olg`a surdi. Bunday moddalrni u 25-elektrolitlar deb, ularning ionlarga ajralishini esa elektrolitik dissotsiatsiya deb atadi. U kislota va asos tushunchasini berdi.

**Kislota**-budissotsilanganda  $\text{N}^+$  ionlarini va boshqa hech qanday ionlarni bermaydigan molekuladir.

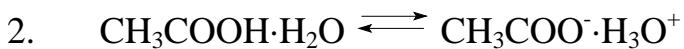
**Asos**-dissotsilanganda  $\text{OH}^-$  ionlarini va boshqa hech qanday manfiy ionlarni bermaydigan molekuladir. Kislota va asos orasida boradigan reaksiya tuz va suv hosil qiladigan neytrallanish reaksiyasidir. Arrenius bo`yicha istalgan elektrolit faqat qisman dissotsilanadi. Arrenius nazariyasida elektrolitik dissotsiatsiya sababi tushuntirilmagan, ionlar va elektrolit molekulalarining o`zarova erituvchi molekulalari bilan ta`siri o`rganilmagan edi, shuning uchun erkin  $\text{N}^+$  ionlari mavjudligi tan olinardi. Arrenius nazariysi bo`yicha dissotsiatsiya darajasi birdan katta bo`lishi mumkin emas. Arrenius nazariysi yaratilgach elektrolit eritmalariga

yangicha qarashlar paydo bo`la boshladi. Birinchidan ,dissotsilanish jarayoni sababi, ya`ni erigan modda bilan erituvchining ta`siri ko`rsatildi. Elektrolit kuchi va xarakterini asosan erituvchi belgilaydi. Elektrolitlarni o`z holati bo`yicha va erkin ko`rinishda va dissotsilanish mexanizmi bo`yicha 2ta bir-biridan keskin farq qiluvchi guruhga bo`lish mumkin: bular ionoforlar va iono genlardir.

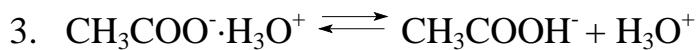
**Ionoforlar** – kristallik panjarasi alohida ionlardan tuzilgan (KCl, NaCl) elektrolitlardir. Bunday moddalarni suvda eritilganda gidrotatsiya energiyasi ta`sirida kristallik panjaraning buzilishi (parchalanishi) sodir bo`ladi. Bunday moddalarda dissotsilanmagan molekulalar modda eritilmasdan oldin ham bo`lmaydi, ya`ni ular eritilmasdan oldin ham bir-biri bilan bog`langan ionlar holida bo`ladi. **Ionogenlar**-bunda kristallik panjaraning bo`g`inlarida qutbli molekulalar ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) bo`lgan elektrolitlardir. Bunday moddalarning ionlarga dissotsilanishi bir necha bosqichda boradi:



Erituvchi bilan kimyoviy o`zaro ta`sir hisobiga molekulyar kompleksning hosil bo`lishi;



ionlanish, ya`ni ichki-molekulyar qayta guruhlanish hisobiga ion juftlarining hosil bo`lishi;



ionlar juftining erkin ionlarga dissotsilanishi.

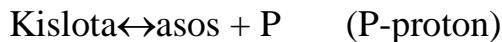
Brensted va Louri bir-biridan bexabar 1923 yilda kislota va asoslarning protolitik nazariyasini yaratdilar. Bu umum tomonidan qabul qilingan nazariyadir.

Protolitik nazariyada zarrachalarning kislota-asosli xossalari faqat proton tashish bilan bog`lashadi, shuning uchun bu nazariya bo`yicha kislota-asosli reaksiyalar protolitik reaksiyalar yoki protoliz reaksiyalari deyiladi.

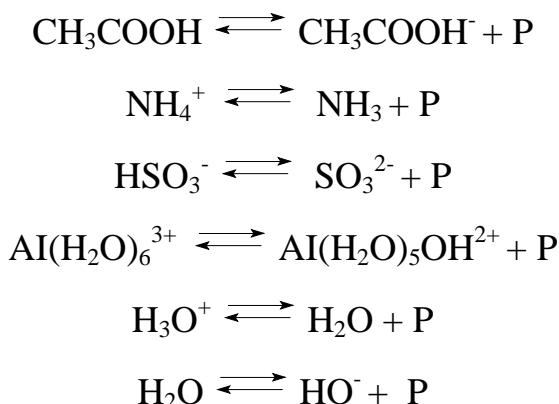
**Kislota yoki disprotid**- bu protonlar donoridir, ya`ni proton beruvchi zarracha (molekula, kation, anion) dir

**Asos yoki emprotid** - bu protonlar aktseptoridir, ya`ni proton qabul qiluvchi zarracha(molekula, kation, anion)dir.

Kislota proton berib asosga aylanadi. Kislotadan tashkil topgan va proton berishi hisobiga asos hosil qiladigan sistemani bog`langan juft, yoki yarim reaksiya deyiladi. Bog`langan juft ichidagi jarayonlar qaytardir.



Kislota vaasoslarning bog`langan juftlariga misollar:



Proton oluvchi va beruvchi zarrachalar amfiprotlar ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HSO}_3^-$  va boshqalar) deyiladi.

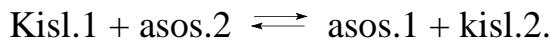
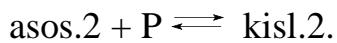
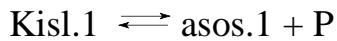
Zarrachalarning protonodonorlik xususiyati qanchalik kuchli bo`lsa, u shunchalik kuchli kislota va u bilan bog`langan asos shunchalik kuchsiz asos hisoblanadi.

Kislota yoki asosning absolyut kuchini (1) tenglamaga mos ravishdagi muvozanat konstantasi xarakterlaydi.

$$K_a = \frac{a_{\text{асос}} \cdot a_p}{a_{\text{кисл.}}} , \quad K_B = \frac{1}{K_a} \quad (2)$$

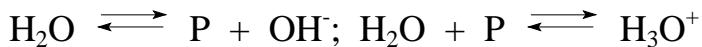
Biroq protonlar oz bo`lsada sezilarli miqdorda eritmada erkin holatda mavjud bo`la olmaydi, shuning uchun protonning kislotadan ajralish reaksiyasini o`z-o`zidan bor maydi, har doim shu kislota bilan bog`langan asosga nisbatan kuchliroq bo`lgan asosga ya`nim boshqa zarrachaga proton o`tkazish holati ro`y

beradi. Har doim bir vaqtning o`zida 2ta bog`langan juftning reaksiyasi boradi va yangi kislota, yangi asos hosil bo`ladi.

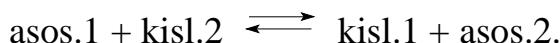
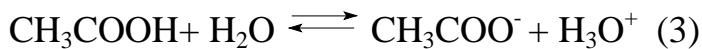


Bog`langan juft rolini eritmad ishtirok etayotgan qandaydir boshqa modda va erituvchining o`zi ham o`ynashi mumkin.

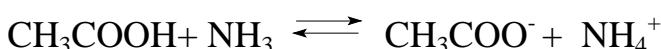
Suv erituvchi sifatida proton berishi va olishi ham mumkin:



Agar suvda eritilgan modda, suv molekulasiga nisbatan kuchliroq protono-donor xissasiga ega bo`lsa, u holda eritilgan modda suvli eritmada kislota xossasini namoyon qiladi. Agar suvda eritilgan moddada suv molekulasiga nisbatan protono-donorlik xususiyati kuchsizroq bo`lsa, u holda eritilgan modda suvli eritmada asos xossasini namoyon qiladi:



Agar suvli eritmada suv molekulasiga nisbatan protono-donorlik xossasini kuchli bo`lgan boshqa eritilgan modda bo`lsa, u holda reaksiyada suv emas balki ana shu modda ishtirok etadi:



Kislota har doim birinchi galda kuchliroq asos bilan reaksiyaga kirishadi, asos esa kuchliroq kislota bilan reaksiyaga kirishadi, shuning natijasida kuchsizroq kislota va kuchsizroq asos hosil bo`ladi. Protolitik nazariya bo`yicha har doim yangi asos va yangi kislota hosil bo`ladi.

Arrenius nazariyasi bo`yicha tuz va suv hosil bo`lar edi.

Har bir bog`langan juftning kislota-asos xossalarini umumiyl holda xarakterlash mumkin emas, balki faqat konkret erituvchida, masalan xususiy holda suvda xarakterlash mumkin. Masalan(3) reaksiya uchun muvozanat konstantasi ifodasini qo`yidagicha yozish mumkin:

$$\frac{a_{H_3O^+} \bullet a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = K_{my6} = K_a \quad (5)$$

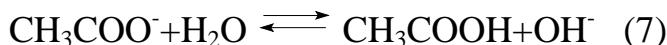
$K_a$ -sirka kislotasining dissotsilanish konstantasidir.

$K_a$ -kattalikning qiymati kislota kuchining ushbu erituvchida (faqat shu erituvchida) gi qiymati haqida xulosa chiqarishga imkon beradi.  $K_a$  qiymati qancha katta bo`lsa zarrachaning kislota xossalari shuncha katta bo`ladi.

$K_a$  ga teskari bo`lgan kattalik hosil bo`lish konstantasi yoki protonlanish kanstantasi deyiladi.

$$\frac{a_{CH_3COOH}}{a_{H_3O^+} \bullet a_{CH_3COO^-}} = K_{X/\delta-uu} = \frac{1}{K_a} \quad (6)$$

Atsetat ionining asos sifatidagi kuchini bu ionning erituvchi bilan o`zaro ta`sir reaksiyasining muvozanat konstantasi xarakterlaydi:



asos.1+kisl.2.      kisl.1+asos2

$$\frac{a_{CH_3COOH} \bullet a_{OH^-}}{a_{CH_3COO^-}} = K_{my6} = K_B \quad (8)$$

$K_V$ -atsetat ionining suvdagi asosli dissotsiatsiya konstantasi  $K_a$  va  $K_V$  lar orasida bog`lanish mavjud (6) va (7) tenglamalarning o`ng va chap qismlarini bir-biriga ko`paytirilsa , u holda suvning ion ko`paytmasi hosil bo`ladi:

28-

$$\frac{a_{H_3O^+} \bullet a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} \bullet \frac{a_{CH_3COOH} \bullet a_{OH^-}}{a_{CH_3COO^-}} = K_a = K_e$$

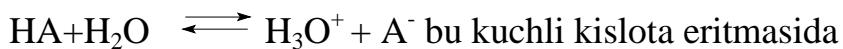
$$a_{H_3O^+} \bullet a_{OH^-} = K_a \bullet K_B = K_{H_2O} = 10^{-14} \quad (9)$$

$$pK_a + pK_v = 14 \quad (10)$$

Bog`langan kislota va asoslarning kislota va asos dissotsiatsiya konstantalari ko`paytmasi suvning ion ko`paytmasiga teng. Kislota va asos dissotsiatsiya konstantalari bog`langan kattaliklardir:  $K_a$  qanchalik katta bo`lsa, ya`ni kislota qanchalik kuchli bo`lsa,  $K_v$  shunchalik kichik bo`ladi, ya`ni u bilan bog`langan asos shunchalik kuchsiz bo`ladi.

Kislota va asos eritmalarini pH ini hisoblash.

a) Kuchli kislota va asos eritmalarini pH ini hisoblash.



$$a_{H_3O^+} \approx [H^+] = C_{HA}; \quad \text{ba} \quad pH = -\lg C_{HA} \quad (11)$$

Masalan, 0,01 M NCl eritmasi pH ini hisoblasak:

$$[H^+] = C_{HA} = 0,01M; \quad pH = -\lg C_{HA} = -\lg 0,01 = 2,0.$$

Xuddi shunday kuchli asos B uchun

$$a_{OH^-} \approx [OH^-] = C_e; \quad [H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{K_{H_2O}}{C_e};$$

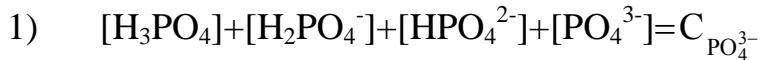
$$pH = 14 - pOH = 14 - pC_B \text{ bo`ladi} \quad (12)$$

b) Kuchsiz kislota eritmalarini pH ini aniqlash.

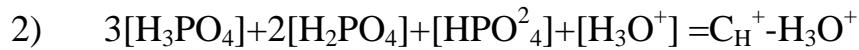
Agar sistema ikki va undan ortiq muvozanatga ega bo`lsa, u holda eritma pH i va tarkibini aniqlashlarda material balansi va sistemaning elektrononeytralligi tenglamalaridan va muvozanat konstantalari tenglamalaridan foydalilaniladi. Material balansi tenglamasi massalar saqlanish qonuning ifodasi bo`lib, berilgan element yoki guruhning hamma formalari kontsentratsiyalari yig`indisi ushbu element yoki guruhning dastlabki kontsentratsiyasiga teng.

Eritmaning elektrononeytralligi tenglamasi-bu hamma kationlar gramm-ekvivalentlari yig`indisining hamma anionlar gramm-ekvivalentlari yig`indisiga tengligidir, chunki bunda umumiy eritma elektrononeytraldir. Masalan. Fosfat

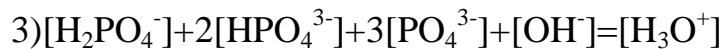
kislotasining dastlabki kontsentratsiyasi C mol/l bo`lgan suvli eritmasi uchun bu tenglamalar quyidagi ko`rinishga ega bo`ladi:



ioni uchun material balansi tenglamasidir.



ioni uchun material balansi tenglamasidir.



-eritmaning

elektroneytralligi tenglamasi.

Agar kislotaning dissotsilanish darajasi  $\lambda < 5\%$  bo`lsa, u holda dissotsilanmagan kislotaning muvozant kontsentratsiyasi shu kislotaning umumiyligini kontsentratsiyasiga teng deb olish mumkin. Shuning uchun

$$K_{HA}^a = \frac{[H^+]}{C_{HA}} \quad \text{бундан} \quad [H^+] = \sqrt{K_{HA}^a \cdot C_{HA}}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{HA}^a - pC_{HA}); \quad (13)$$

Agar  $\lambda > 5\%$  bo`lsa, u holda  $[NA] \neq C_{NA}$  bo`ladi va

$$[H^+] = \frac{-K_{HA}^a + \sqrt{(K_{HA}^a)^2 + 4K_{HA}^a \cdot C_{HA}}}{2} \quad (14)$$

s) Kuchsiz asoslar eritmalari pH ini hisoblash. Agar asosning dissotsilanish darajasi  $\lambda < 5\%$  bo`lsa, u holda  $[BOH] = C_B$  bo`ladi. Bundan

$$[B^-] = \sqrt{K_B^\epsilon \cdot C_B}; \quad [H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_B^\epsilon \cdot C_B}} \quad (15)$$

$$pH = pK_{H_2O} + \frac{pK_B^\epsilon}{2} - \frac{C_B}{2};$$

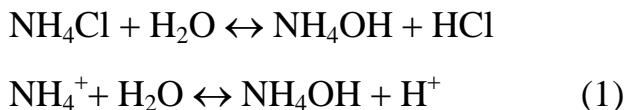
$$\alpha > 5\% \quad \text{булса у холда} \quad [B^-] = \frac{-K_B^\epsilon + \sqrt{(K_B^\epsilon)^2 + 4K_B^\epsilon \cdot C_B}}{2}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{2K_{\text{H}_2\text{O}}}{-K_B^\epsilon + \sqrt{(K_B^\epsilon)^2 + 4K_B^\epsilon \cdot C_B}} \quad (16)$$

### 6.3-§. Tuz eritmalarida kislota-asos muvozanat.

**Gidroliz.** Klassik nazariya bo`yicha gidroliz-bu eritilgan tuz ionlarining suvning N<sup>+</sup> va OH<sup>-</sup> ionlari bilan o`zaro ta`siridir, yoki suv yordamida tuzning parchalanishidir. Aynan gidroliz natijasida o`z tarkibida N<sup>+</sup> va OH<sup>-</sup> ionlari tutmagan ko`rgina tuzlar suvli eritmarda kislotali yoki ishqoriy muhit hosil qiladilar. Gidroliz uch xil bo`ladi.

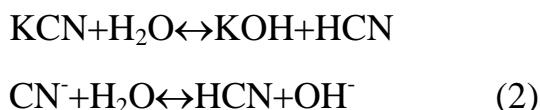
1. Kuchsiz asos va kuchli kislotadan tashkil topgan tuzlar gidrolizi (tuzning kation bo`yicha gidrolizi)



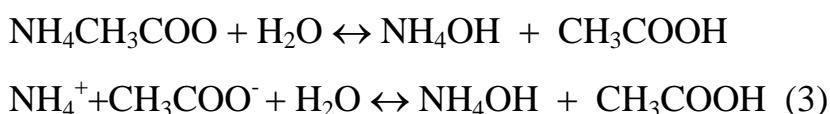
Gidroliz natijasida N<sup>+</sup> ionlarining to`planishi ro`y beradi va muhit kislotali bo`ladi. Haqiqatan ham 0,1 n NH<sub>4</sub>Cl eritmasida pH=5,12 bo`ladi.

2. Kuchli asos kuchsiz kislotadan tashkil topgan tuz gidrolizi (tuzning anion bo`yicha gidrolizi)

Kuchli asos va kuchsiz kislotadan tashkil topgan tuzlar gidrolizga uchraganda eritmaning muhiti ishqoriy bo`ladi.



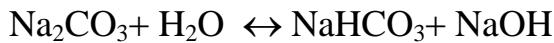
3. Kuchsiz asos kuchsiz kislotadan tashkil topgan tuzlar gidrolizi (tuzning kation va anion bo`yicha gidrolizi)



Bunday tuzlar gidrolizida eritmaning muhiti kislotali, neytral yoki ishqoriy bo`lishi mumkin.

Kuchli kislota va kuchli asosdan tashkil topgan tuzlar gidrolizga uchramaydi, chunki suvning  $\text{N}^+$  va  $\text{OH}^-$  ionlari kam dissotsilanadigan mahsulotga bog`lana olmaydi.

Ko`p zaryadli ionlarning tuzlari bosqichli gidrolizga uchraydi:



Birinchi bosqichda gidroliz eng ko`p boradi, chunki gidrolizning shubirinchi bosqichida eng kam dissotsilanadigan mahsulot hosil bo`ladi. Gidrolizning birinchi bosqichi mahsulotlari kislotali yoki asos tuzlari, aniqrog`i ionlari gidrolizning asosiy muhsulotlaridir, chunki gidrolizning 2-chi va keyingi bosqichlari juda kam boradi. Shuning uchun ham bunday tuzlarning gidroliz reaksiyalarini birinchi bosqich orqali ifodalash kerak bo`ladi (kislotali yoki asos tuzlari hosil bo`lguncha).

Oxirgi vaqtlda ko`p zaryadli kationlar tuzlarining gidrolizida oddiy asos tuzlari emas, balki murakkab tarkibli polimerlar hosil bo`lishi aniqlangan. Masalan,  $\text{AlCl}_3$  tuzi eritmasida  $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_3\text{Cl}_6$  va boshqa zarralar aniqlangan. Agarda gidrolizning oxirgi mahsuloti eritmagan gaz yoki cho`kma tariqasida ajralsa, gidroliz oxirigacha bboradi va u holda gidrolizningg oraliq mahsulotlarini yozmasdan to`g`ridan-to`g`ri oxirgi mahsulotlari yoziladi. Masalan,  $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$

Gidroliz qaytar jarayon shuning uchun o`zining muvozanat konstantasiga ega va u gidroliz konstantasi deyiladi ( $K_G$ ). Boshqa muvozanat konstantasi kabi gidroliz konstantasi ham faqat tuzning tabiatiga va temperaturaga bog`liq bo`lib, tuzning boshlang`ich kontsentratsiyasiga bog`liq emas. Gidroliz jarayonini gidroliz

darajasi orqali ham ifodalash ( $\alpha_G$ ) mumkin. Gidroliz darajasi ( $\alpha_G$ )- bu gidrolizlangan ion kontsentratsiyasining shu ion umumiyligi kontsentratsiyasiga nisbatidir. Agar tuzda faqat bir ion gidrolizlansa, u holda ion gidroliz darajasini tuzning gidrolizlanishi deyish mumkin.

Agar tuzda ham kation ham anion gidrolizlansa. u holda har bir ionning gidrolizini alohidaaytiladi. Gidroliz darajasi o`lchovsiz kattalik b-b birning ulushlarida yoki % larda ifodalanadi. Gidroliz darajasi tuzning tabiatiga. temperaturaga va tuzning dastlabki kontsentratsiyasiga bog`liq bo`ladi.

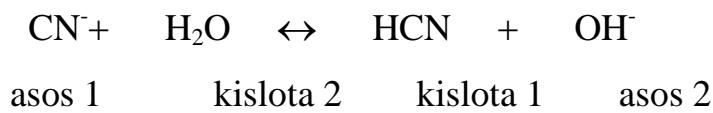
Massalar ta`siri qonuniga muvofiq muvozanatni istalgan tomonga yo`naltirish mumkin. Gidrolizni kuchaytirish uchun odatda temperatura ko`tariladi, eritma suyultiriladi yoki gidroliz mahsulotlaridan biri bog`lanadi. Gidrolizni susaytirish uchun esaaksincha sistemaga gidroliz mahsulotlaridan biri kiritiladi.

Masalan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gidroliz reaksiyasini tezlatish uchun eritmaga  $\text{NaOH}$  qo`shish mumkin, bunda  $\text{N}^+$  ionlarini suv molekulalariga bog`lash bilan, susaytirish uchun esa eritmaga ammiak yoki  $\text{HCl}$  qo`shish mumkin.

Tuzlarning gidrolizini protolitik nazariya bo`yicha kislota va asoslarning dissotsilanish reaksiyalari deb qarash mumkin.



kislota 1 asos 2 asos 1 kislota 2



Printsip bo`yicha bu reaksiyalar molekulyar kislota yoki asoslarning dissotsilanish reaksiyalaridan farq qilmaydi.

**Gidroliz muvozanatini hisoblash.** Gidroliz muvozanatini hisoblash, gidroliz konstantasi. gidroliz darajasini. eritma pHini va eritmadi barcha zarralar kontsentratsiyasini hisoblashdan iborat.

a) Bir zaryadli katiyon bo`yicha gidroliz ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  misolida)

**Klassik nazariya bo`yicha gidroliz konstantasini hisoblash.**

Bu tuzning gidrolizini va gidroliz konstantasini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot h}{[\text{NH}_4^+]} = K_\Gamma \quad (\text{a.2})$$

Gidroliz konstantalari qiymati ma`lumotnomalarda berilmaydi. Gidroliz ikkita bosqichda borganligi uchun  $K_G$  ni yig`indi jarayonning muvozanat konstantasi alohida olingan jarayonlar muvozanat konstantalari ko`paytmasiga teng deb olish mumkin:



$$h \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{a. 3})$$

$$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} \quad \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad (\text{a. 4})$$

(a. 2) tenglamaga qo`ysak

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot h}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = K_\Gamma \quad (\text{a. 5})$$

Gidroliz konstantasi temperatura ( $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ) va tuzning ( $K_{\text{NH}_4\text{OH}}$ ) tabiatini funksiya sidir va tuzning dastlabki kontsentratsiyasiga bog`liq emas. Temperatura qancha yuqori bo`lsa ( $K_{\text{H}_2\text{O}}$  katta) va hosil bo`layotgan aos qanchalik kuchsiz bo`lsa ( $K_{\text{asos}}$  kichik) gidroliz shunchalik yuqori ( $K_G$  katta) bo`ladi.

Eritma tarkibini aniqlash



C C

C-xxx

Ifodalarni (a. 5) tenglamaga qo`ysak:

$$\frac{x^2}{C - x} = K_\Gamma \quad \text{bo`ladi.}$$

Bu tenglamani yechishda 2 ta hol bo`lishi mumkin:

1.  $x \leq 0,5 \cdot S$  bo`lganda

$$S-x \approx S \quad x = h = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C}{K_{NH_4OH}}} \quad (a. 6)$$

2.  $x > 0,5 \cdot C$

$$x^2 + K_G \cdot x - K_G \cdot C = 0 \quad x = h = -\frac{K_{\Gamma}}{2} + \sqrt{\frac{K_{\Gamma}^2}{4} + K_{\Gamma} \cdot C} \quad (a. 7)$$

Tuz eritmasida  $N^+$  ionlari kontsentratsiyasi, gidrolizlanadigan kation bo`yicha temperaturaga, tuzning dastlabki kontsentratsiyasiga to`g`ri proportsional, hosil bo`lgan asosnng dissotsilanish konstantasiga teskari proportsionaldir.

Gidroliz konstantasi tenglamasiga qo`ysak

$$\frac{C^2 \cdot \alpha_{\Gamma}^2}{C - C \cdot \alpha_{\Gamma}} = \frac{C \cdot \alpha_{\Gamma}^2}{1 - \alpha_{\Gamma}} = K_{\Gamma}$$

$$1. \alpha_G \leq 0,05(0,1) \text{ bo`lsa, u holda } C \cdot \alpha_{\Gamma}^2 = K_{\Gamma}; \quad \alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH} \cdot C}} \quad (a.8)$$

2.  $\alpha_G > 0,05(0,1)$  u holda

$$C \cdot \alpha_{\Gamma}^2 + K_{\Gamma} \cdot \alpha_{\Gamma} - K_{\Gamma} = 0 \quad \alpha_{\Gamma} = \frac{-K_{\Gamma} + \sqrt{K_{\Gamma}^2 + 4K_{\Gamma} \cdot C}}{2 \cdot C} \quad (a. 9)$$

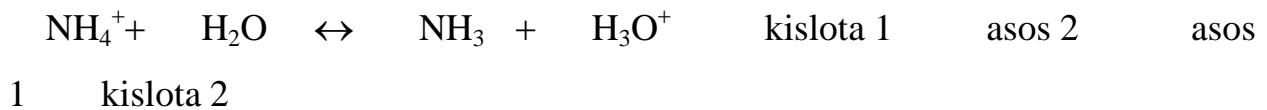
Kation bo`yicha gidrolizlanayotgan tuzning gidroliz darajasi temperaturaga to`g`ri proportsional, hosil bo`layotgan kuchsiz asosning dissotsilanish konstantasiga va tuzning dastlabki kontsentratsiyasiga teskari proportsionaldir. Demak, eritmani qizdirish va suyultirish bilan gidroliz darajasini oshrish mumkin.

(a. 10) tenglamaga oldin topilgan kontsentratsiyalar qiymatini qo`yib ham gidroliz darajasini hisoblash mumkin:

$$\alpha_{\Gamma} = \frac{[NH_4OH]}{C} = \frac{h}{C} \quad (a.10)$$

## Protolitik nazariya bo`yicha.

Kation bo`yicha gidroliz protolitik nazariya bo`yicha kationli kislotasining kislotali dissotsiatsiyasi reaksiyasidir.

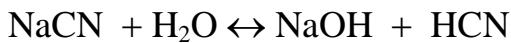


Bunda gidroliz konstantasini, gidroliz darajasini va tarkibni hisoblash xuddi kislota-asosli muvozanatdagi molekulyar kislotalardagi hisoblashlardagi kabidir.

$$\frac{[\text{NH}_3] \cdot h}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3}} = K_\Gamma \quad (\text{a. 12})$$

b) Bir zaryadli anion bo`yicha gidroliz ( NaCN misolida)

## Klassik nazariya bo`yicha



$$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{HCN} \quad K_\Gamma = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} \quad (\text{b. 1})$$

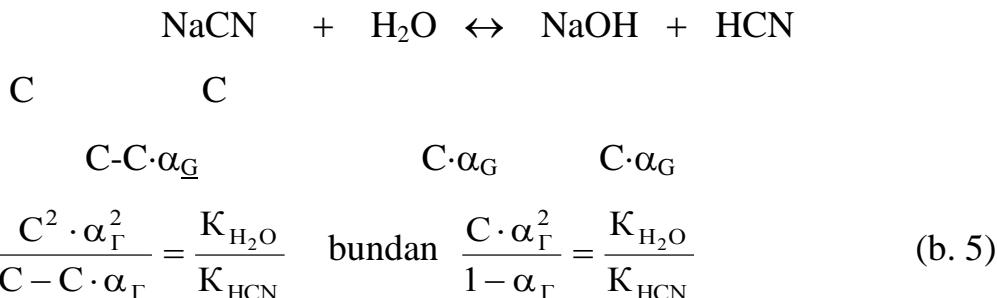
$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \quad (\text{b. 2})$$

$$K_\Gamma = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{HCN}]}{[\text{H}^+] [\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} \quad (\text{b. 3})$$

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} \quad (\text{b. 4})$$

Gidroliz konstantasi, darjasи h va tarkibni aniqlash xuddi kation bo`yicha yoki kuchsiz molekulyar asoslar dissotsiatsiyasidagi hisoblash kabidir.

Gidroliz darajasini hisoblash.



$\alpha_G \ll 1$  bo`lsa, u holda

$$C \cdot \alpha_{\Gamma}^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HCN} \cdot C}} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} \quad (b. 6)$$

(b. 6) tenglamadan ko`rinaliki:

- a)  $K_{H_2O}$  qancha katta bo`lsa, ya`ni temperatura qancha yuqori bo`lsa;
- b)  $K_{HAn}$  qancha kichik bo`lsa, ya`ni tuz gidrolizga uchraydigan kislota qancha kuchsiz bo`lsa;
- v)  $C_{tuz}$  ning kontsentratsiyasi qanchalik kichik bo`lsa, ya`ni eritma qanchalik suyultirilgan bo`lsa, gidroliz darajasi shunchalik katta bo`ladi.

Bunday tuzlarning eritmalarini pH ini hisoblash mumkin.

$CN^- + H_2O \leftrightarrow OH^- + HCN$  tenglamadan  $[OH^-] = [HCN]$  u holda (b. 4) tenglamani quyidagicha o`zgartirish mumkin.

$$K_{\Gamma} = \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad (b. 7)$$

Agar tuzning gidroliz darajasi  $\alpha$  kichik ( $\alpha < 0,05$ ) bo`lsa, u holda tuzning gidrolizlanmagan qismi  $[CN^-] \approx C_{tuz}$  (tuz kuchli elektrolit b-b, amalda to` liq dissotsilangan) bo`ladi. (b. 7) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$[OH^-]^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \cdot C_{tuz} \quad \text{бундан } [OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \cdot C_{tuz}}$$

Endi bundan  $[H^+]$  ga o`tsak,

$$K_{H_2O} = [H^+] [OH^-] \text{ дан } [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \text{ bo`ladi, bundan } [OH^-] \text{ ning o`rniga}$$

qo`ysak:

$$\left( \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \right)^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \cdot C_{tuz} \quad K_{H_2O}^2 \cdot K_{HCN} = [H^+]^2 \cdot K_{H_2O} \cdot C_{tuz}$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_{H_2O}^2 \cdot K_{HCN}}{C_{tuz}} = \frac{K_{H_2O} \cdot K_{HCN}}{C_{tuz}} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{HCN}}{C_{tuz}}}$$

bu tenglamani logarifmlab, ishoralarini teskarisiga almashtirsak,

$$pH = \frac{1}{2} pK + \frac{1}{2} pK_{HCN} - \frac{1}{2} pC_{tyz} \quad (b. 8)$$

Agar gidroliz darajasi yuqori ( $\alpha \geq 0,05$ ) bo`lsa, u holda gidroliz darajasi  $\alpha_G$  (b. 5) tenglamadan hisoblanadi.

$$\frac{C_{tyz} \cdot \alpha_G^2}{1 - \alpha_G} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad \text{бундан} \quad C_{tyz} \cdot \alpha_G^2 \cdot K_{HCN} = K_{H_2O} - K_{H_2O} \cdot \alpha_G$$

$$C_{tyz} \cdot \alpha_G^2 \cdot K_{HCN} + K_{H_2O} \cdot \alpha_G - K_{H_2O} = 0 \quad \text{u} \quad \text{holda,}$$

$$\alpha = \frac{-K_{H_2O}}{2 \cdot C_{tyz} \cdot K_{HCN}} + \sqrt{\left( \frac{K_{H_2O}}{2 \cdot C_{tyz} \cdot K_{HCN}} \right)^2 + \frac{K_{H_2O}}{C_{tyz} \cdot K_{HCN}}} \quad (b. 9)$$

Ikkinchidan  $[CN^-] \neq C_{tuz}$  va  $[CN^-] = C_{tuz} - [HCN] = C_{tuz} - [OH^-]$  ekanligini `tiborga olib, bu qiymatlarni (b. 7) tenglamaga qo`yamiz:

$$K_\Gamma = \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C_{tyz} - [OH^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}}$$

$$[OH^-]^2 \cdot K_{HCN} = K_{H_2O} \cdot C_{tyz} - K_{H_2O} \cdot [OH^-]$$

$$[OH^-]^2 \cdot K_{HCN} - K_{H_2O} \cdot C_{tyz} + K_{H_2O} \cdot [OH^-] = 0$$

$$[OH^-] = \frac{-K_{H_2O}}{2 \cdot K_{HCN}} + \sqrt{\frac{K_{H_2O}^2}{4 \cdot K_{HCN}^2} + \frac{K_{H_2O} \cdot C_{tyz}}{K_{HCN}}}$$

$$rOH = -\lg[OH^-] \quad pH = pK_{H_2O} - pOH \quad (b. 10)$$

Xuddi shunday pH ni hisoblash uchun  $\alpha_G$  va  $C_{tuz}$  qiymatlaridan foydalanish mumkin. Chunki  $\alpha_G$  gidroliz natijasida olingan  $[OH^-]$  hamda  $C_{tuz}$  kontsentratsiyasi nisbatiga teng:

$$[OH^-] = C_{tuz} \cdot \alpha \quad rOH = -\lg(C_{tuz} \cdot \alpha)$$

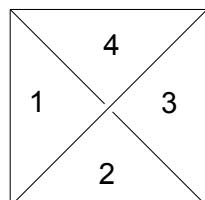
$$pH = rK_{H_2O} - rOH = rK_{H_2O} - rC_{tuz} \cdot \alpha \quad (b. 11) \text{ bo`ladi.}$$

## **7 BOB. MIQDORIY ANALIZ USULLARI.**

### **7.1-§. Analiz uchun o‘rtacha namunani olish.**

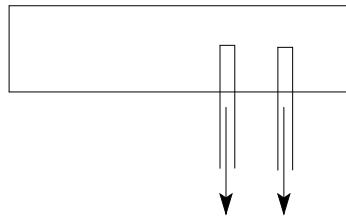
Bu bosqich eng javobgarli bo‘lib, umumiy natija shunga bog‘liq bo‘ladi. Namunalar qattik, suyuq, gomogen va geterogen moddalar bo‘lishi mumkin. O‘rtacha namuna to‘g‘ri olinmasa, juda aniqlik bilan bajarilgan analiz natijalari ham bekor bo‘ladi.

O‘rtacha namunani olishning bir necha usullari bor. Namuna gomogen va geterogen holda bo‘lishi mumkin. Gomogen materialdan o‘rtacha namuna olish oson. Agar analiz qilinishi kerak bo‘lgan modda qattiq holda bo‘lsa. har xil katta kichiklikda bo‘lsa, uni avval tegirmonda maydalab, aralashtirib, kvadrat holda yoyib qo‘yib, diogonal bo‘yicha 4 ga bo‘linadi. Qarama-qarshi uchburchakdagisi (1,3) olinadi va qolgani (2,4) tashlab yuboriladi. Avvalgi (1,3) qismni olib kvadrat qilib, yana 4 ga bo‘lib. ikki tomoni tashlab yuboriladi va hokazo:



Agar namuna vagonda bo‘lsa (~50 tonna), shundan analiz uchun 100 g olinadi.

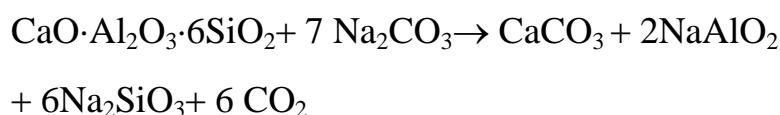
Yana 100 g namunani. agar kelishmovchilik chiqsa, maxsus analiz qilish uchun arbitraj analiz uchun saqlab qo‘yiladi. Agar namuna suyuq holda bo‘lsa (masalan sanoatda chiqayotgan chiqindi suvlar) trubadan chiqayoyotgan namunadan vaqtqi-vaqtqi bilan trubadan olinadi. Agar namuna qotishma bo‘lsa, uni bir necha joyidan parmalab olinadi.



Analizni bajarish uchun kerak bo‘lgan tortimni juda aniq to‘rtinchiga raqamgacha aniqlik bilan analitik tarozida tortib olish kerak.

Olingan namunani eritish kerak. Kislotalarda erimasa boshqa yo‘l bilan (masalan:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bilan suyuqlantirib, so‘ngra kislotadaeritish yoki biror reagent bilan parchalash va h.k.) eritiladi.

$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{SiO}_2$  suv va kislotalarda erimaydi.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tuzi bilan qizdirib suyuqlantirilsa eruvchan tuzlar hosil bo‘ladi.



Olingan eritmani analizga tayyorlash (xalal beruvchi elementlardan ajratish va h.k.).

Har bir elementni aniqlashda analizni 3-5 marta qaytarish lozim, chunki 1-2 analizdan ishonarli natija olib bo‘lmaydi.

Analiz natijalarini va ulapHi qay darajada aniqlik bilan bajarilganligini hisoblash lozim.

Analiz natijalarining aniqlik darajasini tekshirish uchun quyidagi metodlapHing biridan foydalanish mumkin:

- 1) Analiz bajarilgandan so‘ng xuddi shu analizni tamoman boshqa metod bilan tekshirish kerak.
- 2) Qo‘silmalar metodidan foydalanib natijani solishtirish kerak.
- 3) Standart namunalapHi analiz qilish yo‘li bilan tekshirib ko‘riladi.

## **7.2-§. Analiz ob'ektlarida namlikni aniqlash.**

Ko‘pchilik birikmalar nam holda bo‘ladi. Uning tarkibidagi suv aniqlanmasa, natija olish qiyin. Eksikatorda  $P_2O_5$  yoki kons.  $H_2SO_4$  yordamida suvni birikmadan bevosita yo‘l bilan aniqlash mumkin yoki  $105-120^{\circ}S$  da qizdirib aniqlash mumkin. Organik moddalar vakuumda  $105^{\circ}S$  dan past haroratda qizdirib topiladi. Kristallizatsion suv esa  $700-800^{\circ}S$  gacha qizdirib topiladi.

Misol: Havoda quritilgan ohaktoshda 64,77%  $CaO$ , 25,1%  $SiO_2$ , 10,13%  $H_2O$  bor.

$CaO$  ning absolyut quruq ohaktoshdagi % miqdori topilsin. Quruq moddaga hisoblashni  $C = \frac{a \cdot 100}{100 - b}$  formula bilan olib boramiz,

bunda a-namunadagi asosiy tarkib,  
b-analiz qilinuvchi modda tarkibidagi namlik.

$$C_{CaO} = \frac{64,77 \cdot 100}{100 - 10,13} = \frac{6477,00}{89,87} = 72,07\% \ CaO$$
$$C_{SiO_2} = \frac{25,1 \cdot 100}{100 - 10,13} = \frac{2510,00}{89,87} = 27,33\% \ SiO_2$$

## **7.3-§. Miqdoriy analizning shakklanishi.**

Miqdoriy analiz fan sifatida 17 aspHing o‘rtalarida sanoatning yuksalishi natijasida rivojiana boshladi. Ayniqsa oxirgi 50 yil davomida ko‘p ishlar qilindi. Bu davrda chop etilgan ilmiy ishlapHing soni, avvalgilariga qaraganda bir necha yuz ming marta ortib ketdi.

Yuqori haroratga chidamli qotishmalapHing yaratilishi, raketasozlikda juda toza moddalapHing ishlatilishi analiz qilinayotgan moddada nihoyatda kam bo‘lgan qo‘shilmalapHi aniqlash, eng dolzarb masala bo‘lib qoldi va yangi, sezgir metodlapHi ishlab chiqishni taqozo eta boshladi.

Analitik kimyo modalapHi ajratish va ulapHing miqdorini aniqlash bilan shug‘ullanadi. U muhim nazariy va amaliy ahamiyatga ega. Analitik kimyoning fundamental nazariy asoslarini tabiat qonunlari, jumladan,

D. I. Mendelevning davriy qonuni, modda massasi va energiyasining saqlanish qonunlari, modda tarkibining doimiyligi, massalar ta’siri qonuni tashkil etadi. Analitik kimyo anorganik kimyo, organik kimyo, fizikaviy kimyo, kolloid kimyo, elektrokimyo, kimyoviy termodinamika, fizika, informatika va boshqa fanlar bilan chambarchas bog‘langan. Bu fanlapHing yutuqlaridan foydalanish analitik kimyoni boyitadi, imkoniyatlarini kengaytiradi. Hozirgi zamondagi ilmiy izlanishlar, yangi moddalapHing sintezi, texnologik sxemalapHi ishlab chiqish, mahsulotlapHing sifatini oshirishda ham analitik kimyo usullarini qo‘llamasdan turib amalga oshirib bo‘lmaydi. Atrof-muhitni muhofaza qilish, yer osti suvlarining tarkibini, tuproq va biz nafas olib turgan havoning tozaligini doimo nazorat qilib turishda analitik kimyoning roli beqiyosdir. Analitik kimyo geologiya, qishloq xo‘jaligi, meditsina, farmatsevtika, neft-kimyo sanoati va ko‘pgina xo‘jaliklapHing boshqa sohalarida ham muhim ahamiyatga ega. Analitik kimyo usullari tuproq. havo, suvlapHing tozalik sifati va ularda har xil zaharli moddalapHing yo‘l qo‘yilishi mumkin bo‘lgan konsentratsiyalari doimiy ravishda nazorat qilib boriladi va sanoatda chiqayotgan mahsulotlapHing sifati doimo tekshirib turiladi. Shuning uchun analitik kimyoning metodlarini mutaxassisligidan qat’iy nazar barcha kimyogarlar bilishi kerak.

Miqdoriy analizda tekshiriladigan obektaing tarkibiga kimychi moddalar, elementlar, ionlar yoki namuna tarkibidagi ayrim qismlaming miqdori topiladi. Ayrim hollarda, berilgan tekshiriluvchi modda tarkibiga kiruvchi har bir element, ion yoki birikmaning miqdorini topish talab etiladi. Masalan, bronza yoki latun singari mis qotishmalarini tarkibidagi mis, qalay, qo‘rg‘oshin, rux va boshqalami aniqlash bunga misol bo‘la oladi. Ba’zan, u yoki bu element (ion)ning umumiyligi miqdorini emas, baiki

uning har bir ko‘rinishi miqdorini aniqlash talab etiladi. Masalan, modda analiz qilinganda, undagi oltingugurtning umumiy miqdoridan tashqari, erkin (S), sulfid ( $S^{2-}$ ), pirit ( $[S_2]^{2-}$ ) va sulfat ( $SO_4^{2-}$ ) holidagi oltingugurt aniqlanadi. Agar noma’lum modda analiz qilinayotgan bo‘lsa, avvalo, sifat analizi o‘tkaziladi, chunki miqdoriy aniqlash usulini tanlash ko‘p jihatdan analiz qilinadigan moddaning sifat tarkibiga bog‘liq. Ko‘pincha, analiz qilinadigan moddaning sifat tarkibi oldindan ma’lum bo‘ladi, ayrim hollarda esa tarkibiy qismlaming miqdori taxminan ma’lum bo‘ladi. Bunday hollarda sifat analizi o‘tkazishga hojat qolmaydi va analiz natijasida bir yoki bir necha tarkibiy qismning miqdori aniqlanadi.

Hozirgi davrda zamonaviy ishlab chiqarish va elektron texnika singari tarmoqlapHing rivojianishi moddalar tarkibidagi aralashmalapHing eng kam miqdorini aniqlashga e’tibopHi oshirdi. Miqdoriy analiz kimyoviy jarayonlar, ishlab chiqarishda xom ashyo, oraliq va tayyor mahsulotlapHi nazorat qilishning asosiy usulidir. Miqdoriy analiz fan, texnika va sanoatning rivojianishini ta’minlovchi asosiy qurollardan biridir. Aniqligi yuqori bo‘lgan miqdoriy aniqlash usullarining ishlab chiqarishga joriy etilishi ko‘p jihatdan atom va yarim o‘tkazgichlar texnikasi, issiqlikka chidamli qotishmalar, yuqori sifatli polimer materiallar ishlab chiqarishni ta’minalaydi.

Bugungi kunda miqdoriy analiz turli kimyoviy, fizikaviy, fizik-kimyoviy va biologik usullar yordamida bajariladi. Bu usullar orasida fizikaviy va fizik-kimyoviy usullar muhim ahamiyatga ega. Ular moddalapHing o‘lchanadigan xossalari bo‘yicha elektr kimyoviy, spektroskopik, xromatografik va boshqalarga bo‘linadi. Elektr kimyoviy usullarda elektr kattaliklar (elektr o‘tkazuvchanlik, potensial, diffuzion tok, elektr miqdori va boshqalar) o‘lchanadi. Optikaviy usullarda elektr magnit nurlarining yutilishi, chiqarilishi, sindirilishi kabi xossalari tekshiriladi. Biologik usullar ta’m, hid va boshqa sezgi organlarining xususiyatlariga asoslangan.

Miqdoriy analizning kimyoviy usullari gravimetrik va titrimetrik usullarga bo‘linadi. Agar gazlar analiz qilinsa volymometrik analiz to‘g‘risida gap boradi.

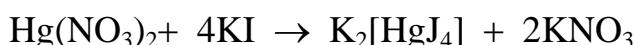
Gravimetriya va titrimetriya usullarining bir-biriga o‘xshashlik va farqli tomonlari mavjud bo‘lib, buni quyidagi qiyoslashdan ko‘rishimiz mumkin:

- 1) Gravimetrik analiz negizida massani aniq o‘lhash yotsa, titrimetrik analiz negizida hajmni aniq o‘lhash yotadi.
- 2) Gravimetrik analizda aniqlanadigan modda yoki tarkibida aniqlanadigan modda (tarkibiy qism) bo‘lgan cho‘kma (namuna) massasi o‘lchanadi. Titrimetrik analizda esa analiz qilinuvchi modda va u bilan reaksiyaga kirishuvchi reaktiv eritmasining hajmi o‘lchanadi.
- 3) Gravimetrik analizda reaktivlapHing taxminiy konsentratsiyali eritmalar ishlatilsa, titrimetrik analizda ulapHing aniq konsentratsiyali eritmalar ishlatiladi.
- 4) Gravimetrik analizda reaktivlar eritmalar, asosan, tekshiriladigan eritmaga ortiqcha miqdorda qo‘silsa, titrimetrik analizda qat’iy ekvivalent miqdorlarda qo‘siladi.
- 5) Gravimetrik analizda ekvivalentlik paytining qachon yuzaga kelishi ahamiyatga ega emas, titrimetrik analizda esa ekvivalentlik nuqtasining aniq qayd etilishi juda muhimdir.
- 6) Gravimetrik analizda moddani cho‘ktirish, dekantatsiyalash, filtrlash, cho‘kmani yuvish, quritish, kuydirish, tortish amallari uchun ko‘p vaqt talab etilgani holda, titrimetrik analizda bunday operatsiyalar bo‘lmagani uchun analizgakam vaqt sarflanadi.
- 7) Gravimetrik analizning aniqligi:  $10^{-2}$ -  $5 \cdot 10^{-3}$  % bo‘lib, titrimetrik analizning aniqligi  $10^{-1}$  –  $5 \cdot 10^{-2}$  % ni tashkil etadi.

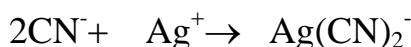
## **8 BOB. KOMPLEKSONOMETRIK TITRLASH USULLARI.**

### **8.1-§. Kompleks hosil qilish reaksiyaları.**

Kompleks birikmaning hosil bo‘lishiga asoslangan metodlar eng qadimgi metodlardan hisoblanadi. Masalan, iodid ionlarini simob tuzlari bilan titrlash 1834 yilda bajarilgan bo‘lib, quyidagi reaksiyalarga asoslangan:



1851 yilda Libix CN<sup>-</sup> ionlarini Ag<sup>+</sup> ioni bilan titrlashni taklif qiladi:



Titrlashning oxirgi nuqtasida AgCN cho‘kmasini hosil bo‘lib, eritma loyqalanadi.



Bu metodlar ûozir deyarli qullanilmaydi.

Titrlashning merkurometrik metodi amalda keng qo‘llaniladi. Bu metod bilan Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> ionlarining miqdorini standart Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ‘eritmasi bilan titrlab aniqlash mumkin. Inlikator sifatida nitroprussid Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] qo‘llaniladi. Ekvivalent nuqtada ortiqcha simob (II) ionlari bilan qiyin eriydigan oq cho‘kma - Hg[Fe(CN)<sub>5</sub>NO hosil qiladi

Merkurometrik titrlashda inlikator sifatida difenilkarbazon ishlataladi. Difenilkarbazon simob (II)ionlari bilan to‘q ko‘k rang hosil qiladi.

### **8.2-§. Komplekslarning analizda qo‘llanishi**

Tarkibida karboksil guruhi tutgan ba’zi bir uchlamchi aminlar, ko‘pchilik metall ionlar bilan juda ham turg‘un kompleks birikmalar hosil qiladi. Bunday birikmalar komplekslarning analizda qo‘llanishi deb ataladi.

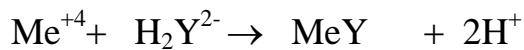
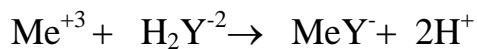
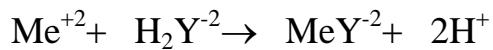
1945 yilda Gerold Shvarsenbax bu birikmalardan titrant sifatida foydalanishni taklif etgan.

Hozirgi vaqtida kompleksonlapHing juda ko‘p xillari sintez qilingan. Eng oddiylari iminodisirka kislotasi  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ , nitrilouchatsetat  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ , etilendiamintetraatsetat kislotasi (EDTA)  $(\text{HOOC}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  va hokazo.

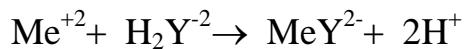
EDTA to‘rt asosli kuchsiz kislotasi bo‘lib, uning bosqich bo‘yicha ionlanish konstantalari quyidagi qiymatlarga ega:  $rK_1=2,0$ :  $rK_2=2,67$ :  $rK_3=6,16$ :  $rK_4=10,26$ . Eritmaning kislotaligiga qarab ligand ham ko‘p yoki kam proton berib  $\text{H}_6\text{Y}^{+2}$ ,  $\text{H}_5\text{Y}^+$ ,  $\text{H}_4\text{Y}$ ,  $\text{H}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{HY}^{-2}$ ,  $\text{HY}^{-3}$ ,  $\text{Y}^{-4}$  bo‘lishi mumkin. Bu kompleksonolar ichida titrant sifatida EDTA va uning 2 ta vodorodi o‘pHiga natriy ioni almashgan tuzi  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \bullet 2\text{H}_2\text{O}$  keng qo‘llaniladi.

Bu reagent komplekson III, trilon B, xelaton deb ham ataladi. Kislotaning o‘zi suvda kam erigani uchun, uning natriyli tuzidan foydalaniladi

Komplekson III ko‘p metallapHing kationi bilan juda barqaror komplekslar hosil qiladi. UlapHing eng afzalligi shundaki. Barcha metallar bilan 1:1 nisbatan komplekslar beradi:



EDTA bиринчи мarta analizda qo‘llanilganda:



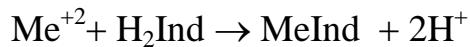
reaksiyasiga asoslanib bo‘lib, ajralib chiqqan vodorod ionlarini standart ishqor eritmasi bilan titrlab metallapHing miqdori aniqlangan.

Keyingi vaqtarda metalloxrom deb nomlangan maxsus inlikatorlar bilan titrash taklif qilinadi.

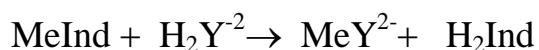
### **8.3-§. Bevosita va bilvosita titrlash metodlari.**

Titrlashni bevosita va bilvosita metodlar bilan olib borish mumkin.

**a)bevosita titrlash.** Bevosita titrlashning boshlanishida inlikator miqdori aniqlanayotgan metall ioni bilan rangi kompleks hosil qiladi:



Titrlash oxirida, ya’ni reagent EDTA eritmasidagi metallning hammasi bilan reaksiyaga kirishib bo‘lgach, inlikator bilan hosil qilingan kompleks tarkibidan metall ionlarini tortib oladi va eritmada inlikatopHing dastlabki rangi chiqadi:



Demak, metall ionlarini bevosita titrlash uchun :  $K_{\text{MeY}}^{-2} > K_{\text{MeInd}}$  bo‘lishi kerak Bunda  $K_{\text{MeY}}^{2-}$  metall kompleksining EDTA bilan hosil qilingan kompleksi:  $K_{\text{MeInd}}$  esa inlikatopHing metall ioni bilan hosil qilgan kompleksi barqarorlik konstantalari.

Agar metall kationining titrant bilan ta’sirlashish tezligi kichik bo‘lsa, yoki bevosita titrlash uchun inlikator bo‘lmasa, bilvosita metod bilan titrlanadi.

**b)bilvosita titrlash.** Bu holda aniqlanayotgan elementning eritmasiga konsentratsiyasi aniq bo‘lgan EDTA dan o‘lchangan hajmdan ko‘proq quyiladi, reaksiya oxirigacha borish uchun biroz kutiladi yoki qizdiriladi va reaktiv (reagent) ning reaksiyaga kirmay qolgan qismini  $\text{Mg}^{+2}$  ning standart eritmasi bilan erioxrom qora T inlikatori ishtirokida titrlab, metallning miqdori hisoblab topiladi. Bunda ortiqcha EDTA miqdorini titrlash uchun barqarorligi aniqlanayotgan metallning hosil qilingan kompleksonati barqarorligidan kichik bo‘lishi kerak. Ko‘pincha bu maqsad uchun EDTA ning ortiqcha miqdori  $\text{MgCl}_2$  bilan titrlanadi.

Masalan, natriy ionining miqdorini kompleks ion bilan titrlab bo‘lmaydi. Ammo uni rux-uranil atsetat qo‘shib cho‘ktirilsa:



cho‘kmani eritib rux miqdorini komlekson yordamida aniqlash mumkin.

Xuddi shu yyl bilan fosfat, pirofosfat, molibdat, volframmat va bosh=a ionlapHi magniy ammoniy fosfat, rux pirofosfat, kalsiy molibdat, kalsiy volframmat holda chyktirib, chykmani yuvib komplekson bilan titrlab topish mumkin.

Reaksiya sust borgani uchun  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Sb}^{+3}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$  lar faqat bilvosita metod bilan aniqlanadi.

Trilon B bilan barcha kation va anionla pH bevosita yoki bilvosita metod bilan aniqlash mumkin.

Kompleksonometrik titplash metodida ko‘pincha qora erioxrom T, mureksid, 4-(2-piridilazo) rezorsin (PAR), ksilenol zarg‘aldog‘i qo‘laniladi.

**Qora erioxrom T.**  $\text{pH} < 6$  da - qizil,  $\text{pH}= 7-8$  da kûk,.  $\text{pH}= 9$  da sariq-jigarrang: ammo komplekslarining hammasi qizil rangli bo‘ladi. Inlikator faqat  $\text{pH}>7$  bo‘lganda qo‘llaniladi.

**Mureksid.**  $\text{pH} > 9$  da - gunafsha,  $\text{pH} < 9$  da - qizg‘ish-gunafsha rangli: komplekslari esa qizil rangli va hokazo.

#### **8.4-§. Titplash egrilarini hisoblash**

Kompleksonometriyada ham, titplash egrisi chiziqlari inlikatopHi to‘g‘ri tanlash uchun zarur bo‘ladi.

Masalan, 0,1 M  $\text{CaCl}_2$  eritmasini 0,1 M trilon B bilan titravlik.

$$C(\text{CaCl}_2) = C(\text{H}_2\text{Y}^{-2}) = 0,1 \text{ M} \quad \mu=1, a=1: \text{ shunga asosan:}$$

$$C(\mu) = (\mu) = a_m \text{ va } s(\text{H}_2\text{Y}^{-2}) = [\text{H}_2\text{Y}^{-2}] = a_{\text{H}_2\text{Y}}^{-2}$$

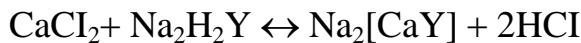
Titplash davomida eritmaning hajmi o‘zgarmaydi deb hisoblaymiz.

Titplash boshlanmasdan eritmaning tarkibi  $\text{CaCl}_2 \bullet \text{H}_2\text{O}$

$$C(\text{Ca}^{+2}) = [\text{Ca}^{+2}] = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{pM} = -\text{Ig } 0,1 = 1,00$$

Titrlash boshlangach, ionlar o‘rtasida ta’sirlanish boshlanib, kompleks hosil bo‘la boshlaydi:



Eritmaning tarkibi  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2[\text{CaY}]$ ,  $\text{HCl}$  dan iborat. Ekvivalent nuqtagacha tarkib o‘zgarmaydi, faqat titrlanmagan  $\text{CaCl}_2$  ning miqdori kamayib boradi.  $\beta^t \text{CaY}^{-2} = 3,72 \cdot 10^{10}$  bo‘lganidan eritmada  $[\text{Ca}^{+2}]$  ning miqdori titrlanmay qolgan  $\text{CaCl}_2$  bilan aniqlanadi:

$$[\text{Ca}^{+2}] = c(\text{CaCl}_2) \text{ titrlanmagan (t.m.)}.$$

Demak, ekvivalent nuqtagacha, umumiy holda:

$$[\text{M}] = [\text{M}] \text{ t.m.}$$

$$rM = - Ig M \text{ t.m.}$$

$$50\% \text{ titrlanganda } 0.1 \cdot 50.0 / 100 = 5 \cdot 10^{-2} \text{M}: rSa = 2,00 - 0,70 = 1,30$$

$$90\% \text{ titrlanganda } 0.1 \cdot 10.0 / 100 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}: rSa = 2,00$$

$$99,0\% \text{ titrlanganda } 0.1 \cdot 1.0 / 100 = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}: rSa = 3,00$$

$$99,9\% \text{ titrlanganda } 0.1 \cdot 0.1 / 100 = 1 \cdot 10^{-4} \text{M}: rSa = 4,00$$

**Ekvivalent nuqta.** Eritmaning tarkibi  $\text{Na}_2[\text{CaY}]$ ,  $\text{HCl}$  va  $\text{N}_2\text{O}$  dan iborat. Metalning konsentratsiyasi  $[M]$  hosil bo‘lgan komplekcnинг barqarorligi bilan aniqlanadi:

$$\text{CaY}^{-2} \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{Y}^{-4}: \quad \beta = \frac{[\text{CaY}^{-2}]}{[\text{Ca}^{+2}][\text{Y}^{-4}]}$$

Hosil bo‘lgan kompleksonat barqaror bo‘lgani uchun,  $\text{Ca}^{+2}$  ionlarining hammasi amalda kompleksga aylangan va  $[\text{CaY}^{-2}] = c(\text{Ca}^{+2})$ , ya’ni  $\text{CaCl}_2$  ning dastlabki konsentratsiyasiga teng. Kompleks monoligandli bo‘lgani uchun  $[\text{Ca}^{+2}] = [\text{Y}^{-4}]$

Demak:

$$\beta_{\text{CaY}^{-2}}^0 = \frac{c(\text{Ca}^{+2})}{[\text{Ca}^{+2}]^2}; \quad [\text{Ca}^{+2}] = \sqrt{\frac{c(\text{Ca}^{+2})}{\beta_{\text{CaY}^{-2}}^0}};$$

yoki ekvivalent nuqtada umumiy holda

$$[M] = \sqrt{\frac{c(M)}{\beta_{MY}^0}} ; \quad pM = \frac{1}{2} \lg \beta_{MY}^0 - \frac{1}{2} \lg c(M)$$

yoki agar  $a \neq 1$ , bo'lsa

$$pM = \frac{1}{2} \lg \beta_{MY}^0 - \frac{1}{2} \lg c(M)$$

$$\text{Биз олган мисолда } pM = \frac{1}{2} 3.72 \cdot 10^{10} - \frac{1}{2} \lg 0.1 = 5.80$$

**Ekvivalent nuqtadan so'ng.** Eritmaga ortiqcha titrant qo'shiladi va eritmaning tarkibi  $\text{Na}_2[\text{CaY}]$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ,  $\text{HCl}$  va  $\text{N}_2\text{O}$  dan iborat bo'ladi.

Bu vaqtida  $[M]$  ning muvozanat konsentratsiyasi faqatgina kompleksning beqarorlik konstantasi bilangina emas, ortiqcha qo'shilgan titrantning miqdori bilan ham aniqlanadi. Xuddi ekvivalent nuqtadagi kabi  $s(M) = [MY]$ , lekin  $[M] \neq [Y^{-4}]$ , bo'ladi, chunki  $[Y^{-4}] = c(Y^{-4})$  (bunda  $s(Y^{-4})$  - ortiqcha qo'shilgan  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ).

Bu belgilapHi  $\beta_{\mu Y}^0$  qo'ysak:

$$[M] = \sqrt{\frac{c(M)}{\beta_{MY}^0 \cdot c(Y^{-4})}} \quad \text{ва} \quad pM = \lg \beta_{MY}^0 + \lg c(Y^{-4}) - \lg c(M)$$

ortiqcha miqdorda (0,1%) qo'shilsa

$$[M] = \frac{0.1}{3.72 \cdot 10^{10} \frac{0.1 \cdot 0.1}{100}} = \frac{0.1 \cdot 100}{3.72 \cdot 10^8} = 2.7 \cdot 10^{-8}$$

reagent 1% ortiqcha qo'shilganda  $[M] = 2.7 \cdot 10^{-9}$ ;  $rM = 8,56$  va nihoyat reagent 10% ortiqcha qo'shilganda  $[M] = 2.7 \cdot 10^{-10}$ ;  $rM = 9,56$ . Ko'rinib turiblik, ekvivalent nuqtada ionning konsentratsiyasi juda kamayib ketadi. Titrant sakramasi olingan misolda 3,56 rM ga teng va inlikator yordamida nuqtani osonlik bilan sezish mumkin.

## **9-BOB. Fizik-kimyoviy metodlarning mohiyati.**

### **9.1-§. Fizik-kimyoviy metodlarning mohiyati.**

Hozirgi davrda zamonaviy ishlab chiqarish va elektron texnika singari tarmoqlar pH ning rivojianishi moddalar tarkibidagi aralashmala pH ning eng kam miqdorini aniqlashga e'tibor pH i oshirdi. Miqdoriy analiz kimyoviy jarayonlar, ishlab chiqarishda xom ashyo, oraliq va tayyor mahsulotlar pH-i nazorat qilishning asosiy usulidir. Miqdoriy analiz fan, texnika va sanoatning rivojianishini ta'minlovchi asosiy qurollardan biridir. Aniqligi yuqori bo'lgan miqdoriy aniqlash usullarining ishlab chiqarishga joriy etilishi ko'p jihatdan atom va yarim o'tkazgichlar texnikasi, issiqlikka chidamli qotishmalar, yuqori sifatli polimer materiallar ishlab chiqarishni ta'minlaydi.

Bugungi kunda miqdoriy analiz turli kimyoviy, fizikaviy, fizik-kimyoviy va biologik usullar yordamida bajariladi. Bu usullar orasida fizikaviy va fizik-kimyoviy usullar muhim ahamiyatga ega. Ular moddalapHing o'lchanadigan xossalari bo'yicha elektr kimyoviy, spektroskopik, xromatografik va boshqalarga bo'linadi. Elektr kimyoviy usullarda elektr kattaliklar (elektr o'tkazuvchanlik, potensial, diffuzion tok, elektr miqdori va boshqalar) o'lchanadi. Optikaviy usullarda elektr magnit nurlarining yutilishi, chiqarilishi, sindirilishi kabi xossalalar tekshiriladi. Biologik usullar ta'm, hid va boshqa sezgi organlarining xususiyatlariga asoslangan.

Titrimetrik analiz berilgan aniqlanuvchi modda bilan bo'lgan reaksiyaga sarflangan reagentning hajmini o'lhashga asoslangan usuldir. Titrimetrik analizda titr tushunchasiga duch kelamiz. Titr — bir millilitr eritmadi erigan moddaning grammlar soni:

$$T = \frac{m}{V}$$

ga teng tor ma'noda, titri ma'lum eritma yordamida titri noma'lum eritmaning titrini (oqibat natijada undagi modda miqdorini) aniqlash titrlash deyiladi. Keng ma'noda, titrlashga faqat modda miqdorini aniqlash emas, balki uning fizik-kimyoviy kattaliklarini aniqlash ham kiradi. Titrlashning mohiyati quyidagidan iborat: aniqlanuvchi A modda eritmasiga konsentratsiyasi juda aniq bo'lgan V reaktivdan oz-ozdan qo'shib boriladi. Titrlash A va V moddalapHing ekvimolyar miqdorlarigacha davom ettiriladi. Aniq konsentratsiyali V reagent standart eritma deb ataladi. Aniqlanuvchi modda miqdoriga titrantning miqdori ekvivalent bo'lganda titrlash to'xtatiladi, mana shu paytga to'g'ri keladigan nuqta ekvivalentlik nuqtasi deb ataladi. Ekvivalentlik nuqtasi turli usullar yordamida aniqlanadi. Agar ekvivalentlik nuqtasi inlikator rangining o'zgarishi yordamida aniqlansa, bu vaqtdagi titrlashni to'xtatish nuqtasiga titrlashning oxirgi nuqtasi deb aytildi. Ekvivalentlik nuqtasida aniqlanuvchi A modda ham, titrant V ham nazariy jihatdan erkin holda bo'lmaydi. Biroq, titrimetrik analizda ishlatiladigan reaksiyalar ham ma'lum darajada qaytar bo'ladi. Binobarin, ta'sirlashuvchi moddalar ekvivalentlik nuqtasida ham amalda oxirigacha ta'sirlashmaydi. Shu bois ekvivalentlik nuqtasi titrlashning oxirgi nuqtasiga, ko'pincha, mos kelmaydi. Inlikatorlar rangining o'zgarishi ham ekvivalentlik nuqtasiga aniq to'g'ri kelmaydi. ShulapHing hammasi ekvivalentlik nuqtasiga titrlashning oxirgi nuqtasi mos kelmasligini ko'rsatadi. Analiz qilinadigan eritmaga maxsus tanlangan yordamchi reagent qo'shiladi. Undan elektroliz qilinganda analiz qilinadigan eritmaning aniqlanadigan komponenti bilan tez va miqdordan stexiometrik reaksiyaga kirisha oladigan titrlovchi reagent hosil bo'ladi. Elektroliz o'zgarmas tok kuchida olib boriladi. Ekvivalent nuqtani vizual yoki inlikator yordamida yoki biror fizik-kimyoviy metod yordamida aniqlanadi (fotometrik, amperometrik).

Analizning optik metodlari, fizik-kimyoviy metodlapHing bir qismi bo'lib, nur energiyasining analiz qilinadigan modda bilan o'zaro ta'sirini o'rganishga asoslangan. Analizning optik metodlari asosan quyidagi larga bo'linadi:

1. Bu pH ning yutilishiga asoslangan metodlar

## 2. Bu pH ning chiqazilishiga asoslangan metodlar.

Ma'lumki mikrozarrachalapHing ichki energiyasi asosan ulapHing (atom,molekula) yaxlit butun holdagi aylanma energiyasi, yadrolapHing tebranma energiyasi va elektronlapHing atom yadrolari va boshqa elektronlar ta'sirida yaratilgan elektrostatik maydondagi harakat energiyasi yig'indisidan iborat.

### **III BO'LIM. ORGANIK KIMYO.**

## **10 BOB. ORGANIK KIMYO FANINING PREDMETI VA UNING RIVOJLANISH TARIXI. ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISH NAZARIYASI. IZOMERIYA. TO'YINGAN UGLEVODORODLAR.**

### **10.1-§. Organik reaksiyalarning sinflanishi.**

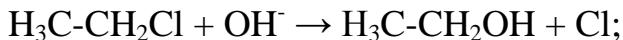
Organik reaksiyalar kimyoviy o‘zgarish yo‘nalishi va mexanizmi bo‘yicha sinflanadi.

1. Reaksiya yo‘nalishi va oxirgi natijasiga ko‘ra quyidagicha sinflanadi:

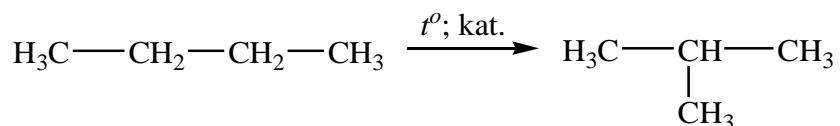
- A) birikish reaksiyalari (inglizcha addition A):  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ;
- B) parchalanish reaksiyalari (inglizcha elimination E):



V) o‘rin olish reaksiyalari (inglizcha substitution S):



G) qayta gruppalanish:

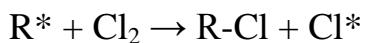
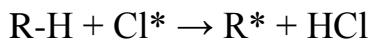


Organik reaksiyalarda, asosan o‘rin olish reaksiyalarida ishtirok etuvchi moddalar substratlar va reagentlarga bo‘linadi. Lekin bu sinflash shartli. Masalan galogenalkanlar gidrolizlanish reaksiyalarda substrat, aromatik uglevodorodlarni alkillash reaksiyalarda reagent hisoblanadi.

2. Reagentlarning tabiatи va kovalent bog‘ning uzilish turiga qarab reaksiyalar quyidagicha sinflanadi:

- A) Gomolitik (ralikal) reaksiyalar-kovalent bog‘lar uzilishi natijasida ralikallar, ya’ni toq elektronli zarrachalar hosil bo‘ladigan reaksiyalar. Bunday reaksiyalarda yangi kovalent bog‘ ham reagentni, ham substratni ralikali hisobiga hosil bo‘ladi.

Masalan alkanlarning xlorlanish reaksiyasi xlor molekulasini atomlarga (ralikallarga) parchalanishi bilan boshlanadi.

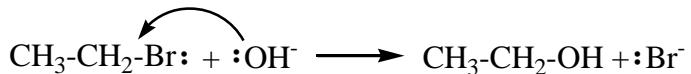


Gomolitik reaksiyalar gaz fazasida yoki qutbsiz erituvchi muhitida, yuqori temperatura yoki yuqori energiyali yorug‘lik ta’sirida boradi.

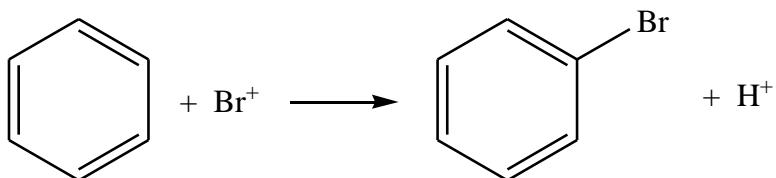
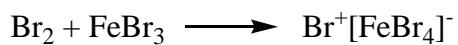
B) Geterolitik (ionli) reaksiyalar-kovalent bog‘ning qutblanishi natijasida ion juftlari hosil bo‘lishi bilan boradi. Geterolitik reaksiyalar asosan qutbli erituvchilarda, mo‘tadil temperaturalarda va ayrim holatlarda katalizator ishtirokida boradi.

Geterolitik reaksiyalar reagentning tabiatiga ko‘ra nukleofil va elektrofil reaksiyalarga bo‘linadi.

Nukleofil reaksiyalarda yangi bog‘ reagent (nukleofil) ning elektron jufti hisobiga hosil bo‘ladi.



Ushbu reaksiya nukleofil o‘rin olish reaksiyasiga misol bo‘ladi. Nukleofil zarracha deb manfiy zaryadli ionlar (anionlar) va taqsimlanmagan elektron juftiga ega bo‘lgan neytral zarrachalarga aytiladi. Misol uchun  $\text{NH}_3$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{RR}'\text{NH}$ ,  $\text{RR}'\text{R}^2\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{ROR}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{RSH}$ ,  $\text{RSR}$  kabi birikmalar neytral nukleofil zarrachalar hisoblanadi. Elektrofil reaksiyalarda reagent elektrofil zarracha hisoblanadi, yangi kimyoviy bog‘ substratning elektronlari hisobiga hosil bo‘ladi.



Elektrofil reagentlar deb kationlar va tarkibida to‘lmagan orbitallarga ega bo‘lgan molekulalarga aytildi.  $H^+$ ,  $Br_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $HOBr$  kabi zarrachalar va birikmalar elektrofil reagentlarga misol bo‘ladi.

### **10.2-§. Uglevodorodlar. Alkanlar.**

Uglevodorodlar eng sodda organik birikmalar bo‘lib, faqat uglerod va vodorod atomlaridan iborat. Uglevodorodlar, uglerod atomlarining soni, oddiy, karrali bog‘larning mavjudligi va uglerod atomlarining izchil zanjir yoki xalqa hosil qilib birikishi bilan bir-biridan farq qiladi.

Ochiq zanjirli, oddiy kovalent bog‘lar tutuvchi uglevodorodlar to‘yingan uglevodorodlar yoki parafinlar, IYuPAK nomeklaturasi bo‘yicha alkanlar deyiladi.

Eng sodda alkan metan –  $SN_4$  hisoblanadi. Boshqa alkanlarni metan molekulasiga bitta yoki undan ortiq metilen -  $SN_2$  guruhlarini qo‘shib borish bilan hosil bo‘lgan deb qarash mumkin. Ochiq zanjirli alkanlarning umumiy formulasi  $C_nH_{2n+2}$ .

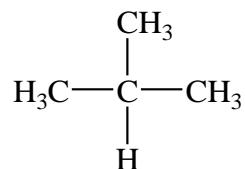
Alkanlar tarmoqlanmagan yoki tarmoqlangan uglerod zanjiridan tarkib topish mumkin. Birinchi tur alkanlar normal alkanlar, ikkinchisi esa izoalkanlar deyiladi.

Agar normal alkanlarni bittadan -  $SN_2$  ga ortib borish tartibida joylashtirib chiqilsa gomologik qator hisoblanadi. Alkanlarning nomlari yunoncha va lotincha sanoq sonlari bilan nomланади.

Butandan boshlab alkanlarda izomeriya kuzatiladi. Izomerlar deb bir xil molekulyar formulaga ega bo‘lgan, lekin atomlarning bog‘lanish tartibi yoki atomlarning fazoda joylashuvi bilan farq qiladigan birikmalarga aytildi. Atomlarni molekulada joylashuv ketma-ketligi bilan farq qiladigan izomerlar struktura izomerlar deyiladi. Masalan:



butan



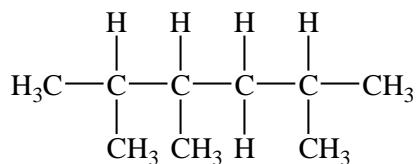
izobutan (2-metilpropan)

Uglerod atomlarining sonini ortib borishi bilan alkanlarning struktura izomerlari soni ham keskin ortadi. Masalan: pentan 3 ta izomer, heptan - 9 ta, oktan - 18 ta, dekan  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  - 76 ta, dodekan  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  - 385 ta, eykozan  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  - 366319 ta, gektan  $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$   $\sim 5,921 \cdot 10^{40}$  ta izomerga ega.

Alkanlarning izomerlari soni stereoizomerlar hisobiga yana ortadi. Stereoizomerlar deb atomlarning, yoki atomlar guruhining fazoviy joylashuvi bilan farq qiladigan izomerlarga aytiladi. Geptandan boshlab xiral molekulalar hosil bo'lishi mumkin. Xiral molekulalar deb o'zining oynadagi aksiga to'g'ri kelmaydigan molekulalarga aytiladi. Xiral molekulalar ikkiga enantiomer hosil qiladi. Masalan, gentanning 9 ta izomeridan 2 tasi xiral hisoblanadi.

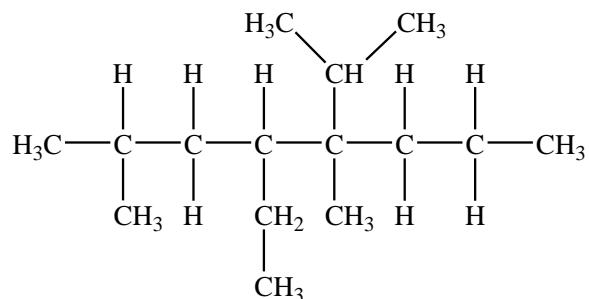
IYUPAK nomenklaturasi bo'yiga tarmoqlangan alkanlar quyidagi qoidalar bo'yicha nomlanadi:

- 1) Eng uzun tarmoqlanmagan zanjir tanlanadi, uning nomi asos (o'zak) bo'lib xizmat qiladi.
- 2) Tarmoqlar o'rindbosar sifatida nomlanadi, bunda tarmoqlanmagan zanjirdagi uglerod atomlari eng kichik lokant prinsipida raqamlanadi.



2,3,5-trimetilgeksan

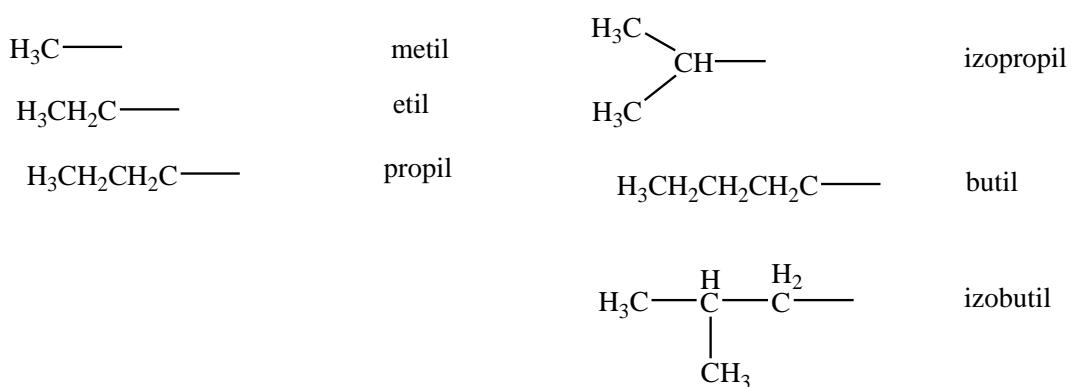
Agar alkanning molekulasida uglerod atomlarining soni va tarmoqlanish darajasi bilan farq qiladigan bir nechta o‘rinbosarlar bo‘lsa alkanni nomlashda o‘rinbosarlar alifbo tartibida keltiriladi.



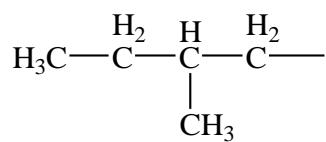
5-isopropil-2,5-dimetil-4-etilnonan

Biror uglerod atomi bevosita nechta boshqa uglerod atomlarini bilan bog‘langanligiga ko‘ra birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to‘rtlamchi uglerod atomlar deb yuritiladi

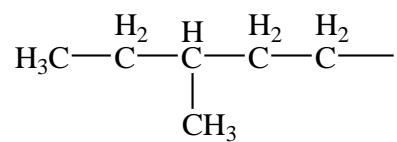
Alkan molekulasidan bitta vodorod atomi ajratib chiqarilsa alkil qoldig‘i hosil bo‘ladi. Bu qoldiq odatda alkil guruh, ba’zan alkil ralikal deyiladi. Lekin ralikal deb nomlash unchalik to‘g‘ri emas. Alkil qoldiqlarining nomi tegishli alkan nomidagi -an suffiksi -il suffiksiga almashtirish bilan yasaladi.



Tarmoqlangan alkil guruhlarni nomlash uchun asosiy zanjir raqamlanishi ham mumkin.



2-metilbutil



3-metilpentil

Alkan molekulasidan vodorod atomi uch xil yo‘l bilan ajratilishi mumkin:

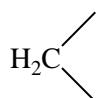
1) C-H bog‘ning gomolitik parchalanishidan juftlashmagan elektronga ega bo‘lgan zarracha-erkin alkil ralikali hosil bo‘ladi.

2) C-H bog‘ining geterolitik parchalanishidan kation hosil bo‘lishi mumkin, vodorod esa gidrid-ion shaklida ajralib chiqadi. Alkil-kation karbokation hosil bo‘ladi.

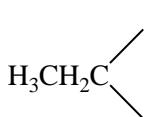
3) C-H bog‘ining geterolitik parchalanishidan anion hosil bo‘lishi mumkin, vodorod esa proton shaklida ajralib chiqadi. Karbanion yoki alkanid-anion hosil bo‘ladi.

Alkin kationlar juda kuchli elektrofil zarrachalar, alkilanionlar juda kuchli nukleofil zarrachalar hisoblanadi.

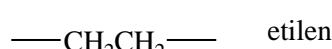
Alkan molekulasidan shartli ravshida ikkita vodorod ajratib olinsa ikki valentli koldiqlar hosil bo‘ladi. Ularning nomi tegishli ralikal nomiga -en yoki -iden (agar ikkala erkin bog‘ bitta uglerod atomiga tegishli bo‘lsa) qo‘sishchasi qo‘sish bilan yasaladi.



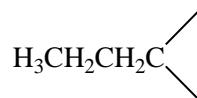
metilen



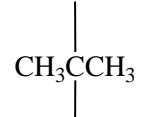
etiliden



etilen



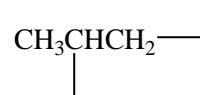
propiliden



izopropiliden



1,3-propilen



1,2-propilen

Shartli ravshida ikki valetli qoldiqlarga reaksiyalarda hosil bo‘ladigan faol zarrachalar-biralikallar ham kiradi. Agar ikkala toq elektron bitta uglerod atomiga tegishli bo‘lsa bunday biralikallar karbenlar deyiladi.



**Olinish usullari.** Alkanlarning asosiy manbalari neft va tabiiy gaz hisoblanadi. Tabiiy gaz asosan metandan iborat (90-99%). Neftni qayta ishlab alkanlar aralashmasi olinadi.

Benzin fraksiyasini fraksion xaydash yo‘li bilan aloxida alkanlar olish mumkin.

Neft xaydalab bir necha franksiyalar olinadi: benzin fraksiyasi ( $t_{\text{q}}^{\circ}=40\ldots180^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ ), kerosin fraksiyasi ( $t_{\text{q}}^{\circ}=180\ldots230^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_{10}-\text{C}_{12}$ ), dizel yokilg‘isi ( $t_{\text{q}}^{\circ}=230\ldots305^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_{13}-\text{C}_{17}$ ). Qolgan qismi, ya’ni mazutdan pasaytirilgan bosim ostida yoki suv bug‘i yordamidan solyar moyi ( $\text{C}_{18}-\text{C}_{25}$ ), surkov moylari ( $\text{C}_{28}-\text{C}_{38}$ ), vazelin, qattiq parafin olinadi.

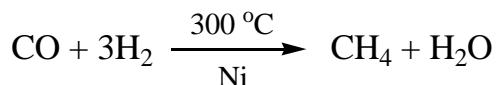
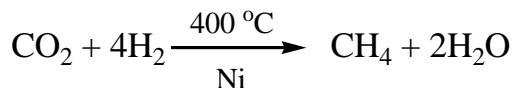
Neftni xaydashdagi yuqori fraksiyalarini kreking qilib yuqori sifatli benzin olinadi. Bundan tashqari alkanlar bilan birgalikda kimyo sanoati uchun muhim xom-ashyo hisoblanadigan alkenlar-etilen, propen va butenlar hosil bo‘ladi.

Toshko‘mir yoki qo‘ng‘ir ko‘mir 450 - 470°C da molibden, volfram, nikel oksidlari va sulfidlari ishtirokida gidridlansa (vodorod bilan boyitilsa) xar xil alkanlar va sikloalkanlar aralashmasi hosil bo‘ladi. Mazkur uglevodorodlar motor yokilg‘ilari sifatida ishlatiladi.

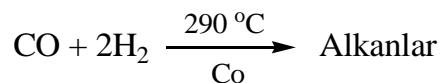
Gidridlash jarayoni maxsus uskunalar–avtoklavlarda 30 MPa gacha bosim ostida o‘tkaziladi. Ko‘mir va katalizator mayda kukun holatiga keltiriladi va organik erituvchilarda (neftni qayta ishslash mahsulotlari) suspenziyaga aylantiriladi. Aralashma qizdiriladi va vodorod yuboriladi (F.Bergius, 1925). Bu jarayon ko‘mirni suyultirishi metodi ham deyiladi. Reaksiya natijasida motor

yokilg‘isi sifatida ishlatiladigan har xil alkanlar va sikloalkanlar aralashmasi hosil bo‘ladi.

$\text{CO}_2$  va  $\text{CO}$  katalizator ishtirokida vodorod bilan qaytarilsa odatda metan hosil bo‘ladi. Katalizator sifatida Ni ishlatiladi (P.Sabate, I.Sanderan, 1902).

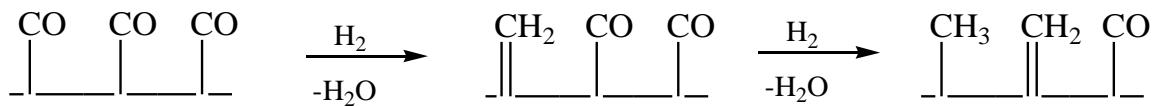


$\text{CO}$  ni katalitik gidridlash reaksiyasi ishlatiladigan katalizator va temperaturaga bog‘liq ravshida turliga borishi mumkin: Co yoki Fe tutuvchi katalizator ishtirokida  $180^\circ\text{-}300^\circ\text{S}$  da  $\text{SO}_2$   $\text{N}_2$  bilan ta’sirlashib asosan tarmoqlanmagan va kichik molekulyar massali alkanlar hosil qiladi (F.Fisher, HTropsh, 1913-1926).



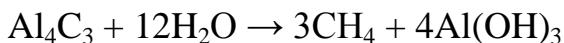
Keyinchalik mazkur usul takomillashtirilgan: katalizator, reaksiya temperaturasi va bosim o‘zgartirilgan (F.Fisher, HPixler 1936-1941)

Xozirgi vaqtda Fisher - Tropsh metodi bilan ham motor yokilg‘ilari, ham alohida uglevodorodlar-alkanlar, sikloalkanlar, arenlar olinishi mumkin. Reaksiya mexanizmi murakkab. Reaksiya katalizator sirtiga  $\text{CO}$  ning sorbsiyasi bilan boshlanadi. Buning natijasida kobaltning karbonil birikmalari hosil bo‘ladi. Vodorod sorbsiyalangan uglerod oksidiga birikib katalizator sirtiga bog‘langan karben ( $:\text{CH}_2$ ) va metil ralikali hosil qiladi. Karben  $\text{Co} - \text{CH}_3$  bog‘i bo‘yicha birikishi mumkin, natijada uglerod zanjiri uzayib boradi.



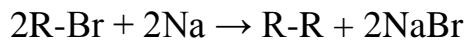
Yonaki moddalar sifatida kislородли органик бирімілар-спиртлер, алдегиддер һосил болады.

Металл – углерод болғанда тутувчы бирімілар сув билан осон та’сирлашиб углеводороддар һосил қиласы. Масалан:



$\text{CaC}_2$ ,  $\text{SrC}_2$  үшін  $\text{BaC}_2$  сув билан та’сирлашиб атсетілген һосил қиласа,  $\text{Fe}_3\text{C}$  үшін  $\text{Ni}_3\text{C}$  кислоталар билан та’сирлашиб углеводороддар аралашмасы һосил қиласы.

Галогеналканлар натрий билан, ынада осон калий билан реакцияға киришінде симметрик углеводород һосил қиласы (A.Vyurs, 1855).

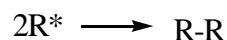


Карбон кислоталар тузларының ерітімалари электролиз қилинганда анода  $\text{CO}_2$  ажыратылып шығады және алканлар һосил болады (A.Kolbe, 1849).

Бұл реакцияда карбон кислотаның аниондан анода электрон ажыратылады және еркін ралікалға аяланады. Ралікал оғзар таңда  $\text{CO}_2$  үшін және алкин ралікалға пархаланады.



Алкин ралікалардың анодтың сіртінде димерланады:



Карбон кислоталарының суvsiz тузлары ішқорлар билан қыздырылса ( $250\text{-}300^\circ\text{S}$ ) пархаланыш соғынан һосил болады және алкан ажыратылып шығады.



Karbon kislota molekulasidan  $\text{SO}_2$  ajralib chikishi reaksiyasi dekarboksillanish deyiladi. Ushbu reaksiya odatda metan, etan olishda qo'llaniladi.

Alkenlar va boshqa to'yinmagan uglevodorodlarni, galogenalkanlarni, karbonil birikmalarni vodorod bilan qaytarilganda xam alkanlar hosil bo'ladi. Mazkur reaksiyalar tegishli mavzularda ko'rib chiqiladi.

**Fizik xossalari va tuzilishi.** Alkanlar odatdagи sharoitda rangsiz gazsimon yoki suyuq, yuqori alkanlar esa qattiq moddalardir. Ko'plab suyuq alkanlar o'ziga xos "benzin" xidiga ega, suvdan ancha yengil.

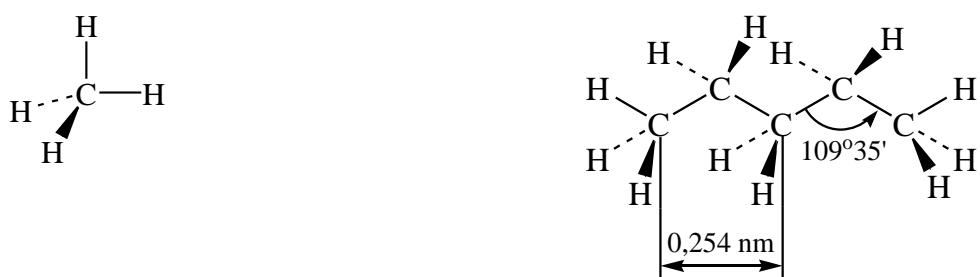
Jadval ma'lumotlaridan ko'rinaliki, tarmoqlangan alkanlar normal izomerlarga nisbatan pastroq qaynash  $t^\circ$  siga ega. Aksincha kuchli tarmoqlangan, ayniqsa sharsimon strukturaga ega bo'lgan alkanlar nisbatan yuqori suyuqlanish  $t^\circ$  siga ega.

1-jadval.

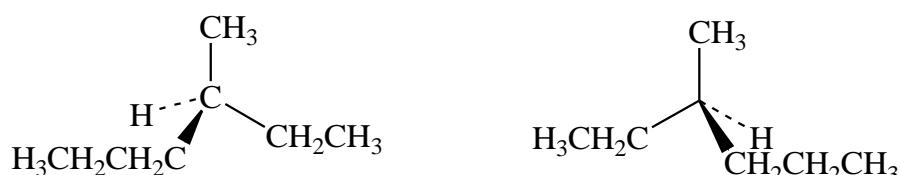
#### Ayrim alkanlarning fizik xossalari

Alkan	$T_s$ °C	$t_k$ °C	$D_4^{20}$
$\text{CH}_4$	-182,5	-161,6	0,436 (-170°C)
$\text{C}_2\text{H}_6$	-183,3	-88,6	0,561 (-100°C)
$\text{C}_3\text{H}_8$	-187,7	-42,1	0,501 (bos. Ost.)
n- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	-138,4	-0,5	0,573 (-25°C)
i - $\text{C}_4\text{H}_{10}$	-159,6	-11,7	0,551 (-25°C)
n- $\text{C}_5\text{H}_{12}$	-129,7	36,1	0,626
i - $\text{C}_5\text{H}_{12}$	-159,9	27,8	0,620
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	-16,6	9,5	0,591 (bos. ost.)
n - $\text{C}_6\text{H}_{14}$	-94,0	68,7	0,660
n - $\text{C}_8\text{H}_{16}$	-56,8	125,7	0,702
n - $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-29,7	174,0	0,730

Metan molekulasining fazoviy tuzilishi tetraedrik shaklga ega. Tetraedrning cho‘qqlarida vodorod atomlari joyilashgan. Bog‘lar orasidagi burchaklar  $109^{\circ}28'$  ga teng. Uglerod atomlari ko‘proq bo‘lgan normal alkanlarning molekulalari zigzagsimon tuzilishga ega, bunda uglerod atomlari biroz chetlanish bilan bitta tekislikda joylashadi. S – S bog‘ining uzunligi 0,154 nm, S – N bog‘inin uzunligi 0,109 nm.

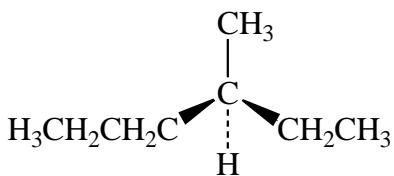


Yuqorida metan va n-pentanning konfiguratsiyasi ko‘rsatilgan. Konfiguratsiya deb ma’lum strukturali molekula atomlarining bitta yoki bir nechta oddiy bog‘lar atrofida aylanishlardan so‘ng yuzaga keladigan farqlarni hisobga olmagan xolatdagi fazoviy joylashuviga aytildi. Alkanlar xiral bo‘lishi mumkin. Masalan, 3-metilgeksan 4 xil o‘rinbosar tutuvchi astimetriya atomga ega.

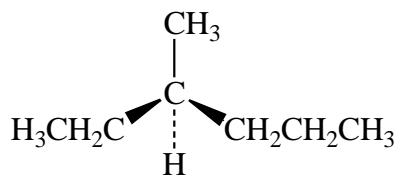


Enantiomerlar (ko‘zgu izomerlari)

Ushbu birikma C – H bog‘i bo‘yicha ko‘rilsa quyidagiga ko‘rinishga ega bo‘ladi:



*S*-3-metilgeksan



*R*-3-metilgeksan

Har bir enantiomer molekulasi o‘zining absolyut konfiguratsiyasiga, ya’ni xiral element atrofida o‘rinbosarlarning fazoviy joylashuviga ega. Enantiomerlarning absolyut konfiguratsiyasini belgilash uchun maxsus tizim- R,S - nomenklatura mavjud.

Bir nechta uglerod atomi tutuvchi alkanlarda C-C  $\sigma$ -bog‘lari ham mavjud. C-C va C-H bog‘larning o‘zaro ta’siri minimal bo‘lib, valent elektronlar ma’lum bog‘larda lokallashgan. Lekin  $\sigma$ - bog‘lar sonining ortishi alkanning xossalariiga baribir ta’sir ko‘rsatadi. Elektron sistema xossalaring eng axamiyatli jixatlaridan biri ionlanish energiyasi (IE) dir.  $\sigma$ -bog‘lar sonining ortishi alkanlarning elektronodonor xossasini kuchaytiradi (IE kamayadi).

Alkan	Metan	Etan	Butan	Geksan
IE, eV	12,5	11,6	10,5	10,3

Alkanlar juda kuchsiz elektronodonor xossalariiga ega. Alkanlarning molekulasida faqat  $\sigma$ -bog‘lar mavjud, shuning uchun elektronni ajratib olish qiyin. Molekulaning qo‘zg‘olishi uchun ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$  elektron o‘tish) katta energiya talab qilinadi. Alkanlar faqat vakuum-UB sohada nur yutadi (125–140 nm), shuning uchun suyuq alkanlar har xil moddalarining yutilish yoki chiqarish elektron spektrlarini olishda qulay erituvchilar hisoblanadi.

Tebranish spektrlarida (yutilishning IQ spektri va kombinatsiya yoyilish spektrlari) alkanlar  $2800\text{--}2960\text{ sm}^{-1}$  ( $3,75\text{ -- }3,38\text{ }\mu$ ) (C-H bog‘larning valent tebranishlari) va  $1360\text{--}1480\text{ sm}^{-1}$  ( $7,35\text{--}6,75\text{ }\mu$ ) ( $\text{CH}_2$  va  $\text{CH}_3$  guruhlardagi deformatsion tebranishlar) sohalarda nur yutadi. Alkanlarning PMR-spektrlari

murakkab va tahlil qilish qiyin, chunki har xil joylashgan protonlarning kimyoviy siljishlari bir-biriga yaqin qiymatlarga ega (0,5–2 m.u.).

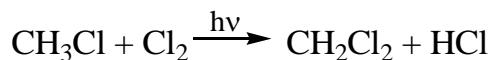
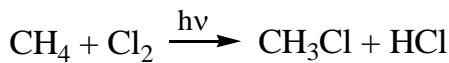
**Kimyoviy xossalari.** Alkanlar odatdagи sharoitda nisbatan inert moddalar hisoblanadi, odatdagи kislotalar va ishqorlar, oksidlovchilar bilan ta'sirlashmaydi. Shundan ularning dastlabki nomi “parafinlar” (lotincha parum – kam, affinis – moyil xolatda bo‘luvchi) kelib chiqqan. Lekin ma’lum sharoitlarda alkanlar inertligini yo‘qotadi. Erkin ralikallar bilan reaksiyalar, yuqori temperatura va katalizator ishtirokidagi o‘zgarishlar oson kechadi.

### **10.3-§. Alkanlarning faol erkin ralikallar bilan boradigan vodorod atomlarining almashinish reaksiyalari.**

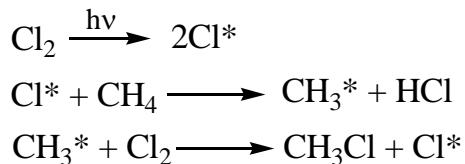
Alkanlarning gomolitik reaksiyalari faol erkin ralikallar tomonidan keltirab chiqariladi. Bu asosan fotokimyoviy, katalitik yoki termik yo‘l bilan amalga oshiriladi.

Alkanlar ftor bilan juda shiddatli, xlor bilan yoritib turilganda, brom bilan esa faqat yoritib va qizdirib turganda reaksiyaga kirishadi. Iod bilan alkanlar to‘g‘ridan-to‘g‘ri ta’sirlashmaydi.

Alkanlar xlor bilan odatdagи temperaturada va qorong‘uda ta’sirlashmaydi. Quyosh nuri bilan, yoki UB–nurlar bilan yoritib turilganda shiddatli, ba’zan portlash bilan tugaydigan reaksiya boshlanadi. Bunday reaksiya natijasida metandan xlormetanlar hosil bo‘ladi.

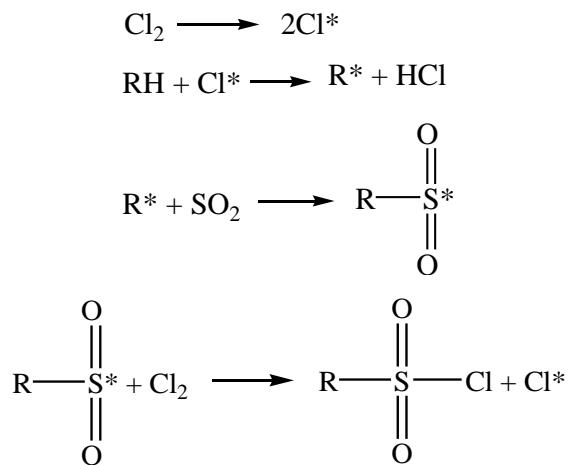


Nur ta'sirida xlor molekulasi faollashadi va xlor ralikallariga parchalandi. Xlor atomlarining elektronga moyilligi yuqori va ular alkan molekulasidan vodorod atomini tortib olishga qodirdir. Buning natijasida alkil–ralikal hosil bo'ladi. Alkil–ralikal o'z navbatida xlor molekulasi bilan ta'sirlashib bitta xlor atomni biriktirib oladi va xlor ralikalini hosil qiladi.



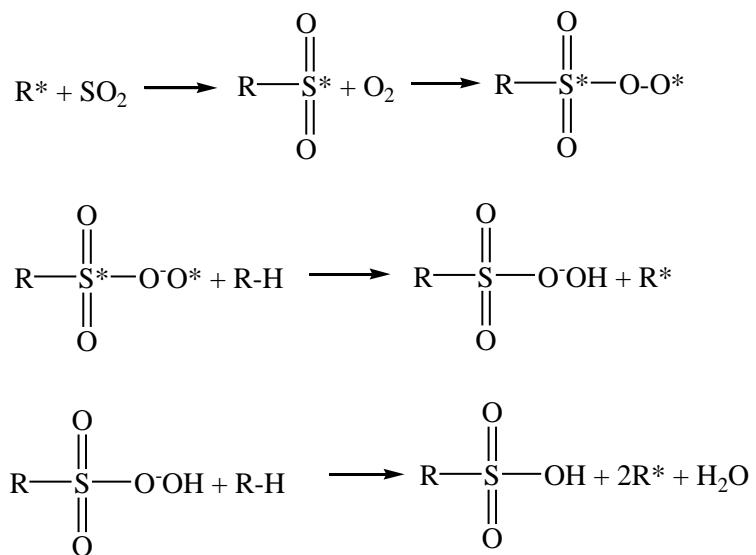
Reaksiyaning har bir stadiyasida erkin ralikal vujudga kelib, bu ralikal reaksiyaning davom etishtni ta'minlaydi. Bunday reaksiyalar zanjir reaksiyalar deyiladi. Reaksiya boshlangandan keyin zanjir jarayon vujudga keladi va bu jarayon barcha faol erkin ralikallar yo'qolgandan keyin to'xtaydi. Zanjirlar erkin ralikallarni rekombinatsiyasi (dimerizatsiyasi) natijasida "uziladi" ( $\text{R}^* + \text{Cl}^* \rightarrow \text{R}-\text{Cl}$ ,  $\text{R}^* + \text{R}^* \rightarrow \text{R}-\text{R}$ ). Metanni xlor bilan reaksiyasida di-, tri -, tetraxlormetanlar ham hosil bo'ladi. Bunday xlorlash reaksiyalari etan, propan, butan va boshqa alkanlar bilan ham sodir bo'ladi. Reaksiya natijasida izomer xlorkanlarning aralashmasi hosil bo'ladi. Shuki ta'kidlash kerakki, alkanlarining galogenlanish reaksiyalarida faolligi n–alkan zanjiridagi uglerod atomlarining sonini ortishi bilan kuchayadi.

Alkanlar  $\text{SO}_2$  va  $\text{Cl}_2$  bilan UB – nur ta'sirida reaksiyaga kirishadi, bunda alkansulfokislotalarning xlorangidridlari  $\text{RSO}_2\text{Cl}$  hosil bo'ladi. UB - nurlar ta'sirida xlor atomlari va erkin alkil–ralikallar hosil bo'ladi. Alkil–ralikallar  $\text{SO}_2$  bilan ta'sirlashadi.

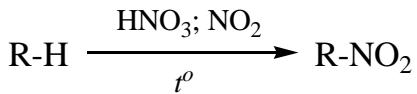


Alkansulfokislotalarning xlorangidridlari sintetik yuvuvchi vositalar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

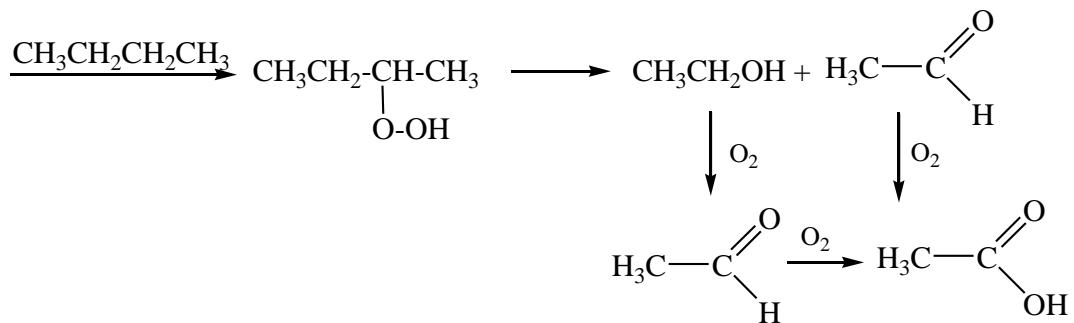
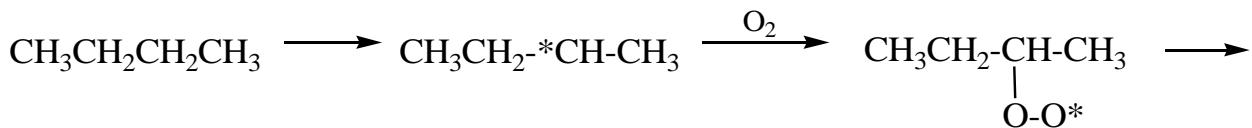
Alkanlar UB – nurlar ta’sirida  $\text{SO}_2$  va  $\text{O}_2$  bilan reaksiyaga kirishib alkansulfokislalar  $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$  hosil qiladi. Reaksiyaning borishi uchun reaksiyon idish tinimsiz yoritib turilishi kerak, chunki faqat shundagina alkanlardan erkin ralikallar hosil bo‘ladi. Keyin alkil-ralikallar  $\text{SO}_2$  va  $\text{O}_2$  bilan ta’sirlashadi.



Alkanlarni suyultirilgan  $\text{HNO}_3$  yoki azot oksidlari bilan ta’sirlashuvi natijasida alkan molekulasidagi vodorod atomlari nitroguruhga almashadi va nitroalkanlar hosil bo‘ladi (Konovalov metodi).



Reaksiya ralikal mexanizm bo'yicha boradi. Alkanlarning kislород bilan aralashmasi oson yonib  $CO_2$  va  $H_2O$  hosil qiladi. Bunda katta miqdorda energiya ajralib chiqadi (46000–50000 kJ/kg). Gazsimon alkanlarning havo yoki kislород bilan aralashmalari portlash xavfiga ega. Alkanlarni gaz yoki suyuk fazada havo yoki kislород bilan katalizator ishtirokida oksidlab qisman oksidlanish mahsulotlarini, asosan karbon kislotalarni olish mumkin. Alkanlarni oksidlash reaksiyalarida oraliq mahsulot sifatida alkil-ralikallar va peroksibirikmalar hosil bo'ladi. Masalan butanni  $CH_3 COOH$  gacha oksidlanishi quyidagi sxema bo'yicha boradi:



Spirtlar va aldegidlar oraliq mahsulotlar hisoblanadi. Boshqa alkanlar ( $C_{10}$ – $C_{20}$ ) oksidlanganda yuqori spirtlar va yukori kislotalalar hosil bo'ladi.

Bu reaksiya sanoatda qo'llaniladi.  $500\ ^\circ C$  dan yuqori  $t^\circ$ -da alkanlar beqaror bo'lib qoladi va vodorod ajralib chiqishi, hamda kichikroq molekulyar massali uglevodorod hosil bo'lishi bilan parchalanadi. Katalizatorlar parchalanish temperaturasini kamaytiradi. Bunday reaksiyalarda S – S va S – N bog'larning

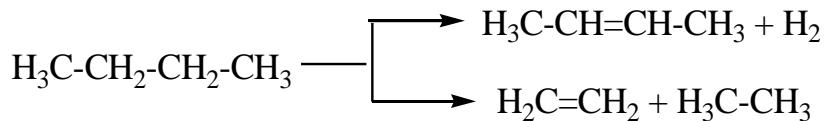
gomolitik uzilishi sodir bo‘ladi. Alkanlarning termik o‘zgarishi kreking deyiladi. Kretingning ikki turi, ya’ni termik va katalitik kreking mavjud va ular sanoat miqyosida keng qo‘llaniladi. Metan nisbatan qiyin o‘zgarishga uchraydi :



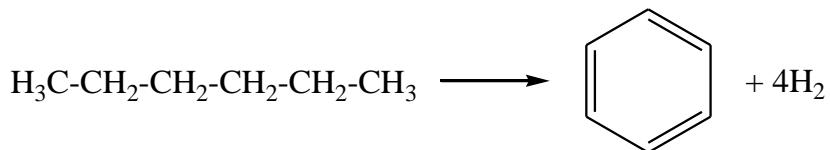
Etan pastroq temperaturalarda parchalanadi.



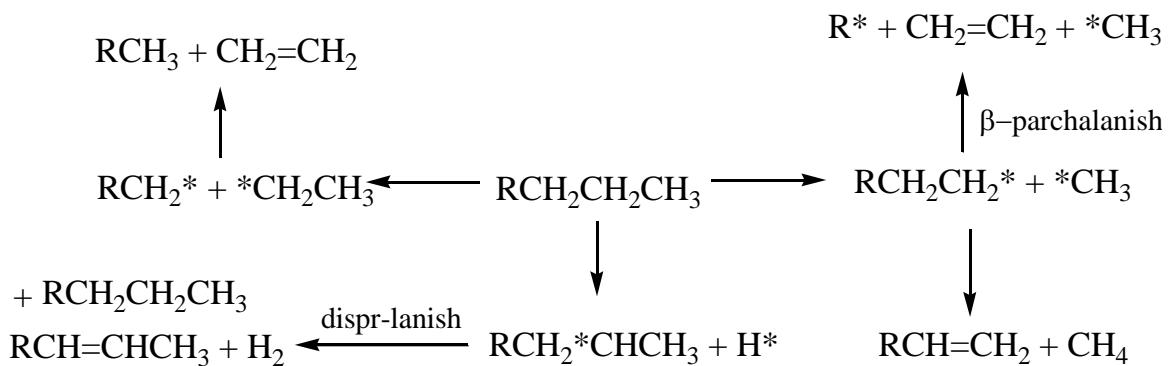
Uzunroq uglerod zanjirli alkanlar to‘yinmagan uglevodorodlar hosil qiladi yoki kichik molekulyar massali uglevodorodlarga parchalanadi. Masalan:



Oltita va undan ortiq uglerod atomi tutuvchi normal alkanlar katalizatorlar ishtirokida siklik shaklga o‘tadi va benzol va uning gomologlariga aylanadi.



Bu reaksiya alkanlarning aromatizatsiyasi yoki degidrotsiklizatsiyasi deb yuratiladi. Alkanlarning termik katalitik yoki nokatalitik o‘zgarishlari erkin ralikal mexanizm bo‘yicha boradi. Bunda ham C – C bog‘larning, ham C – H bog‘larning o‘zilishi sodir bo‘ladi va hosil bo‘ladigan erkin alkil ralikallar keyingi reaksiyalarda ishtirok etadi. Masalan,



Kuchli elektrofil reagentlar (Lyuis kislotalari) ta'sirida normal alkanlar qisman izoalkanlarga, izoalkanlar esa normal alkanlarga aylanadi. Normal alkan va izoalkan muvozanat aralashmasi hosil bo'ldi.

Elektrofil reagent sifatida yuqori temperaturada  $AlCl_3$  yoki  $AlBr_3$  dan foydalanish mumkin. Juda kuchli kislotalardan ( $HF+BF_3$ ,  $HF+SbF_5$ ,  $SbF_5+FSO_3H$ ) foydalanish istiqbolli hisoblanadi. Bunday kislotalar juda katta protonning faolligiga ega va alkanlarni odatdag'i temperaraturadayoq izomerlaydi.

Alkanlar butandan boshlab izomerlanadi. Alkan molekulasida uglerod atomlari sonining ortib borishi bilan izomerlanish shunchalik oson boradi. Bu hodisa shunday alkanlarning ionlanish energiyasini kamayishi bilan tumuntiriladi, ya'ni IE qanchalik kamaysa, elektrofil reagent bilan o'zaro ta'sirlashuv osonlashadi.

Alkanlarning protonga moyilligi kuchsiz, chunki ularning molekulalarida faqat to'yingan bog'lar ( $\sigma$ -bog'lar) mavjud, taqsimlanmagan elektron jufti tutuvchi atomlar yo'q.

Alkanlar juda kuchli kislota bilan ta'sirlashganda ichki molekulyar qayta guruhlanishga qodir bo'lgan karbonatnonlar hosil bo'ldi. Protonlangan alkan (alkanoniy ioni) birlamchi mahsulot hisoblanadi. Protonning qaerga birikishi noma'lum. Faraz qilinaliki, uglerod atomi va ikkita vodorod atomi uch markazli ikki elektronli bog' hosil qiladi. Alkanoniy ioni vodorod yoki metan molekulasini ajralib chiqishi va karbonotion hosil bo'lishi bilan parchalanadi.

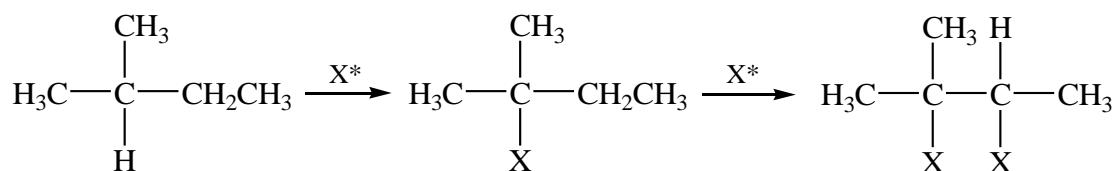
Uchlamchi karbonationlar barqarorligi yuqori bo‘lganligi uchun qayta gruppalanish jarayoni asosan tarmoqlangan alkanlar hosil bo‘lishi tomoniga yo‘naladi.

Alkanlarni juda kuchli kislotalar ta’sirida izomerlanishi sanoat miqyosida yuqori sifatli motor yonilg‘isi ishlab chiqarishga tatbiq etilishi mumkin.

Alkanlarning reaksiyon qobiliyati metandan boshlab tarmoqlanmagan alkanlarga, va ayniqsa tarmoqlangan alkanlarga tomon ortib boradi. Bu bir me’yorda ralikal o‘rin olish, degidridlash, krekinglash reaksiyalariga va juda kuchli kislotalar ishtirokidagi o‘zgarishlarga tegishli. Ushbu hodisa  $\sigma$ -bog‘lar sonining ortish bilan elektronodonor xossalarni qaydaydir darajada kuchayishiga, hamda zanjirning o‘zayishi va tarmoqlanishi bilan C – C va C – H bog‘larning dissotsiyalanish energiyasini kamayishga bog‘liq.

Shunday qilib erkin ralikal mexanizmli reaksiyalar asosan uchlamchi uglerod atomida yoki ikkilamchi uglerod atomida borishi kerak, ya’ni reaksiyalar regioselektiv bo‘lishi mumkin. Regioselektiv reaksiya deb molekulada reaksiya sodir bo‘lishi mumkin bo‘lgan bir necha holatdan asosan faqat bittasida kimyoviy o‘zgarishlar boradigan reaksiyaga aytildi.

Masalan regioselektiv reaksiya davomida o‘rin olish ketma ketligiga quyidagicha bo‘lishi kerak:



Alkanlarning reaksiyalarida bu qoidaga qat’iy rioya qilinmaydi. Regioselektivlik reagent faolligiga va reaksiya tezligiga bog‘liq. Reagent qanchalik faol va reaksiya tezligi yuqori bo‘lsa, regioselektivlik shunchalik kam bo‘ladi. Masalan, bromlash reaksiyasining regioselektivligi xlorlash reaksiyasiga qaraganda kattaroq.

Alkanlar oddiy va nisbatan arzon yokilg‘i bo‘lib qolmay, balki, yirik sanoat ishlab chiqarish jarayonlari uchun xom ashyo hisoblanadi. Masalan metandan xlormetanlar, nitrometan, rezina sanoati uchun qurum, sintez gazi, uglerod sulfid, formaldegid, sianid kislotasi va boshqa mahsulotlar olinadi.

Neftdan olinadigan alkanlar va boshqa uglevodorodlarning aralashmasi ichki yoquv dvigatellari va reaktiv dvigatellar uchun motor yokilg‘isi hisoblanadi.

Neftning yuqori fraksiyalarini yuqori sifatli benzin olish uchun kreking qilinadi. Bunda alkanlardan tashqari kimyo sanoati uchun muhim bo‘lgan alkenlar-etilen, propilen, butenlar ham hosil bo‘ladi.

## **11 BOB. ALKENLAR. ALKINLAR. GOMOLOGOK QATORI, NOMENKLATURASI, OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA KIMYOVIY XOSSALARI. ALKADIYENLAR. SIKLOALKANLAR, OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA KIMYOVIY XOSSALARI.**

### **11.1-§. Alkenlar.**

Alkenlar umumiyligi formulasi  $C_nH_{2n}$  formulaga to‘g‘ri keladigan uglevodorodlardir. Eng sodda alken  $SN_2$  formulaga to‘g‘ri keladigan uglevodorod bo‘lishi kerak. Lekin bunday tarkibli alkenni olish mumkin emas. Aniqlanishicha, mazkur birikma juda beqaror faol biralikal xossasiga ega. Keyinchalik u karben deb nomlandi.

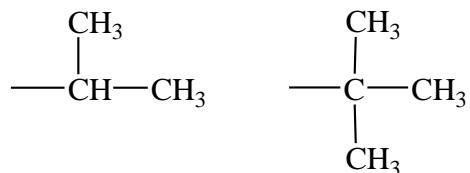
Eng sodda alken etilen- $S_2N_4$  hisoblanadi. uning struktura formulasida uglerod atomlari orasiga qo‘shbog‘ yoziladi  $N_2S=SN_2$ .

Alkenlar etilennenning hosilalari sifatida qaraladi. Alkenlarning ilk tarixiy nomi olefinlar, ya’ni moy hosil qiluvchilardir. Chunki ular xlor va brom bilan ta’sirlashib moysimon suyuqliklar hosil qilganlar. Alkenlar birikish mahsulotlari hosil qilganliklari uchun to‘yinmagan uglevodorodlar ham deyiladi.

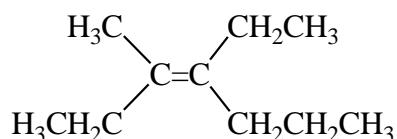
Shuni ham unutmaslik kerakki, boshqacha xossalarga ega bo‘lgan sikloalkanlarning tarkibi ham  $C_nH_{2n}$  formulaga to‘g‘ri keladi.

**Nomlanishi va izomerlanishi.** IYuPAK qoidalariga ko‘ra  $C_nH_{2n}$  tarkibli to‘yinmagan uglevodorodlar alkenlar deb yuritiladi. Alkenlarning nomlari tegishli alkan nomidagi –an qo‘shimchasini –en qo‘shimchasiga almashtirish bilan yasaladi. –en qo‘shimchasi uglevodorod zanjirida qo‘shbog‘ borligini bildiradi. Alkenni nomlash uchun uglevodorod zanjirining qo‘shbog‘ joylashgan eng uzun qismi tanlanadi, uglerod atomlari qo‘shbog‘ eng kichik raqamga ega bo‘ladigan qilib raqamlanadi. Qo‘shbog‘ning raqami –en qo‘shimchasidan keyin qo‘yish qabul qilingan (asosiy zanjir nomining oldidan qo‘yilishi ham mumkin).

Alkenlarning struktura izomerlari soni alkanlardagiga qaraganda ko‘proq, chunki alkenlar qo‘shbog‘ning holati bo‘yicha ham izomerlanishi mumkin. Shuningdek alkenlarda fazoviy (geometrik) izomeriya ham kuzatiladi. Masalan buten-2 ikki xil izomer, ya’ni sis-buten-2 va trans-buten-2 hosil qiladi. Odatdagi sharoitlarda qo‘shbog‘ atrofida molekulaning erkin aylanishi mumikn bo‘lmagan uchun metil guruhlari qo‘shbog‘ning bir tomonida (sis-izomer) yoki qarama-qarshi tomonlarida (trans-izomer) joylashishi mumkin. Bunday fazoviy izomerlarni sis-izomerlar uchun Z (nemischa zusammen-birgalikda) harfi va trans izomerlar uchun E (nemischa entgegen-qarama-qarshi) harfi bilan ham ifodalanadi. Agar qo‘shbog‘ yonida uch yoki to‘rt xil uglevodorod yoki boshqa o‘rnbosar bo‘lsa sis- yoki trans-izomerni belgilash uchun ikkita eng katta o‘rnbosar tanlanadi. Uglevodorod o‘rnbosarlarning kattaligi quyidagi tartibda ortib boradi:



Izomerning tuzilishini belgilash uchun ikkita eng katta izomer anqlab olinadi. Agar ikkala izomer qo‘shbog‘ joylashgan tekislikning bir tomonida joylashgan bo‘lsa Z-izomer bo‘ladi, aksincha bo‘lsa Ye-izomer bo‘ladi. Masalan,



**Z-3-метил-4-этилпентен-3**

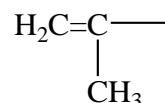
Alkenlar qoldiqlarining nomi tegishli alken nomiga –il qo‘shimchasi qo‘shib yasaladi. Ba’zi alken qoldiqlari trivial nomlarini saqlab qolgan.



этенил ёки винил



пропенил-2 ёки аллил



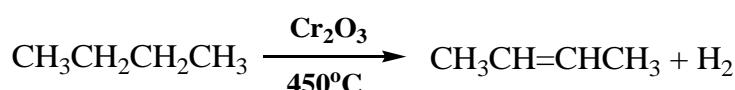
1-метилэтенил



пропенил-1

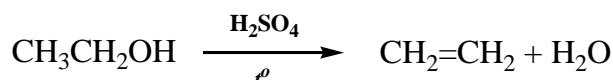
**Olinish usullari.** Alkenlar alkanlarni degidridlab, yoki boshqa organik birikmalardan atom guruhlarini ajratish yo‘li bilan olinadi. Alkinlar, bir nechta qo‘shbog‘ tutuvchi birikmalar ishtirok etuvchi, hamda kondensatsiya reaksiyalari kam qo‘llaniladi.

**1. Alkanlarni degidridlash va krekinglash.** Ushbu metod sanoat metodi bo‘lib, alkenlar alkanlar molekulasidan ikki atom vodorod ajratib olish orqali olinadi. Bunday reaksiyalar yuqori haroratlarda va katalizatorlar ishtirokida (har xil metallarning oksidlari) boradi:

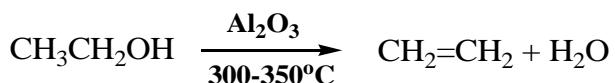


Taxminan 600 °S da reaksiya davom etadi va butadien-1,3 hosil bo‘ladi. Yanada yuqori haroratlarda S-S bog‘lari uzilib molekulyar massasi dastlabki alkanning molekulyar massasidan kichik bo‘lgan alkanlar va alkenlar aralashmasi hosil bo‘ladi (kreking).

**2. Spirtlarni degidratlash.** Spirtlarni degidratlash ikki xil yo‘l bilan amalga oshiriladi. Birinchisida spirtlar kuchli kislotalar, asosan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bilan qizdiriladi. Bu alkenlar olishning odatdagi laboratoriya usuli hisoblanadi



Ikkinchi usulida spirtlar qattiq katalizatorlar, odatda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ishtirokida qizdiriladi.



Ushbu metod sanoatda ham qo'llaniladi.

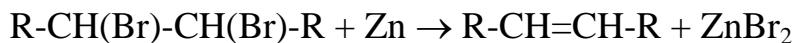
**3. Galogenalkanlardan galogenvodorod yoki galogen ajratib chiqarish.** Galogenalkanlarga ishqorlarning konsentrangan eritmalarini ta'sir ettirilganda alkenlar hosil bo'ladi. Qo'shimcha sifatida spirtlar hosil bo'ladi. Ishqorlarning suyultirilgan eritmalarini ta'sirida esa asosan spirtlar hosil bo'ladi.



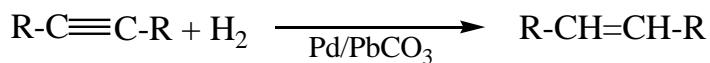
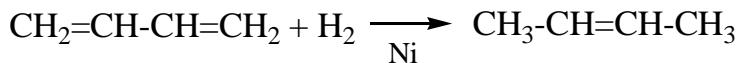
Glogenvodorod termik ajratilishi ham mumkin.



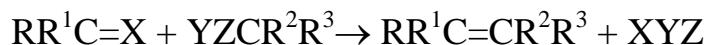
Vitsinal digalogenalkanlarga rux ta'sir ettirilganda ham alkellar hosil bo'ladi.



**4. Dienlar va alkinlarni gidridlash.** Selektiv gidridlash katalizatorlari ishtirokida dienlar va alkinlarni alkenlargacha qaytarish mumkin.

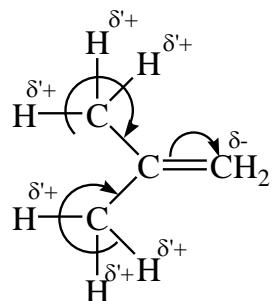


**5. Kondensatsiya reaksiyalari.** Alkenlar va ularning hosilalari faol guruhlari, masalan karbonil, metilen guruhlari tutuvchi ikkita birikmaning o'zaro ta'siri natijasida ham hosil bo'ladi. Bunday reaksiyalar umumiy tarzda quyidagicha boradi:



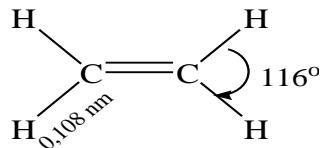
**Fizik xossalari va tuzilishi.** Alkenlarning dastlabki vakillari ( $\text{S}_2$ - $\text{S}_4$ ) odatdagagi sharoitda gazsimon, keyingi vakillari esa rangsiz suyuq yoki kristall moddalardir. Molekuladagi uglerod atomlari soni va tarmoqlanish darajasi ortib borishi bilan alkenlarning hidi o'tkir, shilliq pardaga ta'sir etuvchi bo'lib boradi.

Alkenlarning uglerod atomlari soni bir xil bo‘lgan alkanlarga qaraganda zichligi, yorug‘lik sindirish koeffitsienti va moleklyar refraksiyasi kattaroq. Molekulyar refraksiyaning yuqoriligi qo‘shbog‘ning qutblanuvchanligi kuchliroq ekanligidan darak beradi. Qo‘shbog‘ning termokimyoviy energiyasi 615 kJ/mol (147 kkal/mol) ni tashkil qiladi. Bu oddiy bog‘ning energiyasidan ancha katta ( $E_{S-S}=344$  kJ/mol (82 kkal/mol)), lekin ikkita oddiy bog‘ energiyasi yig‘indisidan kam. Bu qo‘shbog‘dagi bog‘lardan biri oddiy bog‘ga qaraganda osonroq uzelishi mumkinligini ko‘rsatadi. Etilenning dipol momenti 0 ga teng, lekin simmetrik almashingan alkenlar dipol momentiga ega, ya’ni ularning molekulasi qutblangan. Masalan, izobutilenning dipol momenti  $\mu=1,64 \cdot 10^{-30}$  KJ · m (0,49D) ga teng.



Demak, metil guruhlari qo‘shbog‘dagi elektron zichligini o‘zgartiradi. Metil guruhi elektronodonor sifatida ta’sir etadi va induktiv effektni namoyon qiladi (+I). Shuningdek S-N bog‘larining  $\sigma$ -elektronlari va qo‘shbog‘ning  $\pi$ -elektronlari bilan ta’sirlashishi mumkin ( $\sigma$ ,  $\pi$ -bog‘lanish). Qo‘shbog‘ yonidagi alkil guruhlar alken molekulasingin termodinamik barqarorligini orttiradi. Buni standart yonish entalpiyasi (issiqligi) va gidridlash issiqligi qiymatlaridan bilish mumkin. Bir xil tarkibli birikmalarning yonish issiqligi qanchalik kam bo‘lsa, birikma shunchalik barqaror bo‘ladi. Masalan buten-1 uchun  $\Delta N_{yon} = -2719$  kJ/mol, trans-buten-2 uchun esa  $\Delta N_{yon} = -2707$  kJ/mol ni tashkil qiladi. Xuddi shunday tartibda gidridlash

issiqligi ham kamayadi. Elektronografik tekshirishlar natijalariga ko‘ra etilen molekulasining fazoviy (geometrik) shakli yassi, bog‘lar orasidagi burchaklar  $120^\circ$  ga yaqin (trigonal burchaklar), C=C bog‘ining uzunligi 0,133 nm ni tashkil qiladi.



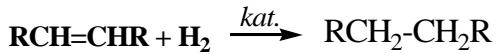
Etilen va boshqa alkenlarning tuzilishini uglerod atomining  $sp^2$ -gibridlanishi haqidagi faraz bilan tushuntirish mumkin. Etilendagi uglerod atomi  $sp^2$ -gibridlangan orbitallar hisobiga uchta  $\sigma$ -bog‘ va r-orbitallarni qoplanishi hisobiga bitta  $\pi$ -bog‘ hosil qiladi. Molekulaning S=S bog‘i atrofida burilishi ancha qiyinlashgan. Burilish uchun energiya sarflanishi zarur. Shuning uchun barqaror sis- va trans- izomerlarning mavjud bo‘ladi. Bunday izomerlar faqat yuqori temperaturada yoki UB-nurlar ta’sirida bir-biriga o‘tishi mumkin.

Alkenlarda  $\pi$ -bog‘ning mavjudligi ularning yuqori refraksiyasi, bitta bog‘ energiyasining kam bo‘lishi, oson qutblanuvchanligi kabi xossalari belgilaydi.  $\pi$ -orbital elektronlari atomlar yadrolaridan uzoqroq joylashganligi uchun harakatchanroq,  $\pi$ -orbitallar energiyasi  $\sigma$ -orbitallar energiyasidan kam.  $\pi$ -orbitaldan elektronni ajratib olish uchun  $\sigma$ -orbitaldan elektron ajartib olishga qaraganda kamroq energiya sarf bo‘ladi. Buni alkenlarning ionlanish energiyalari qiymatlaridan ham ko‘rish mumkin.

$H_2C=CH_2$	$H_2C=CH-CH_3$	$(CH_3)_2C=CH_2$	$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$
10,5 eV	9,7 eV	9,2 eV	8,3 eV

**Kimyoviy xossalari.** Alkenlarning reaksiyon qobiliyati elektronodonor ta’sirga ega bo‘lgan, oson qutblanadigan qo‘shbog‘ning mavjudligi bilan belgilanadi. Qo‘shbog‘ yonma-yon turgan S-N (allil holat) bog‘larning faolligiga ham ta’sir qiladi. Alkenlar birikish, polimerlanish, oksidalanish, ba’zan allil holatda almashinish reaksiyalariga kirishadi.

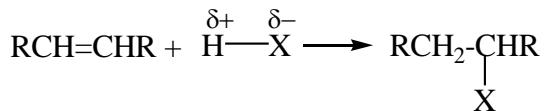
**1. Alkenlarning gidridlanishi.** Alkenlar faqat katalizatorlar ishtirokida gidirdilanadi.



Katalizator sifatida nikel (P.Sabate, J.Sanderan, 1899) yoki platina ( $\text{PtO}_2$ -Adams katalizatori) ishlataladi. Reaksiya natijasida issiqlik ajralib chiqadi, ya'ni ekzotermik reaksiya hisoblanadi. Bir xil tarkibli alkenlar gidridlanganda qo'shbog' yonida alkil guruhlar qanchalik ko'p bo'lsa gidridlanish issiqligi shunchalik kam bo'ladi. Masalan buten-1 gidridlanganda 126,8 kJ/mol, trans-buten-2 gidirdlanganda 115,5 kJ/mol issiqlik ajralib chiqadi.

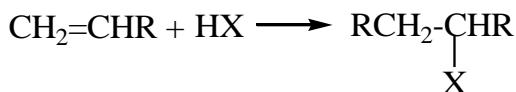
**2. Alkenlarning elektrofil reagentlar bilan reaksiyalari.** Alkenlar elektronodonor yoki nukleofil reagentlar hisoblanadi. Elektrofil reagentlar bilan ta'sirlashganda komplekslar va birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Ba'zi holatlarda oligomerlanish va polimerlanish reaksiyalari ham boradi. Alkenlar ayrim kuchli kislotalar, karbokationlar, galogenlar, borgidrid va metallarning ionlari bilan ta'sirlashadi.

A) Alkenlarni kuchli kislotalar bilan reaksiyalari. Alkenlar kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishadi. Aksariyat holatlarda kislotlar qo'shbog'ga birikadi.

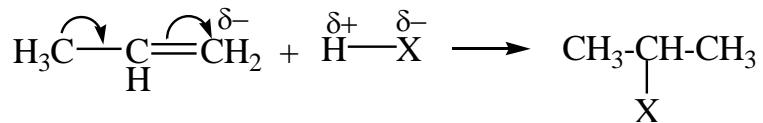


X=Cl, Br, I,  $\text{OSO}_3\text{H}$  va boshqalar.

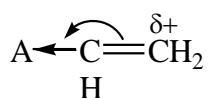
Gidrogalogenlash va sulfat kislotasining birikish reaksiyalari yaxshi o'r ganilgan. Galogenvodorodlar gaz fazasida ham, eritmalarda ham reaksiyaga kirishadi. Reaksiya tezligiga og'ir metallarning tuzlari sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Galogenvodorodlar nosimmetrik alkenlarga ikki xil yo'nalishda birikishi mumkin. Aksariyat holatlarda reaksiya yo'nalishi alkenning tuzilishiga bog'liq. Proton uglevodorod o'r inbosarlari kamroq bo'lgan (ko'proq gidridlangan) uglerod atomiga birikadi (Markovnikov qoidasi.1870).



Bu reaksiya klassik elektron nazariya bilan tushuntiriladi. Nosimmetrik almashingan molekulasi qutblangan bo‘lib, alkil guruuhlar elektron donor o‘rinbosarlar sifatida protonning birikish mumkin bo‘lgan yo‘nalishini belgilaydi.



Alkil guruuhlar kuchsiz donorlar bo‘lganligi uchun reaksiya yo‘nalishi reaksiya sharoitiga, erituvchiga konsentratsiya va haroratga bog‘liq ravishda o‘zgarishi mumkin. Erkin ralikallar bilan boradigan reaksiyalar elektronoakseptor o‘rinbosarlar tutuvchi alkenlardagi kabi Markovnikov qoidasiga “teskari” boradi.

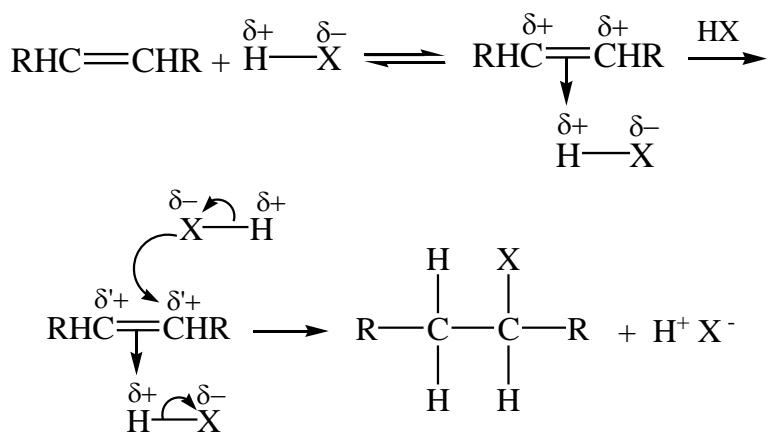


(A= CN, NO<sub>2</sub>, COR)

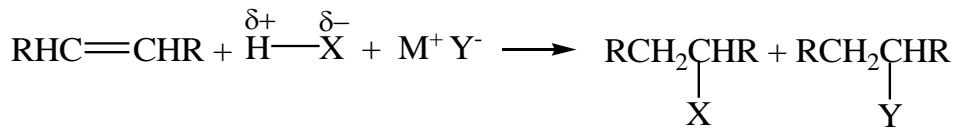
Reaksiya ion mexanizmi bo‘yicha boradi. Protonning birikishi natijasida karbokation hosil bo‘lib, unga o‘z navbatida anion birikadi.

Biroq erkin karbokationlarning (tret-karbokationdan tashqari) hosil bo‘lish ehtimoli juda kam, chunki ular juda faol zarrachalar hisoblanadi.

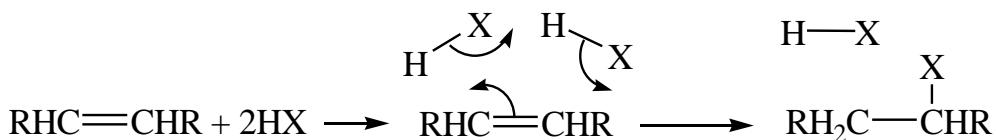
Birikishni trimolekulyar jarayon deb qarash mumkin, bunda kislotaning bitta molekulasi alken bilan ning  $\pi$ -kompleks hosil qilib  $\pi$ -elektronlarni qutblaydi, ikkinchisi esa anion hosil qiladi.



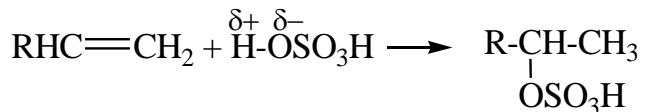
Shuningdek oraliq ion juftlari hosil bo‘lishi ham mumkin. Boshqa anionlar yoki nukleofil zarrachalar ishtirokida har xil mahsulotlar aralashmasi hosil bo‘ladi.



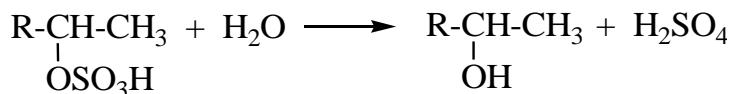
Gidrogalogenlash reaksiyalarda birikishning molekulyar mexanizmi bo‘lishi mumkin bo‘lib, ionlar hosil bo‘lishi to‘la istisno qilinadi va reaksiya siklik o‘tish holat orqali boradi.



Reaksiya mexanizmi ko‘plab omillarga, ayniqsa muhitning qutblanganligiga va alken strukturasiga bog‘liq. Qutbli erituvchilar muhitida ion mexanizmlar, qutbsiz erituvchilarda va gaz fazasida molekulyar mexanizmlar kuzatiladi. Alkenlarning sulfat kislotasi bilan reaksiyasi katta ahamiyatga ega. Bunda alkilsulfatlar hosil bo‘ladi.



Alkilsulfatlar suv bilan ta’sirlashib alkanollarga aylanadi.



Shunday qilib sulfat kislotasi alkenlarga suvning birikishini ta’minlaydi. Alkenlarni gidratlash ham kislota katalizatorlar ishtirokida boradi. Ushbu reaksiyalar yordamida sanoatda alkenlardan spirtlar olinadi. Uchlamchi karbokationlar hosil qiluvchi tarmoqlangan alkenlar kuchli kislotalar ta’sirida oligomerlanadi va polimerlanadi.

B) Alkenlarni S-elektrofillar bilan reaksiyalari. Alkenlar kuchli S-elektrofillarni, masalan reaksiyon muhitda ion juftlari ko‘rinishida hosil bo‘ladigan karbokationlarni biriktiradi.

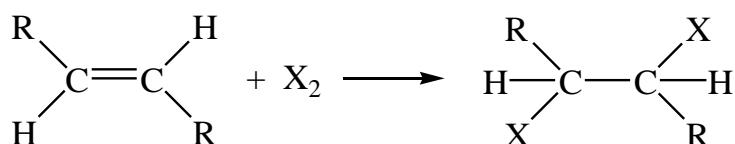
Reaksiya natijasida yangi karboktion hosil bo‘lib, u o‘z navbatida keyingi o‘zgarishlarga uchraydi. Mazkur jarayon alkenlarni karbokation mexanizmi bo‘yicha polimerlanishiga asos bo‘lgan.

V) Galogenlanish reaksiyalari. Galogenlar alkenlarga oson birikadi. Ftor juda tez, hatto portlash bilan reaksiyaga kirishsa, iod sust reaksiyaga kirishadi. Buni galogenlarning elektronga moyilligi qiymatlaridan ham ko‘rish mumkin:

$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
3,1 eV	2,5 eV	2,5 eV	1,6 eV

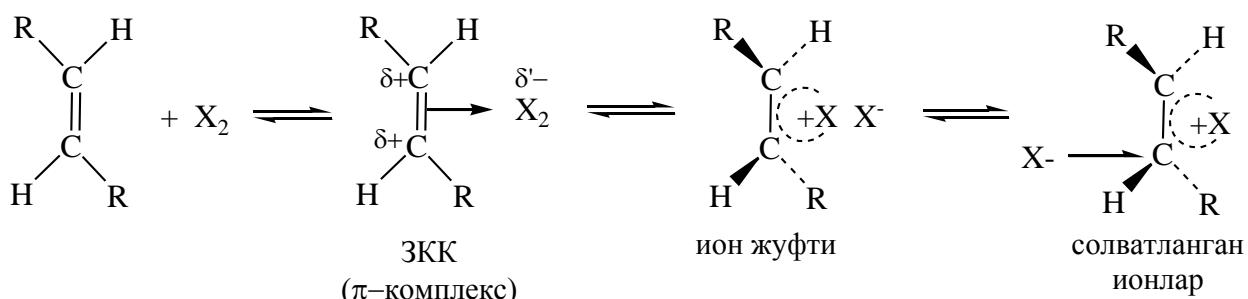
C-F bog‘i hosil bo‘lishida 443 kJ/mol, C- Cl bog‘i hosil bo‘lishida 328 kJ/mol, C-Br bog‘i hosil bo‘lishida 279 kJ/mol, C- I bog‘i hosil bo‘lishida 240 kJ/mol energiya ajralib chiqadi.

Reaksiya natijasida digalogenalkanlar hosil bo‘ladi. Aksariyat holatlarda birikish fazoviy tanlangan -stereoselektiv ravishda boradi. Bir nechta hosil bo‘lishi mumkin bo‘lgan fazoviy izomerlardan asosan bittasi hosil bo‘lishi bilan boradigan reaksiyalar stereoselektiv reaksiyalar deyiladi. Galogen atomlari faqat trans-holatda birikadi.



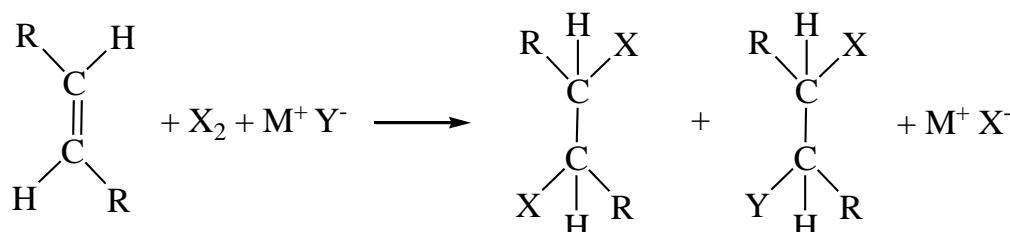
Reaksiyaning steroselektivligi galogen molekulasining fazoviy ta’siri bilan tushuntiriladi. Alkenning galogen bilan o‘zaro ta’siri natijasida qo‘shbog‘ bo‘yicha elektron zichligini taqsimlanishi o‘zgargan  $\pi$ -kompleks (zaryad ko‘chirish kompleksi-ZKK) hosil bo‘lishi aniqlangan. Taxmin qilinishicha,  $\pi$ -kompleks

ionlanishi mumkin va shundan keyin qarama-qarshi tomondan galogen anioni nukleofil hujum qiladi.

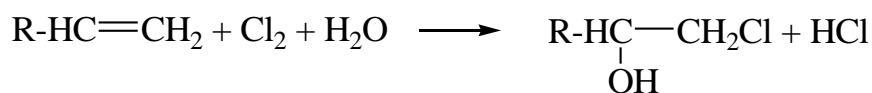


Agar reaksiya erkinralikal mexanizm bo'yicha boradigan bo'lsa, unda stereoselektivlik kuzatilmaydi, sis- va trans- izomerlar hosil bo'ladi. Ralikal reaksiyalar yorug'lik ta'sirida, peroksidlar va boshqa ralikal initsiatorlar ishtirokida boradi.

Alkenlarni boshqa anionlar yoki nukleofillar ishtirokida galogenlash natijasida digalogenli birikmalar, hamda aralash birikish mahsulotlari hosil bo'ladi.

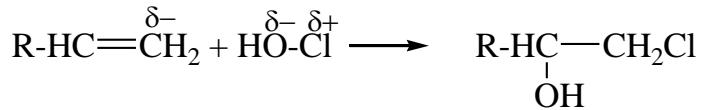
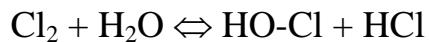


Masalan, alkenlar xlorli suv bilan xlorlanganda xlorgidrinlar (xloralkanollar) hosil bo'ladi.

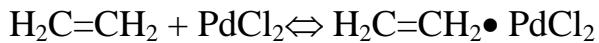


Ushbu reaksiya alkenga xlorning suvdagi eritmasida hosil bo'ladigan gipoxlorit kislotasini birikishi deb qaralishi mumkin.

$\delta-$     $\delta+$

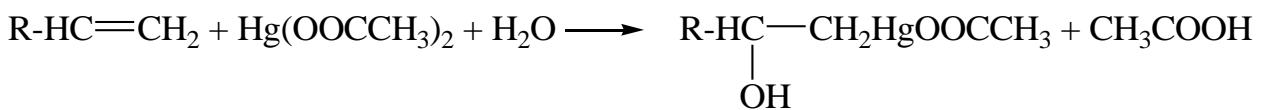


G) Metall ionlari bilan o‘zaro ta’siri. Alkenlar to‘lmagan elektron orbitallarga ega bo‘lgan metallarning ionlari bilan  $\pi$ -komplekslar hosil qiladi. Masalan,

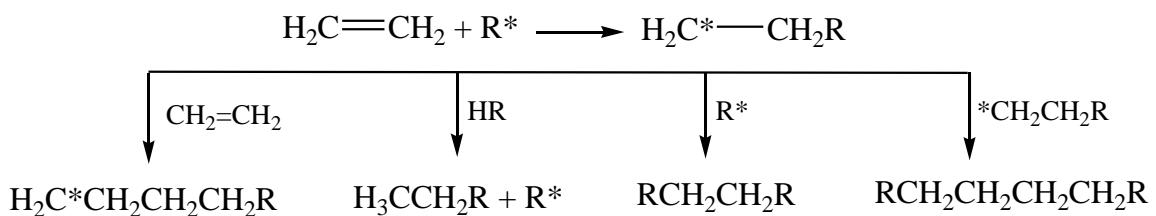


Seyze tuzlari

Bunday komplekslarning hosil bo‘lishi donor-akseptor o‘zaro ta’sir bilan tushuntiriladi. Elektronodonor sifatida alken, elektronoakseptor esa metall ioni qatnashadi. Ta’sirlashuv natijasida qo‘shbog‘ning tabiat o‘zgaradi, uglerod atomlarida qisman musbat zaryad paydo bo‘ladi.  $\pi$ -komplekslardagi bog‘ning tabiat murakkab. Bunda qo‘shimcha dativ bog‘ ham hosil bo‘ladi. Dativ bog‘ yoki metallning dativ effekti deb elektronodonorning bo‘shashtiruvchi orbitali bilan metall elektronlarining o‘zaro ta’siri natijasida paydo bo‘ladigan qo‘shimcha bog‘ga aytiladi. Ionlar, hamda o‘zgaruvchan metallar atomlari bilan  $\pi$ -komplekslar hosil bo‘lishida alkenlar ikki elektronli ligand sifatida qatnashadi. Alkenlarning  $\pi$ -komplekslari ko‘plab muhim reaksiyalarda orliq modda bo‘lishi mumkin. Simob tuzlari bilan boradigan reaksiyalar alohida o‘rin tutadi. Suv ishtirokida o‘ziga xos birikish mahsuloti- guruh tutuvchi simoborganik birikma hosil bo‘ladi.



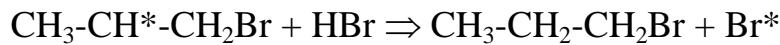
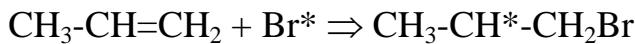
**3. Alkenlarning erkin ralikallar bilan reaksiyalari.** Alkenlar erkin ralikallarni biriktirib yangi erkin alkil ralikallari hosil qiladi. Ular o‘z navbatida keyingi o‘zgarishlarga uchraydi.



Ralikallar rekombinatsiyasi, alkil ralikalini alkenga birikishida boshqa molekulalardan vodorod atomini ajralishi sodir bo‘lishi mumkin. Shunday qilib oligomerlanish, polimerlanish jarayonlari boshlanadi. Bundan tashqari alkil ralikali disproporsiyalanishi ham mumkin:



Nosimmetrik alken molekulasiga erkin ralikalning birikish yo‘nalishi yangi hosil bo‘layotgan erkin alkil ralikalning barqarorligiga bog‘liq. Ko‘proq tarmoqlangan alkil ralikallar barqarorroq bo‘ladi. Masalan propenga HBr ni ralikal mexanizm bo‘yicha birikishi quyidagicha:

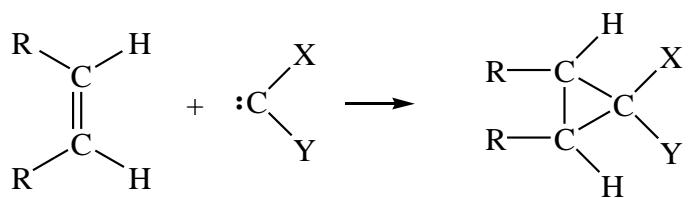


Birikish Markovnikov qoidasiga zid ravishda boradi.

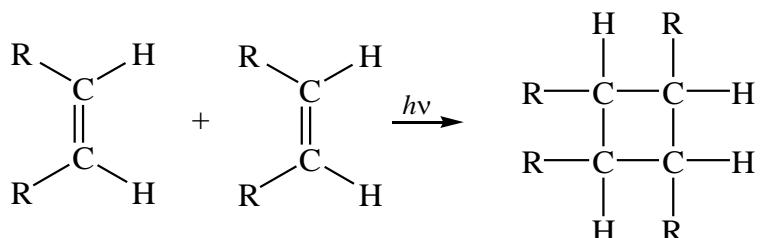
**4. Birikish reaksiyalari.** Alkenlar sikllar hosil bo‘lishi bilan boradigan reaksiyalarga kirisha oladi, ya’ni siklobirikish sodir bo‘ladi.

Sikllar hosil bo‘lishida qatnashadigan atomlar soniga ko‘ra reaksiyalar tabaqalanadi (raqamlar kvadrat qavslar ichiga yoziladi).

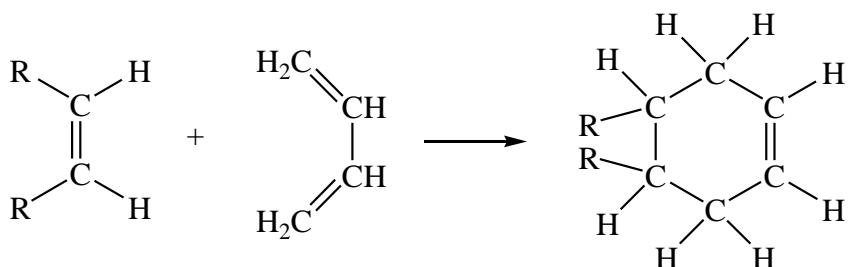
A) [2+1] siklobirikish. Bunday tipdagи reaksiyalarga alkenlarning karbenlar reaksiyalarini misol qilish mumkin. Reaksiya natijasida siklopropan hosilalari chiqadi:



Epoksidlar hosil bo‘lish reaksiyalarini ham qisman [2+1] siklobirikish reaksiyalariga kiradi. B) [2+2] siklobirikish. Alkenlarni siklobutan hosilalariga aylanish reaksiyalarini faqat UB nurlar ta’sirida boradi (fotokimyoviy reaksiya). Bunda qo‘zg‘olgan alken molekulasi qo‘zg‘olmagan boshqa molekulaga birikadi.

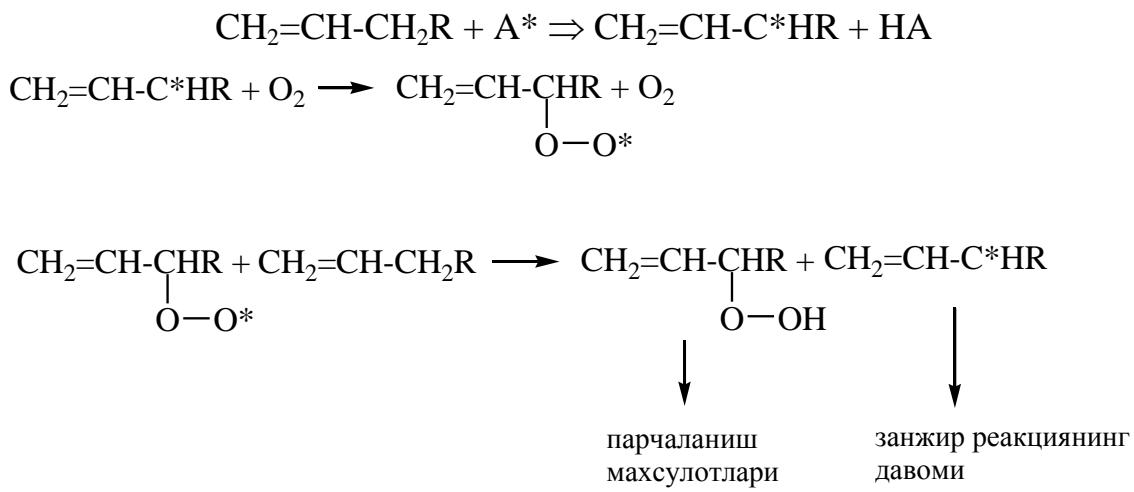


V) [2+4] siklobirikish. Alkenlar bog‘langan dienlar bilan o‘zaro ta’sirlashib siklogeksan hosilalarini hosil qilishi mumkin (dien sintezi):



8. Alkenlarning allil holatdagи reaksiyaları. Alkenlarning erkin ralikal mexanizmi bo‘yicha boradigan reaksiyaları qo‘shbog‘ yonidagi uglerod atomida (allil holatda) ham borishi mumkin.

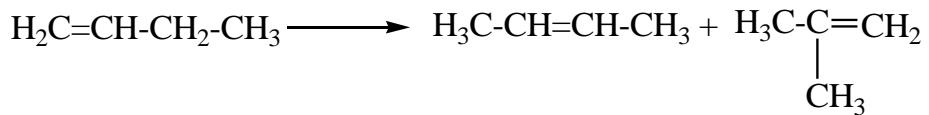
A) Avtooksidlanish. Alkenlarning havo kislorodi bilan zanjirli erkin ralikal mexanizmi bo'yicha ta'sirlashib gidroperoksidlar va keyingi parchalanish mahsulotlariga aylanish reaksiyasi avtooksidlanish deyiladi. Reaksiya allil tipidagi erkin ralikallar hosil bo'lishi bilan boshlanadi va ular yo'qolguncha davom etadi.



Erkin allil ralikalining hosil bo'lishi birikish reaksiyasiga raqobatlashuvchi bo'lishi mumkin:

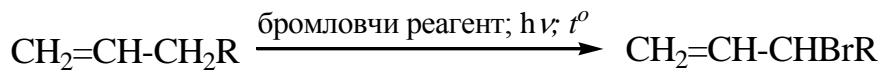


B) Izomerlanishi.  $500^{\circ}\text{C}$  dan yuqori haroratda alkenlar izomerlanishi mumkin.

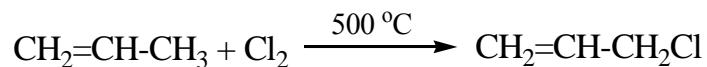


Ushbu reaksiyalarda qayta gruppalanish qobiliyatiga ega bo'lgan erkin ralikallar hosil bo'ladi.

V) Allil galogenlanish. Maxsus bromlovch reagentlar va erkin ralikal reaksiyalar initsiatorlari (UB-nurlar, harorat, peroksidlar) ishtirokida alkenlarni allil holat bo'yicha bromlash mumkin.

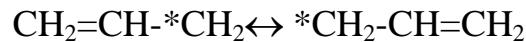


Yuqori haroratda xlor ta'sirida allil xlorlanish reaksiyasi sodir bo'ldi.



Allil ralikallar oddiy alkil ralikallarga qaraganda barqarorroq bo'lib, oson hosil bo'ldi va reaksiyalarga oson kirishadi.

Allil ralikallarning barqarorligi toq elektronning qo'shbog' bilan bog'lanishi orqali ta'minlanadi. Buni ikkita rezonans (mezomer) tuzilish bilan izohlsh mumkin.



Bog'langan sistemalarni tasvirlash biroz qiyin. Buning uchun punktir chiziqlardan foydalilanildi va elektronlar zichligi qiymatlari ko'rsatiladi.

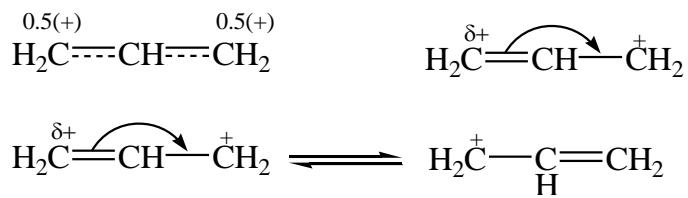


Ba'zan elektron zichligini siljishini ifodalovchi egri strelkalardan foydalilanildi.

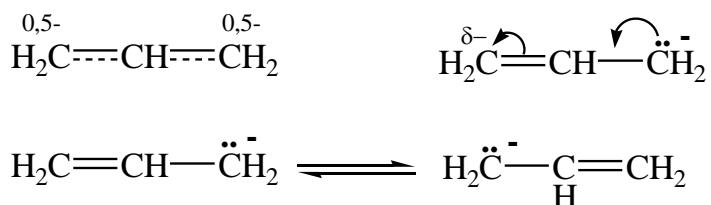


Yuqoridagi kabi tasvirlashni allil tipidagi boshqa oddiy bog'langan zarrachalar-allil-kationlar va allil-anionlar uchun ham qo'llash mumkin.

Allil-kation 2 ta  $\pi$ -elektron tutadi. Musbat zaryad birinchi va uchinch uglerod atomlari orasida delokallashgan.



Allil anion esa 4 ta  $\pi$ -elektron tutadi. Ulardan ikkitasi bog‘lamaydigan orbitallarda joylashgan bo‘lib, birinchi va uchinchi uglerod atomlari orasida delokallashgan.



### 11.2-§. Alkinlar.

Uchbog‘ tutuvchi ochiq zanjirli uglevodorodlar alkinlar yoki atsetilenlar deb yuritiladi. Ularning umumiy formulasi alkadienlar kabi  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  ga to‘g‘ri keladi. Alkinlarning nomlari alkan nomidagi –an qo‘sishimchasini –in qo‘sishimchasiga almashtirish bilan yasaladi. Alkinlarning birinchi vakili  $\text{C}_2\text{H}_2$  tarixiy atsetilen nomini saqlab qolgan. Shuning uchun ba’zida atsetilening gomologlari atsetilenlar, uchbog‘ esa atsetilen bog‘i deb ham yuritiladi.

Birikma	Nomenklatura	
	IYuPAK	Ratsional
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Etin	Atsetilen
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Propin	Metilatsetilan
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Butin-1	Etilatsetilan
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Butin-2	Dimetilatsetilen
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Pentin-1	Propilatsetilen
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Pentin-2	Metiletilatsetilan

Alkinlarning qoldiqlari alkinil-qoldiqlar deyiladi. Ularning nomi alkin nomiga –il suffiksi qo‘shib yasaladi.

H-C≡C-	Etinil
CH <sub>3</sub> -C≡C-	Propinil-1
H-C≡C-CH <sub>2</sub> -	Propinil-2 (propargil)

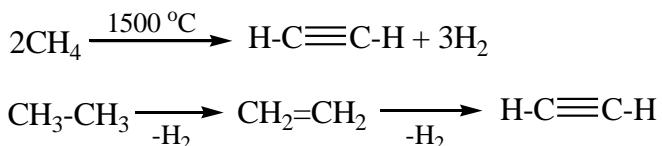
**Olinish usullari.** Alkinlar asosan parchalash reaksiyalari yordamida olinadi.

1. Atsetilen uglerod va vodoroddan olinishi mumkin. Reaksiya uglerod elektrodlarini vodorod muhitida elektr yoyida qizdirib o‘tkaziladi (M.Bertlo, 1860).



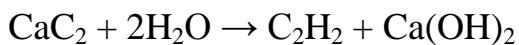
Muvozanat 3000 °Cdan yuqori temperaturada o‘ng tomonga siljiydi. Reaksiya nazariy ahamiyatga ega.

2. Atsetilen metan va etanni piroliz qilib olinadi.

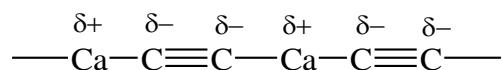


Metan 1500 °C gacha qizdirilsa atsetilen hosil bo‘ladi. Qizdirish juda qisqa vaqt davomida olib boriladi. Chunki bunday temperaturada atsetilen uglerod va vodorodga parchalanib ketadi. Shuning uchun piroliz mahsulotlari tezda sovutilishi kerak. Ushbu reaksiya asosida sanoatda atsetilen olinadi.

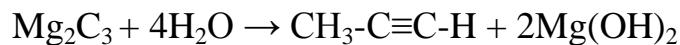
3. Metall karbidlari suv bilan ta’sirlashganda alkinlar hosil bo‘ladi. Kalsiy, stronziy va bariy karbidlari atsetilen hosil qiladi.



Kalsiy karbid kuchli qutblangan uglerod-metall bog‘i tutuvchi metallorganik birikma hisoblanadi.

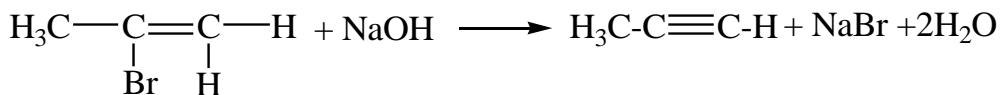
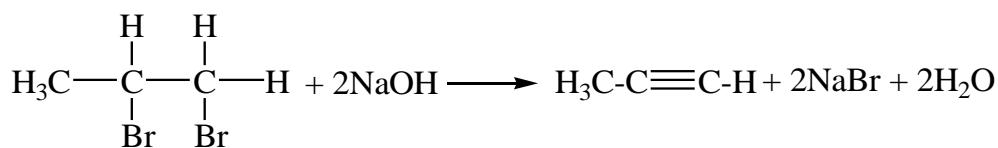


Magniy karbidi  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  suv bilan ta’sirlashib propin hosil qiladi.



Ushbu metod ham sanoat miqyosida qo‘llaniladi.

4. Galogenalkanlar va galegenalkenlardan galogen atomlarini ajratib olish reaksiyasi alkinlar olishning umumiy reaksiyasi hisoblanadi. Reaksiya konsentrangan ishqor ta’sirida, yuqori temperaturada boradi.



Digalogenalkanlar alkenlarga galogen biriktirib olinadi.

4. Alkinlardagi vodorod atomini alkil guruhga almashtirish yo‘li bilan almashingan alkinlar olinadi. Bu reaksiya alkinlarning tuzlari orqali boradi.



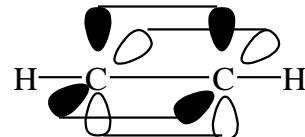
Palladiy tuzlari ishtirokida alkinlarning galogenalkanlar bilan bevosita reaksiyasi ketadi.

**Fizik xossalari.** Alkinlar normal sharoitda rangsiz gaz yoki suyuq moddalardir.  $\text{C}_{17}$ dan boshlab alkinlar kristall holatda bo‘ladi.

Alkinlar qo'shbog' larning qutblanuvchanligi yuqori bo'lganligi sababli alkenlarga qaraganda kattaroq molekulyar refraksiyaga ega ( $R_{C=C}=4,17$ ,  $R_{C\equiv C}=5,96$ ).

Alkin	$T_s, ^\circ C$	$T_q, ^\circ C$	$d_4^{20}$
H-C≡C-H	-80,8 (170kPa)	-83,8	0,6200 (-84 °C)
CH <sub>3</sub> -C≡C-H	-101,5	-23,3	0,6785(-27°C)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -C≡C-H	-130	8,6	0,6680(0°C)
CH <sub>3</sub> -C≡C-CH <sub>3</sub>	-32,3	27,2	0,6880(25°C)

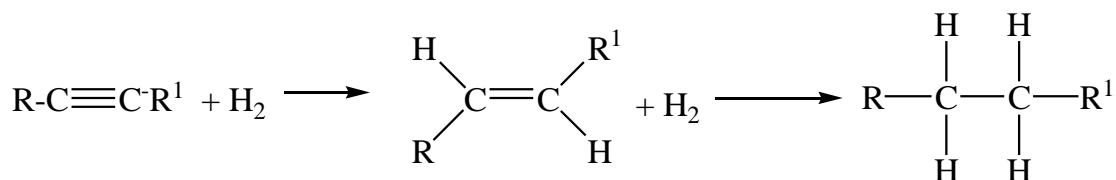
Atsetilen molekulasi chiziqli tuzilishga ega. Uchbog'dagi uglerod atomlari sp gibridlangan. Uchbog'ning uzunligi qo'shbog' uzunligidan qisqaroq (0,121 nm).



Asetilen molekulasida  $\pi$ -bog'larni hosil bo'lishi

Alkinlar elektrofil va nukleofil reagentlar bilan birikish reaksiyalariga, jumladan dimerlanish, siklooligomerlanish, polimerlanish, karbonillash va oksidlanish reaksiyalariga kirisha oladi. Alkenlardan farqli ravishda molekula oxirida uchbog' tutuvchi alkinlar chetki vodorod ishtirokida ham reaksiyaga kirisha oladi.

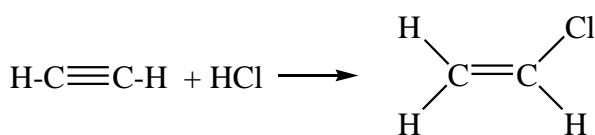
1. Alkinlar katalizator (Ni, Pt, Pd) ishtirokida gidridlanadi. Reaksiya bosqichma-bosqich boradi.



Reaksiya jarayonida ham sis- ham trans- izomerlar hosil bo‘ladi.

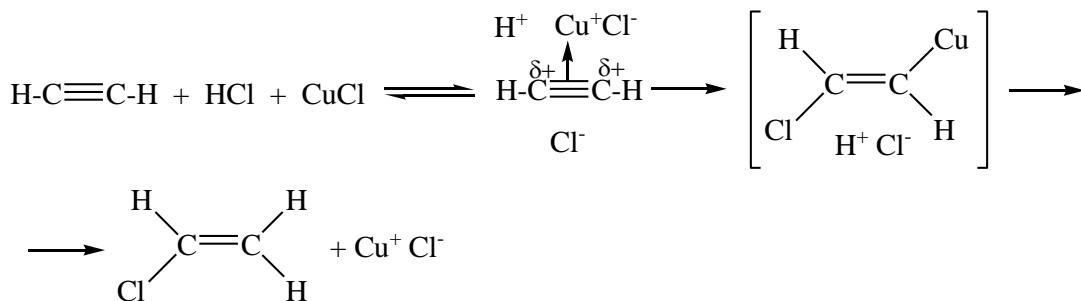
Alkinlar elektrofil reagentlar (kislotalar, galogenlar, metallarning ionlari va b.) bilan alkenlarga qaraganda sustroq reaksiyaga kirishadi. Atsetilen eng passiv alkin hisoblanadi. Almashingan alkinlarning aktivligi yuqoriroq. Bu alkinlarning IE qiymatlariga muvofiq keladi.

Masalan alkinlarning vodorod galogenidlar bilan reaksiyasi ancha sekin boradi.



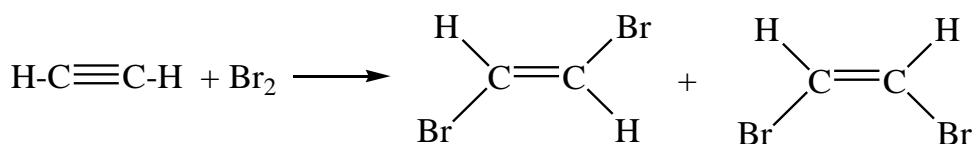
Alkilatsetilenlar osonroq va Markovnikov qoidasiga binoan reaksiyaga kirishadi. Odatda trans-izomer hosil bo‘ladi.

Uchbog‘ga galogenvodorodlarning birikishi bir valentli mis tuzlari ishtirokida keskin tezlashadi. Taxmin qilinishicha uchbog‘  $\pi$ -kompleks hosil bo‘lishi hisobiga faollashadi.

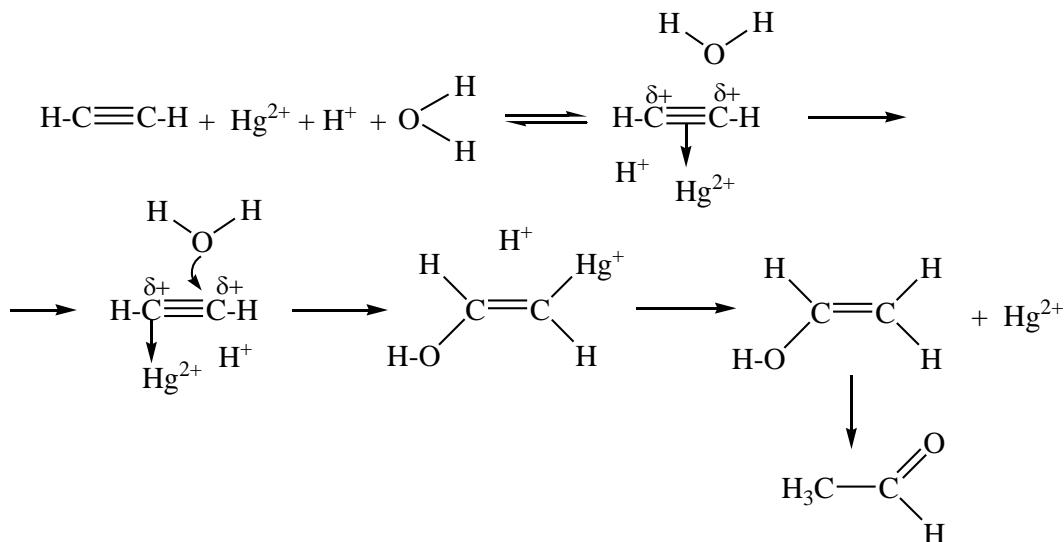


Amalda faollashgan uchbog‘ga nukleofil birikish reaksiyasi ketadi. Shuning uchun metallarning ionlari ishtirokida boradigan ko‘plab birikish reaksiyalar nukleofil birikish reaksiyalari sifatida qaralishi mumkin. Masalan alkinlarning suv bilan reaksiyasi faqat simob tuzlari ishtirokida boradi.

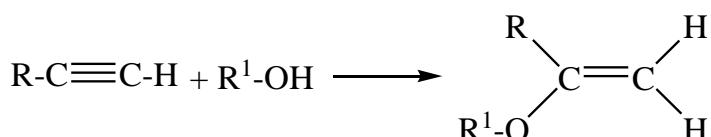
Alkinlarning galogenlar bilan reaksiyasi alkenlarga qaraganda sekinroq boradi. Reaksiya natijasida ham sis- ham trans- izomerlar hosil bo‘lishi mumkin.



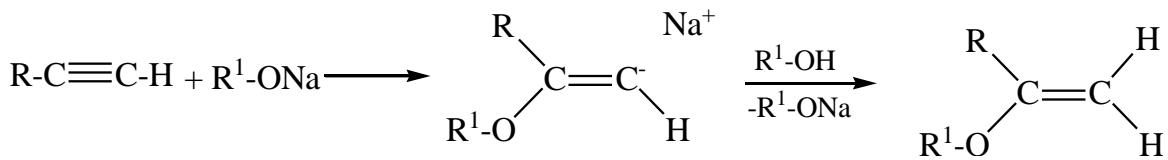
Reaksiya alkenlarga galogenlarning birikishi kabi ketadi deb taxmin qilingan. Atsetilenlar suv, spirtlar, kislotalarning anionlari kabi nukleofil reagentlar bilan asosan mis va simob tuzlari ishtirokida birikish reaksiyalariga kirishadi. Ayrim holatlarda, masalan alkoksidlar bilan boradigan reaksiyalar yuqori temperaturada katalizatorsiz ketadi. Alkinlar kislotali muhitda simob tuzlari ishtirokida suvni birikiadi (M.Kucherov, 1881). Atsetilenga suv biriksa sirka aldegidi, boshqa alkinlar esa ketonlar hosil qiladi. Reaksiya davomida avval yenol hosil bo‘lib, u tezda karbonil birikmaga qayta gruppalanadi. Reaksiyaning taxminiy mexanizmi quyidagicha:



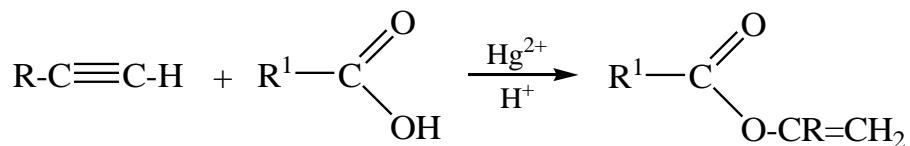
Alkinlar spirtlar bilan mis yoki simob tuzlari ishtirokida, yoki alkoksidlar ishtirokida reaksiyaga kirishib alkenil efirlari hosil qiladi. Atsetilen vinil efirlari hosil qiladi.



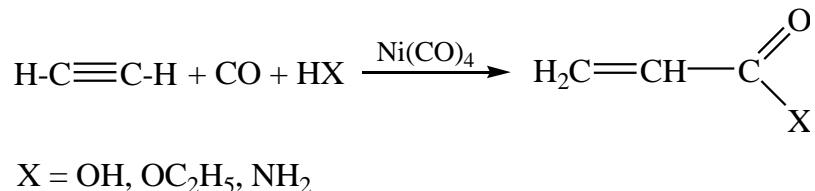
Ishqor yoki alkogolyatlar ishtirokida nukleofil birikish reaksiyasi ketadi.



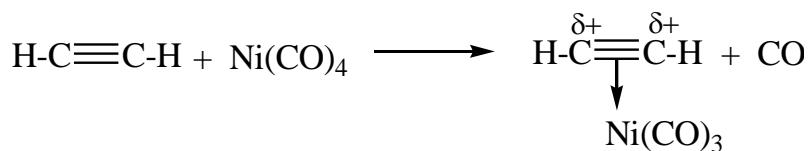
Yuqoridagi kabi sharoitlarda alkinlar karbon kislotalarni biriktirib murakkab alkenil efirlar hosil qiladi.



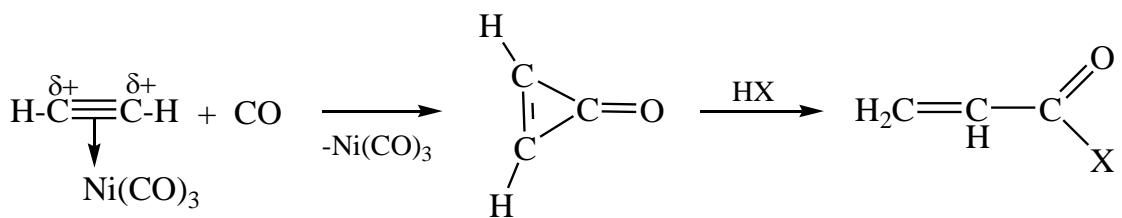
Atsetilenga sianid kislotasining birikishidan sintetik tolalar ishlab chiqarishda ishlatiladigan birikma- akril kislotasining nitrili (akrilonitril) hosil bo‘ladi. Alkinlar, asosan atsetilen nikelli katalizatorlar ishtirokida is gazi bilan reaksiyaga kirishadi (V.Reppe, 1944-49). Atsetilenden akril kislotasi yoki uning hosilalari hosil qiladi.



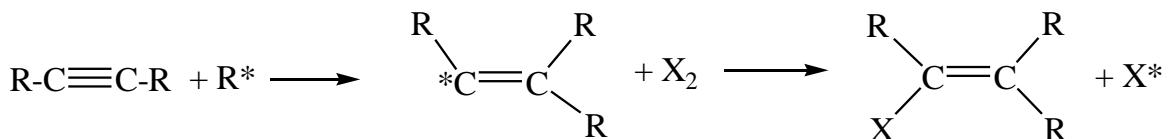
Nikel tetrakarbonil  $\pi$ -kompleks hosil bo‘lishi bilan uchbog‘ni aktivlab reaksiyani katalizlaydi.



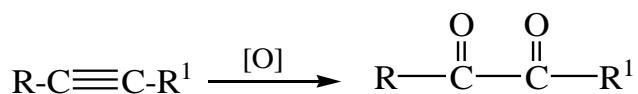
Keyin is gazi birikadi. Oraliq mahsulot sifatida siklopropenon hosil bo‘lib, u reaksiyon muhitdagi suv, spirtlar yoki ammiak bilan reaksiyaga kirishadi deb taxmin qilinadi.



Erkin ralikallar uchbog‘ga oson birikib yangi ralikallar hosil qiladi. Ushbu yangi ralikallar keyingi erkin ralikal reaksiyalariga kirishadi.

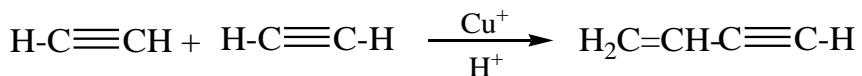


Ushbu reaksiyada alkenil-ralikal oraliq mahsulot hisoblanadi. Undagi toq elektron  $\text{sp}^2$ -gibridlangan orbitalda lokallashadi. Erkin ralikalning birikishi natijasida ikki xil fazoviy tuzilishga ega bo‘lgan alkenil-ralikal hosil bo‘ladi. Shuning uchun reaksiya natijasida sis- va trans- izomerlar aralashmasi hosil bo‘ladi. Elektrofil birikishda esa faqat trans- izomer ko‘proq hosil bo‘ladi. Kuchli oksidlovchilar ta’sirida alkinlar uchbog‘ turgan joydan parchalanadi. Reaksiyaning oxirgi mahsuloti karbon kislotalar hisoblanadi. Ba’zan qisman oksidlanish mahsulotlari-  $\alpha$ -liketonlarni ajratib olish mumkin.

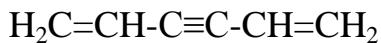


Alkinlar katalizatorlar ishtirokida dimerlar, siklik trimerlar va tetramerlar, chiziqli polimerlar hosil qiladi. Katalizator uchbog‘ni aktivlaydi va sikllanish reaksiyasida alkinlarning fazoviy orientatsiyasini ta’minlaydi.

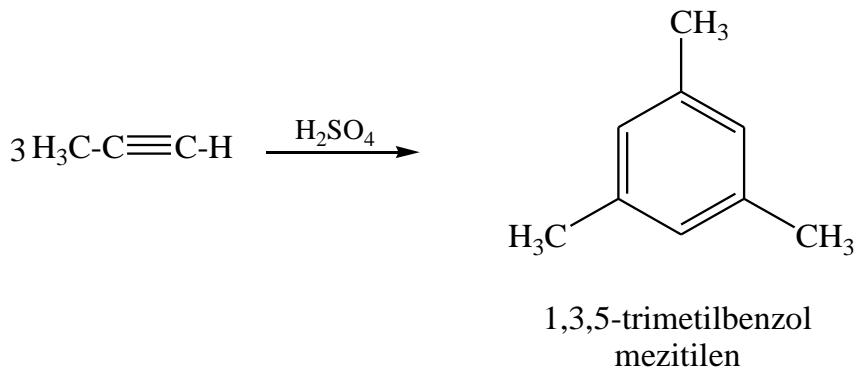
Atsetilen Cu<sup>+</sup>ishtirokida kislotali muhitda oson dimerlanib vinilatsetilenga aylanadi.



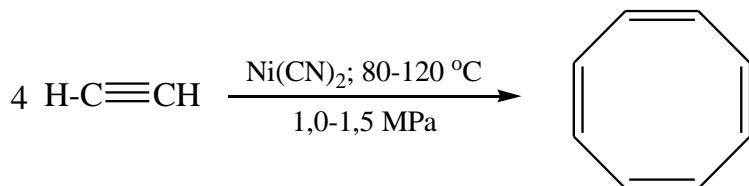
Mazkur reaksiya atsetilen molekulasini aktivlangan uchbog‘ga birikishidir. Shuningdek divinilatsetilen ham hosil bo‘ladi.



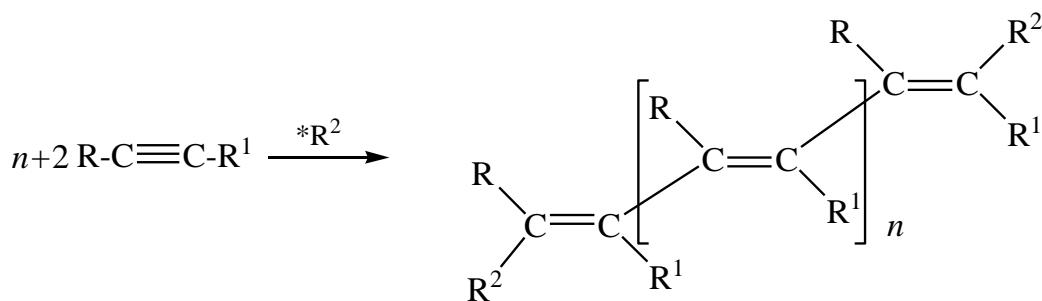
Alkinlar siklotrimerlanib benzol va uning gomologlariga aylanadi. Reaksiya yuqori temperaturada, konsentrangan sulfat kislota yoki Cr, Ni, Co kabi metallarning metallorganik birikmalari ishtirokida boradi. Atsetilen qiyinroq, almashingan atsetilenlar osonroq reaksiyaga kirishadi.



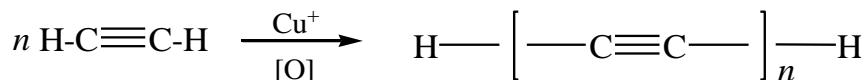
Atsetilen katalizator sirtida siklotetramerlansa siklooktatetraen, benzol yoki boshqa siklooligomerlar hosil bo‘ladi (V.Reppe, 1949).



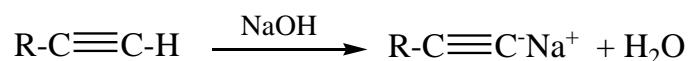
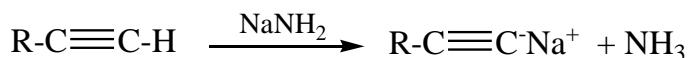
Alkinlar ralikal initsiatorlar yoki osonroq maxsus metallorganik katalizatorlar ishtirokida polimerlanadi. Reaksiya natijasida polienlar hosil bo‘ladi.



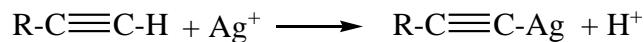
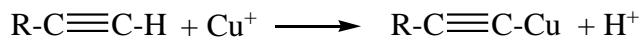
Bunday polien sistemalar kukun yoki pylonka shaklida o‘ziga xos elektrofizik xossaga, ya’ni yuqori elektr o‘tkazuvchanlikka, yoritilganda elektr o‘tkazuvchanlikni orttirish (fotoo‘tkazuvchanlik) qobiliyatiga ega. bunday materiallar organik yarimo‘tkazuvchilar deyiladi. Ularga xlor bug‘lari yoki  $\text{AsF}_5$  kabi kuchli elektronakseptor birikmalar bilan ishlov berilsa elektr o‘tkazuvchanlik keskin ortadi va material ma’lum temperatura oralig‘ida metall xossalariiga ega bo‘lib qoladi (organik yoki sintetik metallar). Atsetilen  $\text{Cu}^+$  va oksidlovchilar ishtirokida o‘ziga xos polimerlanish reaksiyasiga kirishadi.



Polimer molekulasi deyarli sp-gibridlangan uglerod atomlaridan iborat. Polimer zanjirida kumulirlangan qo‘shbog‘lar mavjudligi aniqlangan: ...=C=C=C=C=... Ushbu polimer karbin deb ataladi va olmos va grafit kabi uglerodning allotrop shakli sifatida qaralishi mumkin. C-H bog‘ining qutblangan bo‘lganligi uchun kuchli asoslar ta’sirida atsetilenid-ion hosil bo‘ladi. Kuchli asos sifatida natriy amidi, metallorganik birikmalar, ba’zan ishqorlarning konsentrangan eritmali olinadi.



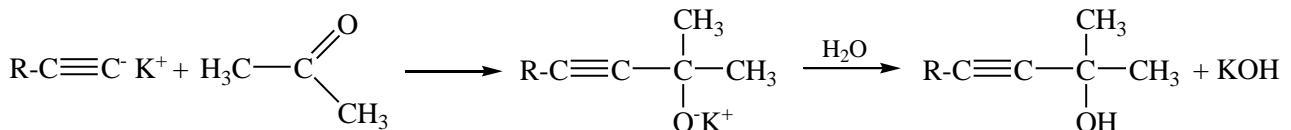
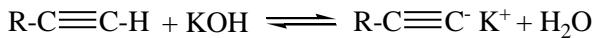
Ishqoriy muhitda atsetilenidlar juda oz miqdorda hosil bo‘ladi. Alkinlarning magniyorganik birikmalar bilan reaksiyasi 1902 yilda J.Iotsich tomonidan ochilgan. Og‘ir metallar kam eruvchan atsetilenidlar hosil qiladi. Masalan Cu<sup>+</sup> eritmasidan atsetilen qo‘ng‘ir rangli cho‘kma tushadi. Bir almashingan atsetilenlar sariq rangli mis atsetilenidlar hosil qiladi. Kumush atsetilenidlar rangsiz bo‘ladi.



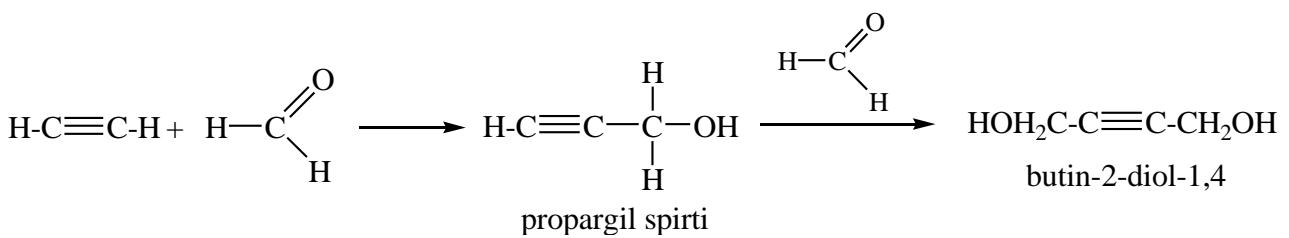
Mis va ayniqsa kumush atsetilenidlari termik beqaror birikmalardir. Atsetilen hosilalari portlovchi moddalardir. Atsetilenidlarda uglerod-metall bog‘i metallning tabiatiga ko‘ra har xil qutblanishi mumkin. Natriy atsetilenidlarda ion bog‘, magniy atsetilenidlarda kuchli qutblangan bog‘, mis va kumush atsetilenidlarda kam qutblangan bog‘ mavjud. Shuning uchun ularning reaksiyon qobiliyati kuchsiz va suvli eritmardagina hosil bo‘ladi. Mis va kumush atsetilenidlarning kam eruvchanligiga molekulalararo donor-akseptor bog‘larning hosil bo‘lishiga ham bog‘liq. Atsetilenidlар turli reaksiyalarda qo‘llaniladi. Atsetilenidlар galogenalkanlar bilan nukleofil reagentlar sifatida reaksiyaga kirishadi va almashingan atsetilenlarni hosil qiladi.



Reaksiya uchun, ayniqsa ioduglevodorodlar bilan boradigan reaksiyalarda mis atsetilenidlarini qo‘llash mumkin. Iodarenlar faqat mis atsetilenidlar bilan reaksiyaga kirishadi. Pd tuzlari ishtirokida alkinlar galogenuglevodorodlar bilan bevosita reaksiyaga kirishadi. R-C≡C-H tipidagi alkinlar ishqoriy muhitda galogenlansa R-C≡C-X ko‘rinishidagi birikmalar hosil bo‘ladi. Atsetilen va biralmashingan atsetilenlar o‘yuvchi natriy yoki o‘yuvchi kaliy ishtirokida aldegidlar va ketonlarning karbonil guruhiiga birikadi. Reaksiya natijasida to‘yinmagan spirtlar hosil bo‘ladi (A.Favorskiy).



Atsetilenning suvli muhitda mis atsetilenid ishtirokida bosim ostida formaldegid bilan reaksiyasi keng qo'llaniladi (V.Reppe).



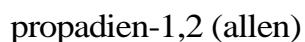
Atsetilenid-ion oksidlanib alkinil ralikaliga aylanadi. Dimerlanish natijasida diinlar hosil bo'ladi.



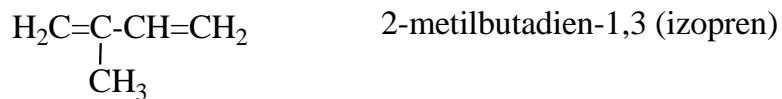
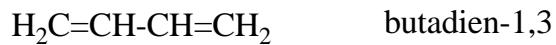
Amalda reaksiya havo kislорodi ta'sirida  $Cu^+$  tuzlari ishtirokida boradi. Bunday turdag'i reaksiyalarga atsetilenden karbin hosil bo'lish reaksiyasini misol qilish mumkin.

### 11.3-§. Alkadienlar.

Ikkita qo'shbog' tutuvchi ochiq zanjirli uglevodorodlar alkadienlar deyiladi. Alkadienlarning umumiyl formulasi  $C_nH_{2n-2}$ . Ushbu formulaga alkinlar ham to'g'ri keladi. Alkadienlar molekulasida qo'shbog'lar har xil joylashishi mumkin. Qo'shbog'lar bitta uglerod atomida yonma-yon joylashgan birikmalar alkadien-1,2 lar yoki allenlar deyiladi. Bunday joylashgan qo'shbog'lar kumulirlangan bog'lar deyiladi.



Alkadien molekulasidagi qo'shbog'lar o'rtaida bitta oddiy bog' bo'lishi mumkin:

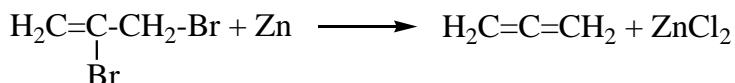


Bunday alkadienlar bog'langan dienlar deyiladi.

Qo'shbog'lar 1,4-, 1,5-, 1,6- va hk. tartibda joylashgan dienlar ham ma'lum.

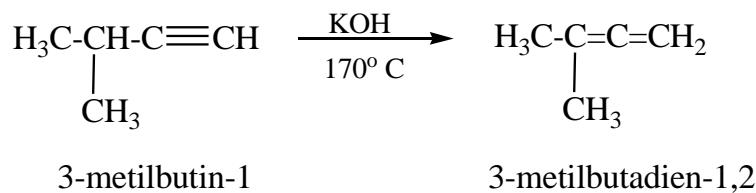


Allenlar digalogenalkenlarni rux metalli ishtirokida degalogenlab olinishi mumkin:

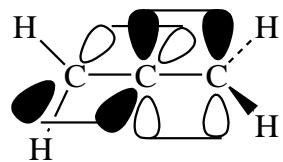
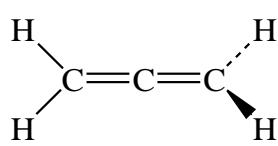


2,3-dibrompropen

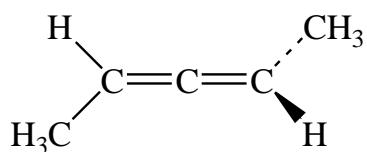
Ba'zan allenlar alkinlarni ishqor ishtirokida qayta gruppalanishi natijasida ham hosil bo'ladi:



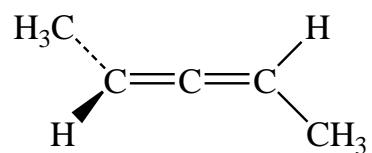
Allenlarning dastlabki ikkita vakili kuchsiz hidli rangsiz gazlar, yuqori vakillari esa suyuq moddalardir. Allen molekulasidagi to'rtta vodorod atomi bitta tekislikda joylashmagan, balki o'zaro perpenlikulyar tekisliklarda yotadi. Uglerod atomlaridan ikkitasi  $\text{sp}^2$ , o'rtadagisi  $\text{sp}$  gibridlangan.



Ikki almashingan allenlar stereoizomerlar hosil qiladi:

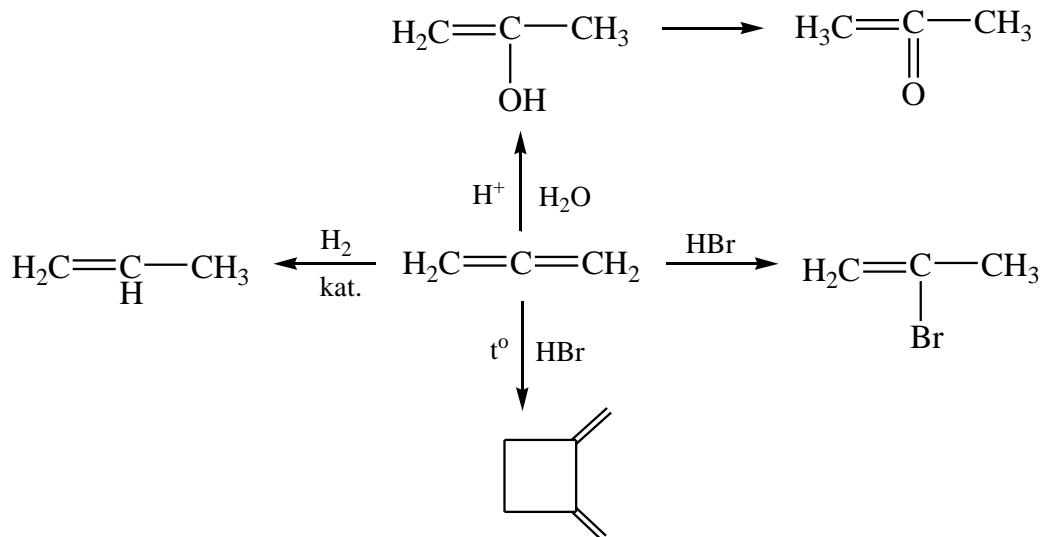


I



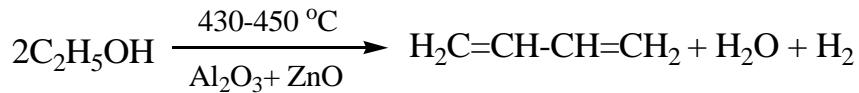
II

Birinchi struktura ikkinchisining ko‘zgu aksi hisoblanadi. Ushbu molekulalar xiraldir. Allenlar har xil kimyoviy reaksiyalarga, asosan birikish va polimerlanish reaksiyalariga kirishadi. Bu jihatdan alkenlarga o‘xshaydi.  $\text{sp}^2$ -gibridlangan uglerod atomlari elektrofil markaz hisoblanadi.

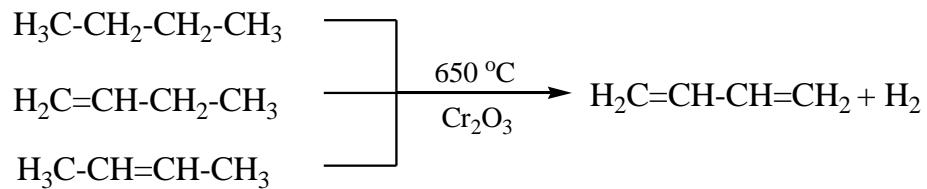


Qizdirilganda, ayniqsa ishqor ishtirokida allenlar atsetilenlarga qayta gruppalanishi mumkin. Yuzaga kelgan muvozanatning holati komponentlarning termodinamik barqarorligiga bog‘liq. Alkadien-1,3 lar alkanlardan, alkenlardan,

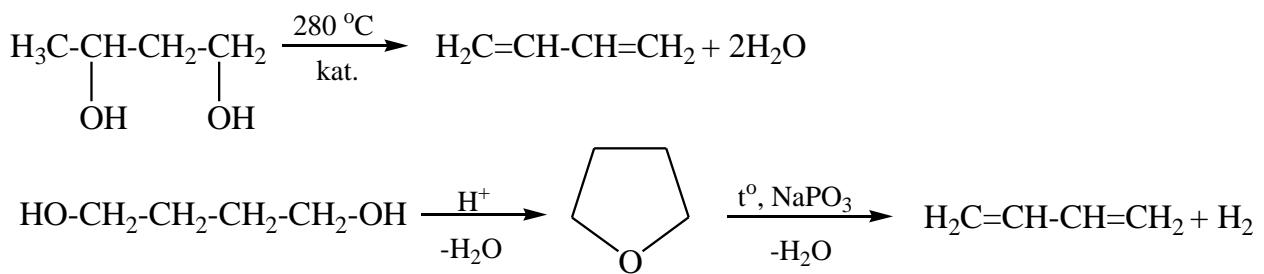
galogenli hosilalardan, spirtlardan va glikollardan olinishi mumkin. Butadien-1,3 ni olishning birinchi sanoat metodi etil spirtini gaz fazasida katalizator ishtirokida termik qayta ishlashga asoslangan (S.Lebedev, 1927 y.).



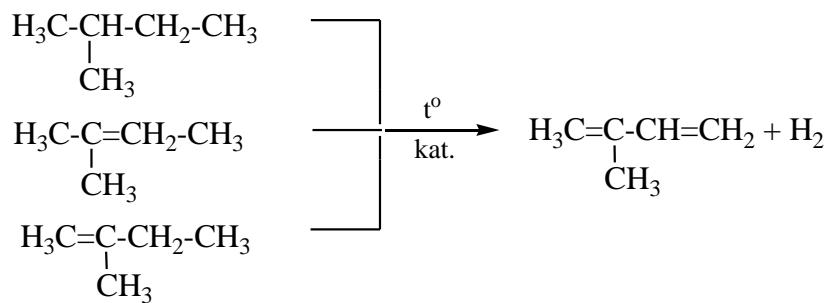
Reaksiya unumi unchalik katta emas. Taxmin qilinishicha katalizator sirtida etil spirti degidridlanib sirka aldegidga aylanadi, u o‘z navbatida aldol kondensatsiyasiga uchraydi va hosil bo‘lgan aldol keyingi o‘zgarishlarga uchraydi. Butadien-1,3 olish uchun neftni qayta ishlashda hosil bo‘ladigan butan-buten fraksiyasini degidridlash qo‘llaniladi:



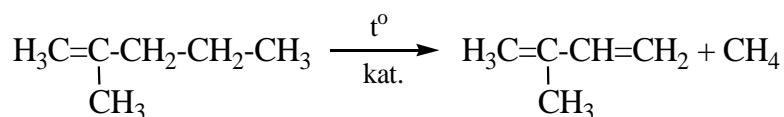
Butadien-1,3 olish uchun glikollardan, masalan butandiol-1,3 yoki butandiol-1,4 dan foydalanish mumkin (V.Reppe).



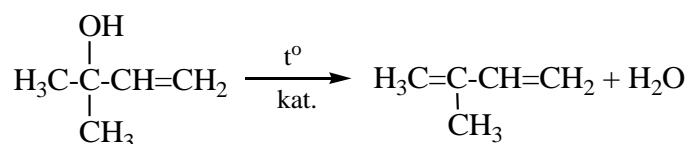
Izopren olish uchun neftni qayta ishlashda hosil bo‘ladigan izopentan-izopenten fraksiyasini degidrogenlanadi:



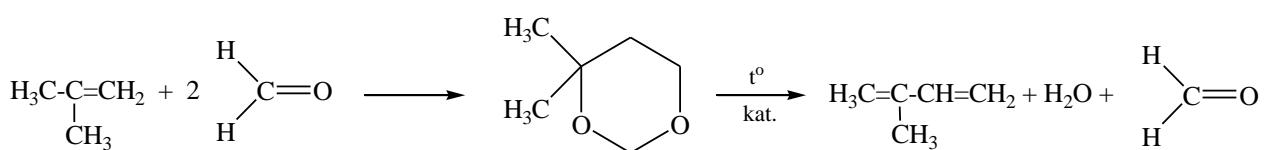
Izopren 2-metilpenten-1 (propenning dimeri) ni katalitik parchalab olish ham mumkin:



Izopren tuo'yinmagan spirtni, masalan 2-metilbuten-3-ol-2 ni degidratlanishidan oson hosil bo'ladi:



Izopren olishning sanoat metodalaridan biri izobutilen va formaldegiddan olinadigan geterotsiklik birikma – 4,4-dimetil-1,3-dioksanni katalitik parchalashga asoslangan:



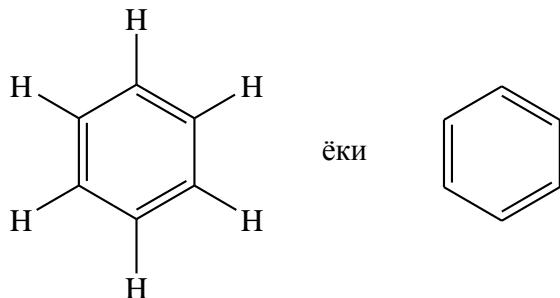
**12 BOB. AROMATIK UGLEVODORODLAR. GOMOLOGIK QATORI,  
NOMENKLATURASI, OLINISH USULLARI, TABIIY MANBALARI,  
XOSSALARI. GALOGEN BRIKMALAR. SPIRTLAR.  
NOMENKLATURASI, OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA KIMYOVIV  
XOSSALARI.**

**12.1-§. Arenlar (Aromatik uglevodorodlar)**

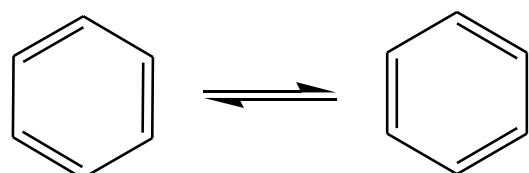
Arenlar molekuladagi xalqalar soniga va xalqalarning birikish turiga qarab sinflanadi. Eng sodda arenlar monotsiklik arenlar hisoblanadi, ya’ni benzol uning gomologlari va hosilalaridir.

Politsiklik arenlar izolirlangan (ajratilgan) va kondensirlangan siklik arenlarga bo‘linadi. Benzol birinchi marta M.Faradey tomonidan 1825 yilda toshkumir gazidan ajratib olingan va miqdoriy analiz kilgan. 1834 yilda E.Mitcherlix benzolni benzoy kislotasining tuzlarini qizdirib olgan va benzin deb nomlashni taklif kilgan. Keyinroq Yu.Libix bu birikmani benzoldebatashni taklif qilgan.

Benzol o‘ziga xos hidga ega bo‘lib, g‘aroyib xossalarni namoyon qilgan. To‘yimaganligiga qaramasdan birikish reaksiyalariga juda qiyin, lekin o‘ziga xos almashinish reaksiyalariga oson kirishgan. Shuning uchun benzol va uning gomologlari alohida sinfga ajratilgan va aromatik uglevodorodlar deb nomlangan. Ularning hosilalari esa aromatik birkmalar nomini olgan. Benzolning struktura formulasini seklogeksatrien sistemasi sifatida nemis kimyogari A.Kekule taklif qilgan (1865 y.).



Lekin A.Kekule benzolning tuzilishi va kimyoviy xossalari orasdagi bog‘liqliknini to‘la izohlab bera olmagan. U benzolda haqiqiy qo‘shbog‘lar yo‘q deb taxmin qilgan va bog‘lar ossillyatsiyasi g‘oyasini ilgari surgan.

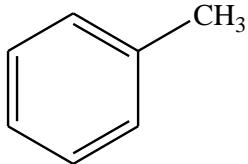


Bundan kelib chiqib aromatik birikmalar va aromatik xossalalar tushunchalari alohida ma’no kasb eta boshladi. Uchta qo‘shbog‘li, olti a’zoli siklik tuzilishga va o‘ziga xos kimyoviy xossalarga ega bo‘lgan birikmalar shunday nomlana boshlandi. Keyinchalik kvant kimyosi rivojlangandan keyin aromatik birikmalarning tuzilishi va kimyoviy xossalari izohlab berildi. Xozirda aromatik uglevodorodlar tushunchasi o‘rniga arenlar, aromatik birikmalar tushunchasiga o‘rniga arenlarning hosilalari ishlatilishi taklif qilingan. Arenlar molekuladagi sikllar soni va ularning birikish shakliga qarab ajratiladi. Eng sodda birikmalar - monotsiklik arenlarga benzol va uning gomologlari va hosilalari kiradi. Politsiklik arenlar izolirlangan va kondensirlangan arenlarga bo‘linadi.

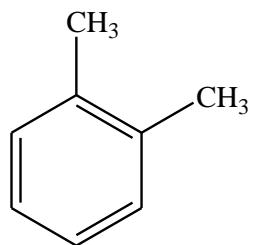
**Benzol qator arenlar.** Benzol qator arenlarni benzol siklidagi vodorod atomlarini alkil, alkenil, alkinil guruhaliga almashishingan hosilalari deb qarash mumkin. Masalan:



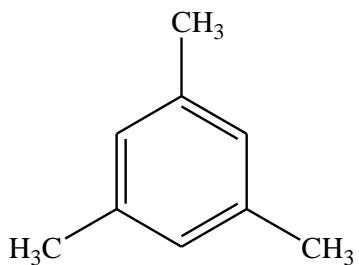
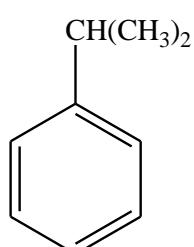
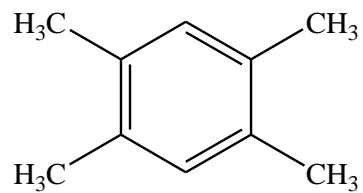
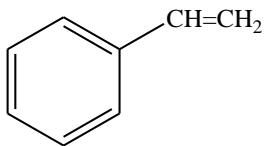
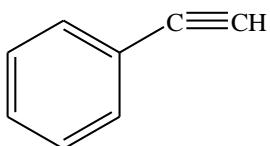
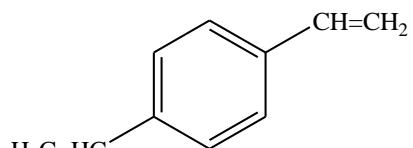
benzol



toluol

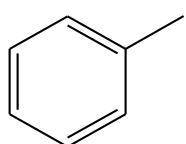


o-ksilol

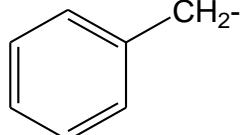
1,3,5-trimetilbenzol  
(mezitilen)izopropilbenzol  
(kumol)1,2,4,5-tetrametilbenzol  
(durol)vinilbenzol, feniletin  
(stirol)etinilbenzol,  
fenilasetilen

1,4-divinilbenzol

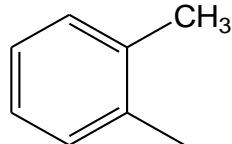
IYUPAK коменклатураси бо‘yicha arenlarning nomi –en qo‘shimchasiga ega bo‘lishi kerak, ya’ni benzol benzen, goluol toluen deb atalishi kerak. Bunday nomlash ingliz tilidagi adabiyotlarda qo‘llaniladi. Lekin boshqa tillarda ба’зи chalkashliklarga qaramasdan –ol qo‘shimchasi bilan nomlash saqlanib qolgan. Arenlarning qoldiqlarini nomi – il (aryl-) qo‘shimchasi bilan yasaladi. Ба’зи qoldiqlar trivial nomlarini saqlab qolgan. Masalan:



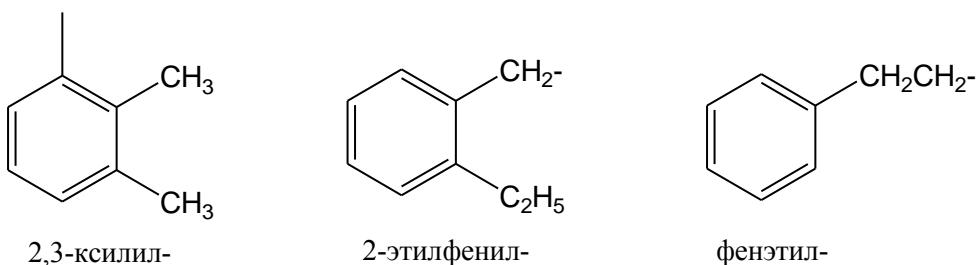
фенил-



бензил-



о-толил

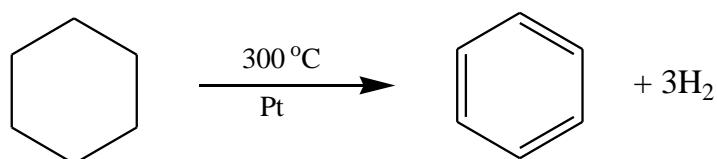


**Olinish usullari.** Sanoatda benzol qator arenlari toshko‘mirni va neftni kayta ishlab, hamda benzolni alkillab olinadi. Laboratoriya da alkillash, hamda atsillab qaytarish metodlari yordamida olinadi.

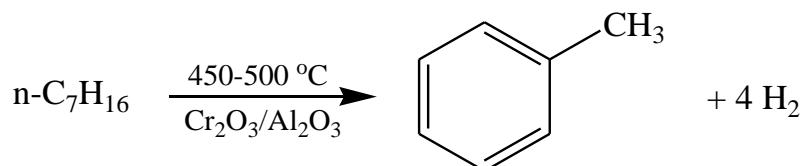
Arenlarning tarixiy birinchi olinish usuli toshko‘mirni quruq xaydash hisoblanadi. Toshko‘mir xavosiz sharoitda 900-1000 °C da qizdiralidi. Bunda koks (quruq qoldiq), koks gazi va toshko‘mir smolasi hosil bo‘ladi. 1 m<sup>3</sup> koks gazida taxminan 30 gr benzol, 10 gr toluol bo‘ladi. Smolaning tarkibida esa ozgina miqdor benzol, toluol, ksilollar, politsiklik arenlar, fenollar va geterotsiklik birikmalar bo‘ladi. Toshko‘mir xozircha arenlarning asosiy manbai hisoblanadi.

Benzol toluol va bir qator oddiy arenlar neftning ayrim navlarida ham bo‘ladi. Arenlar neft maxsulotlarini katalitik krekinglab ham olinadi.

Arenlar olishning muxim sintetik usullaridan biri alkanlar va sikloalkanlarni katalitik degidrogenlash hisoblanadi. Masalan siklogeksan oson benzolga aylanadi.

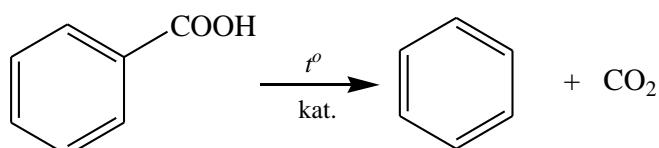
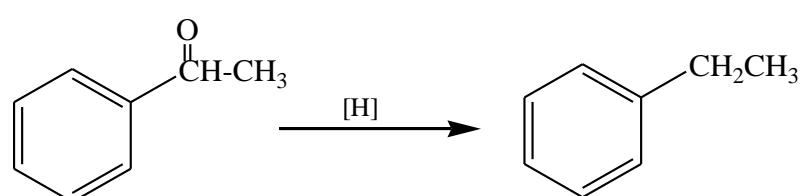


Alkanlar oksid katalizatorlaridan o‘tkazilsa, sikl hosil qilib degidrogenlanadi va arenga aylanadi:

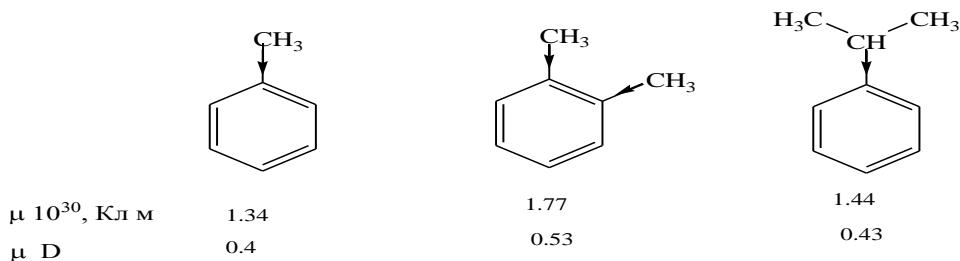


Bu protsess alkanlarni degidrotsikllanish yoki neftni aromatizatsiyalash deyiladi. Siklotrimerizatsiya. Alkinlar metallorganik katalizatorlar ishtirokida trimirlanib arenlarga aylanadi.

Alkillash. Benzolni alkillash reaksiyalarida alkilbenzollar hosil bo‘ladi. Alkillash spirtlar, alkenlar yoki galogenalkanlar ta’sirida olib boriladi. Kislorodli hosilalaridan olish. Aarenlarni kislorodli hosilalarini qaytarish yo‘li bilan ham olinishi mumkin. Masalan:



**Fizik xossalari va tuzilishi.** Benzol va uning gomologlari rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalar bo‘lib, o‘ziga xos hidga ega. Suvdan yengil va ancha katta nur sindirish ko‘rsatkichiga ega. Atomlardan benzol hosil bo‘lganda oddiy va qo‘sibog‘larning termokimyoviy energiyalarning yig‘indisi bo‘yicha hisoblangandan ko‘ra ko‘proq issiqlik ajralib chiqadi. Farq  $\sim 160$  kj/molnii tashkil kiladi.



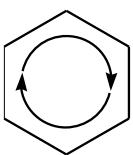
Energiyalar bunchalik katta farqi  $\Delta E$  olti a'zoli xalqadagi uchta ko'shbog'ning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida benzol molekulasining spetsifik stabillashuvidan darak beradi (Rezonans, bog'lanish, delokallanish energiyasi). Shunga o'xhash natijani benzol va siklogeksenni gidridlanish reaksiyasi issiqliklarini taqqoslab ham olish mumkin.

Benzol qutbsiz birikma ( $\mu=0$ ), lekin alkilbenzollar dipol momentiga ega. Bu elektron sistemasining sezilarli bog'langanligidan darak beradi. Benzolning elektron sistemasini suriluvchaniganligi va alkil guruhlarning elektrodonor xossalarini ancha kichik ionizatsiya energiyalaridan ham bilish mumkin.

Benzol	9,24eV	o-Ksilol	8,45 eV
Toluol	8,72 eV	Geksametilbenzol	7,9 eV
Psevdokumol	8,45 eV	Durol	8,1 eV

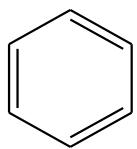
**Molekulalarning geometriyasi.** Benzol molekulasining elektronografik tahlili asosida molekula yuqori darajada simmetrik to'g'ri yassi oltiburchak shaklga ega ekanligi aniqlangan. S-S bog'lari bir xil va ularning uzunligi oddiy bog'ning ham qo'shbog'ni ham uzunligiga to'g'ri kelmaydi (0,1399 nm, S-S-0,154 nm, S=S 0,133 nm). S-N bog'larning uzunligi-  $0,1101 \text{ nm} < \text{S-S-S} = 120^\circ$ . Benzol gomologlarida bog'larning uzunligi va burchaklar juda kam o'zgaradi.

Benzol sistemasida uglerod atomida  $sp^2$  gidridlangan xolda va ular 3 tadan  $\sigma$ -bog' hosil kiladi. Oltita elektrondan iborat yaxlit sistema hosil kilish uchun har bir uglerod atomidan bittadan r-orbital bilan qatnashadi. Benzol molekulasi oltita  $\pi$ -elektrondan iborat bog'langan sistemani saqlab kolishga intiladi. Shuning uchun ko'plab reaksiyalarda vaqtincha buzilgan siklik bog'langan sistema regeneratsiyalanadi, ya'niqayta tiklanadi. Taxminqilinishicha, benzol molekulasida yopiq molekulyar orbitallar hosil bo'lganligi uchun tashqi omillar ta'sirida elektronlarni xalqa bo'ylabharakati natijasida qandaydir aylana oqim (tok) vujudga kelishi mumkin.

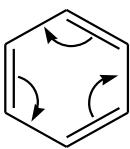


Bu magnit maydoni ta'sirida kuzatiladi va benzolning diamagnit singdiruvchanligini kamayish bilan, hamda PMR spektrlarda benzol xalkasidagi protonlarning singnallarini yanada kuchsiz maydonlarga tomon surilishi bilan ifodalanadi.

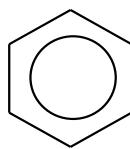
Benzoldagi S-S bog'larni bir xil bo'lganligi uchun benzolning struktura forulasining to'g'ri tasvirlash borasida muammolar kelib chikkan. Tasvirlashning bir necha xil shakllari mavjud:



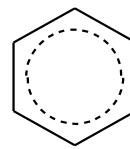
I



II

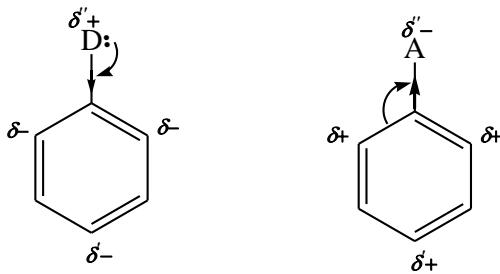


ёки



III

Almashinmagan benzol uchun III formulani yozish maqsadga muvofiq, lekin  $\pi$ -elektronlarning delokallanishi va  $\pi$ -bog'larning tenglashishini nazarda ko'prok Kekule formulasi (I) dan foydalanish odat bo'lgan. Almashingan benzol sistemalarining simmetriyasi benzoldagidan kamroq, bog'larning uzunligi bir xil emas,  $\pi$ -bog'larning tartibi o'zgargan. Shuning uchun ularga nisbatan (III) formulani qo'llash unchalik to'g'ri kelmaydi. Kekule formulalari ham o'rribosarlarni  $\pi$ -elektron zichligiga ta'sirini to'la ifodalab bera olmaydi. MO hisoblashlarining ko'rstaishicha, o'rribosarlar benzol xalqasidagi uglerod atomlarining  $\pi$ -elektronlar zichligini o'zgarishini keltirib chiqaradi. Elektronodonor o'rribosarlar (D) o- va p- holatdagi uglerod atomlarida elektronlar zichligini orttirsa, elektronoakseptor o'rribosarlar (A) aksincha kamaytiradi. Bu egri strelkalar yordamida tasvirlashni qiyinlashtiradi, chunki o'rribosar butun sistemaga ta'sir ko'rsatadi.



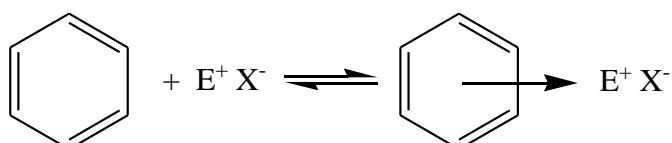
Benzol va gomologlari spektrning UB qismida juda katta xarakterli 170-210 nm da intensiv va 240-270 nmda kam intensiv ( $\varepsilon \sim 200$ ) nur yutadi. Intensivlikning kamligi  $\pi$ -orbitallarning yuqori simmetrikligi va aynigan orbitalarning mavjudligi bilan tushuntiriladi (birinchi elektron o‘tish ehtimoli juda kam). Ushbu struktura qo‘zg‘olgan xolatning bir-biridan ancha farq qiladigan tebranma qavatlar (darajalar) ni vujudga kelishiga bog‘liq.

IQ-spektrlarda benzol va uning gomologlari  $3000\text{--}3050\text{ sm}^{-1}$  (S-N bog‘larning valent tebranishlari),  $1500\text{--}1600\text{ sm}^{-1}$  (S-S bog‘larning valent tebranishlari) va  $700\text{--}900\text{ sm}^{-1}$  (S-N bog‘larning defrematsion tebranishlari) sohalarda nur yutadi. YaMR spektrlarda benzol xalkasidagi protonlar kuchsiz magnit maydonlariga siljishi bilan tavsiflanadi ( $\delta = 6,4\ldots8,2$ ).

**Kimyoviy xossalari.** Benzol va uning gomologlari uchun elektrofil reagentlar bilan o‘zaro ta’sirlashib, o‘rin olish reaksiyasiga kirishi xarakterlidir. Benzol gomologlari shuningdek yon zanjir bo‘yicha ham reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyaldar doim erkin ralikal mexanizm bo‘yicha boradi. Birikish reaksiyaldari benzol va uning gomologlari uchun unchalik xos emas. Bunday reaksiyalar alohida sharoitlarda boradi.

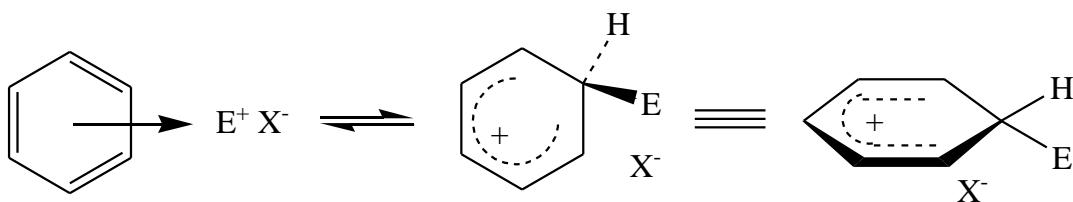
### 1. Elektrofil o‘rin olish reaksiyalari.

A)Mexanizmlari. Elektrofil reagentlar bilan ta’sirlashganda benzol va uning gomologlari dastlab  $\pi$ -kompleks (zaryad ko‘chirish kompleksi) hosil kiladi.

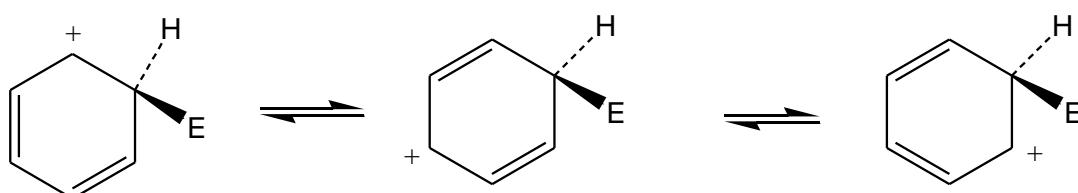


Buni yutilishning elektron spektrlari yordamida aniqlash mumkin, chunki kompleksning hosil bo‘lishi yutilishning yangi chizig‘ini paydo bo‘lishi bilan bog‘lik.

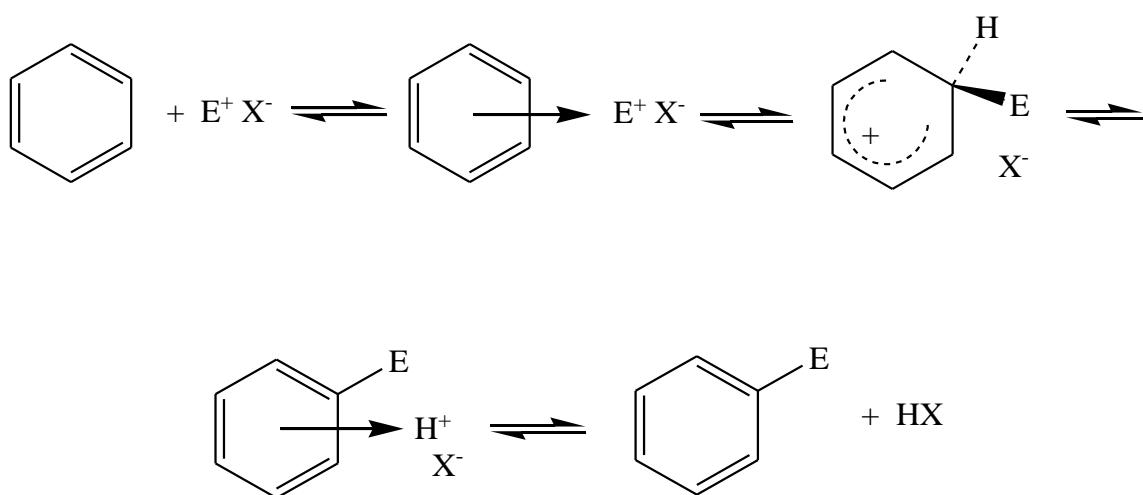
$\pi$ -kompleks qandaydir miqdor energiya yutib aktivlanish to‘sig‘idan o‘tishi va yangi zarrachaga aylanishi mumkin. Aynan mana shu zarrachada bog‘lar qaytadan taqsimlanib yangi S-N  $\sigma$ - bog‘ hosil bo‘ladi. Bunday zarracha  $\sigma$ -kompleks deb yuritiladi.



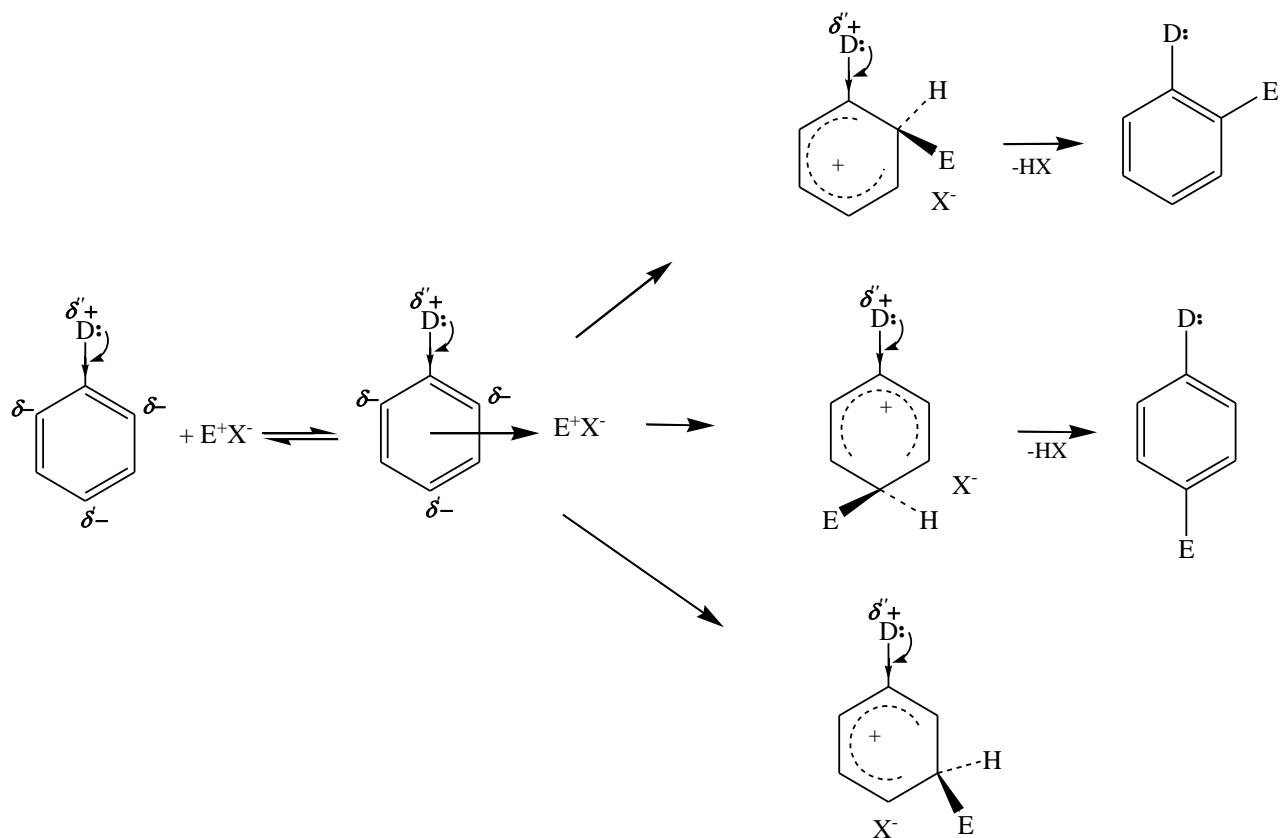
$\sigma$ -Kompleks bog‘langan karbokation bo‘lib, unda musbat zaryad beshta uglerod atomi orasida delokallashgan, 6-uglerod atomi esa  $sp^3$ -gibridlangan xolatda bo‘ladi va bog‘lanishda qatnashmaydi. Bog‘langan karbokationdagи elektron zichligining taqsimlanishi 3 tabir-biriga o‘tuvchi rezonans struktura bilan ham tasvirlash mumkin.



$\sigma$ -kompleks-beqaror zarracha bo‘lib, uning hosil bo‘lishi benzolning barqaror 6 ta  $\pi$ -elektronli sistemani buzilishi bilan bog‘liq, shuning uchun  $\text{E}^+$  yoki  $\text{H}^+$  chiqarib yana barqaror benzol sistemasiga aylanadi. Aksariyat xolatlarda  $\text{H}^+$  ning ajralishi oson kechadi. ( $\pi$ -kompleks CH kislota sifatida ishtirok etadi) va almashiningan benzol hosil bo‘ladi. Oraliq maxsulot sifatida boshqa  $\pi$ -kompleks hosil bo‘lishi mumkin. Bu kompleksdagi elektrofil zarracha  $\text{N}^+$  hisoblanadi. Shunday kilib o‘rin olish jarayonini umumiy tarzda kuyidagicha ifodalash mumkin:

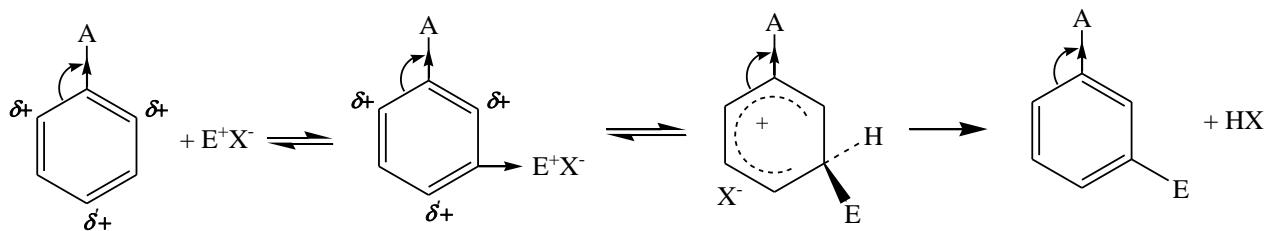


Benzol xalqasida boradigan elektrofil o‘rin olish reaksiyalari kaytar reaksiyalardir, ularning yo‘nalishi energetik omillar bilan (boshlang‘ich va oxirgi xolatlar energiyasi, C-E bog‘ning energiyasi), elektrofil va elektrofugning nisbiy faolligi bilan belgilanadi. Benzol xalkasidagi o‘rinbosarlar va  $\pi$ - va  $\sigma$ -komplekslarning hosil bo‘lishiga sezilarli ta’sir ko‘rsatadi va reagentni orto-, para- yoki meta- xolatga yo‘naltirishi mumkin.

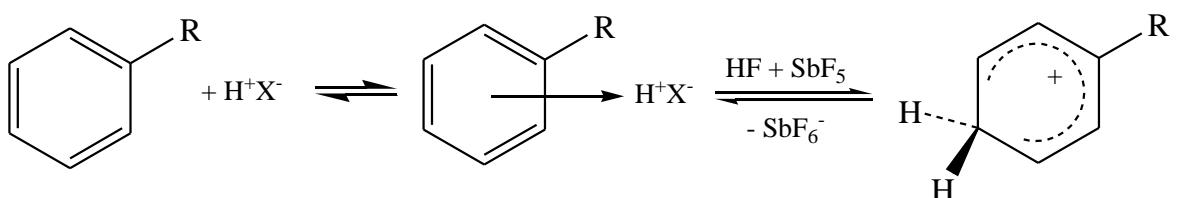


O‘rinbosarlar elektrofil o‘rin olish reaksiyalarni osonlashtiradi yoki qiyinlashtiradi va orientatsiya effektini namoyon qiladi. Elektronodonor o‘rinbosarlar  $\pi$ -kompleks hosil bo‘lishni osonlashtiradi, chunki ular ionlanish energiyasini kamaytirib,  $\sigma$ -kompleksni stabillaydi. Elektronoakseptor o‘rinbosarlar  $\pi$ -kompleks hosil bo‘lishni ancha qiyinlashtiradi, chunki ionlanish energiyasini orttiradi va  $\sigma$ -kompleksni juda kam stabillaydi. Elektronodonor o‘rinbosarlarining  $\sigma$ -kompleksni stabillashi  $\sigma$ -kompleksda guruxlarning ma’lum orientatsiyasidagina mumkin bo‘ladi.  $\sigma$ -kompleksning stabillashuvi o‘rinbosar ishtirokida musbat zaryadni faqat orto- yoki para- xolatlarda qo‘sishma delokalizatsiyasi bilan erishiladi. Buni rezonans chegara formulalari yordamida yaqqolroq ko‘rsatish mumkin. Bunday xolatda reaksiya tezroq boradi, meta izomer faqat ozgina miqdorda hosil bo‘ladi. Alkil, alkenil, aril guruxlar, -OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NHR guruxlar, shuningdek galogenlar atomlari elektronodonor o‘rinbosarlar hisoblanadi. Galogenbenzollar alkilbenzollariga qaraganda elektrofil o‘rin olish reaksiyalariga

sekinrok kirishadi. Chunki galogen atomlari katta induktiv effektga ega (-I). Galogenbenzollarning ionlanish energiyasi (IE) benzolning ionlanish energiyasiga yaqin keladi. Orto- yoki para- orientirlovchi o'rribosarlar birinchi tur o'rribosarlar yoki yo'naltiruvchilar deyiladi. Elektronoakseptor o'rribosarlar elektrostatik omillar ta'sirida elektrofil reagentlarnimeta-holatga yo'naltiradi.

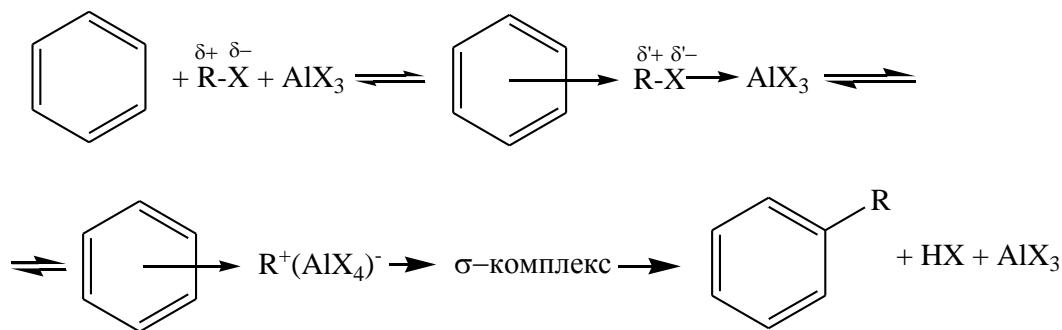


Bunday xolatda reaksiya sekinrok boradi va yanada kuchliroq sharoitlarni talab qiladi. Reaksiyaning asosiy mahsuloti meta- izomer bo'ladi. -COOH, -C(O)R, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, C≡N guruhlari elektronoarseptor o'rribosarlar hisoblanadi. Ular 2-tur o'rribosarlar yoki yo'naltiruvchilar deyiladi. Bundan tashqari aniq orientatsiyalovchi effektga ega bo'limgan o'rribosarlar, masalan -CHCl<sub>2</sub>, -CCl<sub>3</sub> ham mavjud, bunday holatda reaksiyalarda orto-, meta- va para- izomerlarning aralashmasi hosil bo'ladi. B) N-elektrofillar bilan o'zaro ta'siri. Kuchli kislotalar arenlar bilan  $\pi$ -komplekslar hosil kiladi. Juda kuchli kislotalar ishtirokida (HF+SbF<sub>5</sub>; HF+PF<sub>5</sub>; HF+BF<sub>3</sub>; SbF<sub>5</sub>+FSO<sub>3</sub>H) bog'langan karbokation-benzoloni ioni ( $\sigma$ -kompleks)hosil bo'lishi bilan proton birikadi.

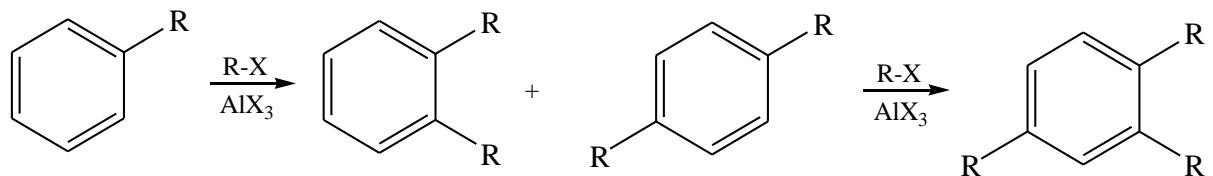


Shunday yo'l bilan vodorod atomlari almashadi. Deyteriy kislotalari ishtirokida esa deyteroalmashinuv sodir bo'ladi. Masalan benzolni suyultirilgan D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bilan qayta ishlansa, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> hosil bo'ladi.

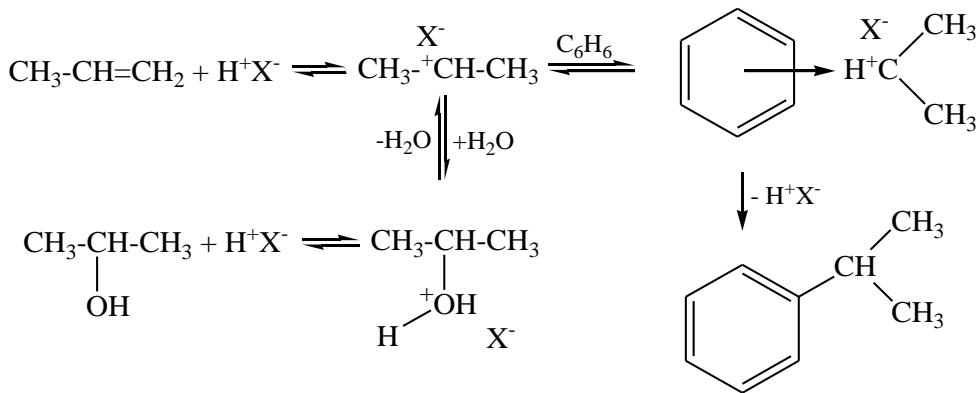
V) Alkillash. Galogenalkanlar alyuminiy galogenidlari ishtirokida benzol va uning gomologlari bilan ta'sirlashib, almashingan benzollar hosil kiladi (Sh.Fridel, J.Krafts, 1877 yil). Bunda dastlab, alyuminiy galogenid galogenalkan bilan o'zaro ta'sirlashib uglerod-galogen bog'ining qutblangaligini orttiradi, natijada galogenalkanning elektrofilligi ortadi deb hisoblanadi.



Benzol toluol va ksilollarga nisbatan qiyinrok alkinlandi. Alkinlash reaksiyalarida doim di - va trialkilbezollar ham hosil bo'ladi.

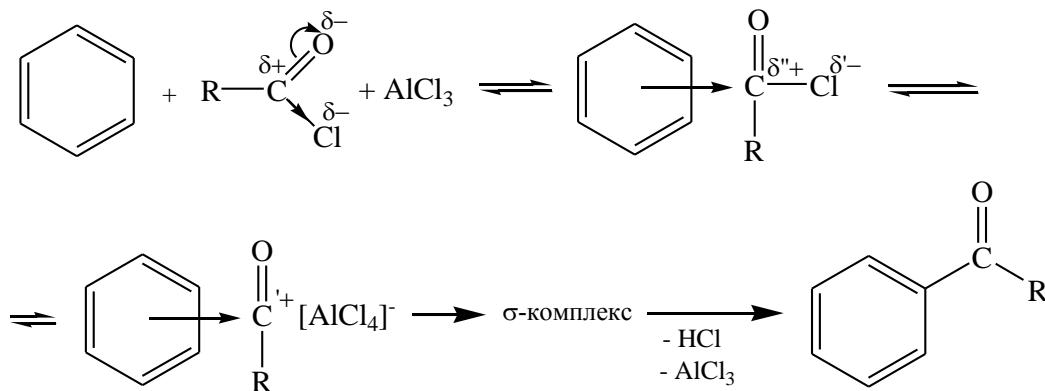


Fridel-Krafts bo'yicha alkillash reaksiyalarida katalizator sifatida boshqa Lyuis kislotalardan, masalan  $FeCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $BF_3$  lardan ham foydalanish mumkin. Arenlarni alkillash uchun galogenalkanlardan tashqari kislotalar ishtirokida alkenlardan yoki spirtlardan foydalanish mumkin. Bunda karbokationlar yoki ularga o'xshash ion juftlari elektrofil reagent bo'lishi mumkin.



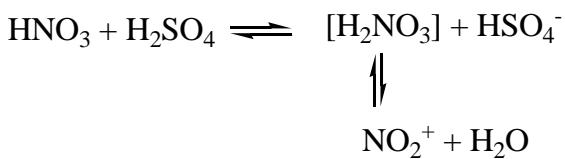
Alkil ralikallarning tuzilishi ham alkilgalogenidlarning eritrofilligiga ta'sir ko'rsatadi: uchlamchi>ikkilamchi>birlamchi. Bunday tartib uchlamchi alkilgalogenidlarning oson qutblanishi bilan bog'liq. Uchlamchi alkilgalogenidlarn katalizatorlar bilan ta'sirlashib barqaror karbokationlarni oson hosil qiladi. Alkenlar alkinlovchi reagentlar sifatida sanoatda ko'proq ishlataladi.

G) Atsillash. Fridel-Krafts katalizatorlari ishtirokida atsilxloridlar benzol va uning gomologlari bilan o'zaro ta'sirlashib, arilketonlar hosil qiladi.



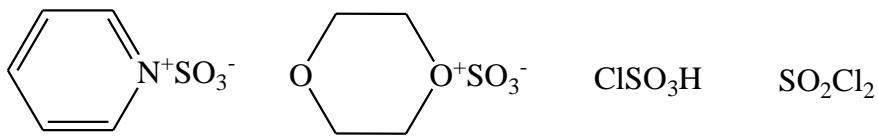
Alyuminiy xlorid atsilxlorid molekulsini qutblaydi. Koordinatsiya kislorod atomi bilan ham galogen atomi bilan amalgalashadi. Ba'zan atsiliy ioni  $RC^+O$  hosil bo'ladi deb taxmin kilinadi.

D) Nitrolash. Benzol va uning gomologlari kons.  $NO_3^-$  va  $H_2SO_4$  aralashmasi bilan o'zaro ta'sirlashib, nitrobrikmalar hosil kiladi. Nitrollash reaksiyasida elektrofil reagent ( $NO_2^+$ ) nitrollash kislotaning protonlanishidan, ayniksa, kons. sulfat kislota ishtirokida hosil bo'ladi.



Nitrolashni davom ettirish qiyin bo‘ladi. Chunki  $\text{NO}_2$  guruh kuchli elektronoakseptor o‘rnbosar hisoblanadi. Nitronlovchi aralashmalarda  $\text{NO}_2^+$  ionlarning mavjud spektroskopik usullar bilan isbotlangan. Ba’zan nitrolovchi aralshma o‘rniga  $\text{KNO}_3$  va  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aralashmasidan foydalaniladi. Bunda nitrolovchi reagent miqdorini nazorat qilish va reaksiyon aralshamada suvning miqdorini kamaytirish imkoniyatini beradi. Nitroniytetraftorbarat kuchli kislotali sharoitda faol nitrolovchi reagent hisoblanadi. Oson nitrolanuvchi aramatik birikmalar 68 %, 98 % va 100 % li nitrat kislotasi qo‘llaniladi. Nitrat kislotaning sirka kislotadagi eritmasi yumshoq nitrolovchi reagent bo‘lib, polialkilbenzollar va geterotsikllarni nitrolashda ishlatiladi. Shuningdek nitrolash uchun  $\text{HNO}_3$  ni  $\text{CCl}_4$  dagi eritmasi, fenollar va anilinni nitrolash uchun tetranitrometan- $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  va suyultirilgan  $\text{HNO}_3$  qo‘llaniladi. Nitrolash davomida yonaki reaksiyalar ham ketadi.  $\text{NO}_2$  da azot atomi sp, kislorod atomlari  $\text{sp}^2$  gibridlangan. Azotning 2 ta gibridlangan orbitali chiziqli joylashgan, gibrilanmagan r- orbitallarning o‘qlari o‘zaro perpenlikulyar joylashgan. Nitrolash reaksiyasining sharoiti aromatik uglevodorod tabiatiga bog‘liq. Benzolni nitrolash uchun nitrolovchi aralashmadan foydalaniladi, reaksiya  $50^{\circ}\text{C}$ da olib boriladi. Yuqori temperaturada yonaki reaksiyaning borish extimolidi dinitrobenzol hosil bo‘lishi kuchayadi. Alkilbenzollar benzolga nisbatan oson nitrolanadi. Masalan toluol xona temperaturasidan ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ) nitrolanadi.

Alkil ralikallarining orientatorlik qobiliyatları bir-biridan farqqiladi. O‘rnbosar xajmini ortishi o-izomerning unumli kamaytiradi Ye) Sulfolash. Benzol va uning gomologlari sulfat kislotasi (80-100%), oleum ta’sirida sulfolanadi. Ba’zan sulfolash uchun  $\text{SO}_3$ , piridinsulfotriksid, dioksansulfotriksid, xlorsulfon kislotasi va sulfuril xlorid qo‘llaniladi.

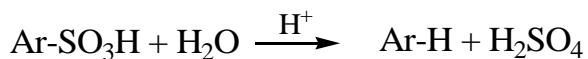


Alkilbenzollar benzolga nisbatan oson sulfolanadi. Sulfolash reaksiyalarida  $\text{SO}_3^-$  yoki  $\text{NSO}_3^+$  ioni elektrofil zarracha hisoblanadi. 100% li yoki konsentrangangan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ishlatilganda ichki protonlanish sodir bo‘ladi va  $\text{NSO}_3^+$  ioni hosil bo‘ladi.

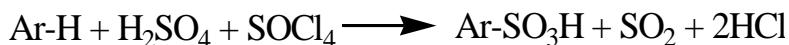


Oleumda sulfolovchi reanit  $\text{SO}_3$  hisoblannadi. Oleum  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ga nisbatan kuchliroq sulfolovchi reagent hisoblanadi. Sulfolash reaksiyalarida bir qator yonaki reaksiyalar ham boradi. Bularidan eng asosiyari quyidagilar:

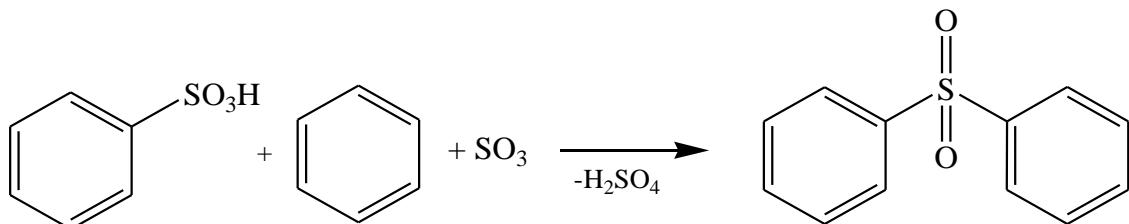
1. Arensulfokislotalarning gidrolizi. Bu reaksiya sulfolashga teskari reaksiya hisoblanadi.



Gidroliz reaksiyasini sekinlatish uchun hosil bo‘lgan suvni ortiqcha aromatik uglevodord bilan azeotrop aralashma sifatida reaksiya muxitidan chiqarish, yoki suvni bog‘lash usullaridan foydalilanadi. Masalan, reaksiya oleum bilan olib borilsa  $\text{SO}_3$  suv bilan bog‘lanadi. Sulfolashda suvni bog‘lash uchun  $\text{SOCl}_2$  dan foydalanish qulay hisoblanadi.



2. Oksidlanish reaksiyalari yuqori temperaturalarda tezlashadi, reaksiyon aralashma ko‘mirlanadi va  $\text{SO}_3$  ajralib chiqadi.
3. Sulfonlarning hosil bo‘lishi.

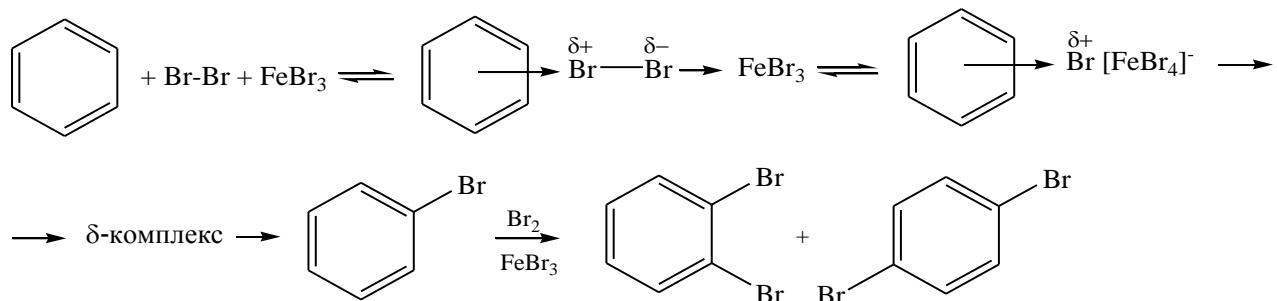


Temperaturaga bog‘liq ravishda reaksiya natijasida turli xil mahsulotlar hosil bo‘ladi. Toluol  $H_2SO_4$  bilan sulfolanganda yuqori temperaturalarda m- va p-izomerlarning miqdori ortadi:

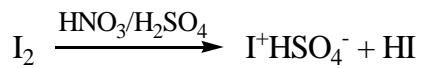
Izomer	$0^\circ C$	$100^\circ C$
Orto	32	13
Meta	6	8
Para	62	79

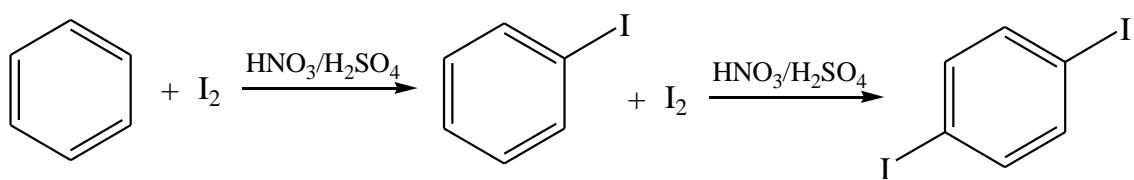
Arensulfokislota qanchalik oson hosil bo‘lsa, shunchalik tez gidrolizlanadi.

J) Benzol va uning gomologlari xlorlanadi, bromlanadi va iodlanadi. Reaksiyalarni galogen atomini qutblovchi katalizatorlar – Lyuis kislotalari osonlashtiradi. Ba’zan katalizaor sifatida temir qirindisi ishlataladi. Reaksiya natijasida mono-, di- va poligalogenbenzollar hosil bo‘ladi.

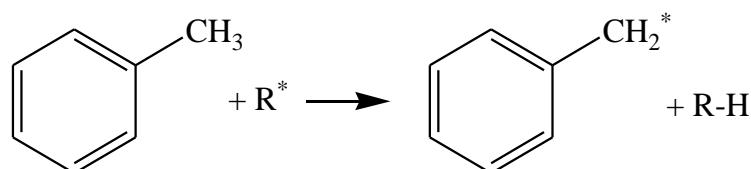


Arenlarni iodlash maxsus sharoitlarda o‘tkaziladi. Iodarenlar bilan to‘g‘ridan to‘g‘ri ta’sirlashmaydi. Iod bilan arenlarning reaksiyasi kuchli oksidlovchilar, masalan  $HNO_3$ ,  $HNO_3 + H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$  ishtirokida olib boriladi. Oksidlovchilar ta’sirida iod molekulasidan  $I^+$ -ionii hosil bo‘ladi.

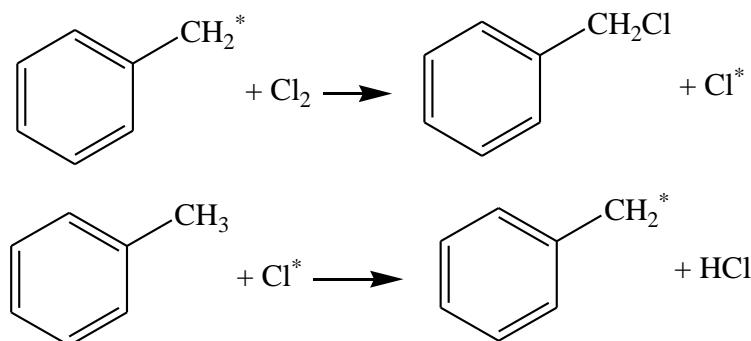




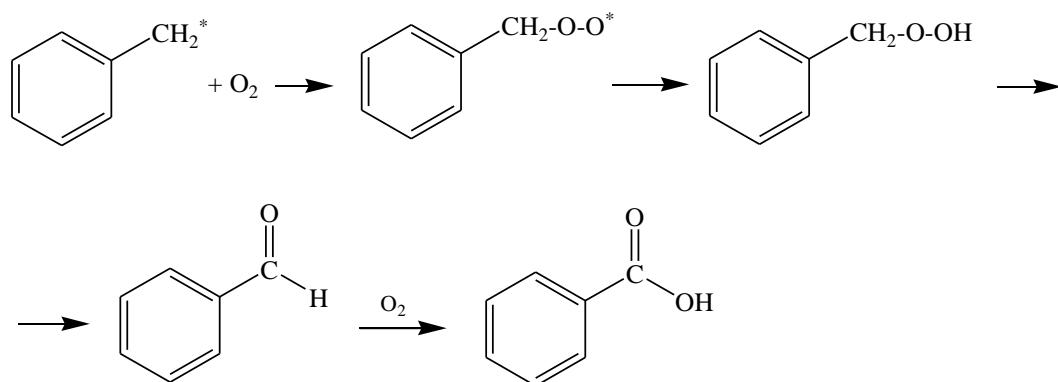
Benzol gomologlarining yon zanjir bo‘yicha boradigan reaksiyalari. Bunday reaksiyalarga asosan benzol yadrosi bilan bevosita bog‘langan uglerod atomi kirishadi. Reaksiyalar odatda ralikal tabiatiga ega (galogenlash, oksidlash). Oraliq zarracha benzil tipidagi erkin ralikal hisoblanadi. Ralikaldagi toq elektron bog‘lanish natijasida sezilarli darajada delokallashgan.



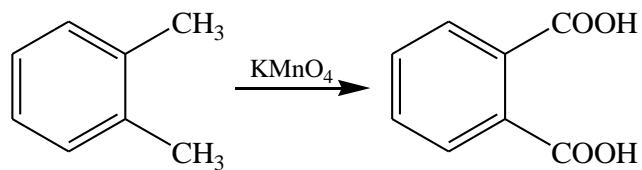
Benzil ralikali stabillashgan erkin ralikal hisoblanadi. Benzil ralikalining mavjud bo‘lishi vaqtida oddiy alkil ralikallarga qaraganda ko‘proq. Barqarorligi jihatdan allil ralikallarga yaqin turadi. Yon zanjir bo‘yicha boradigan reaksiyalar qizdirish, yoritish, ralikal hosil qiluvchi moddalar qo‘shish bilan olib boriladi. Masalan toluolni yon zanjir bo‘yicha xlorlash va bromlash reaksiyasi qizdirish va intensiv yoritish bilan boradi.



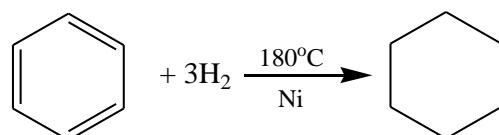
Erkin benzil ralikallari kislorod bilan oson ta'sirlashib gidroperoksid ralikallar, gidroperoksidlar va ularning keyingi mahsulotlari- aldegidlar va karbon kislotalar hosil qiladi.



Mazkur reaksiyalar o‘zgaruvchan valentli metallarning tuzlari bilan ham katalizlanishi mumkin.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  kabi oksidlovchilar bilan oksidlanguanda alkilbenzollardan aromatik karbon kislotalar hosil bo‘ladi.



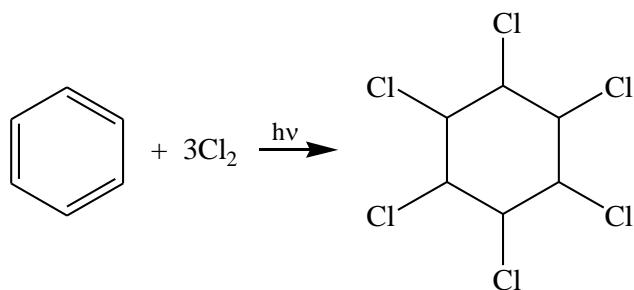
Birikish reaksiyalari. Benzol va uning gomologlari yuqori  $t^\circ$ va bosim ostida, hamda katalizator ishtirokida gidrogenlanadi. Katalizator sifatida metall katalizatorlar, masalan Reney nikeli deb ataladigan g‘ovak nikeldan foydalaniladi.



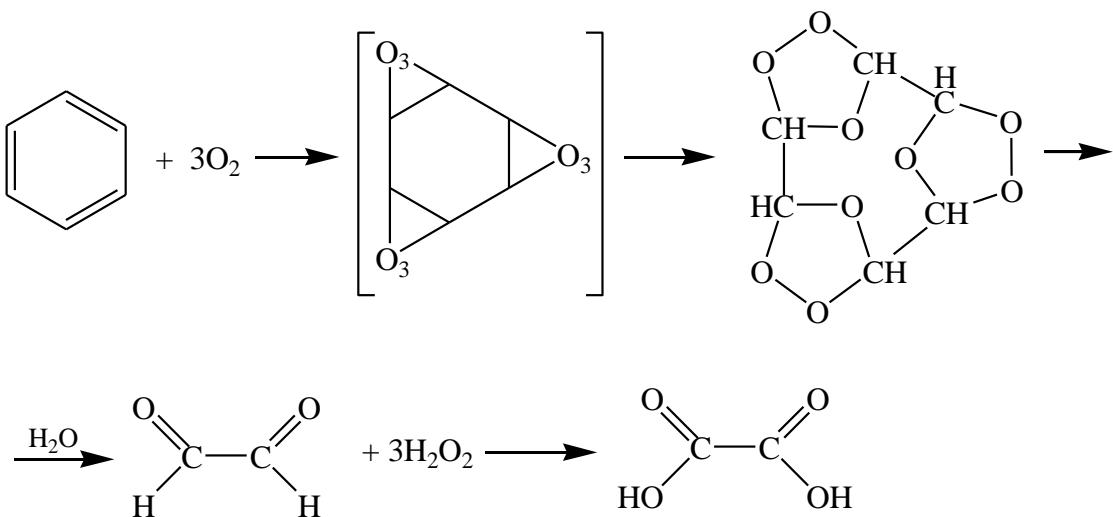
Gidridlash reaksiyasida faqat siklogeksan hosil bo‘ladi, oraliq mahsulotlarni ajratib olish mumkin emas, chunki ular benzolga nisbatan tez gidridlanadi. Bu

vodorodni benzolning  $6\pi$ -elektron sistemasiga birikishi uchun sikloalken va sikloalkadienlarga qaraganda ko‘proq energiya talab qilishni ko‘rsatadi.

Benzol gidridlanganda  $\sim 208$  kJ /mol issiqlik (gidridlash issikligi) ajralib chikadi, siklogeksen gidridlanganda esa  $120$  kJ/mol issiqlik ajraladi. Uchta izolirlangan (ajratilgan) qo‘shbog‘ni va benzolni gidridlash issiqliklari orasidjagi farq  $3 \times 120 - 208 = 152$  kJ/mol ni tashkil qiladi. Bundan kelib chiqaliki, benzolning stabillashuv energiyasi  $\sim 150$  kJ/molga teng. Xlor intensive yoritib turganda ayniqsa, UB nurlar bilan yoritib turilganda benzolga birikadi. Bu reaksiyani birinchi marta M.Faradey xlorni benzoldagi eritmasini quyosh yorug‘ida turganda kuzatgan (1826 y.).

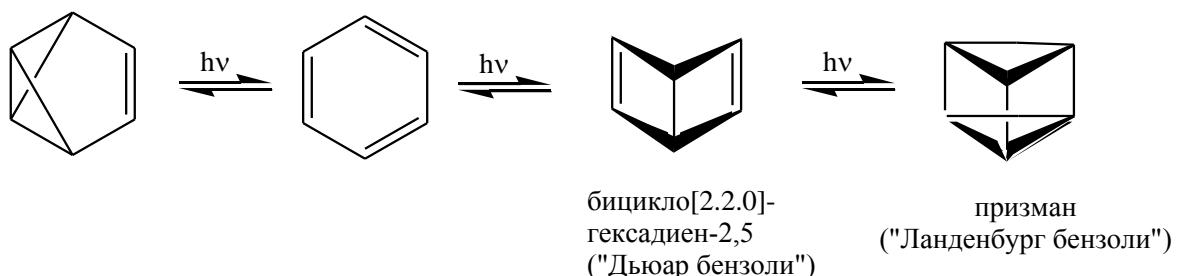


Benzol va uning gomologlari ozonni biriktiradi, bunda kuchli portlovchi moddalar-triozonidlar hosil bo‘лади. Triozonidlar gidroliz qilinganda likarbonil birikmalar va ularning oksidlanish hosilalari-likarbon kislotalarga aylanadi.



Benzol UB nurlar bilan yoritilganda yana oson benzolga aylanuvchi beqaror valent izomerlar hisoblanadi.

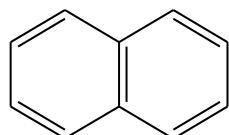
Fotokimyoviy izomerlanish. Benzol UB-nurlar bilan nurlantirilganda yana benzolga oson aylanuvchi beqaror valent izomerlar hosil bo‘ladi:



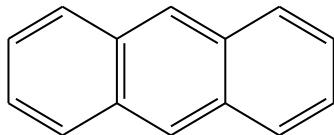
### 12.2-§. Kondensirlangan xalqali politsiklik arenlar.

Kondensirlangan aromatik sistemalarning uch xil turi mavjud:

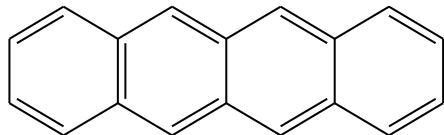
1. Chiziqli kondensirlangan xalqalar:



naftalin

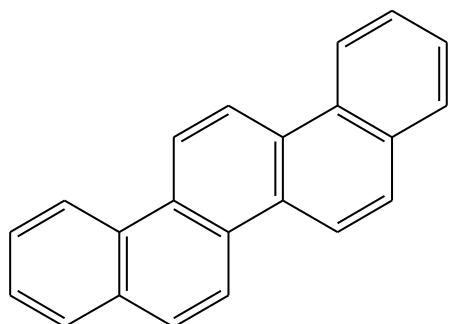


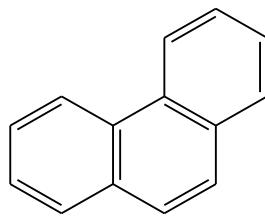
antratsen



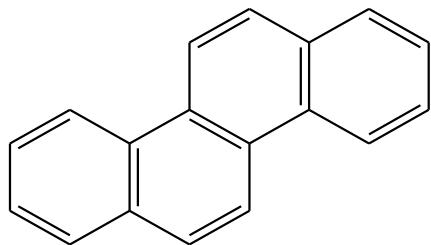
tetratsen

2. Angulyar kondensirlangan xalqalar:





fenantren



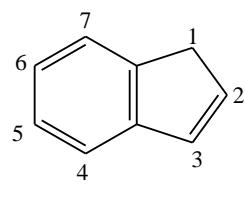
xrizen

pitsen

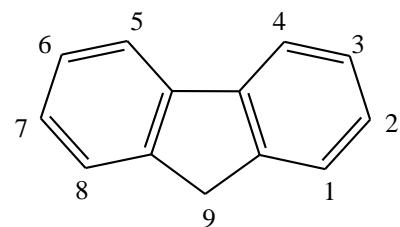
3. Perkondensirlangan xalqalar:

piren	Perilen	koronen

Kondensirlangan arenlarga inden, fluoren kabi tarkibida siklopenten yoki siklopentadien xalqasi tutuvchi birikmalarini ham kiritish mumkin.



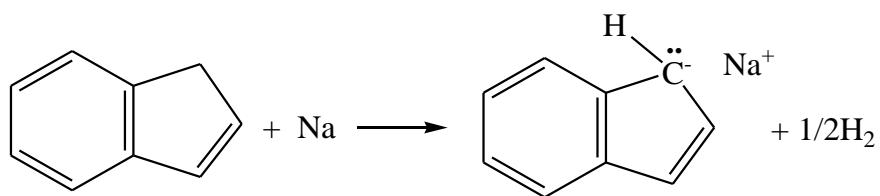
inden



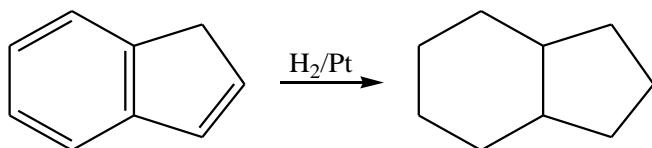
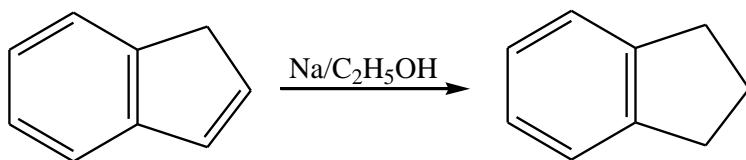
fluoren

Quyida kondensirlangan arenlarning ayrim muhim vakillari ko‘rib chiqiladi.

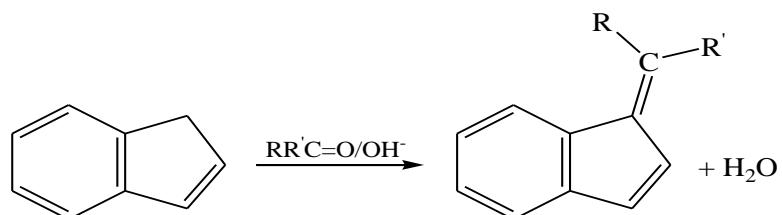
**Inden.** Inden toshko‘mir smolasidan natriy metalli bilan qizidirib tuz ko‘rinishida olinadi. Hosil bo‘lgan tuz suv bug‘i bilan haydalib toza indenga aylantiriladi.



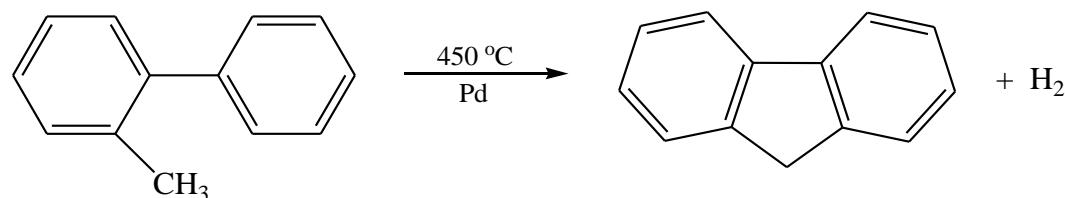
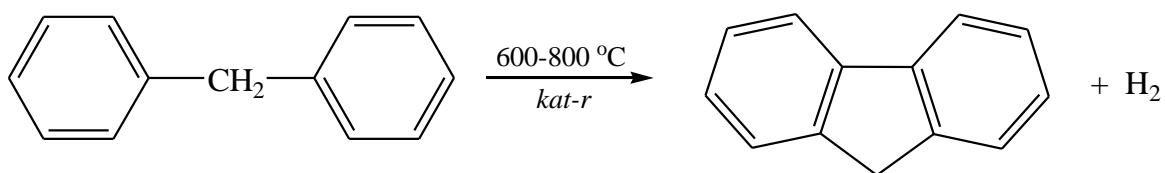
Inden -2 °Cda suyuqlanadigan, 182 °Cda qaynaydigan rangsiz suyuqlik, oson polimerlanadi. Indenni spiritli eritmasi natriy metalli bilan qaytarilsa indan (gidroinden) ga, katalizator ishtirokida vodorod bilan qaytarilsa bitsiklo-[4,3,0]nonan (gidrindan) ga aylanadi.



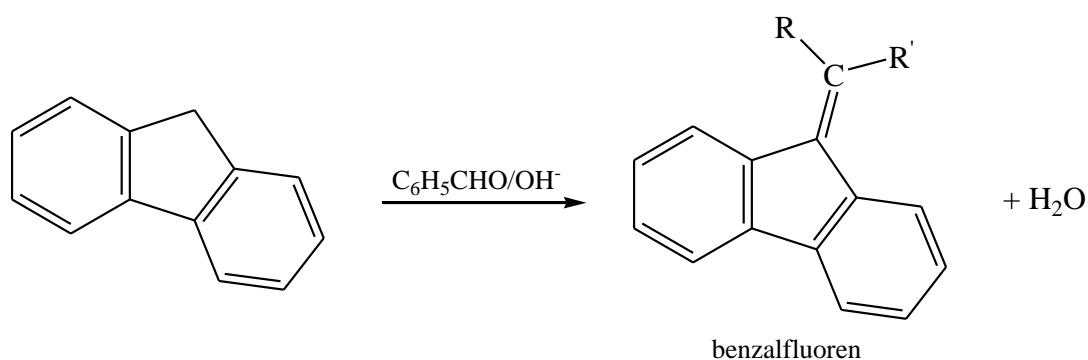
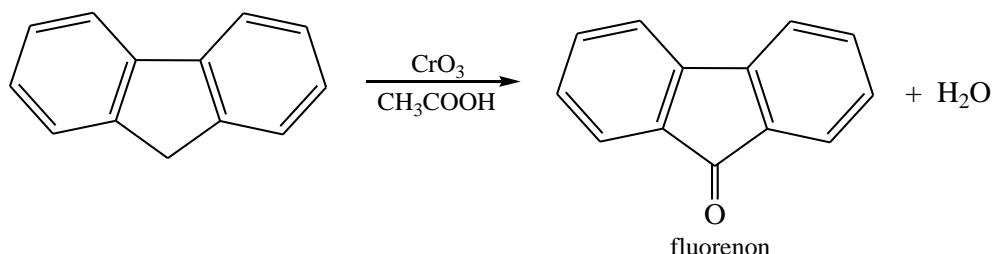
Inden siklopentadien-1,3 kabi asoslar ishtirokida aldegidlar va ketonlar bilan kondensatsiyalanib benzfulvenlarga aylanadi.



**Fluoren.** Fluoren inden kabi toshko'mir smolasidan natriy metalli yordamida ajratib olinishi mumkin. Shuningdek, fluoren difenilmekanni, yoki 2-metil-bifenilni katalizator ishtirokida termik degidridlab olinadi.

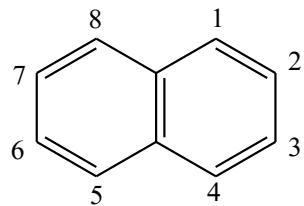
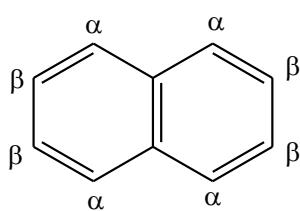


Fluoren  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ da suyuqlanadigan rangsiz, yaltiroq kristall modda. Uning molekulasida faol metilen guruhi mavjud bo‘lib, ushbu guruh oson oksidlanishi, karbonil birikmalar bilan kondensatsiyalanishi mumkin.



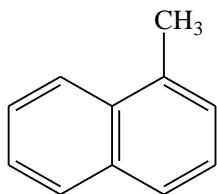
Elektrofil o‘rin olish reaksiyalarida dastlab 2-holat bo‘yicha, keyin 2- va 7-holatlar bo‘yicha birikmalar hosil bo‘ladi.

**Naftalin.** Naftalin birinchi marta toshko‘mir smolasidan ajratib olingan (Garden, 1819). Uning tuzilishi formulasini 1866 yilda K.Grabe taklif qilgan.

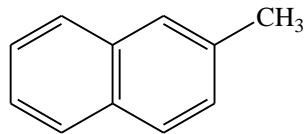


Naftalin molekulasidagi uglerod atomlari bir xil emas.  $\alpha$ -Holatdagi to‘rtta uglerod atomi  $\beta$ -holatdagi to‘rtta uglerod atomidan farq qiladi.

Biralmashingan ikkita izomer naftalin bo‘lishi mumkin.



$\alpha$ -metilnaftalin

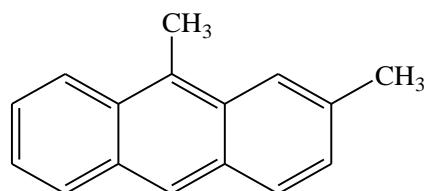
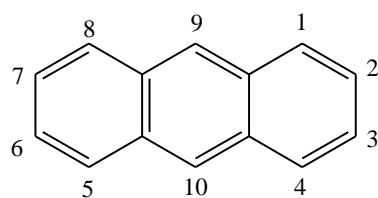


$\beta$ -metilnaftalin

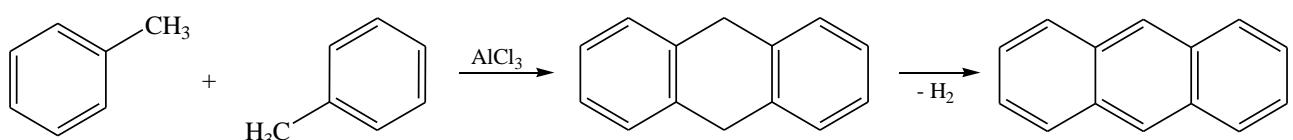
Ikki almashingan bir xil o‘rinbosarli naftalinlar o‘nta bo‘lishi mumkin.

Naftalin asosan toshko‘mir smolasidan olinadi. smoladagi naftalin miqdori 6 % ga yetadi. Benzin va kerosin pirolizi natijasida hosil bo‘ladigan qoldiqdan ham naftalin olish mumkin.  $C_{10}-C_{12}$  tarkibli alkanlarni degidrotsikllash reaksiyalari orqali ham naftalin va uning gomologlari olinadi.

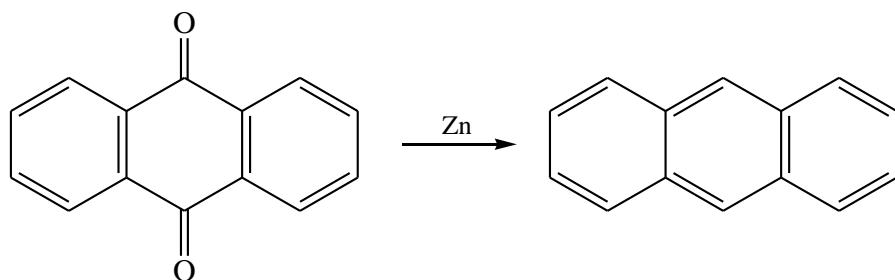
**Antratsen.** Antratsen birinchi marta 1832 yilda Dyuma va Loran tomonidan toshko‘mir smolasidan olingan. Xozirda ham antratsen asosan toshko‘mir smolasidan olinadi. Antratsen olishning sintetik usullari ham mavjud. Benzol, uning gomologlari, benzilgalogenidlar, ftal angidridi kabi reagentlarni qo‘llab antratsen siklini hosil qilish mumkin. Masalan, benzil xlorid  $AlCl_3$  ta’sirida antratsenga aylanadi. Oraliq mahsulot sifatida 9,10-digidroantratsen hosil bo‘ladi.



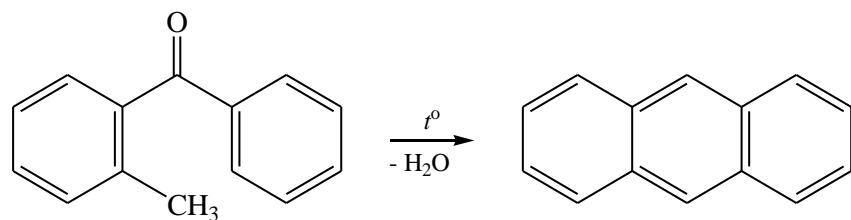
2,9-dimetilantratsen



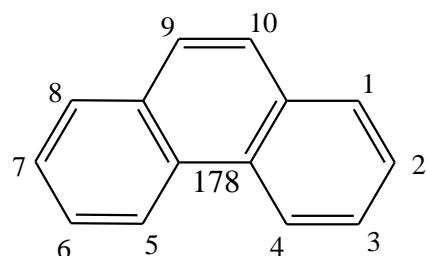
9,10-Antraxinon rux kukuni bilan qaytarilganda ham antratsen hosil bo‘ladi (A.Bayer, 1867).



2-Metilbenzofenon piroliz qilinganda antratsen chiqadi (Elbs reaksiyasi, 1884).

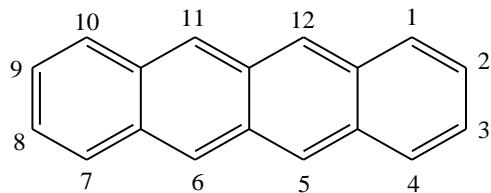


**Fenanren.** Fenantren birinchi marta 1872 yilda K.Grabe tomonidan toshko‘mir smolasidan ajratib olingan.

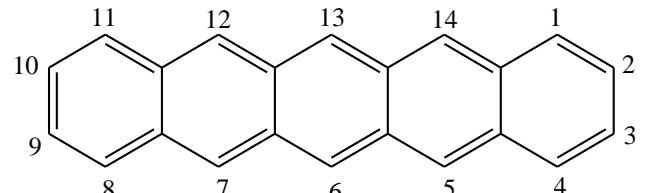


Fenantren antratsenning struktura izomeri hisoblanadi. Bir almashingan fenantrenning 5 ta izomeri mavjud: 1-, 2-, 3-, 4- va 9-.

**Tetratsen va pentatsen.** Tetratsen va pentatsen oz miqdorda toshko‘mir smolasi tarkibida uchraydi. Tetratsen birinchi marta xromatografiya usuli bilan texnik (tozalanmagan) antratsen tarkibidan ajratib olingan.



tetratsen

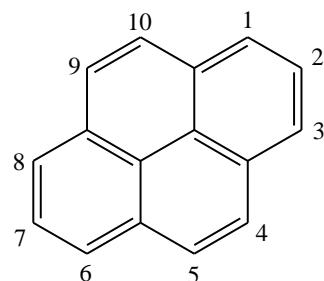


pentatsen

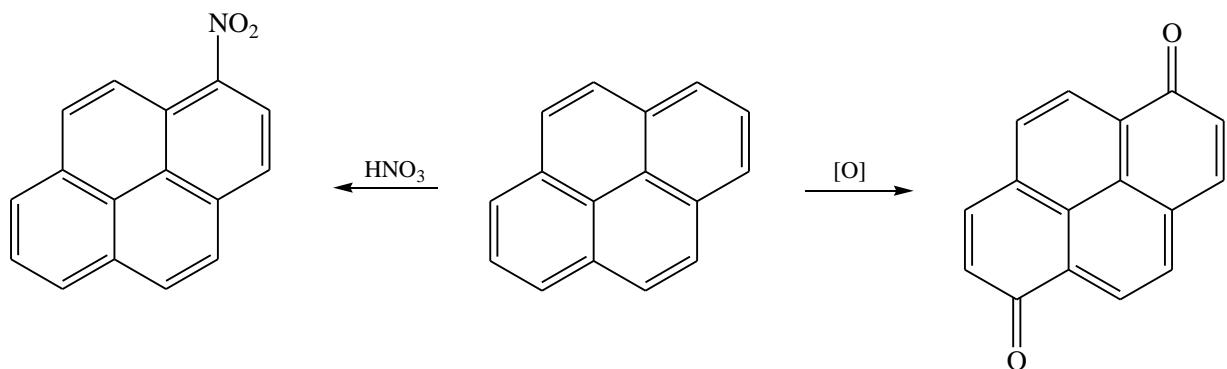
### 12.3-§. Perkondensirlangan politsiklik arenlar.

Perkondensirlangan politsiklik arenlarning asosiy manbai toshko‘mir smolasi hisoblanadi. Quyida ularning ayrim vakillari ko‘rib chiqiladi.

**1. Piren.** Piren 156 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, uning eritmalarini havorangli fluoressensiyalanadi.

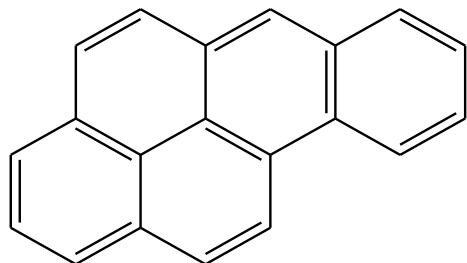


Pirenning ionlanish energiyasi 7,4 eV ga teng. Piren elektrofil o‘rin olish reaksiyalariga oson kirishadi. Piren kimyoviy xossalari ko‘ra naftalinga o‘xshaydi. Piren nitrolanganda 1-nitropiren, oksidlanganda 1,6-pirenxonon hosil bo‘ladi.

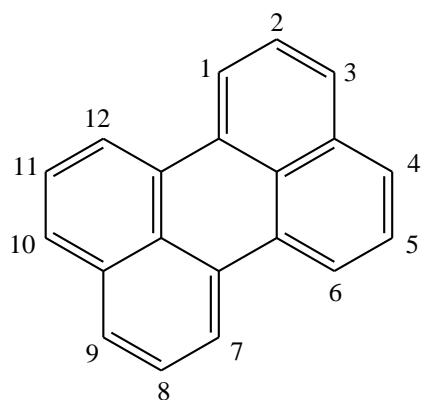


Piren bo‘yoq moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

**2. Benzpiren.** Benzpiren  $156\ ^\circ\text{C}$  da suyuqlanadigan sariq rangli kristall modda. Oz miqdorda toshko‘mir smolasi tarkibida uchraydi. Benzpiren kanserogen moddalar qatoriga kiradi, ya’ni organizmda zararli shishlar, asosan teri saratoni kelib chiqishiga sabab bo‘ladi.



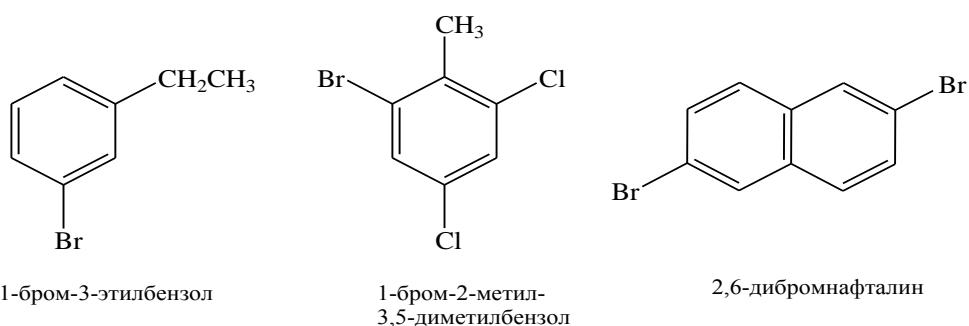
**3. Perilen.** Perilen  $274\ ^\circ\text{C}$  da suyuqlanadigan sariq rangli kristall modda. Birinchi marta toshko‘mir smolasidan topilgan. Sintetik yo‘l bilan 1,8-diiodnaftalinni mis ishtirokida qizidirib, yoki 3,4,9,10-perilentetrakarbon kislotasini termik dekarboksillab olish mumkin.



Perilenning ionlanish energiyasi 7,0 eV ga teng. Perilen elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi, oson oksidlanadi. Perilen kimyoviy xossalariga ko‘ra naftalinga o‘xshaydi. Perilen nitrolanganda 3,10-dinitroperilen, oksidlanganda 3,10-perilenxinon hosil bo‘ladi. Perilen hosilalari organik bo‘yoqlar, jumladan lyuminessensiyalanuvchi bo‘yoqlar hisoblanadi.

#### 12.4-§. Galogenarenlar.

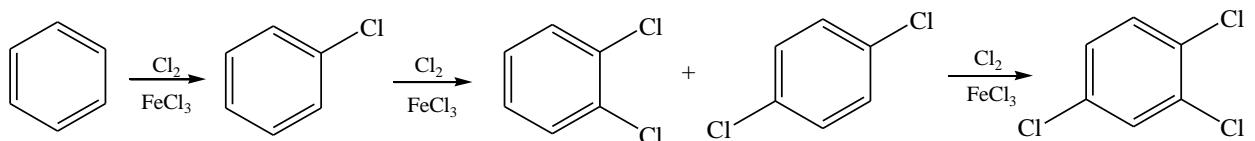
Galogenarenlar nomlash ochiq zanjirli galogenli birikmalar kabi nomlanadi. Masalan,



**Olinishi.** Galogenarenlar arenlarni to‘g‘ridan to‘g‘ri galogenlash, yoki boshqa guruhlarni galogenga almashtirish yo‘li bilan olinadi.

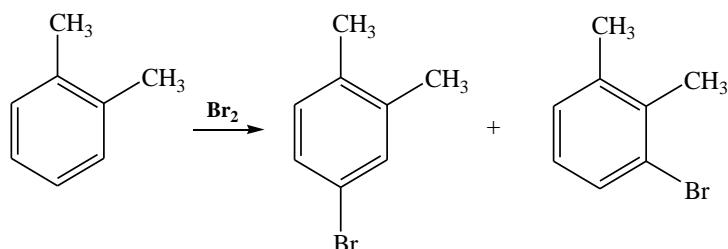
To‘g‘ridan to‘g‘ri galogenlash galogenarenlar olishning asosiy metodi (fforarenlardan tashqari) hisoblanadi. Arenlarni xlor bilan ta’sirlashuvi ozroq miqdor katalizator ( $\text{Fe}$ ,  $\text{FeCl}_3$ , boshqa Lyuis kislotalari) ishtirokida juda oson

boradi. Benzol xlorlanganda xlorbenzol, dixlorbenzol va trixlorbenzol hosil bo‘ladi:

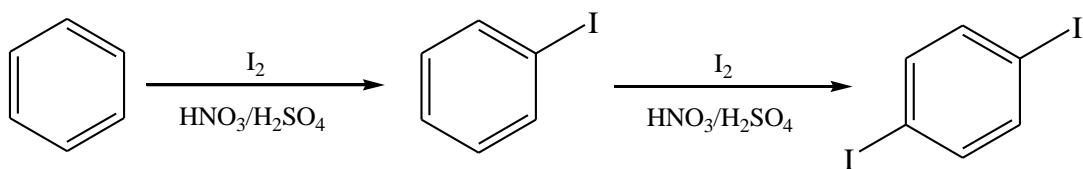
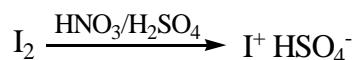


Toluol, ksilollar, bifenil, naftalin oson xlorlanadi.

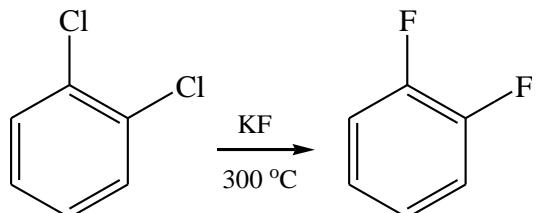
Arenlarni bromlash xlorlashga qaraganda qiyinroq boradi, reaksiya Fe,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{I}_2$  bilan katalizlanadi:



Arenlar maxsus sharoitlardagina iodlanadi. Iod aren bilan to‘g‘ridan to‘g‘ri reaksiyaga kirishmaydi, faqat kuchsiz zaryad ko‘chirish kompleksi hosil qiladi, chunki brom va xlorga qaraganda elektronga moyilligi kam. Arenlarni iodlash reaksiyasi oksidlovchilar, masalan iodat kislotasi, nitrat va sulfat kislotalari aralashmalari, vodorod peroksid ishtirokida boradi. Bunday sharoitda iod nisbatan kuchli elektrofil zarracha -  $\text{I}^+$  ga aylanadi.

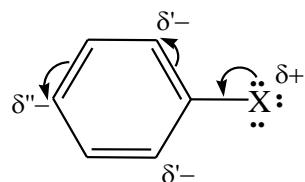


Aktivlangan arenlarni iodlash uchun iod xloriddan  $\text{ICl}$  foydalanish ham mumkin. Boshqa guruhlarni galogenga almashtirish reaksiyalari asosan ftorarenlar olish uchun qo'llaniladi. Masalan, yuqori temperatura va bosim ostida xlor atomi ftorga almashinishi mumkin.

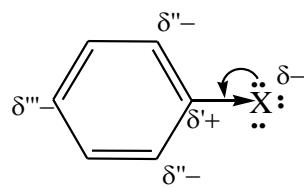


Galogenarenlar arendiazoniylardan ham olinishi mumkin.

**Fizik xossalari va tuzilishi.** Galogenarenlar rangsiz suyuq moddalar bo‘lib, o‘ziga xos xidga ega, suvda deyarli erimaydi. Galogenarenlarning dipol momenti o‘xshash galogenalkanlardagiga qaraganda ancha kam bo‘ladi. Bu  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-X}$  bog‘ining qutbliligi kam ekanligidan darak beradi.  $\text{S-X}$  bog‘ining qutbliligini kamayishi uglerod atomining gibrildanish holatini o‘zgarishi bilan bog‘liq. Bunday o‘zgarish uglerod atomining elektromanfiyligini ortishiga va galogen atomining taqsimlanmagan elektronlarini arenning  $\pi$ -elektronlari bilan ta’sirlashuviga sabab bo‘ladi. Galogen atomining taqsimlanmagan elektronlari arenning  $\pi$ -elektronli sistemasi bilan bog‘lanishi natijasida galogen atomidagi elektron zichligi uglerod atomlari tomoniga suriladi, ya’ni galogen atomi  $+\text{M}$ -effekt namoyon qiladi:

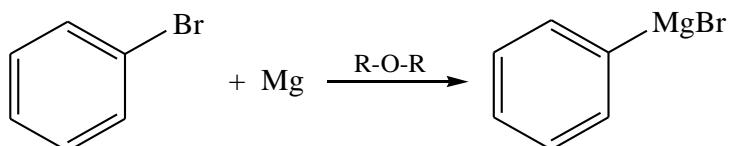


Bog‘lanish natijasida  $\pi$ -elektronlar zichligining taqismlanishi va  $\text{S-X}$  bog‘ining tabiatini o‘zgaradi. Bir vaqtning o‘zida  $\sigma$ -bog‘lar bo‘yicha kuchli elektronoakseptor induktiv effekt (-I) ham ta’sir ko‘rsatadi. Shuning uchun  $\sigma$ - va  $\pi$ -bog‘lar bo‘yicha umumiy effektni sifat jihatdan baholash,  $\delta$ -zaryadlar ko‘rinishida ifodalash mushkul.

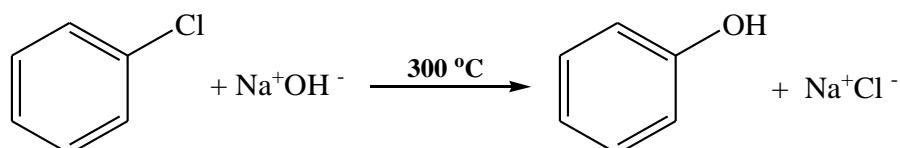


Galogenbenzollar elektronodonor xossalari jihatdan benzolga yaqin turadi. Masalan ftorbenzolning IE si 9.2 eV ga, xlorbenzolniki esa 9.08 eV ga teng.

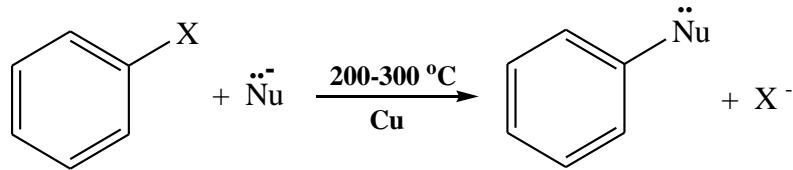
**Kimyoviy xossalari.** Galogenarenlar galogen atomlarini almashinishi bilan va benzol xalqasi bo'yicha reaksiyalarga kirishadi. Galogenarenlar galogen atomining almashinishi bilan boradigan reaksiyalarga qiyin kirishadi (iodarenlardan tashqari). Galogenarenlar metallar bilan galogenalkanlar kabi reaksiyaga kirishadi:



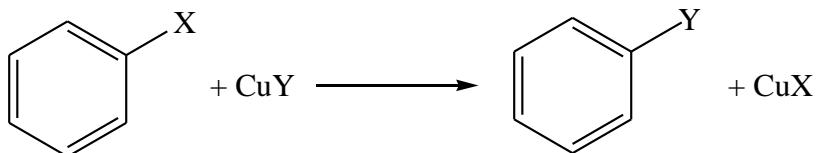
Galogenarenlarning nukleofil reagentlar bilan reaksiyalari doim qiyin boradi, bunday reaksiyalar uchun yanada kuchliroq sharoit talab qilinadi, lekin reaksiya davomida yonaki reaksiyalar ham kuzatiladi. Galogenarenlar nukleofil reagentlar bilan faqat 200 °S dan yuqori temperaturalardareaksiyaga kirishadi. Bunday temperaturalarda benzol sistemasi barqaror bo'ladi.



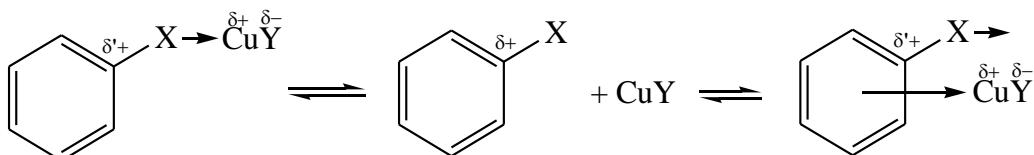
Shu yo'l bilan xlorbenzoldan fenol olinishi mumkin. Bunday reaksiyalarni Cu yoki bir valentli Cu tuzlari katalizlaydi.



Aksariyat xolatlarda kerakli anion tutgan bir valentli Cu tuzlaridan foydalanadi.

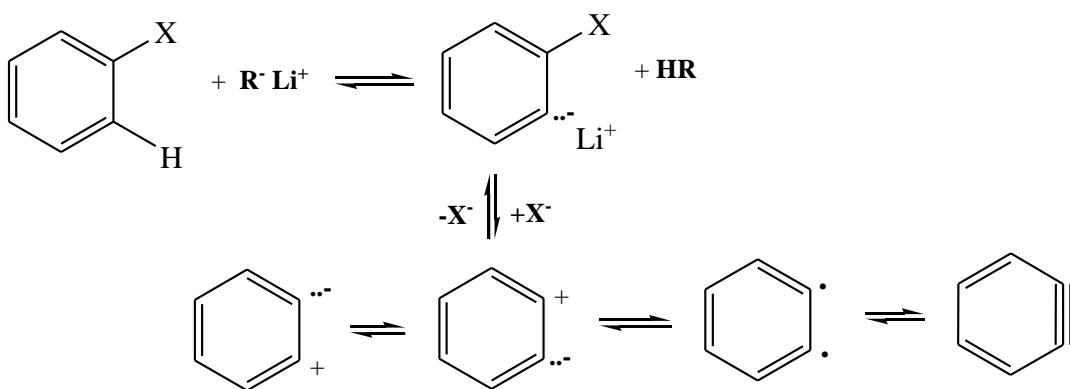


Galgenarenlar orasida iodarenlar oson reaksiyaga kirishadi. Reaksiyada Cu yoki Cu tuzlarining ahamiyati unchalik aniqlanmagan. Cu ioni aktiv zarracha bo‘lib, u akseptor sifatida katnashadi va galogen atomi bilan yoki benzolning  $\pi$ -elektron sistemasini bilan zaryad kuchirish kompleks hosil qiladi deb faraz kilinadi.



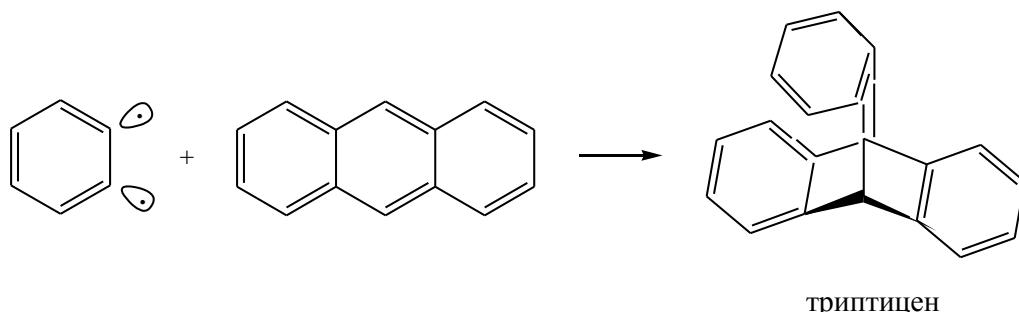
Ikkala xolatda ham S-X bog‘idagi uglerod atomidagi elektron zichligi kamayib ( $\delta' > \delta$ ), bu o‘z navbatida reaksiyaning borishiga ijobjiy ta’sir qiladi.

Ishqorlarning konsentrangan eritmalarini ta’sirida galogenarenlar galgenalkenlar kabi degidrogenlanadi, ya’ni NX ajralib chiqadi. Lekin hosil bo’lgan uch bog‘ tutuvchi zarrachani ajratib olib bo’lmaydi. Chunki bu zarracha juda faol bo‘ladi. Kuchli asos (odatda litiyorganik birikma) galogenaren molekulasiidan protonni ajratib oladi, natijada karbanion hisoblanadi. Karbaniondan  $X^-$  ajralib chiqishi bilan o‘ziga xos neytral zarracha-degidrobenzol hosil bo‘ladi (G.Vittig).

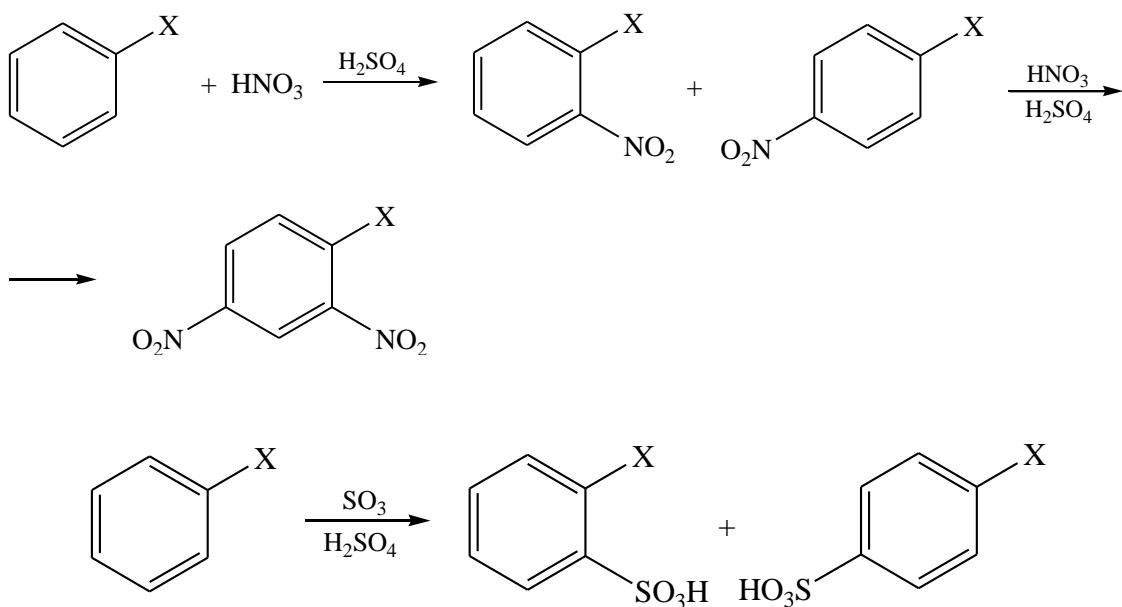


Degidrobenzolning strukturasini tasvirlash qiyin. Uni qo'shni uglerod atomlarida lokallashgan zaryadlar tutgan mezomer struktura yoki biralikal shaklida yozish mumkin. Eritmada degidrobenzolni dien sintezi yordamida bog'lash mumkin. Odatdagi uch bog'li strukturaning mavjud bo'lish ehtimoli juda kam, chunki biralikalda ikkita r-orbitalning o'zaro qoplanishi juda kichik.

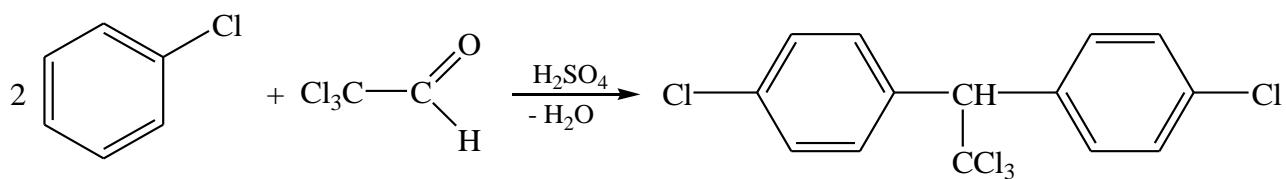
Degidrobenzol faol dienofil bo'lib 1,3 dienlar va antratsenga birikadi.



**O'rin olish reaksiyaları.** Galogenarenlar nitrolash sulfolash, galogenlash reaksiyalariga kirishadi. Reaksiyalarning tezliklari benzolning yuqoridagi kabi reaksiyalar tezliklariga yaqin. Bunday reaksiyalarda galogen atomlari elektrodonor xossalarini namoyon kiladi va reaksiyaga kirishayotgan o'rinosarlarni o- va p-holatlarga yo'naltiradi.



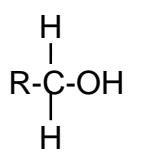
**Muhim vakillari.** Xlorbenzol-o‘ziga xos hidli rangsiz suyuqlik. Suv bilan tarkibida 71% xlorbenzol tutuvchi 90,2 °C da qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi. Sanoatda benzolni 75-85 90,2 °C da temir qirindisi ishtirokida xlorlab olinadi. Xlorbenzol erituvchi sifatida, hamda fenol, anilin va boshqa benzol hosilalarini olishda ishlatiladi. Dixlordifeniltrixlormetilmekan (1,1,1-trixlor-2,2-bis(4'-xlorfenil) etan, DDT)- 108-109 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. DDT xlorbenzol va trixlorsirka aldegidi (xloral) dan olinadi. DDT kuchli universal insektitsid bo‘lganligi uchun qishloq xo‘jaligida zararkunanda hasharotlarga qarshi vosita sifatida ishlatilgan. Biroq keyingi paytda DDT ning tuproqda, o‘simliklar, hayvonlar va odam organizmida to‘planishi va surunkali zaharlanishlarga sabab bo‘lganligi bois ushbu birikmadan foydalanish dunyoning ko‘plab mamlakatlarida ta’qiqlangan.



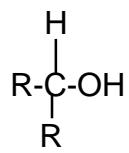
## 12.4-§. Spirtlar.

Uglevodorodlarning molekulasi dagi vodorod atomlarini bitta yoki bir nechta gidroksil guruhga almashinishidan hosil bo‘lgan organik birikmalar spirtlar deb ataladi. Spirtlar uglevodorod qoldig‘ining tuzilishiga ko‘ra alkanollar, arilalkanollar, alkenollarga, gidroksil guruh soniga ko‘ra bir atomli, ikki atomli (diollar) va ko‘p atomli spirtlar (poliollar) ga bo‘linadi.

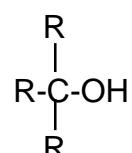
**Alkanollar.** Alkanollar alkanlarning hosilalari hisoblanadi. Gidroksil guruh uglevodorod zanjirida har xil joylashishi mumkin. Bunga ko‘ra alkanollar quyidagicha sinflanadi:



бирламчи  
спирт



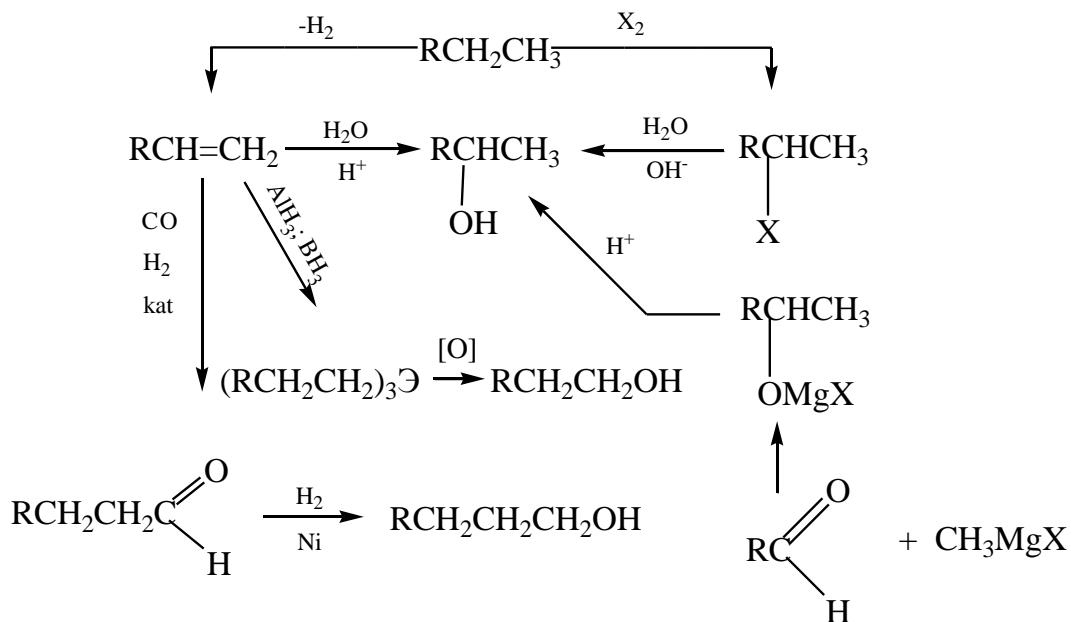
иккиламчи  
спирт



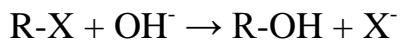
учламчи  
спирт

Alkanollarni nomlash uchun o‘rinbosar va ralikal-funksional nomenklaturadan foydalaniladi. Zanjirdagi uglerod atomlari gidroksil guruh eng kichik lkant bilan belgilanadigan qilib raqamlanadi. Gidroksil guruh katta xarakteristik guruh sifatida **-ol** suffaksi bilan belgilanadi. Agar molekulada boshqa kattaroq guruhlar bo‘lsa yoki molekula murakkab tuzilishga ega bo‘lsa gidroksil guruh **gidroksi-** yoki **oksi-** prefaksi bilan belgilanadi. Ralikal-funksional nomenklatura bo‘yicha alkanollar **spirtlar** deb yuritiladi.

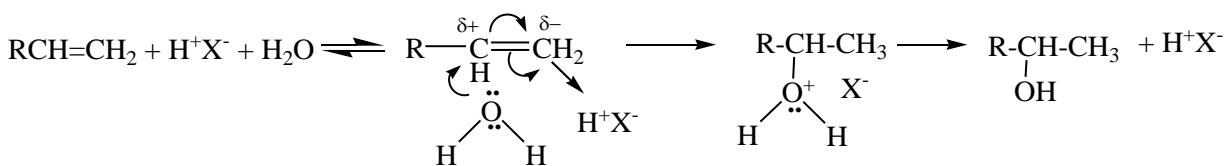
Alkanollarni olish uchun galogenalkanlar, alkenlar, karbonil birikmalar, elementorganik birikmalar, is gazidan foydalaniladi. Alkenlarga suv biriktirish, is gazini va karbonil birikmalarni gidridlash va uglevodlarni fermentativ parchalash asosiy sanoat metodlari hisoblanadi.



Galogenalkanlar suv yoki ishqor bilan reaksiya kirishib alkanollarga aylanadi.

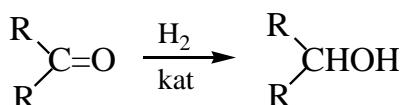


Alkenlarga suvni birikish reaksiyasi kislota katalizatorlari ishtirokida boradi (sulfat kislota, fosfat kislota, kislota bilan qayta ishlangan alyuminiy oksidi yoki boshqa tashuvchi). Kislotadan ajralib chiqqan protonning alkenga birikishi natijasida suvning birikishi osonlashadi:



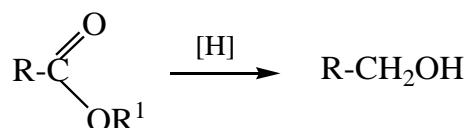
Sanoatda suvning birikishi gaz fazasida katalizator sirtida boradi.

Karbonil birikmalar katalitik gidridlanganda alkanollar hosil bo‘lishi mumkin.

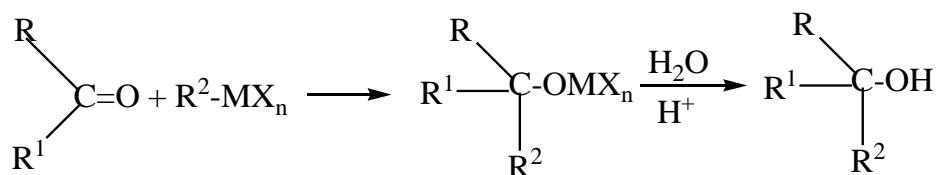


Metallarning kompleks gidridlari, masalan, natriy alyumogidrid, litiy borgidrid yumshoq (unchalik kuchli emas) reagentlar hisoblanadi.

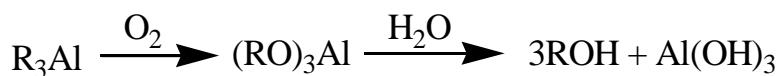
Karbon kislotalarning murakkab efirlari gidridlanganda birlamchi spirtlar hosil bo‘ladi. Reaksiya katalizator ishtirokida vodorod bilan, yoki natriyni spirtda eritilgan vaqtda ajralib chiqayotgan vodorod bilan, yoki kompleks gidridlar bilan olib boriladi. (Buvo-Blan metodi, 1903 y.).



Metallorganik birikmalarning aldegidlar va ketonlarga birikishi oson boradi:

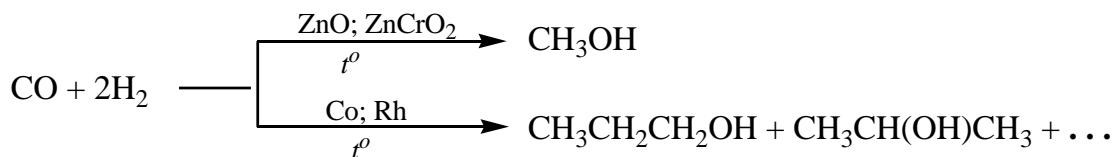


Metallorganik birikmalar qo‘llaniladigan ikkinchi metod ularni oksidlash reaksiyasiga asoslangan. Sanoatda alyuminiyorganik birikmalarni oksidlash qo‘llaniladi (K.Sigler).



Shuningdek, bororganik birikmalarni oksidlashdan ham foydalaniladi.

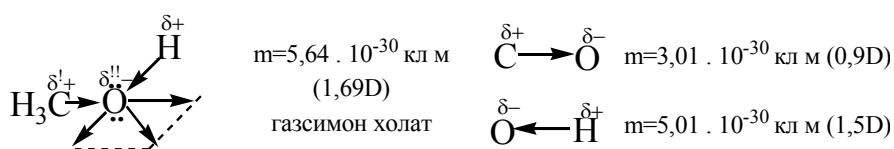
Uglerod oksidi va vodorod ishlatilayotgan katalizator, temperatura va reagentlar nisbatiga qarab har xil reaksiya mahsulotlari, metanol, har xil spirtlar aralashmasi (sintol), metan, uglevodorodlar aralashmasi hosil qilishi mumkin:



Oksosintezda alkenlardan aldegidlar olinadi, ular esa spirtlargacha qaytariladi.

Ayrim oddiy alkanollar uglevodlarning fermentativ parchalanishi-bijg‘ish jarayonida hosil bo‘ladi. Shu usul bilan sanoatda katta miqdorda etanol olinadi. Boshlang‘ich modda va qo‘llanilayotgan mikroorganizm turiga qarab bijg‘ish jarayonida ozroq miqdor propanol, butanol va 2-metilbutanol-1 ham hosil bo‘ladi.

**Fizik xossalari.** Alkanollar o‘ziga xos hidli rangsiz suyulilik yoki kristall moddalardir. Alkanollarning dastlabki uchta vakili yokimli hidga ega. Butanol va pentanolarning hidi yokimsiz bo‘ladi. Katta molekulyar massali alkanollar xushbo‘y hidga ega. Alkanollarning qaynash temperaturalari tegishli iodalkanlarga nisbatan yuqori (nima uchun?). Alkanollar qutbli birikmalardir. Ularning molekulasida ikkita qutblt bog‘ mavjud: S-O va O-N. Mazkur bog‘larning dipollari kislород atomi tomonga yo‘nalgan. Alkanollarning dipol momenti yig‘indisi  $5.3 - 6.0 \cdot 10^{-30}$  (1.6-1.8 D) ga teng. Dipol momenti yig‘indisiga kislород atomidagi taqsimplanmagan elektron jufti ham ta’sir ko‘rsatadi.

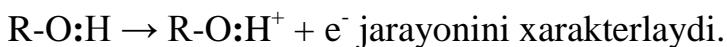


Bog‘larning dipol momenti S-O bog‘larning qutbliligi O-N bog‘larining qutbliligidan ancha katta ekanligini ko‘rsatadi. Kislород atomidagi taqsimplanmagan elektron jufti alkanollarning kuchsiz elektronodonor xossasini ta’minlaydi. Buni ionlanish energiyalaridan ko‘rish mumkin:

Birikma	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
IE, eV	12.6	10.8	10.6

Alkanollarning ionlanish energiyalari suvning ionlanish energiyasidan kam. Buning sababi alkil guruhning elektronodonor ta'siridir (+I-effekt). Ionlanish energiyasi

.. .

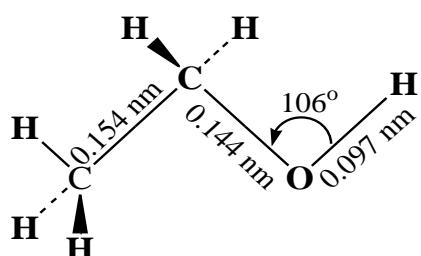


O-N bog'ining qutbliligi va kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektronlar molekulyar assotsiatsiya imkoniyatini vujudga keltiradi. Assotsiatsiya asosan elektrostatik tortishuv hisobiga, qisman kislorod atomidagi elektron jufti bilan vodorod atomining orbitalini o'zaro qoplanishi hisobiga amalga oshadi. Bunday o'zaro ta'sir **vodorod bog'** deb yuritiladi (V.Latimer, V.Rodebush, 1920).

Vodorod bog'ning energiyasi oddiy kimyoviy bog'larning energiyasidan ancha kam.

Bog'	S-N	S-O	O-N	O . . N
E, kJ/mol	415	350	463	25-26

Rentgenografik va elektronografik ma'lumotlarning ko'rsatishicha alkanollar molekulasidagi S-S va S-N bog'larning uzunligi va bog'lar orasidagi burchaklar kattaligi odatdagicha saqlanib qolgan.

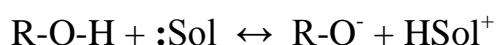


Uglerod atomlari  $sp^3$ -gibridlangan holatda, kislorod atomining gibridlanish turini aniqlash biroz murakkab. Bunda mumkin bo'lgan ikkita holat bo'lishi mumkin, ya'ni haqiqiy  $sp^3$ -gibridlanish (ikkala elektron jufti bir xil orbitallarda joylashgan; ROH burchagi  $109^{\circ}28'$ ) gibridlanishsiz holat (bitta elektron jufti r-orbitalda, ikkinchisi s-orbitalda joylashgan, R-O-H burchagi  $90^{\circ}$  ga teng).



Yuqoridagi holatlardan birortasini bevosita tasdiqlovchi dalillar mavjud emas, balki valent bog'lar kattaligi, kristallda molekulaning joylashuvi kabi bilvosita ma'lumotlar bor xolos. Kislород atomidagi elektron juftlarining tabiatи alkil guruhning tabiatiga, agregat holatga va molekulalararo t'sirga bog'liq deb taxmin qilish mumkin. Alkanollar yutilish elektron spektrlarida "shaffof'dir. Kislород atomidagi taqsimlanmagan elektronlarning  $n \rightarrow \sigma$  ko'chishi bilan bog'liq kuchsiz yutilish faqat uzoq UB-sohada (170-180 nm) kuzatiladi. IQ spektrlarda uglevodorodlar va galogenuglevodorodlardagi suyultirilgan eritmalarida O-N bog'ining valent tebranishlari  $3580\text{-}3650\text{ }\text{cm}^{-1}$  sohada kuzatiladi. Konsentrangan eritmalarда esa molekulalararo vodorod bog'lar hosil bo'lganligi uchun O-H bog'ining valent tebranishlari  $3200\text{-}3500\text{ }\text{cm}^{-1}$  sohada kuzatiladi.

**Kimyoviy xossalari.** Kislород atomining saqlanishi bilan boradigan reaksiyalar. Bu reaksiyalar O- H bog'ining qutbliligi bilan bog'liq. Alkanollar juda kuchsiz OH-kislotalar hisoblanadi.

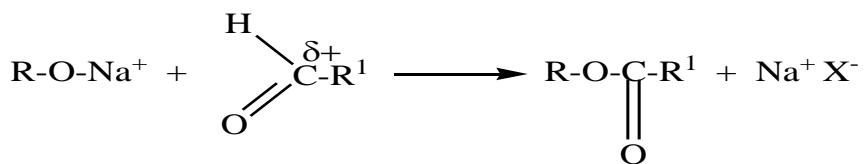


Alkanol anioni (alkogolyat- yoki alkoksid-ion) kuchli asos hisoblanadi. Alkanollarning kislotaliligi unchalik katta emas.

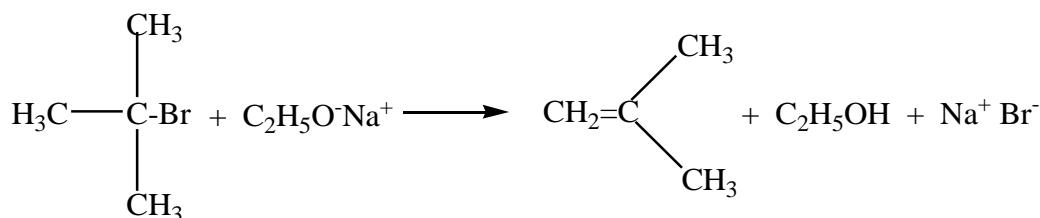
Alkanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
r $K_a$ (suvli eritma)	15,2	15,8	16,9	19,2

Metanol nisbatan kuchli, uchlamchi spirtlar ancha kuchsiz kislota hisoblanadi. Bu yerda kislород atomida elektron zichligini orttiruvchi alkil

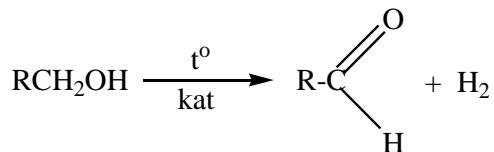
guruhlarning donor effekti yaqqol ko‘rinadi (+I effekt). Uchlamchi spirlarning anionlari nisbatan kuchli asoslardir. Suvli eritmalarda alkanollarning kislota xossasi kamroq ko‘rinadi. Faqat ishqorlarning  $rN > 14$  dan katta bo‘lgan konsentrangan eritmalarida alkanollar qisman ionlanadi (masalan, KON ning suvdagi 15% li eritmasi  $rN$  i taxminan 15 ga teng). Odatda alkanolyatlar olish uchun aktiv suvsiz alkanollarga metallar ta’sir ettirish reaksiyalaridan foydalilanadi. Ular oson alkillanib oddiy efirlar (Vilyamson reaksiyasi), atsillanib murakkab efirlar hosil qiladi.



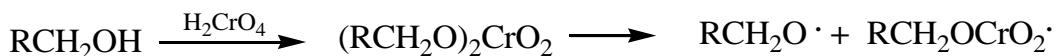
Alkanolyatlar kuchli asoslar sifatida kondensatsiya reaksiyalarida karbanionlar va boshqa anionlarni hosil qilish uchun, hamda galogenvodorodlar ajratish orqali qo‘shbog‘lar va uchbog‘lar hosil qilish uchun ishlataladi. Masalan,



Bu yerda  $S_N$  reaksiyaga fazoviy omillar halaqit beradi va alkanolyat nukleofil sifatida emas, balki metil guruhdan proton tortib oluvchi asos sifatida ishtirok etadi. Birlamchi va ikkilamchi spirlar oksidlanib aldegidlar, ketonlar va karbon kislotalar hosil qiladi. Oksidlash katalizatorlar ( $Cu$ ,  $CuO$ ) ishtirokida kislorod, yoki har xil noorganik oksidlovchilar ( $KMnO_4$ ,  $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ ,  $CrO_3$  va boshqa) bilan olib boriladi. Bundan tashqari alkanollarni  $Sn$ ,  $Pt$ ,  $Pd$  ishtirokida kislorodsiz katalitik degidridlash ham mumkin:

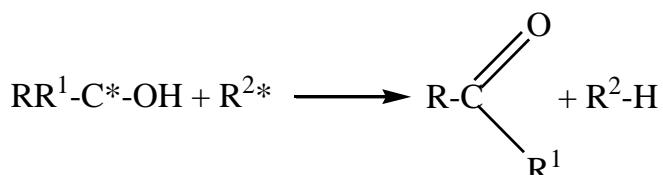
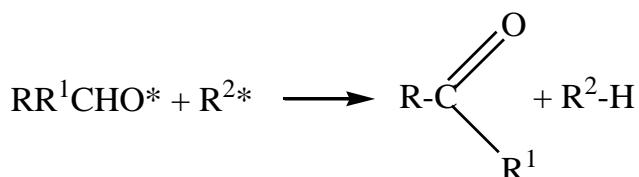


Oksidlanish gomolitik jarayon bo‘lib, erkin ralikallar hosil bo‘lishi orqali boradi. Taxmin qilinishicha, permanganat yoki xromatlar bilan kislotali muhitda oksidlanganda oraliq mahsulot sifatida oson gomolitik parchalanuvchi va zanjirli jarayonni boshlab beruvchi murakkab efirlar hosil bo‘ladi.



**RCH<sub>2</sub>O<sup>\*</sup>** –alkoksil ralikal oraliq mahsulot bo‘lib, u **RC<sup>\*</sup>HOH**-gidroksialkil ralikalga qayta gruppalanishi mumkin.

Erkin ralikallar boshqa erkin ralikallar bilan ta’sirlashib karbonil birikmalarga aylanadi.



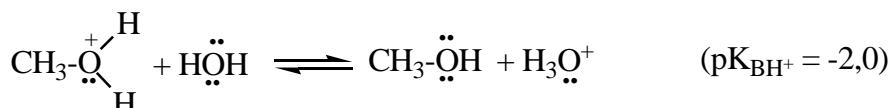
$\text{R}^2=\text{MnO}_3^*$ ,  $\text{RR}^1\text{CHOCrO}_2^*$ ,  $\text{RR}^1\text{CHO}^*$ ,  $\text{RR}^1\text{C}^*\text{-OH}$  va boshqa.

Uchlamchi spirtlar faqat kislotali muhitda yanada kattiqroq sharoitda oksidlanadi. Uchlamchi spirtdan alken hosil bo‘lib, u o‘z navbatida oson oksidlanadi. Kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron jufti elektrofil reagentlar bilan donor-akseptor bog‘ (semipolyar bog‘) hosil bo‘lishi bilan ta’sirlashadi. Bunda kislorod atomi musbat zaryadlanib qoladi va oksoniy birikmalari hosil bo‘ladi.

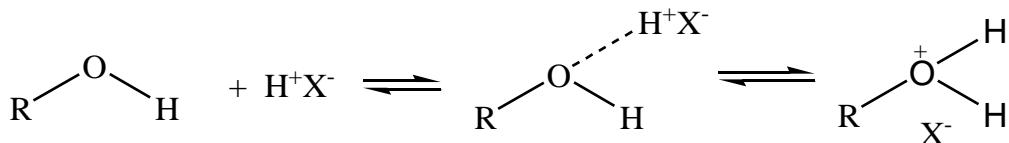


Ye =  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$  va boshqa Lyuis kislotalari.

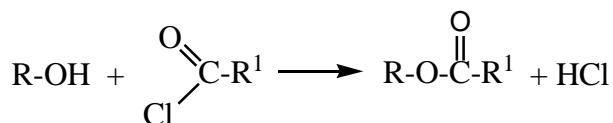
Alkanollar kuchsiz asoslar hisoblanadi. Protonning birikishi natijasida alkiloksoniy kationi hosil bo‘ladi. Alkanollarning asosliligi alkoksoniy-kationining kislotaliligi bilan aniqlanadi.



Alkiloksoniy kationlari juda kuchli kislotalar hisoblanadi, ular faqat kuchli kislotalar ishtirokida hosil bo‘lishi mumkin. Masalan, 20 % li sulfat kislota eritmasining  $rN$  i -1 ga teng, bunday eritmada taxminan 10 % metanol metiloksoniy kationiga aylanadi. Kislotalarning kuchsiz eritmalarida alkoksoniy kationi faqat foiz ulushlari miqdorida hosil bo‘ladi. Alkanol molekulalarining aksariyati bunday sharoitlarda vodorod bog‘lar hosil qiladi.

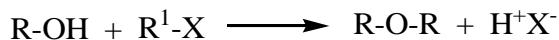


Ko‘pincha alkanollarning elektrofillar ilan reaksiyasi keyingi reaksiyalarga olib boradi. Masalan, atsilxloridlar bilan reaksiyasi natijasida murakkab efirlar hosil bo‘ladi.

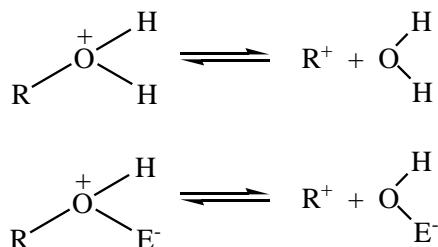


Alkanollarni kuchli kislotalar ishtirokida karbon kislotalar bilan o‘zaro ta’siri natijasida ham murakkab efirlar hosil bo‘ladi.

Karbokationlar bilan ta’sirlashib oddiy efirlar hosil qiladi.



Aksariyat holatlarda alkanollarning elektrofil reagentlar bilan reaksiyasi mahsulotlari karbokationlarning manbai bo‘ladi. Buning natijasida gidroksil guruhning ajralishi, gidroksil guruhning boshqa atomlarga yoki guruhlarga almashinishi sodir bo‘ladi.



## 2. Gidroksil guruhning ajralishi bilan boradigan reaksiyalar.

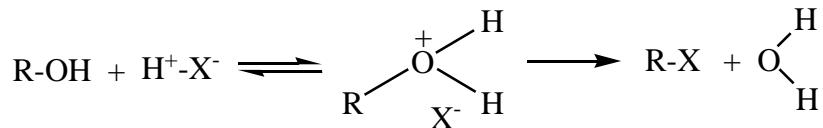
Bunday reaksiyalar natijasida alkanlarning turli hosilalari yoki alkenlar hosil bo‘ladi. Bularni ichida uglerod oksidi bilan reaksiyasi-karbonillash alohida o‘rin tutadi. Alkanollarni galogenvodorodlar bilan reaksiyasi natijasida galogenalkanlar hosil bo‘ladi.



(X= Cl, Br, I). Parallel ravishda parchalanish reaksiyasi ham boradi.

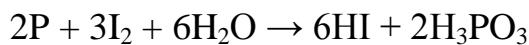
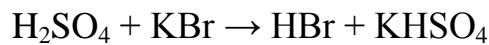
Vodorod ftoridning kislotaliligi kam bo‘lganligi uchun (HI, HBr, HCl, HF ning suvli eritmalari uchun  $rK_a$  -10; -9,5; -7,4 va 3,2 ga teng) ko‘zlangan reaksiya mahsulotlari chiqmaydi.

Bu reaksiyani protonlangan gidroksil guruhni nukleofil almashinishi deb hisoblash mumkin.



Reaksiya alkil guruhning tuzilishi va galogenning tabiatiga ko‘ra (Cl, Br yoki I)  $S_N1$  yoki  $S_N2$  mexanizm bo‘yicha borishi mumkin. Iodid-ion eng aktiv hisoblanadi.

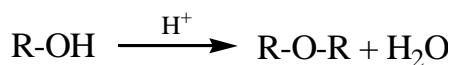
Reaksiyalarda ko‘pincha galogenvodorodlar yoki galogenvodorod kislotalari emas, balki ularni hosil qiluvchi reagentlar ishlataladi.



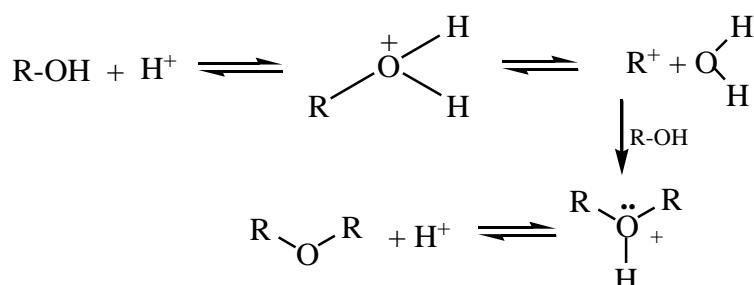
### Qizil fosfor

Alkanollar kislorod tutuvchi noorganik kislotalar bilan ta’sirlashib ushbu kislotalarning murakkab efirlarini hosil qiladi. Kuchsiz kislotalar sulfat kislotasi ishtirokida reaksiyaga kirishadi.

Alkanollar kuchli kislotalar ishtirokida dialkil efirlar hosil qiladi.

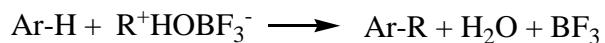
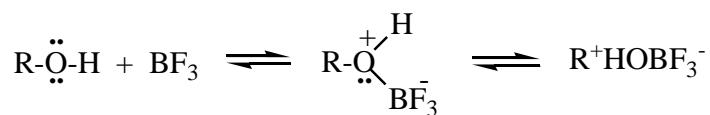


Efirlar kislota mo‘l miqdorda olinmaganda va reaksiya temperaturasi ancha past bo‘lganda hosil bo‘ladi. Aks holda alken hosil bo‘ladi. Efirlarning hosil bo‘lishi alkanolni o‘sha (yoki boshqa) alkanoldan hosil bo‘lgan alkillovchi reagent ta’sirida boradi. Protonlangan alkanol yoki undan hosil bo‘lgan karbokation alkillovchi reagent hisoblanadi.

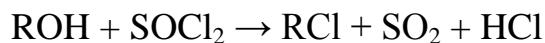


Birlamchi spirtlar bilan boradigan reaksiyalarning unumi yuqori bo‘ladi. Ikkilamchi va uchlamchi spirtlarning bunday reaksiyalarida esa alkenlar ko‘proq hosil bo‘ladi.

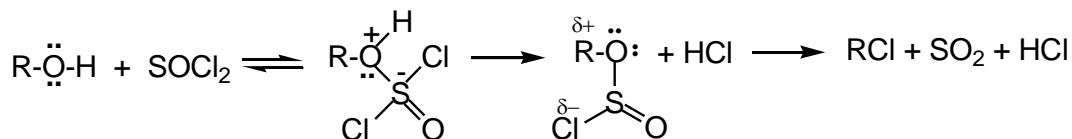
Alkanollar kuchli kislotalar, shu jumladan Lyuis kislotalari ishtirokida karbokation hosil qila oluvchi elektrofil reagentlarga aylanadi. Masalan:



Alkanollar  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  va  $\text{SOCl}_2$  lar bilan ta'sirlashib galogenalkanlar hosil qiladi. Qo'shimcha mahsulotlar sifatida noorganik kislotalarning murakkab efirlari chiqadi. Masalan:



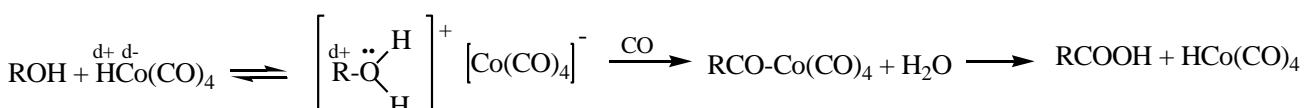
Ushbu reaksiyada sulfit kislotosi xlorangidridining murakkab efiri hosil bo'lib, u o'z navbatida uglerod atomida ichkimolekulyar nukleofil almashinishga uchraydi ( $\text{S}_{\text{Ni}}$ -reaksiya). Gidroksil guruh xlor atomiga uglerod atomining konfiguratsiyasi saqlangan holda almashadi.



Alkanollar kobaltli katalizatorlar ishtirokida bosim ostida  $\text{SO}$  bilan reaksiyaga kirishib karbon kislotalarga aylanadi.



Kobalt tetrakarbonilgidrid faol katalizator hisoblanib, kuchli kislota xossasiga ega va alkanolni karbokationga aylantira oladi:

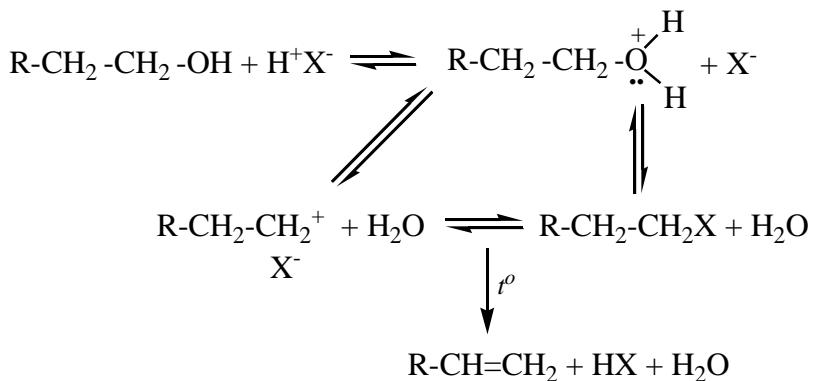


Mazkur reaksiya sanoat ahamiyatiga ega.

Alkanoldan bir molekula suv ajralib chiqishi natijasida alken hosil bo'ladi. Reaksiya kuchli kislota ishtirokida, yoki yuqori temperaturada katalizator sirtida boradi.

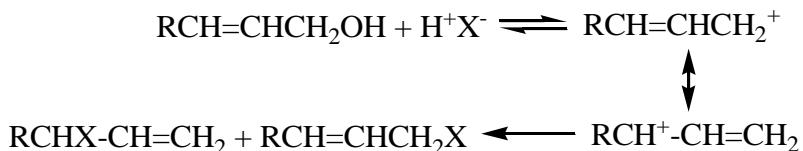


Kuchli kislotalar ishtirokida alkanollar murakkab efirlar yoki karbokationlar hosil qilib, ular yuqori temperaturada alkenga aylanadi

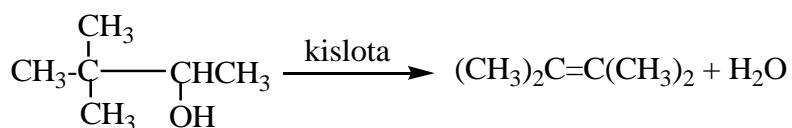


Uchlamchi spirtlar nisbatan oson reaksiyaga kirishadi, chunki ular barqarorroq karbokationlar hosil qiladi. Katalitik degidratlash uchun odatda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qo'llaniladi. Karbokation orqali  $\text{Ye}_1$  mexanizm bo'yicha boradigan reaksiyalarda qo'shbog'larning ko'chishi (allil qayta gruppalanish) va uglerod o'zagi (skeleti) ning o'zgarishi (skelet qayta gruppalanishi) kuzatiladi. Qayta gruppalanishlar bog'langan karbokationlar hosil bo'lishi va karbokationda vodorod atomlarining yoki alkil guruhlarning migratsiyasi bilan bog'liq.

Allil qayta gruppalanish



Retropinakolin qayta gruppalanish



**Diollar.** Diollar yoki glikollar uglevodorodlarning ikkita gidroksil guruhi tutuvchi hosilalaridir. Diollar ham umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Diollar ba'zan glikollar ham deyiladi. Asosiy diollar alohida ko'rib chiqiladi, chunki har bir diolning o'ziga xos xususiyatlari mavjud.

**Glikol (Etandiol-1,2).** Etilen glikol olish uchun boshlang'ich modda hisoblanadi.

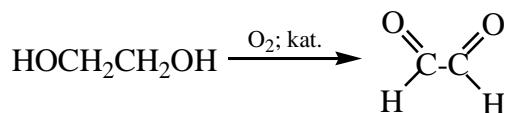
Glikol-rangsiz biroz quyuqroq shirin ta'mli suyuqlik, 197,6 °S da qaynaydi. Zichligi 1,113 g/ml. Suv bilan yaxshi aralashadi.

Glikolning kimyoviy xossalari asosan alkanollarga o'xshaydi. Glikollar ham glikolyatlar hosil qiladi. Monoalkanoloyatlar ishqorning suvli eritmasidayoq hosil bo'ladi, chunki ikkinchi gidroksil guruhning elektronoakseptor ta'siri natijasida (-I effekt) glikolning kislota xossasi etanolga nisbatan ortadi.



Odatda glikolyatlar suvsiz glikolga metall (Na, K, Mg, Al) ta'sir ettirib olinadi.

Glikol har xil noorganik oksidlovchilar bilan oson oksidlanadi. Reaksiyaning oxirgi mahsuloti karbonat angidrid va suvdır. Lekin ba'zan oraliq mahsulotlarni, masalan, glikol kislotasini, okslat kislotasini ajratib olish mumkin. Glikolni glioksalgacha katalitik oksidlash metodi mavjud:

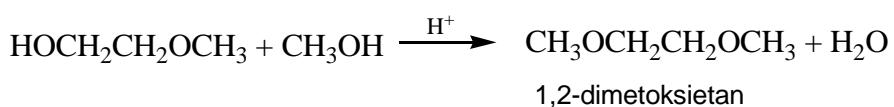
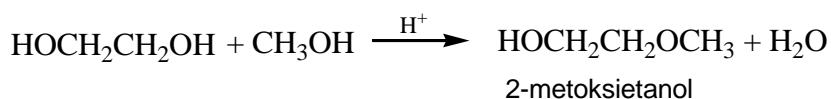


Qo'rg'oshin tetraatsetat va periodatlar 1,2-diollarning spetsifik oksidlovchilari bo'lib, S-S bog'ini parchalaydi va karbonil birikmalar hosil qiladi.

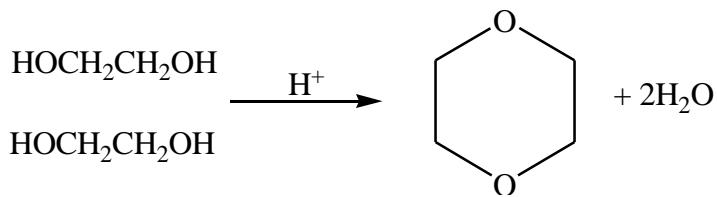
Gidroksil guruhlar galogen atomlariga almashinishi mumkin:



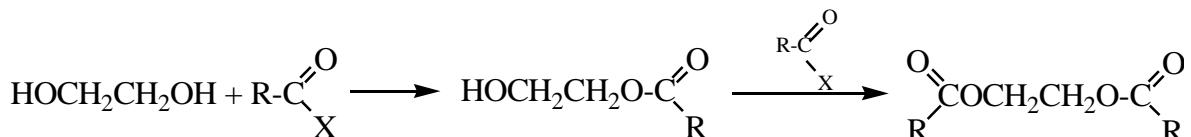
Glikolning oddiy efirlari alkanollar bilan kuchli kislota ishtirokida reaksiyasi natijasida oson hosil bo'ladi:



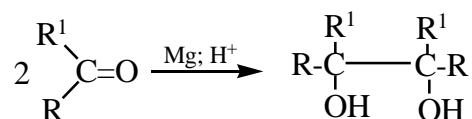
Kislotalar bilan qizidirilganda glikol siklik efir-dioksan hosil qiladi:



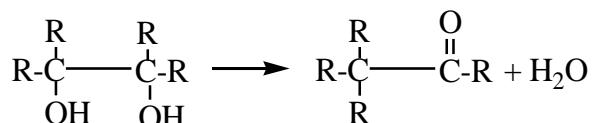
Organik kislotalar yoki ularning hosilalari bilan glikol murakkab efirlar hosil qiladi.



Likarbon kislotalar yoki ularning hosilalari bilan yuqori molekulyar birikmalar –poliefirlar hosil qiladi. Glikol sanoat miqqosida olinadi, asosan polimerlar olish uchun ishlataladi. Glikolning katta qismi erituvchi olish uchun sarflanadi. Glikolning suv bilan aralashmalari past temperaturada (-75 °S gacha) muzlaydi. Shuning uchun ularni avtomobil va traktorlarning dvigatellarini sovo'tish uchun ishlataladi. Pinakonlar. Ikkita gidroksil guruhi uchlamchi uglerod atomlarida joylashgan diollar pinakonlar ham deyiladi. Pinakonlar ketonlarni metallar bilan qaytarib olinadi:

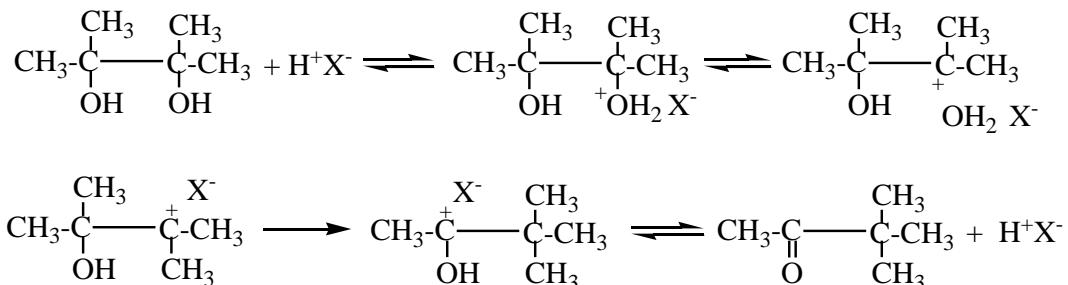


Pinakonlar glikollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Bundan tashqari kuchli kislotalar ta'sirida pinakonlar ketonlarga aylanadi:



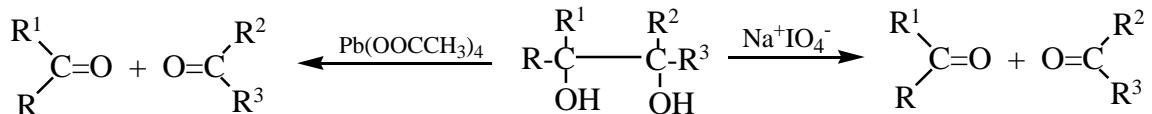
Bu reaksiya pinakolin qayta gruppalanishi deyiladi, chunki shu yo'l bilan olingan keton ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) pinakolin deb atalgan.

Pinakolin qayta gruppalanishi karbokationlarning tipik qayta gruppalanish reaksiyasi bo‘lib, ularni pinakonlarni protonlanishidan hosil bo‘ladi.

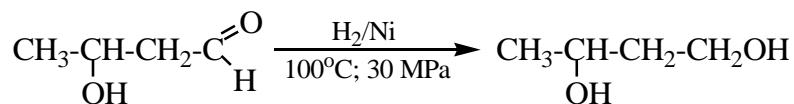


Pinakolin qayta gruppalanish faqat uchlamchi emas, ikkilamchi va birlamchi ON guruhlar tutuvchi 1,2-diollarda ham kuzatiladi. Alkil guruhdan ko‘ra vodorod atomi oson ko‘chadi.

Qo‘rg‘oshin tetraatsetat va periodatlar bilan oksidlanganda S-S bog‘i uziladi.



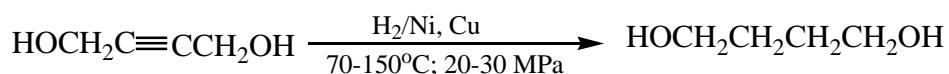
Butandiol-1,3 aldolni gidridlab olinadi:



Butandiol-1,3 rangsiz, 207,5 °C da qaynaydigan suyuqlik. Butandiol-1,3 xiral birikma bo‘lib, (+) va (-) izomerlari va optik faol bo‘lmagan ratsemati mavjud.

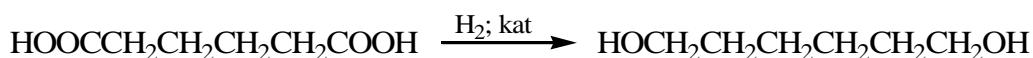
Butandiol-1,3 sanoatda poliefirlar va butadien-1,3 olish uchun ishlatiladi.

Butandiol-1,4 to‘yinmagan glikollarni gidridlab olinadi:



Butandiol-1,4 20,9 °C da suyuqlanadigan, 203 °S da qaynaydigan rangsiz modda. Sanoatda polimerlar olish uchun ishlatiladi.

Geksandiol-1,6 sanoatda adipin kislotasini gidridlab olinadi.

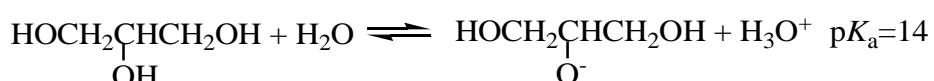


Geksandiol-1,6 42 °S da suyuqlanadigan, 250 °S da qaynaydigan, suvda yaxshi eriydigan rangsiz kristall modda. Sanoatda polimerlar olish uchun ishlatiladi.

**Triollar.** Triollar uglevodorodlarning uchta gidroksil guruh tutuvchi hosilalaridir. Triollar ham umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Shuningdek trivial nomlash ham qo'llaniladi. Glitserin. Birinchi marta 1779 yilda K.Sheelee tomonidan yog'larni ishqor bilan qo'rgoshin oksidi ishtirokida qayta ishlab olingan. Yog'lar yuqori yog' kislotalari ( $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ ) va glitserinning murakkab efirlari hisoblanadi. ishqoriy muhitda murakkab efir gidrolizga uchraydi; yog' kislotalarining qo'rgoshinli tuzlari cho'kmaga tushadi, eritmada glitserin qoladi. Xozirgi vaqtda sanoatda glitserinning bir qismi yog'lardan, katta qismi sintetik yo'l bilan allilxloriddan yoki allil spirtidan olinadi: Glitserin-yopishqoq, shirin ta'mli suyuqlik, 17,9 °S da suyuqlanadi, 290 °S da qaynaydi. Glitserin o'ta sovutilgan suyuqlikka aylanib, juda qiyin kristallanadi. Qaynash temperaturasida asta sekin parchalanadi, shuning uchun vakuum ostida haydaladi. Suv bilan juda yaxshi aralashadi, suvsiz glitserin gigroskopikdir.

Glitserin alkanollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Glitserinning molekulasida uchta ON guruhning mavjudligi uning reaksiyon qobiliyatiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi.

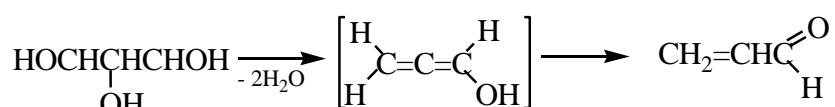
Ishqorlarning suvli eritmalarida monoalkanolyatlar oson hosil bo'ladi. Glitserin kislotalilik jihatda glikoldan ustun turadi. Taxmin qilinishicha, chetki kislorod atomlarining induktiv effekti ta'sirida ikkinchi gidroksil guruh ionlanadi:



Og'ir metallarning, masalan misning glitserati juda oson hosil bo'ladi. Bunday birikmalarda metall ioni ichki kompleks ko'rinishida bog'langan bo'ladi, shuning uchun ishqor ta'sirida cho'kmaga tushmaydi. Glitserin oksidlanguanda bir

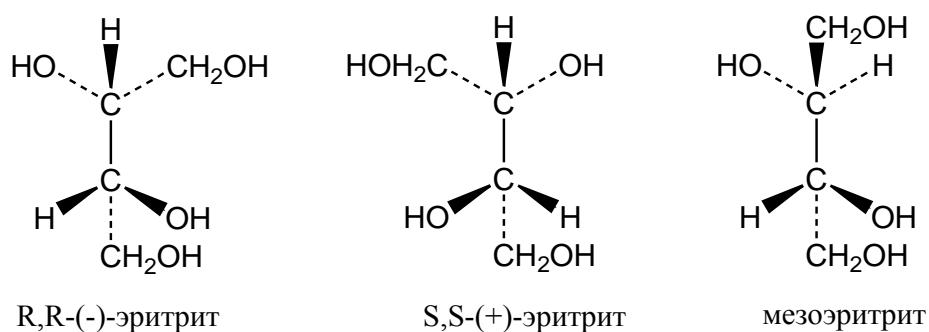
qator mahsulotlar hosil bo‘ladi. Mo‘tadil sharoitlarda oksidlanguanda digidroksiatseton va glitserin aldegidi aralashmasi hosil bo‘ladi. Glitserinning murakkab efirlari katta amaliy ahamiyatga ega. Nitrolovchi aralashma ta’sirida nitrat kislotasining murakkab efiri-trinitroglitserin hosil bo‘ladi. Trinitroglitserin portlovchi modda, hamda dorivor vosita hisoblanadi. Organik kislotalar va ularning hosilalari bilan glitserinning murakkab efirlari hosil bo‘ladi. Likarbon kislotalar va ularning angidridlari asosida poliefirlar olinadi.

Glitserinni yuqori temperaturada kuchsiz kislota katalizatorlari ishtirokida qizidirilsa ikki molekula suv ajralib chiqib to‘yinmagan aldegid –akrolein hosil bo‘ladi.



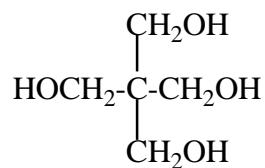
Glitserin portlovchi moddalar (nitroglitserin, dinamit) va sintetik polimerlar ishlab chiqarish uchun, to‘qimachilik va teri mahsulotlari ishlab chiqarish sanoatida yumshatuvchi vosita, hamda kosmetik preparatlarga qo‘sishimcha sifatida ishlatiladi.

Butantetraol eritrit ham deyiladi. Uning molekulasiida bir xil o‘rinbosar tutuvchi ikkita asimetrik uglerod atomi mavjud, shuning uchun uchta stereoizomer hosil qiladi.



R- yoki S- konfiguratsiyani aniqlash uchun o‘rinbosarlarning kattaligi kamayib borishi ON, SN(ON)SN<sub>2</sub>ON, SN<sub>2</sub>ON tartibida joylashtirilishi kerak. Eritritlar tabiiy o‘simlik mahsulotlari tarkibida uchraydi.

Pentaeritrit (2,2-bis-gidroksimetilpropandiol-1,3) formaldegid va atsetaldegidning o‘zaro reaksiyasidan olinadi. 263,5 °S da suyuqlanadigan, suvda eriydigan kristall modda.

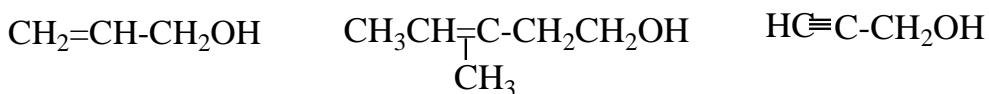


Pentaeritrit parchalanish reaksiyasidan tashqari alkanollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Sanoatda poliefirlar va portlovchi moddalar ishlab chiqarish uchun ishlatiladi.

**To‘yinmagan spirtlar (alkenollar va alkinollar).** To‘yinmagan spirtlarni tuzilishiga ko‘ra ikki guruhga ajratish mumkin:

1. Ajratilgan gidroksil guruh va karrali bog‘ tutuvchi to‘yinmagan spirtlar (alkenollar va alkinollar).
2. Qo‘shbog‘dagi uglerod atomida gidrokisl guruh tutuvchi alkenollar (enollar).

Alkenollar va alkinollarni nomlash uchun qo‘shbog‘ yoki uchbog‘ va gidroksil guruh tutuvchi eng uzun uglevodorod zanjiri tanlanadi. Uglerod atomlarini raqamlash gidroksil guruh joylashgan tomonidan boshlanadi. Masalan:

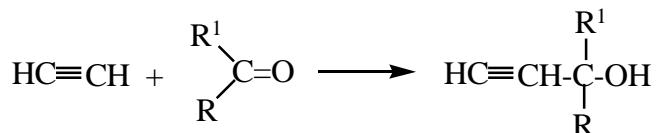


пропен-2-ол-1;  
аллил спирти

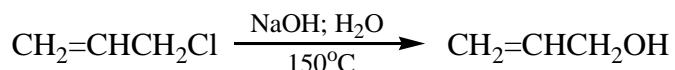
3-метилпентен-3-ол-1;

пропин-2-ол-1;  
пропаргил спирти

Alkenollar va alkinollar olish uchun alkanollarni olish usullaridan foydalilaniladi. Ayrim alkinollar karbonil birikmalarga atsetilen biriktirib olinadi:

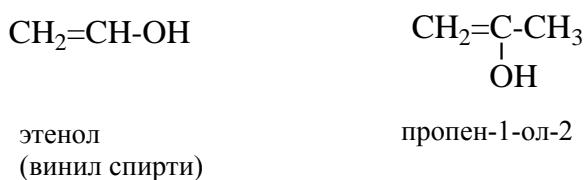


Alkenollarining birinchi vakili allil spirti  $96,9^{\circ}\text{S}$  da qaynaydigan o'tkir hidli rangsiz suyuqlik. Sanoatda allilxloriddan olinadi:



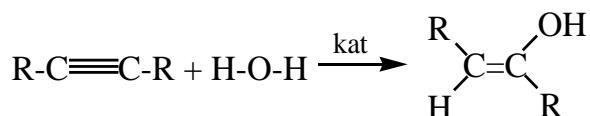
Allil spirti sintetik glitserin, karbon kislotalarning allil efirlarini olish uchun ishlataladi. Alkinollarining birinchi vakili propargil spirti  $115^{\circ}\text{S}$  da qaynaydigan xushbo'y (geran) hidli rangsiz suyuqlik, suv bilan aralashadi. Atsetilen va formaldegidning o'zaro reaksiyasi yordamida olinadi. Organik sintezda ishlataladi. Ayrim to'yinmagan spirtlar tabiiy efir moylarida uchraydi. Masalan geraniol (3,7-dimetiloktadien-2,6-ol-1) va linalool (3,7-dimetiloktadien-1,6-ol-3) xushbo'y hidli moddalar bo'lib, ayrim o'simliklarning efir moylaridan olinadi va parfyumeriyada ishlataladi. Alkenollar va alkinollarining kimyoviy tabiatiga gidroksil guruh, qo'shbog' va uchbog'ning mavjudligi bilan bog'liq. Mazkur birikmalar alkanollarining odatdagagi xossalari namoyon qiladi, karrali bog'larning mavjudligi unchalik ahamiyatga ega emas. Biroq kuchli elektrofil reagentlar ta'sirida gidroksil guruh bilan birqalikda karrali bog'lar ham to'yinmagan uglevodorodlar kabi reaksiyalarga kirishadi.

**Yenollar.** Yenollarni nomlash uchun tegishli alken nomiga -ol qo'shimchasi qo'shiladi. Masalan,

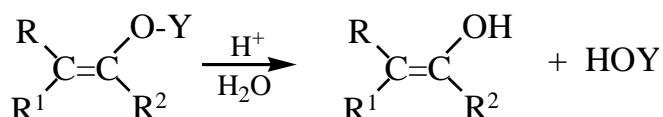


Molekuladagi uglerod atomlari gidroksil guruh eng kichik tartib raqami oladigan qilib raqamlanadi.

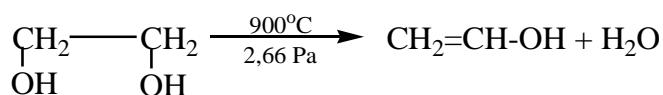
Yenollar alkinlarga suv birikishi reaksiyalari natijasida hosil bo'ladi:



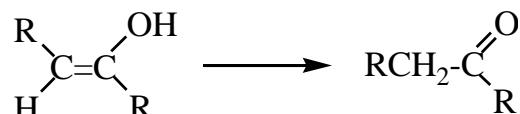
Yenollarning murakkab efirlari kislotali gidroliz qilinganda ham yenollar hosil bo‘lishi mumkin:



Yenollar shuningdek ba’zi moddalarni fotokimyoviy va termik parchalanishida, masalan glikolni degidratlanish reaksiyasida ham hosil bo‘ladi.



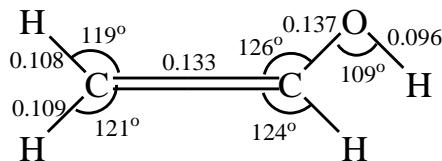
Yenollarni reaksiyon aralashmadan ajratib olib bo‘lmaydi (Eltekov-Erlenmeyer qoidasi), chunki ular darhol karbonil birikmalarga qayta gruppalanadi:



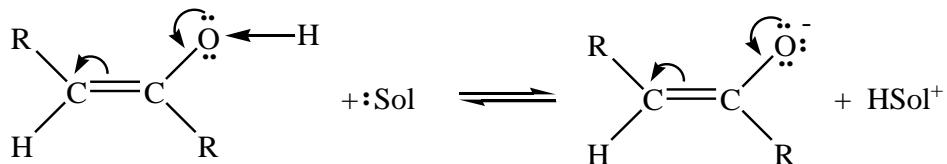
Lekin ayrim holatlarda spektroskopik metodlar yordamida reaksiyon aralashmada yenol mavjudligi qayd etish va uni karbonil birikmaga aylanish vaqtini o‘lchash mumkin. Yenollarning mavjud bo‘lish (yarim o‘zgarish) vaqtini erituvchi, temperatura va yenolning tuzilishiga qarab 10 sekunddan 30 minutgacha davom etishi mumkin. Bir qator barqaror yenollar ham olingan. Masalan,



Mikroto‘lqinli spektroskopiya metodi yordamida vinil spirtidagi bog‘lar uzunligi aniqlangan. C-C, C-H va O-H bog‘lari odatdagি uzunlikka ega, S-O bog‘ining uzunligi esa biroz qisqargan.

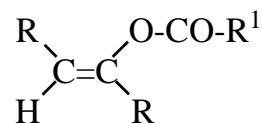
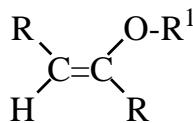


Yenollar va tegishli karbonil birikmalar vodorod atomi va qo'shbog'ning joylashuvi bilan farq qiladigan izomerlardir. Yenolning karbonil birikmaga aylanishi gidroksil guruhdagi vodorod atomining migratsiyasi bilan bog'liq. Shu bilan birqalikda karbonil birikma ham yenolga o'tishi mumkin (enollanish). Bunday hodisa dinamik izomeriya yoki tautomeriya deyiladi. Karbonil birikma-enol tautomer sistemasi tautomer muvozanat konstantasi  $K_T$  bilan yoki yenolning foiz miqdori bilan xarakterlanadi:  $K_T = [E]/[K]$ . Bu joyda  $[E]$  — enolning konsentratsiyasi,  $[K]$  — karbonil birikmaning konsentratsiyasi. Struktura va erituvchiga bog'liq ravishda  $K_T = 10^{-4}$ - $10^{-8}$ , ya'ni yenolning miqdori  $10^{-2}$  dan  $10^{-6}$  % gacha bo'ladi. Ushbu ma'lumotlar faqat termodinamik muvozanatdagi sistemalarga tegishli. Ko'plab reaksiyalarda yenollar ancha ko'p miqdorda hosil bo'ladi va karbonil birikmalar bilan muvozanat sekin qaror topadi. Muvozanat holati yenol va karbonil birikmaning nisbiy termodinamik barqarorligi bilan, ya'ni birikmalarning hosil bo'lish issiqqliklari bilan aniqlanadi. Odatda karbonil birikmalarning termodinamik barqarorligi yenollarga qaraganda yuqoriq bo'ladi. Yenol-karbonil birikma tautomer o'zgarish protonning ko'chishi (prototropiya) va anion hosil bo'lishi orqali boradi. Yenollar alkanollar kabi kuchsiz ON-kislotalar bo'lib, kislород atomidagi taqsimlanmagan elektron juftlari va qo'shbog'dagi  $\pi$ -elektronlarning o'zaro ta'sir effekti natijasida ularning kislota xossasi alkanollarga qaraganda yuqoriq.

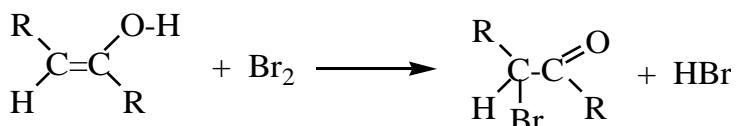


Hosil bo'lgan yenolyat-ion alkoxsid-iondan farqli ravishda taqsimlanmagan r-elektronlar va qo'shbog'dagi  $\pi$ -elektronlardan iborat bog'langan sistemaga ega. -

ON guruh, ayniqsa - O<sup>-</sup> ioni kuchli elektronodonor sifatida ta'sir etadi. Yenolyationda manfiy zaryad kislorod va vodorod atomlari orasida taqsimlangan. Yenolyation ikkita reaksiyon markazga ega (ambident-ion). Proton ikki xil yo'nalishda kislorod yoki uglerod atomiga birikishi mumkin. Yenollarning kislota konstantasi ( $rK_a$ ) taxminan 11-12 ga teng. Bundan kelib chiqaliki, yenollar alkanollarga nisbatan, ayniqsa qutbli erituvchilarda oson dissotsiyalanadi va protonni uglerod atomiga biriktirib boshqa turdag'i karbonil birikma hosil qiladigan anionga aylanadi (SN-kislota). Yenol-karbonil birikma sistemasi nisbatan kuchli ON-kislota va kuchsiz SN-kislotadan iborat muvozanat sistemadan iborat bo'lib, ularning  $rK_a$  si bir-biridan 5-8 birlikka farq qiladi. Ikkala kislota ham ionlanganda ambident yenolyat-ion hosil qiladi. Muvozanat aralashmada kislotaliligi kamroq tautomerning miqdori ko'proq bo'ladi. Karbonil birikma va yenolning kislota konstantalari tautomer muvozanat konstantasi bilan quyidagicha bog'liq:  $pK_T = pK_K - pK_E$ . Yenollarning hosilalari bo'lgan oddiy va murakkab efirlar harakatchan vodorod atomi tutmaydi, shuning uchun odatdagi sharoitlarda karbonil birikmalarning hosilalariga qayta gruppalanmaydi.



Yenollar kuchli elektronodonor o'rinnbosarli qutblangan qo'shbog' tutganligi uchun elektrofil reagentlar, masalan brom bilan ta'sirlashadi:

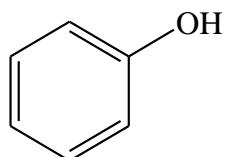


Yenollar oz miqdorda aldegidlar va ketonlarda tautomer shaklida mavjud bo'ladi.  $\beta$ -likarbonil birikmalar barqaror yenollar hosil qiladi.

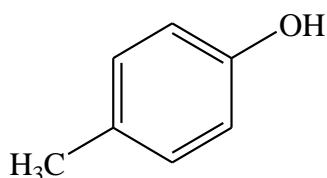
**13 BOB. FENOLLAR. GOMOLOGIK QATORI, NOMENKLATURASI,  
OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA KIMYOVII XOSSALARI.  
ALDEGID VA KETONLAR. IZOMERIYASI, NOMENKLATURASI,  
OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA KIMYOVII XOSSALARI.**

**13.1-§. Fenollar.**

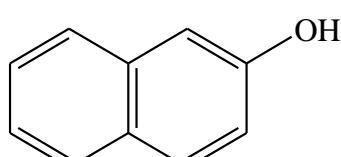
Fenollar yoki arenollar arenlarning xalqadagi uglerod atomi bilan bog‘langan gidroksil guruh tutuvchi hosilalar hisoblanadi. Fenollar ( $S(sp^2)$ -OH tipidagi birikmalar qatoriga kiradi. Fenollarning nomlari tegishli arenlarning nomidan keltirib chiqariladi. Xalqadagi uglerod atomlarini raqamlash gidroksil guruh tutgan uglerod atomidan boshlanadi. Ko‘plab fenollar tarixiy (trivial) nomlarini saqlab qolgan. Ba’zan murakkab birikmalarni nomlashda gidroksil guruhlar gidroksi- (oksi-) prefaksi bilan belgilanadi.



fenol  
(gidroksibenзол)



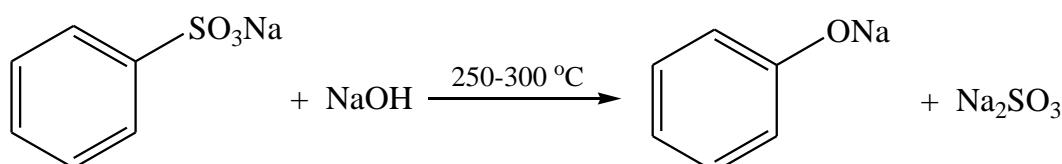
p-krezol  
(p-metilfenol)



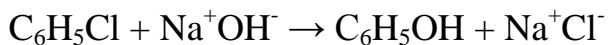
naftol-2  
(β-naftol)

Fenol va uning gomologlari toshko‘mir smolasidan va sintetik usullar bilan olinadi.

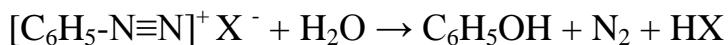
1. Arensulfon kislotalarning tuzlari ishqor bilan suyuqlantirilganda fenolyatlar va sulfitlar hosil bo‘ladi.



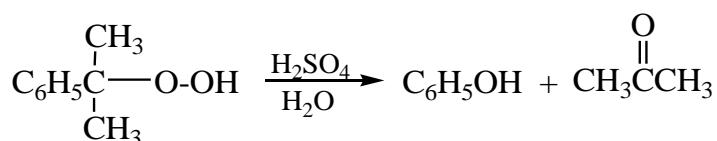
Xlorbenzoldagi xlor atomini gidroksil guruhgaga nukleofil almashinishi yuqori temperaturada va bosim ostida boradi.



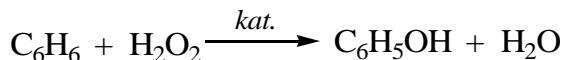
Arendiaziy tuzlarining suvli eritmalari qizdirilganda azot ajralib chiqadi va fenol hosil bo‘ladi.



Kumol usuli (Udris–Sergeev reaksiyasi, 1942 y.). Izopropilbenzolning gidroperoksidi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ishtirokida parchalansa fenol va atseton hosil bo‘ladi.



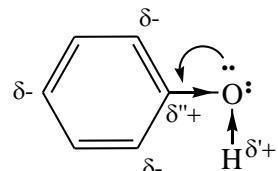
Ushbu metod yordamida fenolning gomologlarini yoki boshka arenollarni olish mumkin. Shunga o‘xhash reaksiyalarni 1944 yilda HXok va S.Lang ham ishlab chikkanlar. Bundan tashqari benzol atomidagi vodorod atomlarining o‘rniga  $\text{H}_2\text{O}_2$  ta’sirida gidroksil guruh kiritish usullari ham mavjud. Reaksiya Fe(II), Cu(II), Ti(III) tuzlari ishtirokida boradi.



**Fizik xossalari.** Fenollar rangsiz suyuq yoki kristall moddalaridir. O‘ziga xos barqaror xidga ega (“karbol” xidi), suvda kam eriydilar. Saklanish davomida havo kislороди ta’sirida asta sekin qorayadi (oksidlanadi).

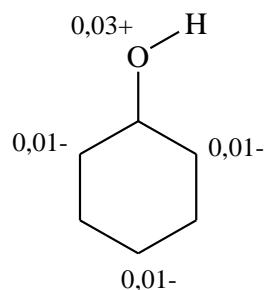
Birikma	$T_c$ °C	$T_q$ °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	41.0	182.0	1.072	1.5425 (40 °C)
$\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	30.0	191.0	1.0465	1.5453
$\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	11.0	203.0	1.034	1.5398
$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	36.0	202.0	1.035	1.5395

Fenolvauninggomologlariqutblibirikmalarbo‘lib,dipolmomenti  $5 \cdot 10^{-30}$ - $5,3 \cdot 10^{-30}$  Kl·m (1,5-1,6 D) ga teng. Dipol moment alkonollar va siklo-alkonollardan farqli o‘larоq benzol xalqasi tomoniga yo‘nalgan. Bu kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron juftini benzol xalqasidagi  $\pi$ -elektronlar sistemasi bilan o‘zaro ta’sirlashuviga bog‘liq. Kislorod atomining elektrodonor ta’siri (+M-effekti)  $\sigma$ -bog‘lar bo‘yicha elektroaksetor ta’siridan (-I effekt) ustun keladi.



Bunday sistemaning hosil bo‘lishifenollarning elektronodonor xossalari ni ortishiga sabab bo‘ladi. Fenolning ionlanish energiyasi arenlar va alkanollarning ionlanish energiyalaridan kam bo‘lib 8,5-8,6 eV tashkil qiladi ( $C_6H_6$  9,24 eV,  $C_2H_5OH$  10,6 eV). MO metodi bo‘yicha fenol molekulasi ning kvant-mexanik xisoblash natijalariga ko‘rafenolning  $\pi$ -elektron sistemasiga 8 ta elektron – benzol xalqasidagi 6ta va kislorod atomidagi 2 ta elektron kiradi. Xyukkelning MO metodi bo‘yicha hisoblash natijalarining ko‘rsatishicha, benzol xalqasidagi o- va p-xolatlarda joylashgan uglerod atomlarida elektron zichliklari ortadi va kislorod atomida elektron zichligi esa kamayadi. Bu effektiv zaryadlar n-q yordamida yaxshi ko‘rinadi. Bunda n-bog‘langan sistema hosil bo‘lishida qatnashadigan elektronlar soni (uglerod atomi uchun n=1 kislorod atomi uchun n=2).

Fenollarda C-O bog‘i haqiqiy  $\sigma$ -bog‘ tabiatini yo‘kotadi va kisman  $\pi$ -elektron zichligiga ega bo‘lib qoladi. Yuqori band bo‘lgan molekulyar orbitalning (YuBMO) energiyasi benzoldagiga qaraganda ortadi. Bu ionlanish energiyasining kamayishiga muofiq keladi. YuBMO da elektronlarning lokallashuvi elektrofil regentlar bilan o‘zaro ta’sirlashganda o- va n- holatlarda reaksiyon qobiliyatining ortishiga sabab bo‘ladi.

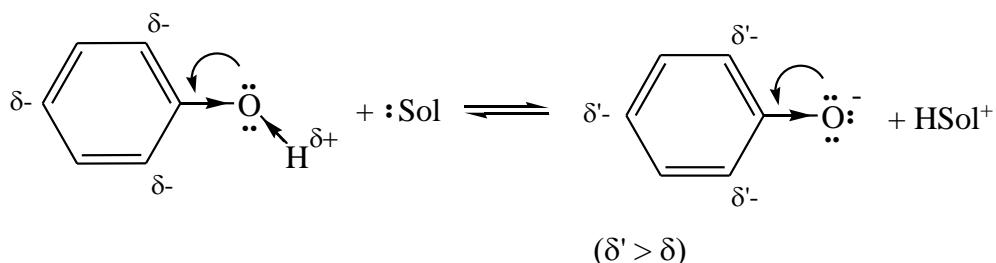


$n-q_r$  effektiv zaryadlari

Fenolning  $\pi$ -elektron sistemasini benzol sistemasiga qaraganda oson qo‘zg‘oladi. Shuning uchun yutilish maksimumlari uzun to‘lqinli tomonlarga siljiydi (batoxrom siljish). IQ spektrlarda OH – guruhning xarakterli yutilish chiziqlari erituvchi va tekshiralayotgan modda konsentratsiyasiga bog‘liq ravishda  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  ga to‘g‘ri keladi.

**Kimyoviy xossalari.** Fenollarning kimyoviy xossalari o‘rganilganda alkanollar va yenollarning kimyoviy xossalari bilan o‘xshash va farqli tomonlarini aniqlash maqsadga muvofiq. Reaksiyalarning bir qismi qutbli ON-guruh orqali boradi. Bu reaksiyalar asosan kislород atomining saqlanishi bilan boradigan reaksiyalardir. Kislород atomini benzol xalqasidan ajralishi bilan boradigan reaksiyada qiyin boradi, shuning uchun unchalik o‘rganilgan emas. Fenollar uchun ko‘proq benzol xalqasi bo‘yicha elektrofil o‘rin olish reaksiyalari xosdir. Bunday reaksiyalar ayniqsa fenolyat – ionlar bilan oson boradi.

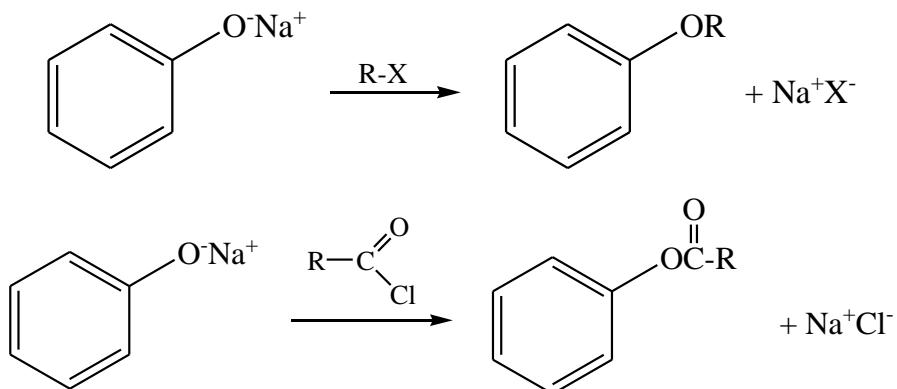
1. Fenollar kuchsiz OH–kislotalardir, lekin alkanollarga nisbatan ancha kuchli kislotalar hisoblanadi. Bu ikkita omil bilan, ya’ni ON-bog‘ining kuchli qutblanganlig va fenolyat-ion hosil bo‘lishi bilan bog‘liq. Fenolyat-ondagi manfiy zaryad sezilarli darajada delokallashadi.



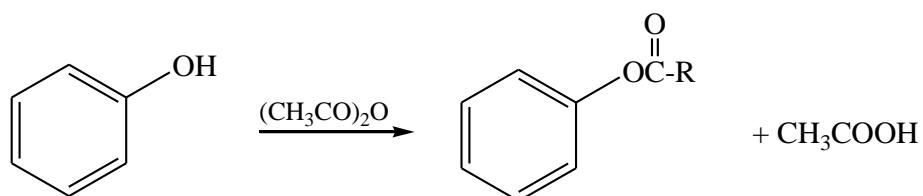
Fenol va uning gomologlari uchun kislotalilik konstanasi ( $pK_a$ ) $9,9 \div 10,4$  ga teng. Ishqorlarning suvli eritmalarida fenollar fenolyatlar hosil qiladi. Fenolyat ionda o- va p- holatlardagi uglerod atomlaridagi elektron zichligi fenoldagiga qaraganda ancha yuqori.

Fenollar o'ziga xos rangli reaksiyaga ega, suvli eritmalarida  $FeCl_3$  bilan qizg'ish binafsha ranga bo'yaladi. Bu rang kuchli kislota yoki etanol qo'shilganda yo'qoladi. Rang  $Fe^{+3}$  ishtirokida kompleks fenolyatlar hosil bo'lishiga bog'liq deb taxmin qilinadi.

Fenolyatlar kislorod atomi bo'yicha oson alkillanadi va atsillanadi.

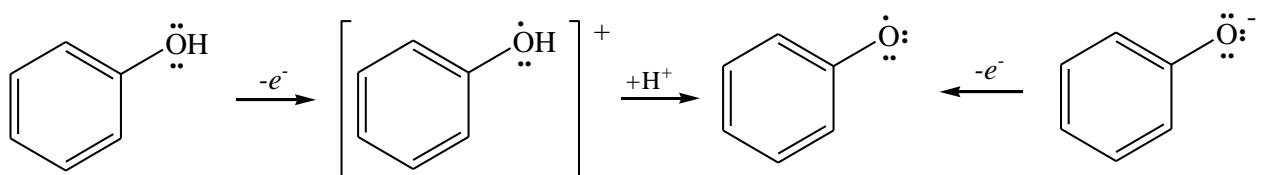


Fenollar karbon kislotalarning angidridlari ta'sirida ham atsillinadi.

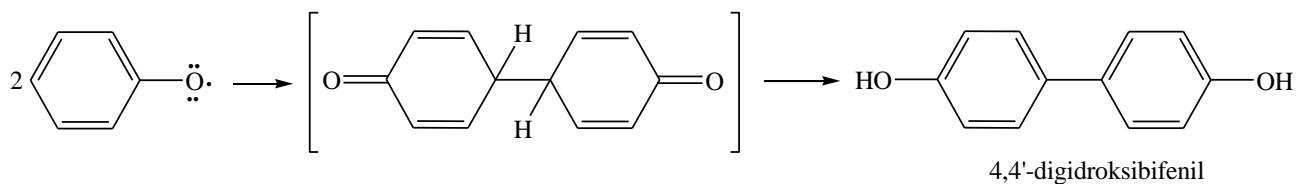


Karbon kislotalar bilan  $H_2SO_4$  ishtirokida atsillash reaksiyalari sekin boradi. Bunga sabab kislorod atomidagi elektron zichligining kamayishidir.

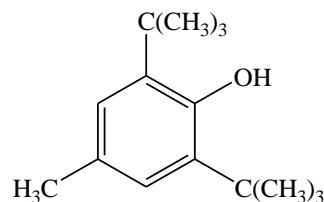
2. Fenollar nisbatan oson oksidlanish mumkin. Elektron ajratib olinganda kation-ralikal hosil bo'ladi, u o'z navbatida erkin fenoksil-ralikalga va protonga ajraladi. Fenoksil-ralikallar fenolyat-ionlar oksidlanganda oson hosil bo'ladi.



Fenoksillar bog'langan  $\pi$ -elektron sistemasiga ega bo'lgan erkin ralikallar bo'lib, toq elektron ancha delokallashgan. Lekin alohida atomlarda toq elektron zichligi keyingi reaksiyalar borishi uchun yetarli darajada yukori (dimerlanish, oligomerlanish).



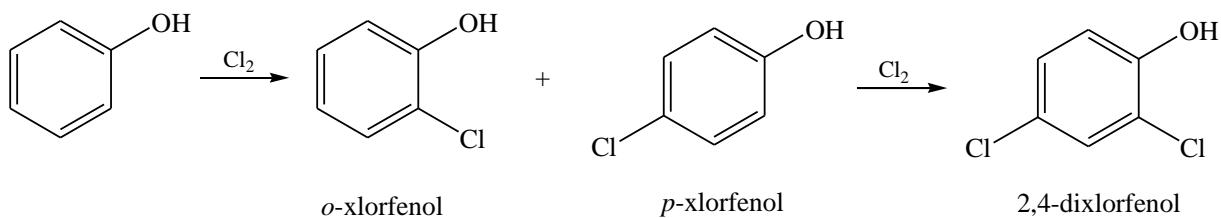
Fenoksillarning barqarorligi o- va p- xolatlardagi o'rinxbosarlar, ayniqsa hajmi katta o'rinxbosarlar bo'lganda ortadi. Masalan 4-metil-2,6-bis-tret-butilfenol (ionol) barqaror fenoksil ralikal hosil qiladi. Bu ralikal kristall holatda ajratib olinishi mumkin.



Xajmi katta o'rinxbosarlar dimerlanish reaksiyalari va boshqa o'zgarishlarga sezilarli darajada halaqit beradi

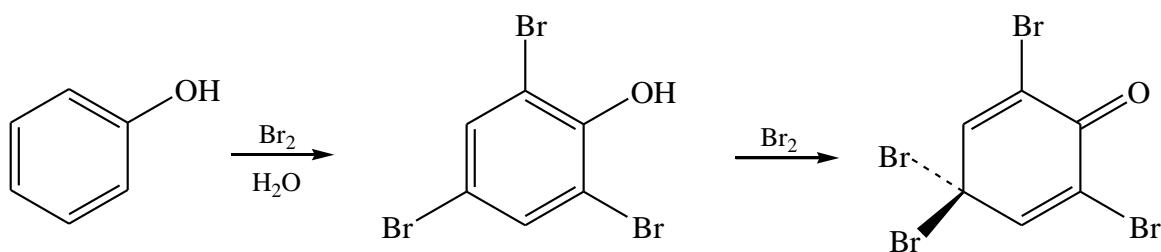
3. Fenollar elektrofil reagentlar bilan benzol, toluol kislotalarga qaraganda oson reaksiyaga kirishadi. Bu ularning ionlanish energiyalariga muvofiq keladi. Elektrofil reagent benzol xalqasidagi elektron zichligi yuqori bo'lgan uglerod atomiga ta'sir etadi.

Galogenlash reaksiyalari katalizatorsiz oson boradi.

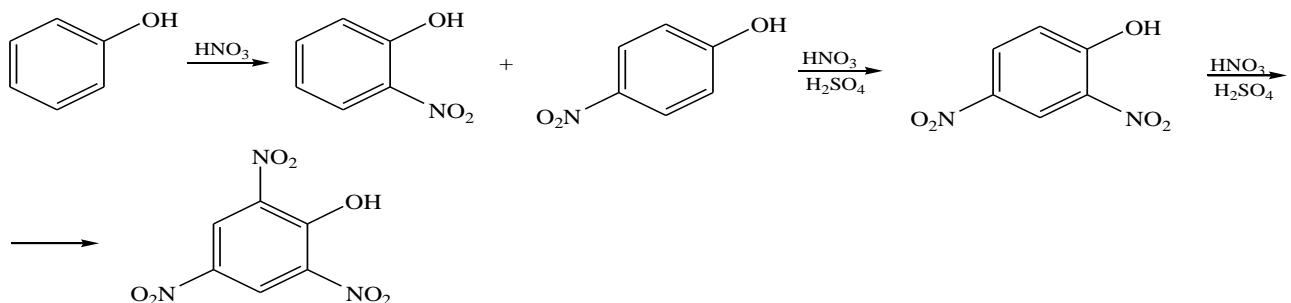


Xlorlashning oxirgi mahsuloti pentaxlorfenol bo‘lishi mumkin.

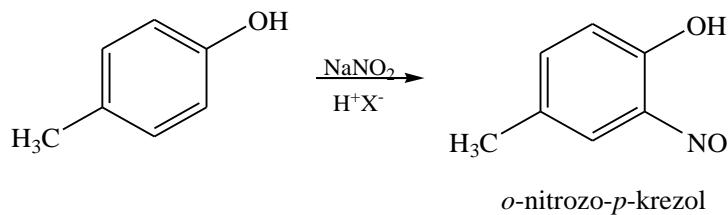
Ayniqsa bromlash reaksiyasi oson boradi. Suyultirilgan suvli eritmalarda darhol 2,4,6-tribromfenol hosil bo‘ladi. Fenolyat – ion faol bromlanadi deb taxmin qilinadi. Mo‘l brom ta’sirida 2,4,4,6-tetrabromsiklogeksadienon hosil bo‘ladi.



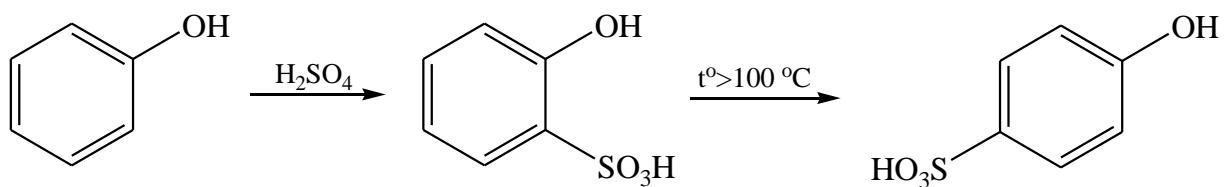
Fenollar nitrolanganda nitrofenollar hosil bo‘ladi. Reaksiyaning oxirgi mahsuloti trinitrofenol hisoblanadi.



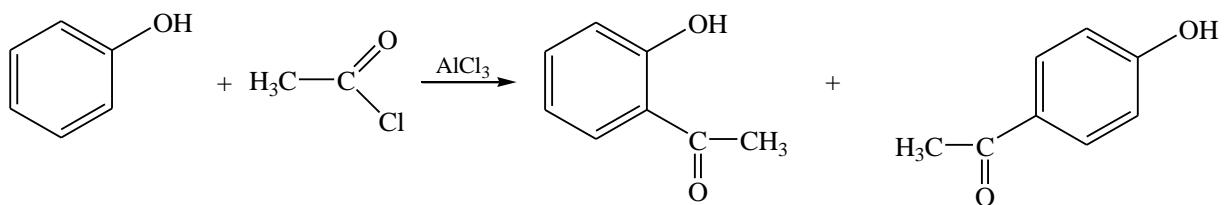
Fenollar nitrit kislota ta’sirida nitrozolanadi.



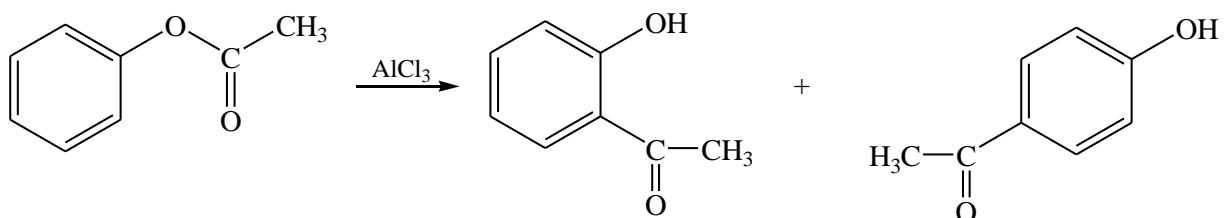
Fenollar sulfonsa fenolsulfokislotalar hosil bo‘ladi. o-va p-izomerlarningnisbatit<sup>o</sup>ga bog‘liq.o- izomer 100<sup>o</sup>Cdan yuqori t<sup>o</sup>p-izomerga aylanadi.



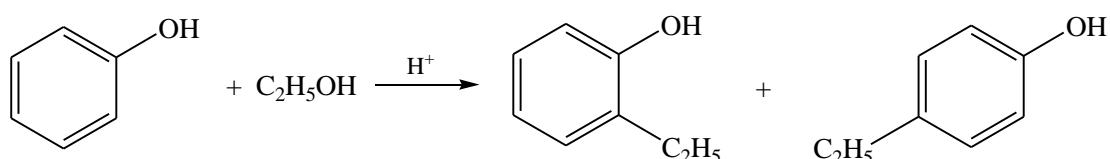
Fenollar atsilxlordlar va angidridlar bilan Lyuis kislotalari ishtirokida oson atsillanadi.

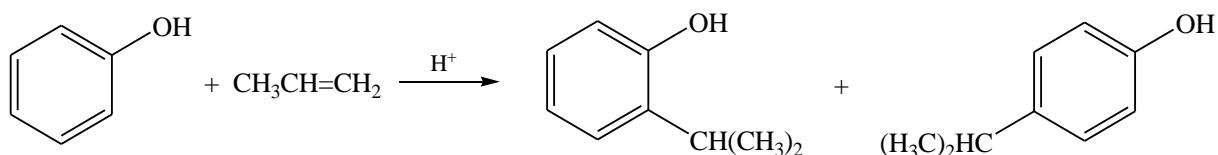


Atsilfenollar fenollarning murakkab efirlarini AlCl<sub>3</sub> ishtirokida qayta gruppalanishi natijasida ham hosil bo‘ladi (Fris qayta gruppalanishi).



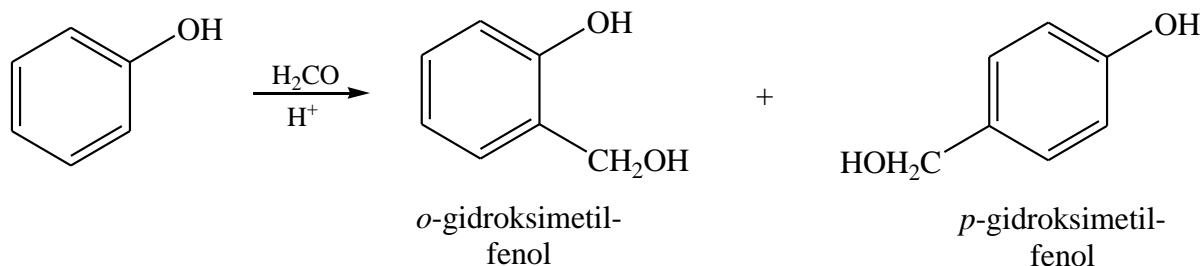
Fenollarni alkillac turli xil alkil fenollar olinadi. alkillac uchun alkanollar, ba’zan alkenlar qo‘llaniladi. Reaksiya proton kislotalar yoki Lyuis kislotalari ishtirokida boradi.





Fenollar elektrofil reaksiyalarda aldegidlar va ketonlar kabi kuchsiz elektrofillar bilan reaksiyaga kirishadi. reaksiya kislotalar yoki asoslar ishtirokida boradi.

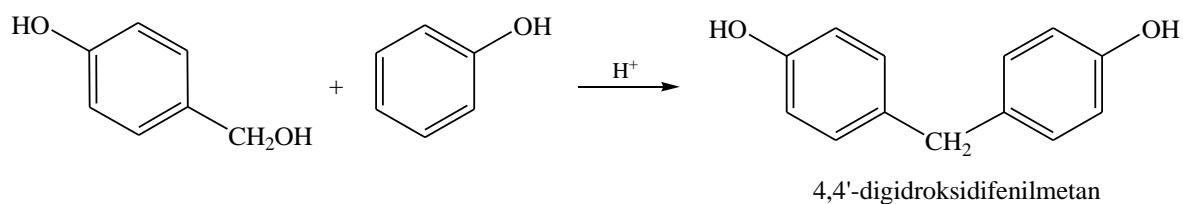
Formaldegid oson reaksiyaga kirishadi. Agar reaksiya yumshoq sharoitlarda o‘tkazilsa gidroksimetilfenollarni ajratib olish mumkin.



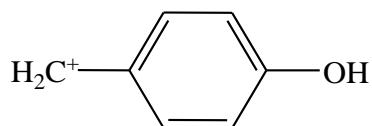
Ushbu reaksiyada formaldegidni protonlanishidan hosil bo‘ladigan gidroksimetil-kation elektrofil reagent hisoblanadi.



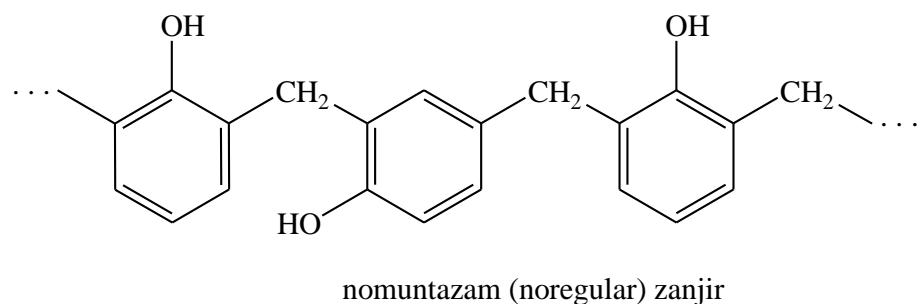
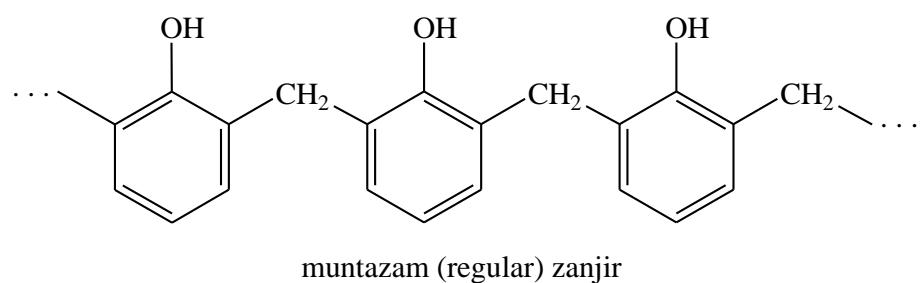
Gidroksimetilfenollar kislotalar ishtirokida alkillovchi reagent sifatida reaksiyaga kirishishi mumkin.



Reaksiyada oraliq zarracha p-gidroksifenilmetil-kation hisoblanadi. Bu zarracha gidroksifenil guruhning elektronodonor ta'siri natijasida barqarorlashadi.

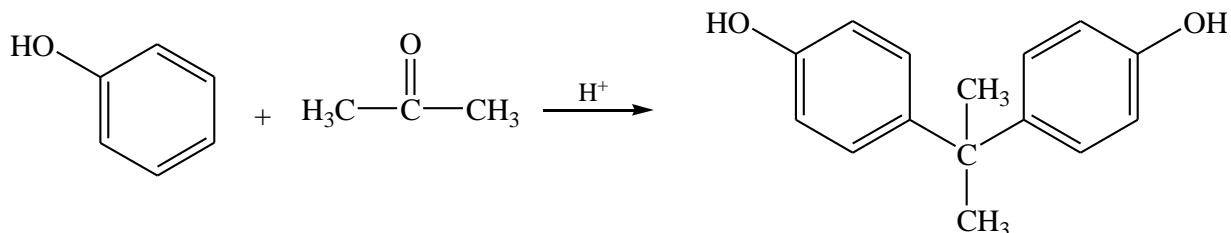


Yuqori temperaturada va fenol formaldegid bilan polikondensatsiyalanib fenolformaldegid smolasini hosil qiladi.

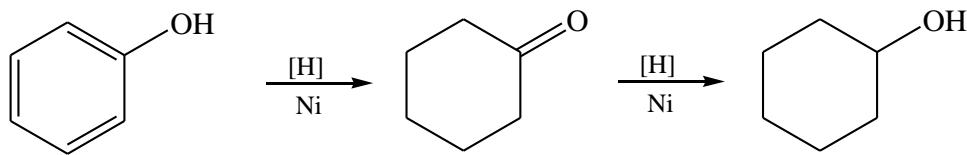


Zanjirlar orasida metilen ko'pirikchalarini hosil bo'lishi bilan reaksiya davom etishi mumkin. Bunda to'rsimon polimer hosil bo'ladi.

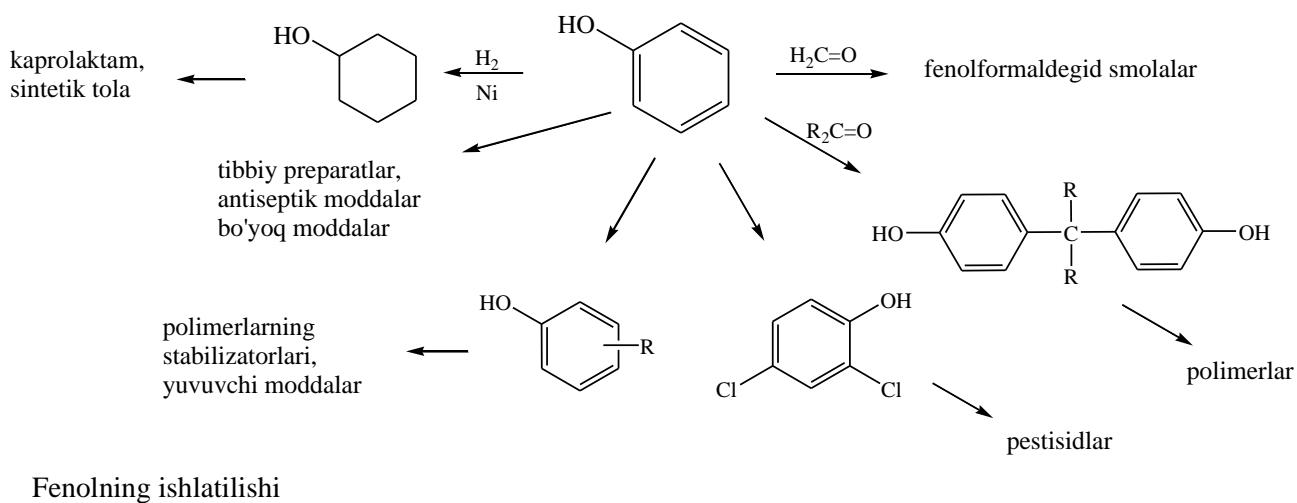
Fenol ketonlar bilan reaksiyaga kirishganda difenilmetan hosilalari chiqadi.



4. Fenol katalitik gidridlanganda dastlab siklogeksanon, keyin siklogeksanol hosil bo'ladi.



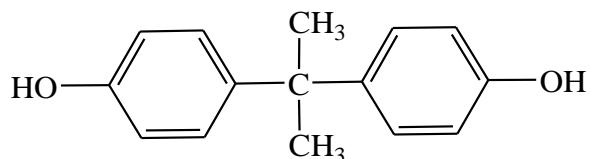
**Muhim vakillari.** Fenol-rangsiz kristall modda, havo kislorodi ta'sirida oksidlanib qizg'ish rangga kiradi.  $43^{\circ}\text{C}$  da suyuqlanadi,  $181,8^{\circ}\text{C}$  da qaynaydi. Fenol sovuq suvda kam eriydi,  $60^{\circ}\text{C}$  da to'la erib ketadi. Fenol zaharli, terini kuydiradi. Fenol ko'p miqdorda ishlab chiqariladigan organik moddalardan biri. 90 % fenol sintetik yo'l bilan, qolgan 10 % i toshko'mir smolasidan olinadi. Sintetik fenolning taxminan 50 % i kumol metodi bilan olinadi. Fenolning asosiy qismi fenolformaldegid smolasi olish uchun ishlatiladi. Ushbu smoladan fenoplastlar olinadi. Fenolning bir qismi siklogeksanol olish uchun ishlatiladi. Siklogeksanol esa sintetik tola ishlab chiqarishda qo'llaniladi.



Krezollar toshko'mir, qo'ng'ir ko'mir, torf va yonuvchi slanetsni quruq haydab olinadi. Krezollarni ajratmasdan yoki alohida ajratib ishlatish mumkin. Krezollar toluoldan ham olinadi. Krezollar krezolformaldegid smolalari olish uchun ishlatiladi. Toza krezollar bo'yoqlar, tibbiyot preparatlari, antispektik moddalar, antioksidantlar olishda ishlatiladi. Ionol (4-metil-2,6-bis-tret-butilfenol)

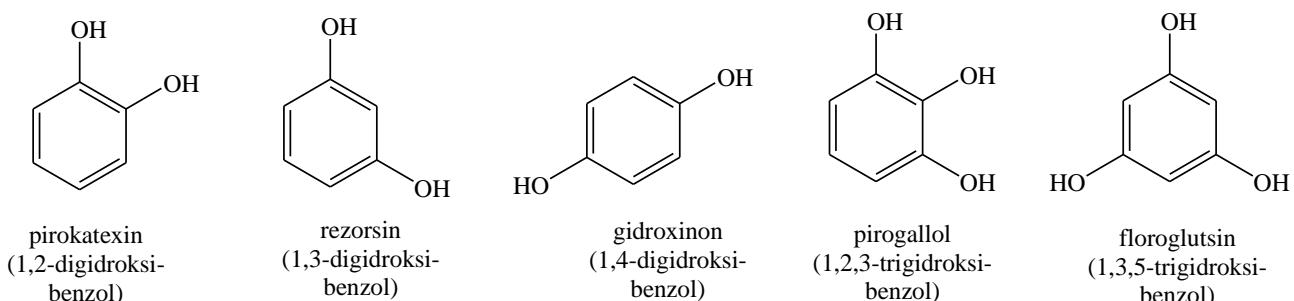
70 °C da suyuqlanadigan rangsiz krsitall modda. Sanoatda p-krezolni 2-metilpropen yoki tret-butil spirti bilan kislotalar ishtirokida alkillab olinadi. Ionol polime materillarni, atir-upa mahsulotlari va boshqa mahsulotlarni stabillash uchun antioksidant sifatida ishlataladi. Ionolning antioksidant xususiyati shundan iboratki, ionol faol erkin ralikallar bilan ta'sirlashib barqaror fenoksil ralikal hosil qiladi. Natijada erkinralikal oksidlanish jarayoni to'xtaydi. 4,4'-Digidroksidifenilpropan (dian)- 156-157 °C da suyuqlanadigan kristall modda.

Fenol va atsetondan olinadi. Dian har xil sintetik smolalar, masalan epoksid, fenolformaldegid, polikarbonat smolalar olishda monomer sifatida va antioksidantlar va gerbitsidlar olish uchun xom-ashyo sfatida ishlataladi.



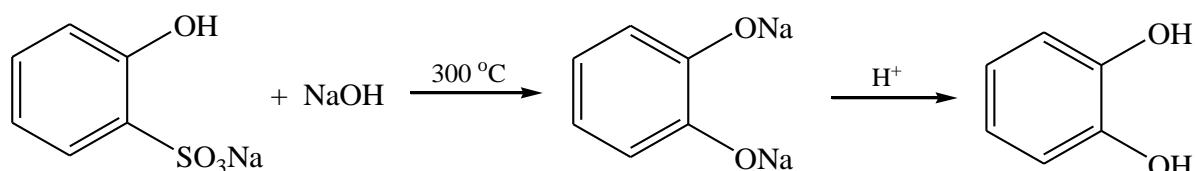
**Naftollar.** Ikki xil naftol mavjud. Birinchisi- α-naftol 96 °C da suyuqlanadigan kristall modda, β-izomeri esa 123 °C da suyuqlanadigan kristall modda. Naftollar naftalinsulfokislotalarni quruq ishqor bilan suyuqlantirilib olinadi. Kumol metodi bilan ham olinishi mumkin. Naftollar asosan bo'yoyq moddalar olish uchun ishlataladi.

**Arendiollar va arentriollar.** Arendiollar va arentriollar odatdag'i qoidalar bo'yicha nomlanadi. Eng sodda vakillari uchun tarixiy nomlanish saqlanib qolgan. Masalan:

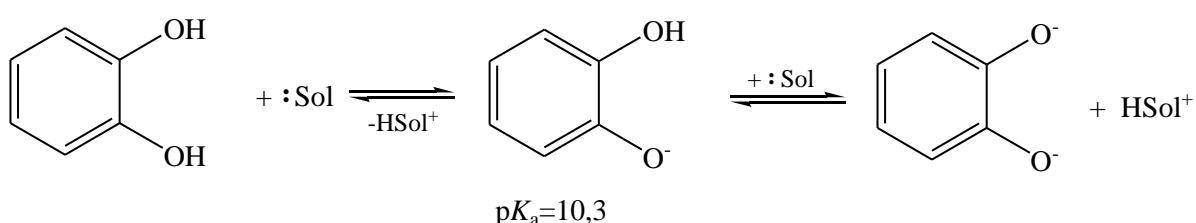


Pirokatexin birinchi marta ayrim tabiiy smolalarni piroliz qilib olingan. Pirokatexin sintetik yo‘l bilan o-xlorfenoldan yoki o-fenolsulfon kilotasini ishqor bilan  $300^{\circ}\text{C}$  da qizdirib olish mumkin.

Sanoatda fenolni  $\text{N}_2\text{O}_2$  yoki  $\text{RCOOOH}$  bilan kislotalar yoki og‘ir metall tuzlari ishtirokida to‘g‘ridan to‘g‘ri gidroksillash reaksiyasi qo‘llaniladi. Bunda piokatexin va gidroxinon aralashmasi hosil bo‘ladi.



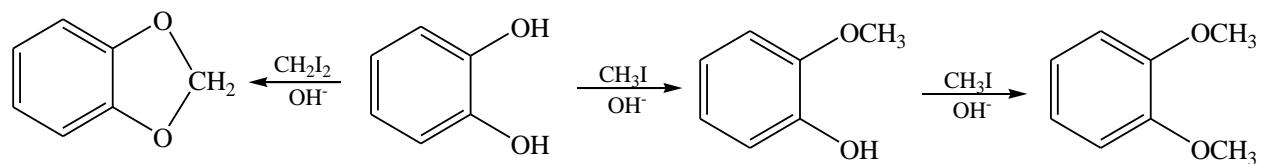
Pirokatexin suvda yaxshi eriydi,  $104^{\circ}\text{C}$  da suyuqlanadigan kristallar hosil qiladi. Pirokatexin fenol kabi kuchsiz ON-kislota hisoblanadi, ikkita ionlanish konstantasiga ega.



Pirokatexin dianioni faqat kuchli ishqoriy muxitdagina hosil bo‘ladi, ionlanishga ichki molekulyar vodorod bog‘ halaqt beradi.

FeCl<sub>3</sub> bilan rangli reaksiya boradi- yashil rang paydo bo‘ladi, CH<sub>3</sub>COONa ishtirokida qizil rangga o‘tadi. Pirokatexinning qo‘rg‘oshinli tuzi suvda erimaydi va oq tusli cho‘kma hosil qiladi.

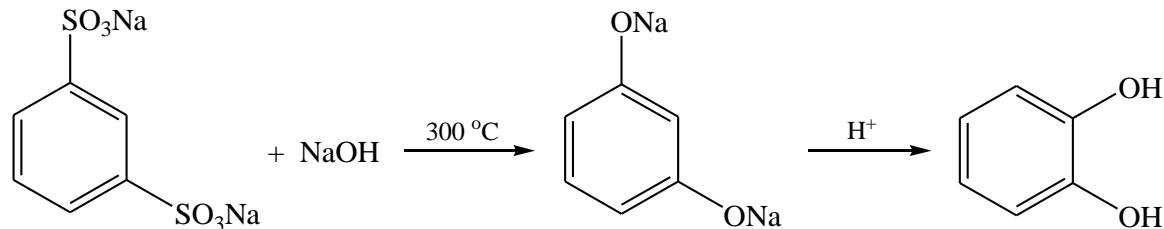
Pirokatexin oson alkillanadi va oddiy efirlar, jumladan siklik efirlar hosil qiladi.



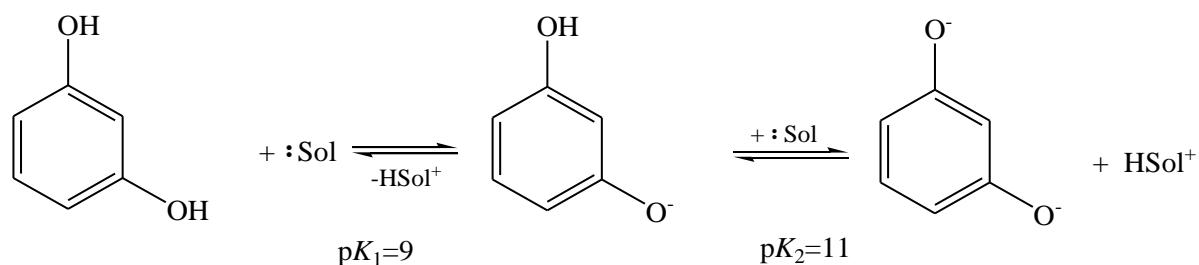
Pirokatexin fenolga qaraganda oson oksidlanadi, oksidlanish maxsulotlaridan biri o-xinondir. Pirokatexinning ishqoriy eritmalarini yanada oson oksidlanadi.

Benzol xalqasida elektrofil o‘rin olish reaksiyalari oson boradi. Pirokatexin turli xil reaksiyalarda ishlatiladi, fotografiyada kuchli qaytaruvchi sifatida, Ti, Mo, W, Fe, Ge kabi metallarni kolorimetrik aniqlash uchun analitik reagent sifatida ishlatiladi.

Rezorsin- rangsiz kristall modda bo‘lib, suvda yaxshi eriydi, sublimatlanadi, 110,8°C da suyuqlanadi. Rezorsin m-benzoldisulfon kislotadan olinadi.



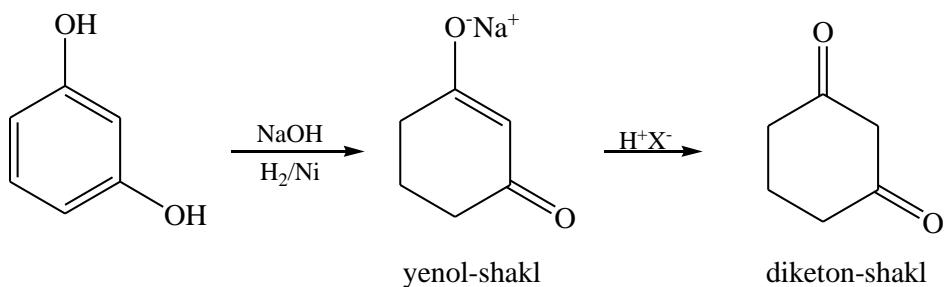
Rezorsin ham kuchsiz ikki asosli OH-kislota hisoblanadi.



FeCl<sub>3</sub> bilan ta'sirlashganda to'q-binafsha rang hosil bo'ladi, kuchsiz ishqoriy muhitda (natriy atsetat qo'shilganda) rang yo'qoladi.

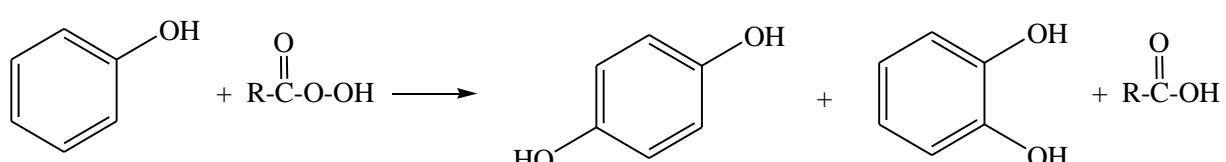
Rezorsin juda oson alkillanadi, atsillanadi, nitrolanadi. Reaksiya mahsulotlari buyoq moddalar, antiseptik moddalar, antioksidantlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi.

Ishqoriy muhitda katalitik gidridlanganda siklogeksadion-1,3 hosil bo'ladi.



Gidroxinon rangsiz kristall modda bo'lib, 169-171 °C da suyuqlanadi, sublimatlanadi, suvda eriydi. Birinchi marta F.Veler 1844 yilda p-xinonni qaytarib olgan. p-Xinon har xil organik moddalarni oksidlanishi natijasida hosil bo'ladi.

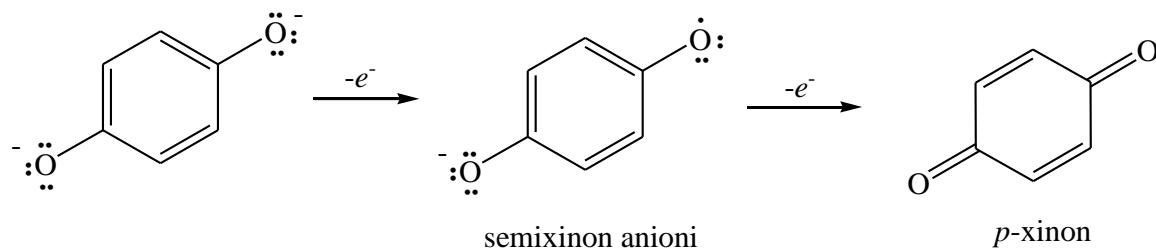
Gidroxinon-p-xlorofenol yoki p-benzoldisulfonkislotani 280-320°C da ishqor bilan qizdirib olinadi. Bundan tashqari to'g'ridan to'g'ri gidroksillash usuli ham qo'llaniladi.



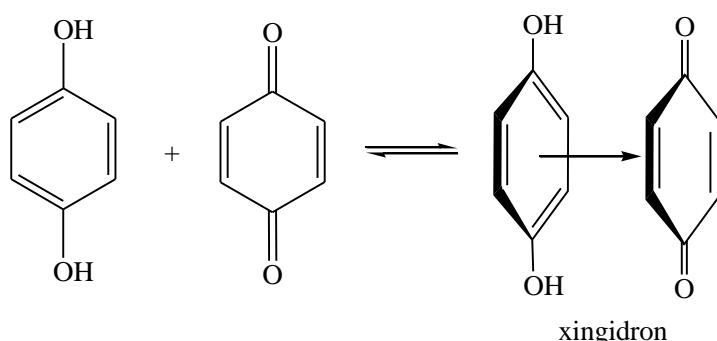
Gidroxinon ham kuchsiz ikki asosli kislota hisoblanadi.

Ishqoriy oson alkillanib oddiy efirlar hosil qiladi.

Monoanion, ayniqsa dianion juda oson oksidlanadi. Oksidlash reaksiyasining oraliq mahsuloti stabil anion-ralikal bo‘lib, unda juftlashmagan elektron delokallashgan.



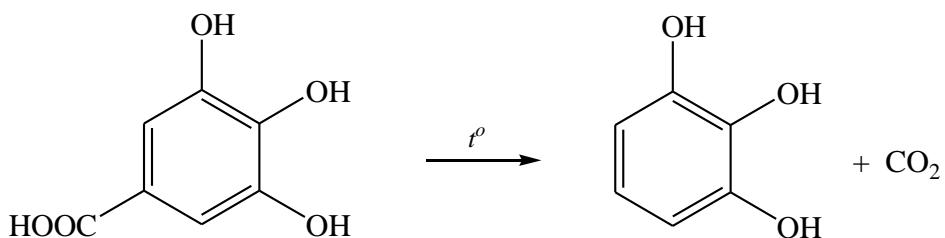
Gidroxinon  $\text{FeCl}_3$  suvli eritmasida ham oson oksidlanadi, qoramtilar-binafsha tusli yaltiroq kristallar tushadi. Bu kristallar elektrodonor gidroxinon va elekronoakseptor xinondan tashkil topgan zaryad ko‘chirish kompleksidan iborat.



Gidroxinon antioksidant, polimerlanish reaksiyalarining ingibitori va bo‘yoq moddalar ishlab chiqarishda xom-ashyo sifatida ishlatiladi.

Pirogallol rangsiz kristall modda bo‘lib,  $133\text{-}135\ ^\circ\text{C}$  da suyuqlanadi, quruq haydaladi, suvda yaxshi eriydi.

Pirigallol o‘simlik moddalarini taninlar tarkibiga kiradigan gall kislotasini (dekarboksillab) olinadi. Birinchi marta 1786 yilda K.Sheele tomonidan ushbu usul bilan olingan.



Piragollol ishqoriy muxitda favqulodda oson oksidlanadi. Uning eritmalari havo kislородини intensiv yutadi. Pirogallolning ushbu xossasi gaz aralashmalari analizida foydalaniladi. Pirogallol samarador qaytaruvchi sifatida va gaz aralashmalaridagi kislородни bog'lash uchun, analitik kimyoda va ayrim buyoq moddalarini olishda ishlatiladi.

### 13.2-§. Aldegid va ketonlar.

Karbonil birikmalar bitta uglerod atomidagi ikkita vodorod atomi (geminal atomlar) kislород atomiga almashgan uglevodorodlarning hosilalaridir. Shunday qilib C=O guruhi hosil bo'ladi. Bunday guruh *karbonil guruh* yoki *oksoguruh* deb yuritiladi. Agar karbonil guruh bitta vodorod atomi (eng oddisi ikkita vodorod atomi) va bitta uglerod atomi bilan birikkan bo'lsa birikma *aldegid* deyiladi, karbonil guruh esa *aldegid guruh* deb yuritiladi. Agar karbonil guruh ikkita uglerod atomi bilan birikkan bo'lsa birikma keton deyiladi, karbonil guruh esa *ketoguruh* deb yuritiladi.

Karbonil birikmalar karbonil guruhlar soniga ko'ra va molekulada boshqa funksional guruhlar mavjudligiga asosan sinflanadi. Bundan kelib chiqib karbonil birikmalarni uch guruhga bo'lish mumkin:

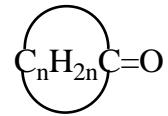
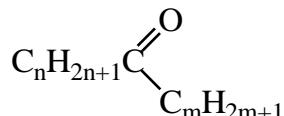
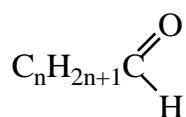
- monokarbonil birikmalar;
- dikarbonil birikmalar;
- boshqa funksional guruhlar tutuvchi karbonil birikmalar.

Har bir guruh karbonil guruhga birikkan uglerod atomi tipiga va boshqa funksional guruhlar tabiatiga ko'ra (galogenkarbonil, gidroksikarbonil,

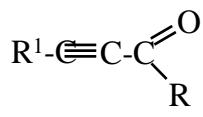
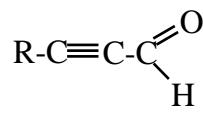
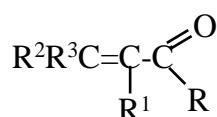
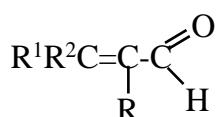
aminokarbonil va boshqa) quyi guruhlarga bo'linadi. Shuningdek, karbonil birikmalarga xalqada ikkita karbonil guruh va ikkita qo'shbog' tutuvchi olti a'zoli siklik birikmalar-*xinonlar* ham kiradi.

Monokarbonil birikmalar karbonil guruhga birikkan uglerod atomining gibridlanish turiga qarab sinflanadi.

1. To'yangan karbonil birikmalar:



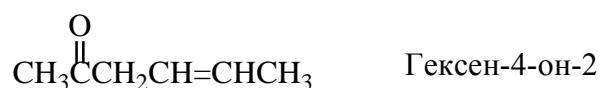
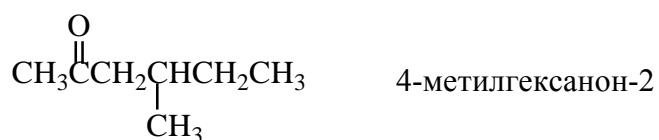
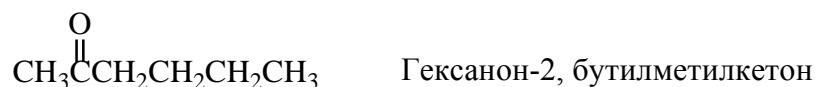
2. To'yinmagan bog'langan ( $\alpha,\beta$ -to'yinmagan) karbonil birikmalar:



Karbonil birikmalarning nomlanishi xilma xildir. Ularni nomlash uchun ham tarixiy, ham sistematik nomlash qo'llaniladi. Shuning uchun aksariyat karbonil birikmalar bir necha nomlarga ega. Aldegid guruhi sistematik nomenklatura bo'yicha *-al*, *karbaldegid* suffikslari bilan yoki *okso-*, *formil-* prefikslari bilan belgilanadi. Agar aldegid guruhi katta xarakteristik guruhi bo'lsa u suffiks bilan belgilanadi. Agar aldegid guruhning uglerod atomi asosiy struktura tarkibiga kirsa *-al* suffiksi, boshqa hollarda *karbaldegid* suffiksi qo'llaniladi. *Okso-* va *formil-* prefikslari molekulada kattaroq guruhlar, masalan, karboksil-, sulfo- guruhlar mavjud bo'lganda qo'llaniladi. Aldegid guruhi nomenklatura bo'yicha keton guruhdan katta hisoblanadi.

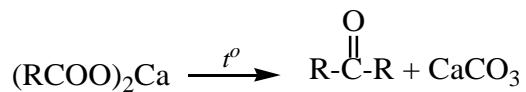
Ko'plab aldeidlardan trivial nomga ega. Ularning nomlari aldeidlarni oksidlanishidan hosil bo'lgan tegishli karbon kislotalar nomidan keltirib chiqariladi va aldegid so'zi qo'shiladi.

Keton guruhi o‘rinbosar nomenklatura bo‘yicha *-on* suffaksi yoki *okso-* prefiksi bilan belgilanadi. *Okso-* prefiksi molekulada kattaroq guruhlar mavjud bo‘lganda qo‘llaniladi. Radikal-funksional nomenklatura bo‘yicha keton nomi alifbo tartibida uglevodorod qolidiqlari nomlaridan va *keton* prefiksidan yasaladi. Ayrim ketonlar, masalan atseton, xalkonlar, fenonlar trivial nomlarini saqlab qolgan.

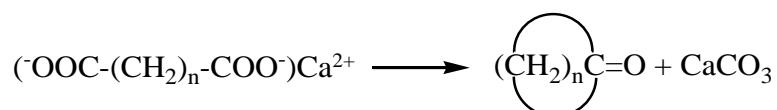


**To‘yingan karbonil birikmalar.** Aldegidlar va ketonlar har xil usullar bilan olinadi. Alkenlar va alkanollarni oksidlash, digalogenalkanlarni gidroliz qilish, alkinlarga suv biriktirish reaksiyalari yordamida karbonil birikmalar olish metodlari avvalgi boblarda ko‘rildi. Bularga qo‘sishimcha qilib karbon kislotalarning tuzlarini termik parchalash va Udris-Sergeev reaksiyalarini keltirish mumkin.

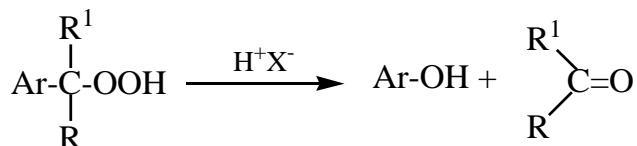
Karbon kislotalarining kalsiyli quruq tuzlari  $200^{\circ}\text{S}$  dan yuqori temperaturada qizdirilsa ketonlar hosil bo‘ladi.



Shunday usul bilan sikloalkanonlarni ham olish mumkin:



Toriy tuzlari ishtirokida yaxshi unum bilan makrotsiklik ketonlar ( $n=7$  va undan yuqori, Rujichka reaksiyasi, 1926 y.) ham olish mumkin. Udris-Sergeev reaksiyasida aromatik gidroperoksidlar kislotalar ta'sirida parchalanganda ketonlar hosi bo'ldi.



To'yingan aldegidlar va ketonlar o'ziga xos hidli rangsiz suyuq (formaldegiddan tashqari) moddalardir. Karbonil birikmalarning qaynash temperaturalari tegishli alkanollarga qaraganda past (nima uchun?). Karbonil guruh kuchli qutblangan guruh hisoblanadi. Aldegidlarning dipol momenti  $8,3 \cdot 10^{-30} \dots 8,7 \cdot 10^{-30}$   $\text{Kl} \cdot \text{m}$  ( $2,5 \dots 2,6$  D) ga, ketonlarning dipol momenti  $9,0 \cdot 10^{-30} \dots 9,4 \cdot 10^{-30}$   $\text{Kl} \cdot \text{m}$  ( $2,7 \dots 2,8$  D) ga teng. Shuningdek karbonil birikmalar qutblanuvchanlik xossasiga ham ega. Buni bog'larning molekulyar refraksiyasi qiymatlari bilan ham izohlash mumkin. S-O bog'i uchun  $R=1,5$  bo'lsa, C=O uchun  $R=3,3 \dots 3,5$  ga teng, ya'ni karbonil guruhdagi atomlardagi effektiv zaryadlar tashqi omillar (hujum qiluvchi reagentlar) ta'sirida ko'payadi.

Karbonil birikmalarning qutbliligi va qutblanuvchanligi karbonil guruhning tuzilishiga bog'liq. Karbonil guruh elektromanfiyligi bir-biridan keskin farq qiladigan ikkita atomdan tashkil topgan. Bog' hosil bo'lishida har qaysi atomning ikkitadan orbitali qatnashadi va bittadan  $\sigma$ - va  $\pi$ -bog' hosil bo'ldi. Karbonil guruhdagi elektron surilishi S-O bog'idagiga qaraganda ko'proq. C=O bog'i C-O bog'idan qisqaroq ( $0,12$  nm, C-O  $0,144$  nm).

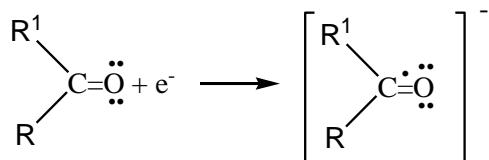
Karbonil guruhidagi uglerod atomi  $\text{sp}^2$ -gibridlangan holatda bo'ldi. Kislorod atomining gibridlanish holati aniq emas. Bunda ikki hil ehtimol bo'lishi mumkin:

A)  $sp^2$ -gibridlanish va ikkala elektron jufti teng qiymatli (I):

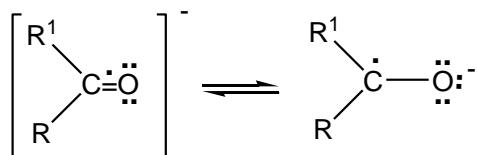


B) kislород атоми гибридланмаган, бitti elektron jufti  $r$ -orbitalda, ikkinchisi esa  $s$ -orbitalda joylashган (II).

Keyingi paytda ikkinchi holatning bo‘lish ehtimoli ko‘proq deb qaralmoqda. Karbonil birikmalar kuchsiz elektronodonor hisoblanadi. Shunigdek elektronodonor xossalariga ham ega. Buni elektronni birikishi misolida ko‘rish mumkin:



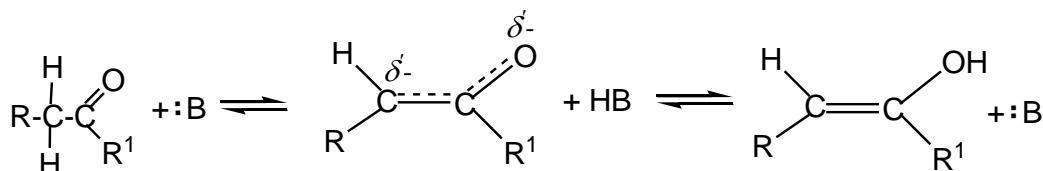
Protonning birikishi natijasida anion-radikal hosil bo‘ladi, toq elektron bo‘shashtiruvchi quyi erkin molekulyar orbitalga joylashadi. Shuning uchun anion-radikaldagi  $\pi$ -bog‘ning tartibi o‘zgaradi va ko‘pincha anion-radikal kuchli lokallashган toq elektronli zarracha ko‘rinishida tasvirlanadi.



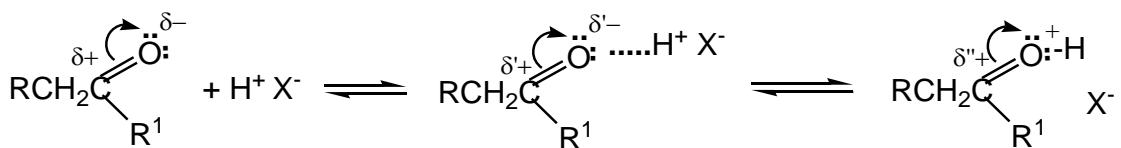
Karbonil birikmalarning anion-radikali kuchli qaytaruvchilar masalan Na, Zn bilan bordigan reaksiyalarda hosil bo‘ladi. Elektron zichligining taqsimlanishi va karbonil guruhning boshqa o‘ziga xos jihatlarini Xyukkelning MO metodi bo‘yicha yaqinlashtirilgan holda tavsiflash mumkin. Etilenning molekulyar orbitalidan farqli ravishda karbonil guruhda YuBMO ning energiyasi kislород atomining elektronodonor ta’siri natijasida o‘zgargan. Taqsimlanmagan elektron

jufti o‘zining orbitalini ( $n$ ) egallagan. Effektiv zaryadlarning qiymatlari uglerod atomida katta elektron yetishmovchiligi mavjudligini ko‘rsatadi. Mana shu atom karbonil guruhdagi elektrofil markaz hisoblanadi.

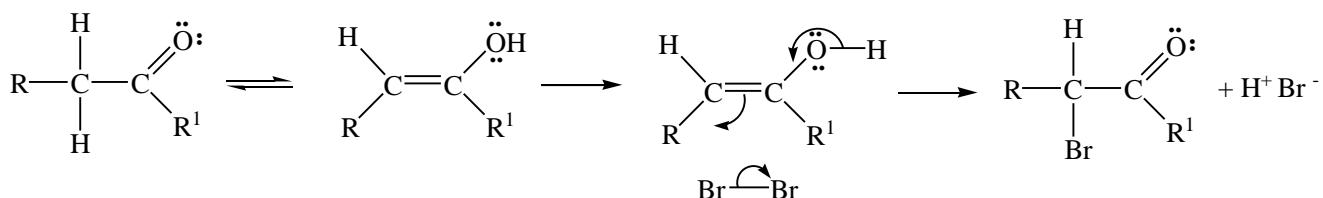
**Kimyoviy xossalari.** Karbonil birikmalarning kimyoviy reaksiyalari asosan qutblangan elektronoakseptor karbonil guruhi bo‘yicha boradi. Bundan tashqari  $\alpha$ -holatdagi vodorod atomining almashinishi bilan ham o‘zgarishlarga uchraydi. Ba’zi karbonil birikmalar, masalan formaldegid  $\alpha$ -vodorod atomi tutmaydi. Shuni ham yodda tutish kerakki, aldeigidlar ketonlarga qaraganda reaksiyon qobiliyatini yuqoridir.  $\alpha$ -holatda vodorod atomi tutuvchi karbonil birikmalar kuchsiz SN-kislotalar bo‘lib, bog‘langan ambident –ion va yenol hosil qilishi mumkin:



Yenollanuvchi karbonil birikmalar tautomer sistemalar bo‘lib, yenolning miqdori juda kam, ya’ni  $10^{-2}$ - $10^{-6}$  % atrofida bo‘ladi. Shuning o‘zi ham ba’zi reaksiyalarni yenol orqali borishiga yetadi. Karbonil birikmlar juda kuchsiz CH-kislotalar hisoblanadi. Suvli eritmalarda asos katalizatorlar ishtirokida (rN 12-13) anionning konsentratsiyasi ionlanmagan modda miqdoriga nisbatan  $10^{-1}$ - $10^{-5}$  % ga yetishi mumkin. Alkanollarning eritmalarida alkanolyatlar ishtirokida bu ko‘rsatkich 1-10 % ga yetadi. Kislordan atomidagi taqsimlanmagan elektronlar hisobiga karbonil birikmalar kuchsiz asos sifatida kislotalar bilan ta’sirlasha oladi. Proton kislotalar bilan ta’sirlashganda kislotalilik konstantasi va kislota konsentratsiyasiga bog‘liq ravishda proton karbonil guruhga vodorod bog‘i orqali yoki kovalent bog‘ bilan bog‘lanadi. Buning natijasida karbonil guruhdagi uglerod atomining elektrofilligi ortadi.



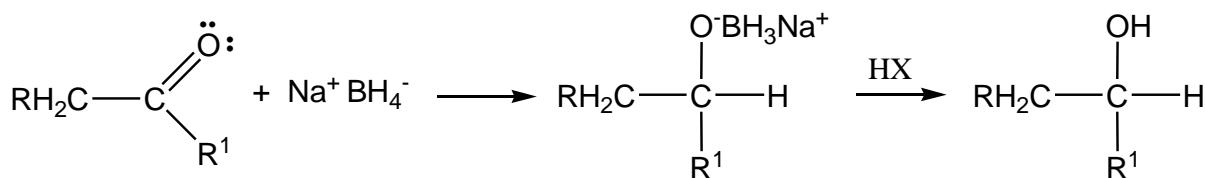
Lyuis kislotalari bilan donor-akseptor bog‘langan birikish mahsulotlari hosil bo‘ladi. Aldegidlar va ketonlar juda kuchsiz asoslardir ( $rK_{VN+} \approx 6\ldots 8$ ). Protonlangan karbonil birikmaning miqdori faqat 60-80 % li sulfat kislotadagina 0,1-1 % ga yetadi. Shuni nazarda tutish kerakki, vodorod bog‘ining hosil bo‘lishi ham karbonil birikmalarning kuchsiz nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatini oshiradi.  $\alpha$ -uglerod atomidagi reaksiyalar odatda yenol yoki anion ishtirokida boradi. Masalan brom bilan reaksiya quyidagicha boradi:



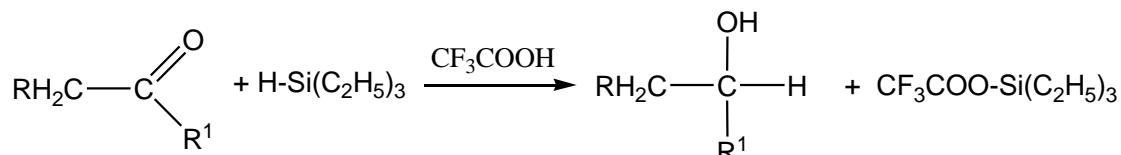
Ushbu reaksiya sekin boradigan jarayon bo‘lib, uning tezligi yenollanish tezligiga bog‘liq. Harakatchan  $\alpha$ -vodorod atomi tutuvchi boshqa reaksiyalarga kirisha oladi. Mazkur reaksiyalarni yenol shakl yoki karbonil birikmaning anioni orqali boradigan elektrofil o‘rin olish reaksiyalari deb qarash mumkin. Misol qilib karbonil birikmalarni nitrozolash, nitrolash, aldol kondensatsiyasi reaksiyalarini ko‘rsatish mumkin.

Karbonil guruhgaga nukleofil reagentlarning birikishi oson boradi. Ionlar bilan bir qatorda neytral nukleofillar ham birikadi.

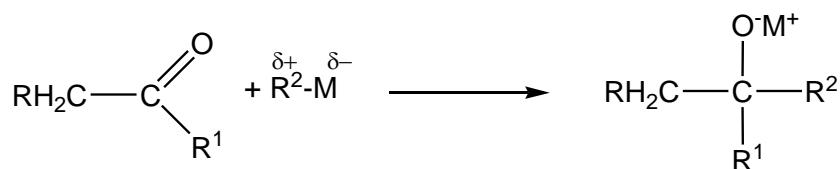
- A) N-nukleofillarning birikishiga gidrid-ionlar, masalan borgidridlar, alyumogidridlar ta’sirida gidridlash reaksiyalarini kiradi.



Gidrid-ionlar donori sifatida kuchli kislota ishtirokida trialkilsilanlardan foydalanish ham mumkin:

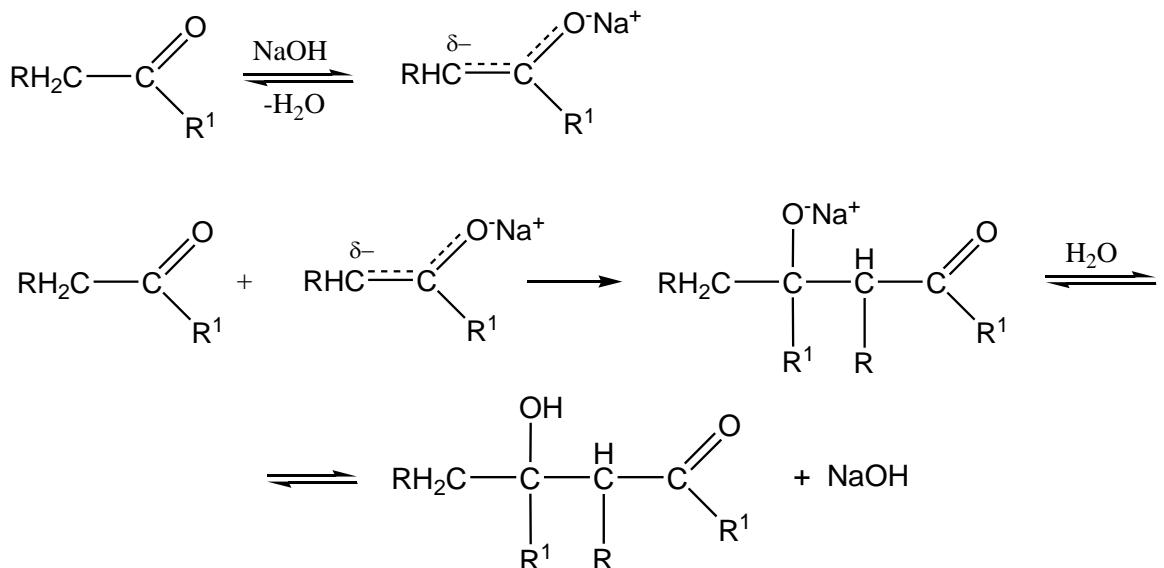


Mazkur reaksiyada avvalo karbonil birikmaning protonlanadi, keyin gidrid-ion musbat zaryadlangan uglerod atomiga o'tkaziladi (*ionli gidridlash metodi*). Ionli gidridlashning ayrim holatlarida karbonil birikmalar uglevodorodlarga aylanadi. Karbonil guruhga C-nukleofillarning tabiatiga muvofiq ko'plab birikish reaksiyalar mavjud. Karbanion tabiatiga ega bo'lgan bir qator nukleofillar ma'lum. Bularga asosan S-M bog' tutuvchi metallorganik birikmalar kiradi.

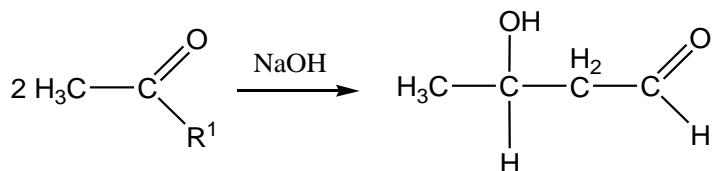


$\text{R}^2$ -uglevodorod qoldig'i alkil, alkenil, alkinil, aril tipida bo'lishi mumkin.

Birikish reaksiyasi natijasida alkanollarning hosilalari, alkanolyatlar hosil bo'ladi. Bu spirtlar olishning muhim metodi hisoblanadi. Karbonil birikmalarning muhim reaksiyalaridan biri - *aldol kondensatsiyasi* (yoki *aldol birikish*) aldegid yoki ketondan hosil qilingan karbanionni karbonil guruhga birikishiga asoslangan.

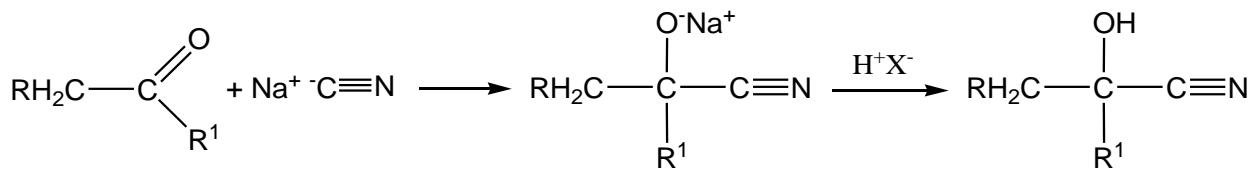


Aldol birikish reaksiyasida  $\beta$ -gidroksikarbonil birikmalar hosil bo‘ladi. Atsetaldegiddan aldol hosil bo‘lishini birinchi marta 1872 yilda rus kimyogari va kompozitori A.Borodin va fransuz kimyogari Sh.Vyurs bir-biridan mustaqil tarzda o‘rganganlar.

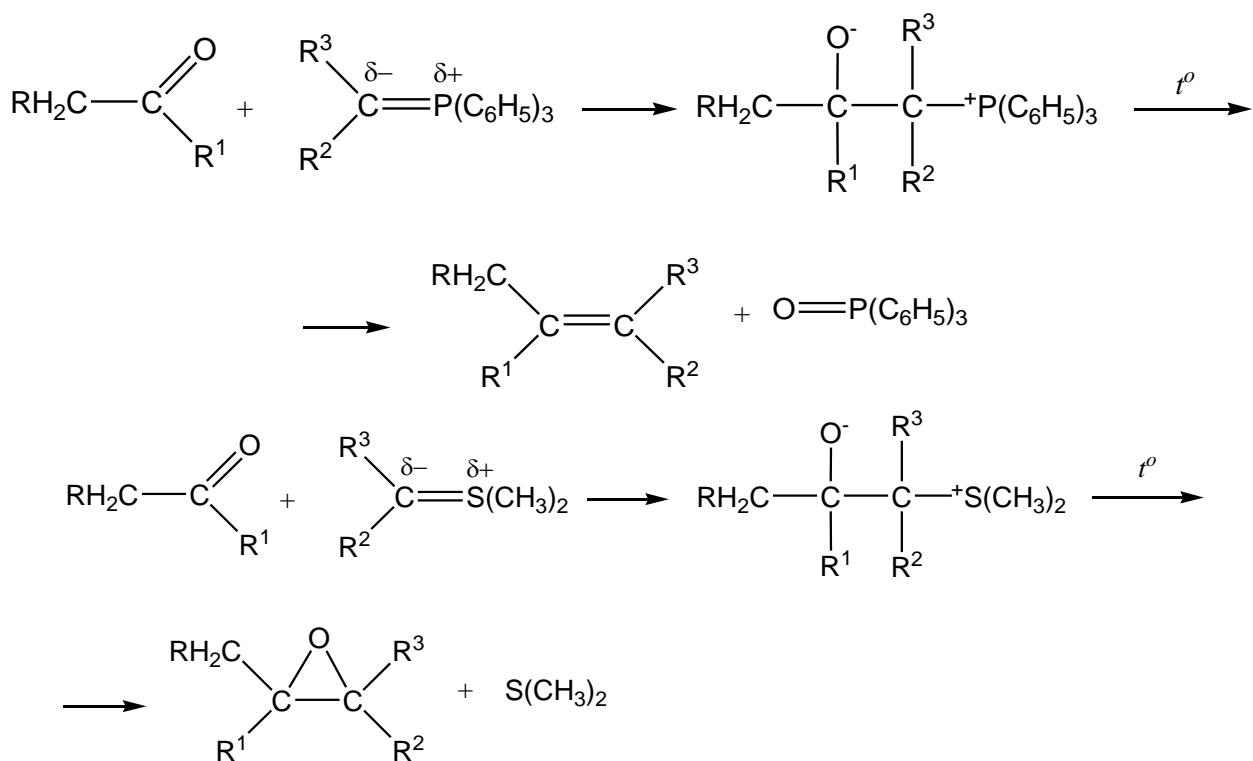


Ayrim holatlarda aldol birikish reaksiyalari kislota katalizatorlari ishtirokida boradi. Bunda neytral va kuchsiz C-nukleofil –enol- faollashgan karbonil guruhga birikadi. Aldol birikish reaksiyalari mahsulotlaridan suv molekulasi oson ajralib to‘yinmagan aldegidlar hosil bo‘ladi (kroton kondensatsiyasi). Karbonil birikmalarga nitroalkanlarning birikishi ham aldol kondensatsiyasi kabi tarzda boradi.

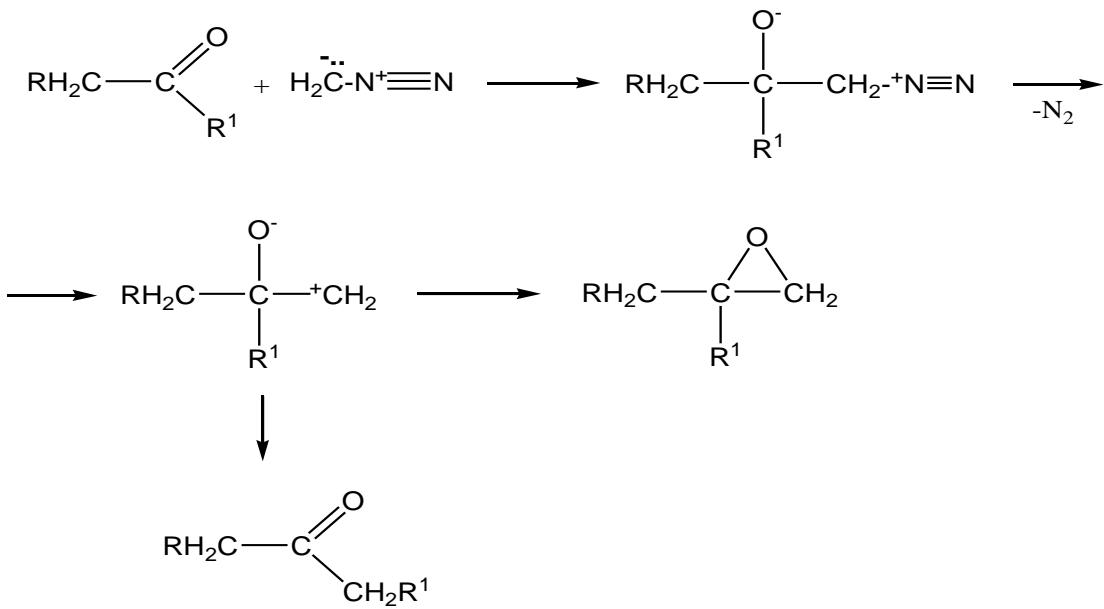
Vodorod sianid karbonil birikmalarga birikib  $\alpha$ -gidrokisnitrillar-siangidrinlar hosil qiladi:



Reaksiya qaytar bo‘lib, ishqoriy muhitda siangidrinlar siannid tuzga va karbonil birikmaga parchalanadi. Neytral S-nukleofillarga ayrim fosfonyiy va sulfoniylar ichki tuzlari (ilidlar) va diazoalkanlar ham kiradi. Fosfonyilidlar karbonil birikmalar bilan ta’sirlashib alkenlar (Vittig reaksiyasi), sulfonyilidlar esa epoksidlar hosil qiladi:

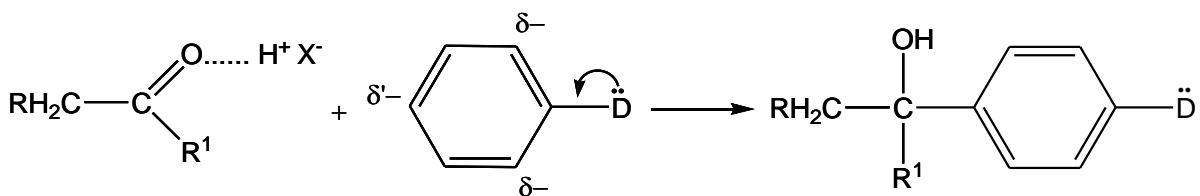


Diazometan va boshqa diazoalkanlar karbonil birikmalarga birikadi. Birikish mahsuloti azot ajralib chiqishi bilan parchalanib epoksidga aylanadi, yoki izomerlanib ketonga aylanadi:



Reaksiya Lyuis kislotalari ishtirokida boradi.

Alkenlar va elektronodonor guruqlar tutuvchi arenlar (enollar, yenaminlar, fenollar, arilaminlar, ba’zi holatlarda alkil o’rnbosar tutuvchi alkenlar) neytral S-nukleofillar hisoblanadi. Yenollar va yenaminlar ikkitadan, ya’ni C va O, C va N atomlarida reaksiya markaziga ega bo’lgan nukleofillardir. Fenollar va arilaminlar *o*- va *p*- holatlardagi uglerod atomlarida va O- yoki N-atomlarida reaksiya markazlariga ega. Karbonil birikmalarini neytral S-nukleofillar bilan reaksiyasini amalga oshirish uchun karbonil guruhni protonlab faollashtirish zarur. Kislota katalizatori ishtirokida karbonil birikmalar fenollar va arilaminlar bilan reaksiyaga kirishadi.

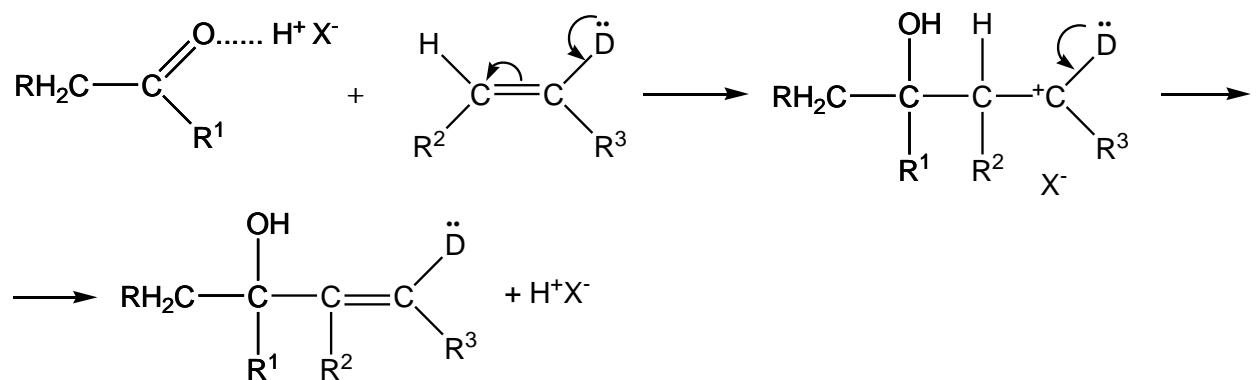


D= -OH, -NR<sub>2</sub>

Agar D birlamchi yoki ikkilamchi aminoguruh bo’lsa azot atomida parallel reaksiya ketadi. Fenollar va arilaminlar bilan boradigan reaksiya birinchi

bosqichda to‘xtab qolmaydi va nukleofilning ikkinchi molekulasi bilan reaksiya davom etadi.

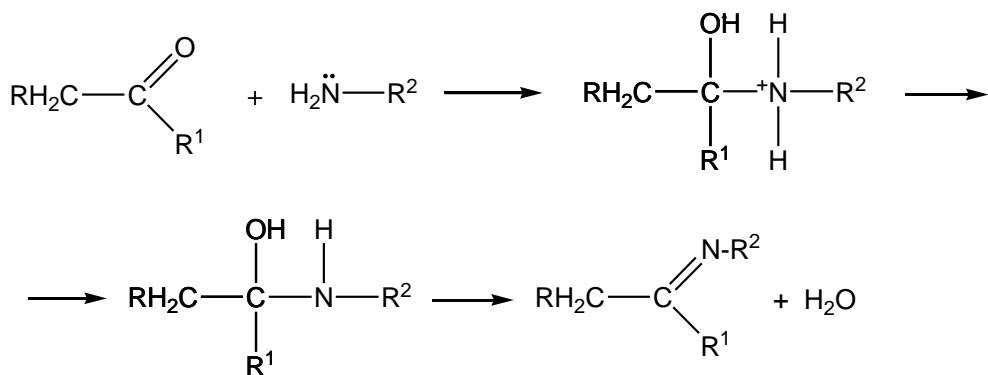
Karbonil birikmalarni nukleofil alkenlar bilan reaksiyasini quyidagicha tasvirlash mumkin:



D= -OH, -NR<sub>2</sub>

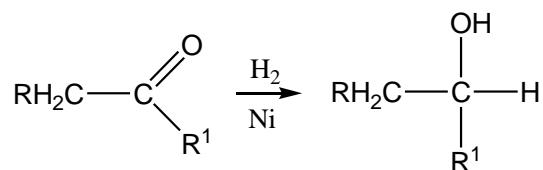
Agar D= Alk yoki S<sub>6</sub>N<sub>5</sub> bo‘lsa reaksiya yanada murakkabroq boradi va 1,3-dioksanlar hosil bo‘ladi. Bu ayniqsa formaldegid uchun xarakterlidir (Prins reaksiyasi). Karbonil guruhlarga N-nukleofillarning birikish reaksiyalariga ammiakni, birlamchi va ikkilamchi aminlarni, gidrazin va uning hosilalarini, gidroksilaminni birikish reaksiyalarini misol qilish mumkin.

Ammiak va birlamchi aminlarning birikishini umumiyl tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:

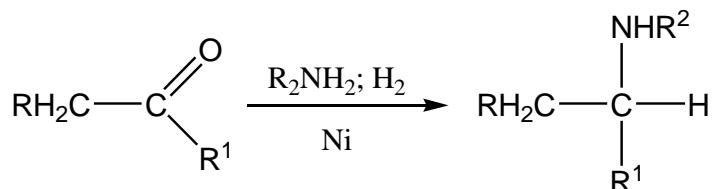


Reaksiya deyarli doimo bir molekula suv ajralib chiqishi va S=N bog‘ining hosil bo‘lishi bilan tugaydi. Ayrim holatlardagina keyingi o‘zgarishlar-oligomerlanish, geterotsiklik birikmalar hosil bo‘lishi kuzatiladi.

**Karbonil birikmalarni qaytarilishi.** Karbonil birikmalar tegishli spirtlar yoki uglevodorodlargacha qaytarilishi mumkin. Kompleks gidridlar va silanlar bilan qaytarish reaksiyalar nukleofil birikish reaksiyalar sifatida yuqorida ko‘rib o‘tildi. Katalitik gidridlash reaksiyalarida spirtalar hosil bo‘ladi:

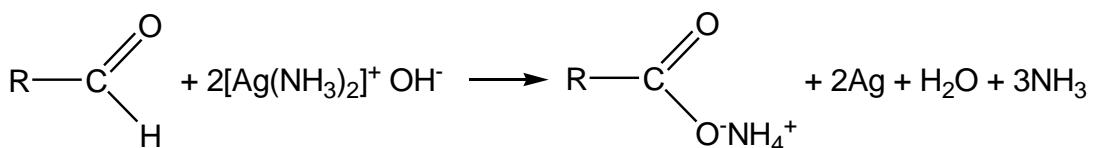


Ammiak yoki aminlar ishtirokida qaytarish natijasida tegishli alkilaminlar hosil bo‘ladi (karbonil birikmalarni qaytarib aminlash yoki ammiak yoki aminlarni qaytarib alkillash).



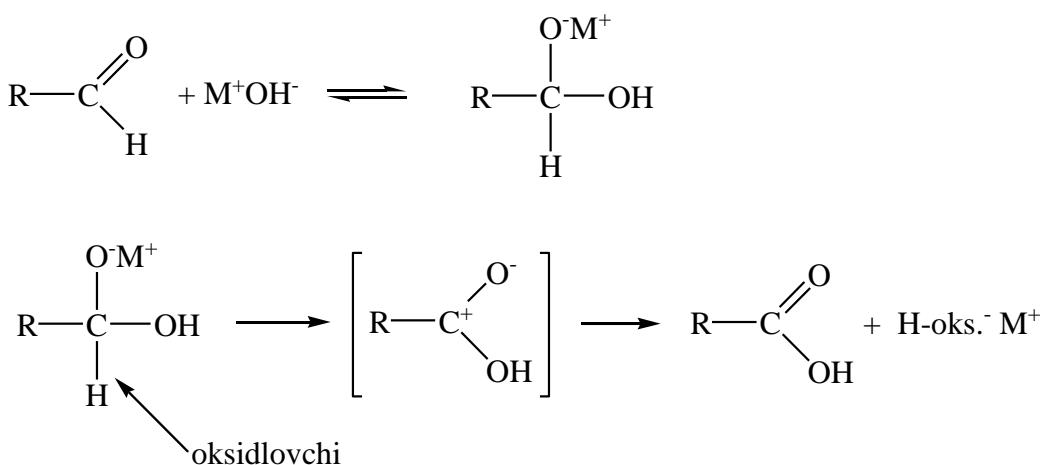
**Karbonil birikalarning oksidlanishi.** Aldegidlar har xil oksidlovchilar ta’sirida oson oksidlanadi. Oksidlanish natijasida karbon kislotalar hosil bo‘ladi.

Aldegidlar bir qator noorganik oksidlovchilar ta’sirida oksidlanadi, ya’ni reaksiyada qaytaruvchi sifatida ishtirok etadi. Masalan, kuchsiz ishqoriy muhitda aldegidlar kumush ionini kumush metalligacha qaytaradi, ya’ni “*kumush ko‘zgu*” reaksiyasi kuzatiladi. Reaksiya ammiak ishtirokida boradi,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ -kompleksi (Tollens reaktiv) oksidlovchi reagent hisoblanadi.



Ishqoriy muhit va ammiakning mavjudligi yonaki reaksiyalarga ham sabab bo‘ladi (aldol birikish, iminlar va ularning oligomerlari hosil bo‘lishi). Ayrim aldegidlar ishqoriy muhitda qizdirilganda Feling reaktivini ham qaytaradi. Reaksiya natijasida qizil rangli  $\text{Cu}_2\text{O}$  ajralib chiqadi. Reaksiyaning imkoniyati cheklangan, masalan atsetaldegid va arenkarbaldegidlar bunday reaksiyaga kirishmaydi.

Aldegidlarni karbon kislotalarga aylanishi ikkita elektron va vodorod atomini ajralishi bilan bog‘liq. Reaksiya gidroksil guruhning birikishi bilan osonlashadi. Umuman olganda ushbu jarayon oksidlovchi tomonidan gidrid-ionni ajratib olinishi sifatida izohlash mumkin:



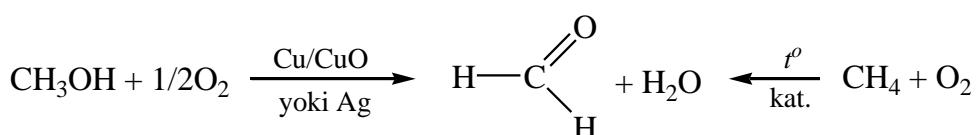
Amalda jarayon bundan ham murakkab tarzda borishi mumkin. “Kumush ko‘zgu” reaksiyasiga va Feling reaksiyasiga ishqoriy muhitda oksidlanadigan boshqa organik birikmalar, masalan,  $\alpha$ -gidroksiketonlar ham kirishadi.

Ketonlar oksidlovchilar ta’siriga chidamli, faqat kuchli oksidlovchilar ta’sirida qizdirilganda oksidlanadi. Reaksiya natijasida uglerod-uglerod bog‘i karbonil guruhning ikkala tomonidan uziladi va to‘rt xil karbon kislotaning aralashmasi hosil bo‘ladi.

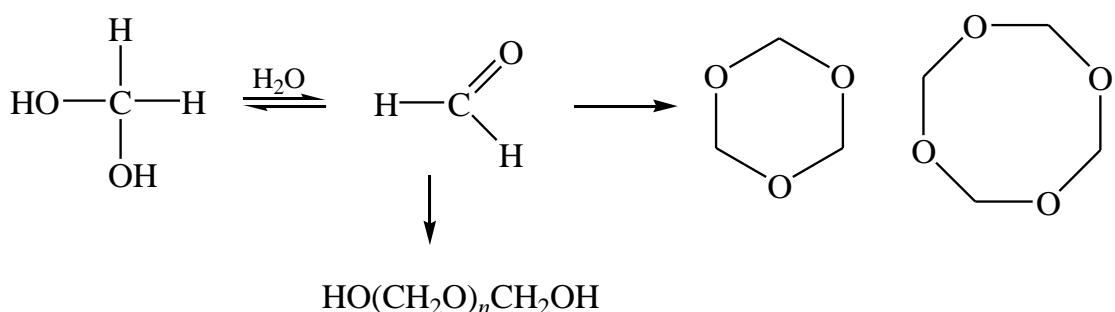


**Muhim vakillari.** Formaldegid. O‘tkir hidli, rangsiz gaz. Suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Stabillash uchun 5-15 % metil spirti qo‘shilgan 35-37 % li suvli eritmasi *formalin* deyiladi.

Formaldegid sanoat miqyosida ko‘p miqdorda olinadi. Asosan metanolni katalitik oksidlab olinadi. Shuningdek metanni katalitik oksidlash ham qo‘llaniladi:



Formaldegid suvli eritmalarda suvni oson biriktirib oligomerланади ва polimerланади. Uning chiziqli va siklik oligomerlari ma’lum.

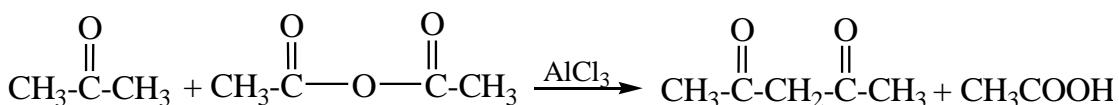


Suvli eritmalari vakuumda bug‘latilganda oligomerlar va  $n=8-100$  bo‘lgan polimer aralashmasidan iborat, *paraform* deb nomlanuvchi rangsiz kukun hosil bo‘ladi. Paraform organik sintezda gazsimon formaldegid o‘rniga ishlataladi. Formaldegid har polimerlar olishda keng qo‘llaniladi. Suvsiz formaldegidni inert erituvchilarda polimerlab yuqori molekulali poliformaldegid olinadi ( $n \approx 1000$ ).

Polimer 170-180 °C da yumshaydi, undan tolalar, plyonkalar va konstruksion detallar olishda foydalaniladi.

Formaldegid organik sintezda gidroksimetil, xlormetil va aminometil guruhlar kiritish uchun, qaytarish uchun ishlatiladi.

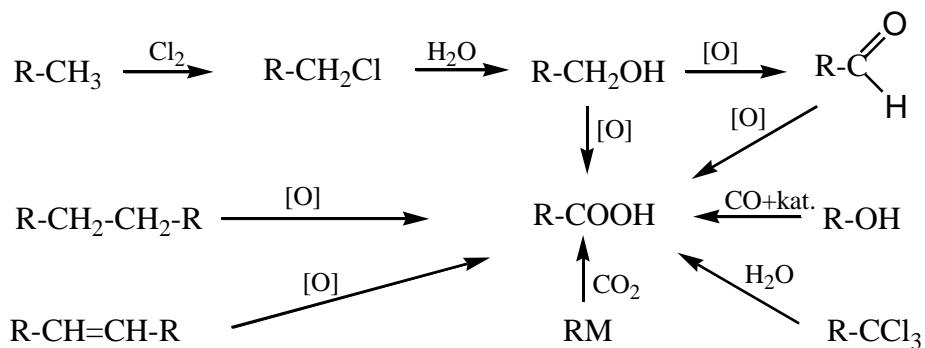
**2. Ketonlarni Lyuis kislotalari ishtirokida atsillash.** Ketonlarga karbon kislotalarning angidridlari yoki galogenangidridlari ta'sir ettirilganda ham diketonlar hosil bo'ladi. Reaksiya Lyuis kislotalari ishtirokida boradi.



## **14 BOB. KARBON KISLOTALAR. IZOMERIYASI, NOMENKLATURASI, OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA KIMYOVİY XOSSALARI. AMINOBIRIKMALAR IZOMERIYASI, NOMENKLATURASI, OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA KIMYOVİY XOSSALARI.**

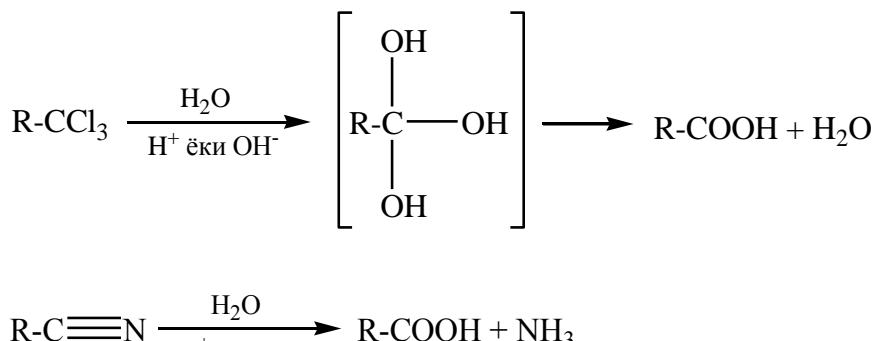
### **14.1-§. To'yingan monokarbon kislotalar.**

Monokarbon kislotalar organik birikmalarni oksidlash, galogenli hosilalarni gidroliz qilish yo'li bilan, hamda metallorganik birikmalar asosida olinadi. Spirtlarni, efirlarni, galogenuglevodorodlarni karbonillash reaksiyasi muhim sanoat metodi hisoblanadi. bundan tashqari bir qator spetsifik metodlar ham mavjud. Ayrim monokarbon kislotalar tabiiy manbalardan ham olinadi.



**1. Oksidlash reaksiyalari.** Ko‘plab organik birikmalar oksidlangunda karbon kislotlar hosil bo‘ladi. Oksidlovchi sifatida katalizatorlar (Co, Mn tuzlari) ishtirokida havo kislorodi, noorganik ( $H_2O_2$ ,  $CrO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $NO_2$ ) va organik oksidlovchilar (peroksikislotalar, gidroperoksidlar) ishlatiladi.

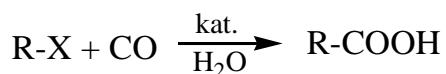
**2. Gidroliz reaksiyalari.** Trixlormetil va nitril guruh tutuvchi birikmalar, ba’zan murakkab efirlar va amidlar hidroliz qilinganda karbon kislotalar hosil bo‘ladi:



**3. Metallorganik sintez.** Faol metallorganik birikmalar  $SO_2$  bilan reaksiyaga kirishib karbon kislotalarning tuzlarini hosil qiladi:

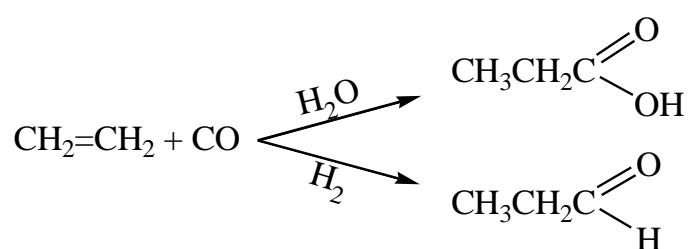


**4. Karbonillash reaksiyalari.** Uglerod (II) oksidi maxsus katalizatorlar ishtirokida yuqori temperaturada va yaxshisi bosim ostida spirtlar, galogenuglevodorodlar, oddiy va murakkab efirlar bilan ta’sirlashib karbon kislotalar hosil qiladi:

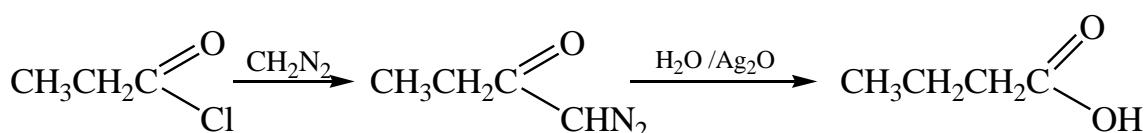


Katalizator sifatida kobalt va rodiy karbonillari  $NSo(SO)_4$ ,  $Rh(CO)L_3$ ,  $Rh(CO)L_2$  qo'llaniladi. Reaksiya temperaturasi  $100-200$  °S, bosim  $0,1$  MPa dan  $20$  MPa gacha. Rodiy karbonillari effektivroq hisoblanadi. Katalizator ishtirokida uglerod oksidi molekulalari alkullanadi.

Ayni sharoitlarda alkenlar ham karbon kislotalar hosil qiladi. Alkenlar vodorod ishtirokida karbonillansa aldegidlar hosil bo'ladi:

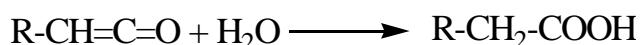


Karbonillash reaksiyalari ayrim karbon kislotalar olishning sanoat usullari hisoblanadi. Karbon kislotalar galogenangidridlarga diazometan ta'sir ettirib ham olinadi. Bunda uglerod zanjiri bittaga uzayadi:

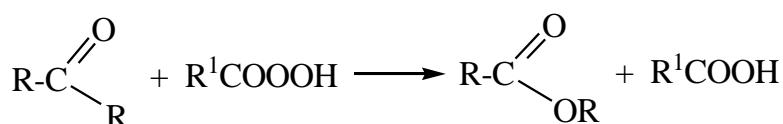


Mazkur reaksiya Arndt-Eystert reaksiyasi deb yuritiladi.

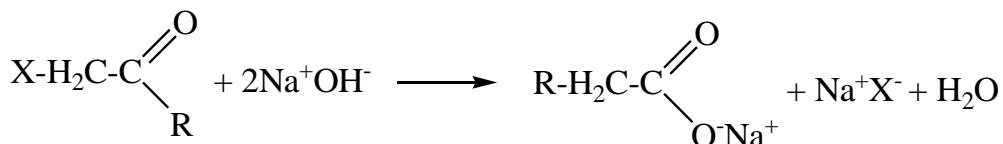
Ketenlarga suv birikishi natijasida ham karbon kislotalar hosil bo'ladi:



Ketonlar peroksikislotalar ta'sirida o'ziga xos oksidlanishga uchraydi. Bunda murakkab efir va karbon kislota hosil bo'ladi (Bayer-Villiger reaksiyasi):



Favorskiy qayta guruhlanishi natijasida kuchli asoslar ta'sirida  $\alpha$ -galogenketonlardan karbon kislotalarning tuzlari hosil bo'ladi:



Karbon kislotalar murakkab efirlar, angidridlar va amidlar gidrolizi natijasida ham hosil bo'ladi.

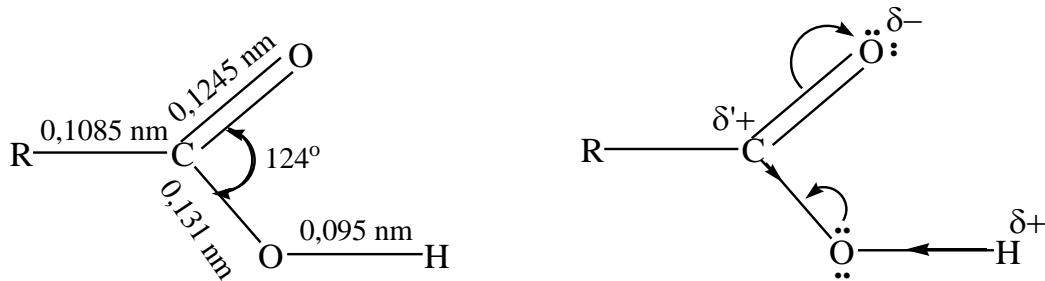
To'yingan monokarbon kislotalar o'ziga xos o'tkir hidli rangsiz suyuq yoki kristall moddalardir. Yuqori karbon kislotalar ( $S_{15}$ - $S_{18}$ ) kuchsiz stearin hidiga ega.

Birikma	T. s., °C	T. q., °C	$d_4^{20}$
HCOOH	8,4	100,7	1,22
CH <sub>3</sub> COOH	16,6	118,1	1,049
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-22,4	141,1	0,992
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-7,9	163,5	0,959
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOH	-47	154,4	0,949
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-34,5	187	0,942
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	-37,6	176,7	0,937 (15 °C)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	64	271 (13,3 kPa)	0,853 (62 °C)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	69,4	291 (13,3 kPa)	0,847 (69 °C)

To'yingan monokarbon kislotalar ancha yuqori qaynash temperaturalariga ega (nima uchun?).

Elektronografik tadqiqotlar natijariga ko'ra karbon kislotalarning molekulalarida karbonil va gidroksil guruhlar mavjud. S=O bog'i ketonlardagiga

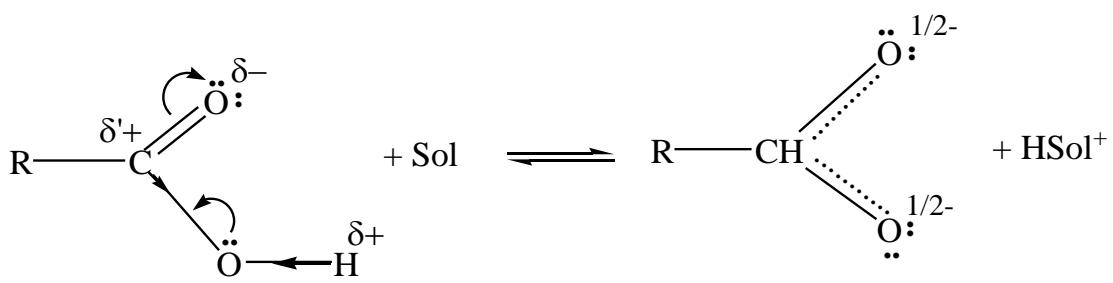
qaraganda uzunroq, S-O bog'i esa spirtlardagiga qaraganda qisqaroq. Bu kislород atomining elektron sistemasini karbonil guruh bilan o'zaro ta'sirini ko'rsatadi:



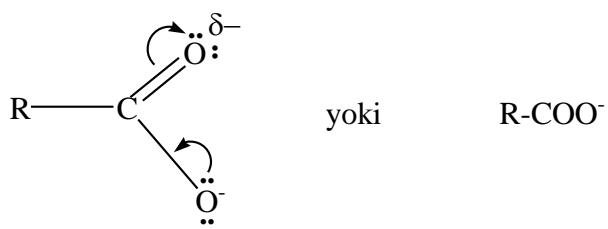
Gidroksil guruhdagi kislород atomining taqsimlanmagan elektronlari karbonil guruhning  $\pi$ -elektronlari bilan ta'sirlashadi, shuning uchun elektronodonor ta'sirni (+M) namoyon qiladi. Natijada O-H bog'inining qutbliligi ortadi, uglerod atomidagi musbat zaryad karbonil birikmalarga qaraganda biroz kamayadi. Bir vaqtning o'zida kislород atomlarining elektronoakseptor effekti namoyon bo'ladi. Shunday qilib, karboksil guruhda kuchli qutblangan musbat zaryadlangan vodorod atomi va uglerod atomi mavjud bo'lib, ular elektrofil markazlar hisoblanadi. Kislород atomlari esa nukleofil markazlar hisoblanadi.

**Kimyoviy xossalari.** Monokarbon kislotalar ko'p tomonlama reaksiyon qobiliyatga ega. Bu asosan karboksil guruh bo'yicha boradigan reaksiyalarda ko'rindi. Bundan tashqari  $\alpha$ -uglerod atomi bo'yicha boradigan reaksiyalar ham ma'lum. Bog'larni termik parchalash va karboksil guruhni parchalashning boshqa usullari ham mavjud.

Karbon kislotalarning eritmalarini solvatlangan proton va karboksilat-anion hosil bo'lishi bilan ionlanadi.



Karboksilat-ion simmetrik tuzilgan. Odatda u quyidagicha tasvirlanadi:



### Ayrim karbon kislotalarning ionlanish konstantasi pK<sub>a</sub> (H<sub>2</sub>O, 25 °C)

Kislota	pK <sub>a</sub>	Kislota	pK <sub>a</sub>
HCOOH	3,75	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,82
CH <sub>3</sub> COOH	4,76	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COOH	5,03
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,87	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4,90

Monokarbon kislotalar ichida eng kuchlisi chumoli kislotasi hisoblanadi. Alkil guruhlarning ortishi bilan alkil guruhlarning elektronodonor ta'siri natijasida kislotalilik kamayadi.

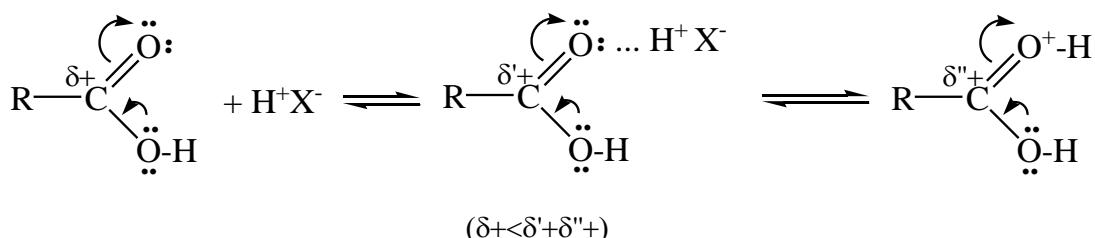
Karbon kislotalarning tuzlari suvli eritmalarda qisman gidrolizlanadi:



Karbon kislotalarning tuzlari trivial lotincha nomlanadi. Agar bunday nomi mavjud bo'lmasa karboksilat- suffiksi qo'llaniladi. Masalan,

HCOO <sup>-</sup> M <sup>+</sup>	formiatlar
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> M <sup>+</sup>	atsetatlar
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> M <sup>+</sup>	propionatlar
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> M <sup>+</sup>	butiratlar
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COO <sup>-</sup> M <sup>+</sup>	izobutiratlar
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> M <sup>+</sup>	valeratlar
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup> M <sup>+</sup>	pivalatlar
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> COO <sup>-</sup> M <sup>+</sup>	siklogeksankarboksilatlar

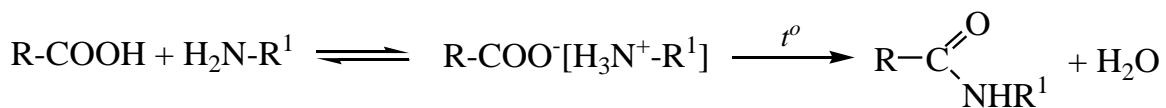
Kislotali muhitda (pH<3) karbon kislotalar deyarli ionlanmaydi, faqat proton karbonil guruhga birikishi mumkin:



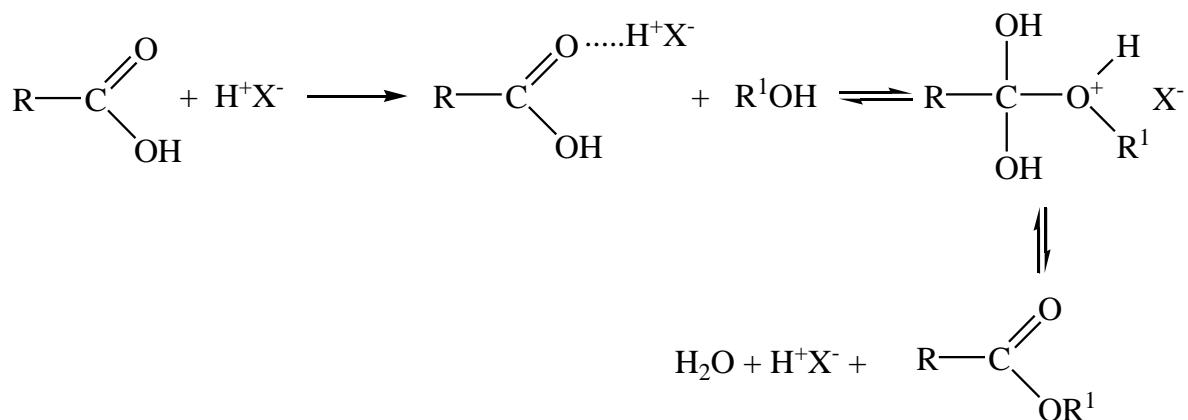
Avval barqaror vodorod bog‘lar vujudga keladi, muhitning kislotaligi ortishi bilan protonlangan karbon kislotaning konsentratsiyasi ortadi. Vodorod bog‘ning hosil bo‘lishi va karbon kislotaning protonlanishi natijasida karbonil guruhdagi uglerod atomida musbat zaryadning hissasi ortadi. Protonlangan holatda ikkala kislorod atomi deyarli bir xil bo‘lib qoladi. Karbon kislotalarning asosliligi ketonlarning asosliligiga yaqin keladi, lekin oddiy efirlarning asosliligidan ancha kam. Misol uchun 1 M li sulfat kislota eritmasida protonlangan karbon kislotaning miqdori 0,001 % dan ortmaydi. 70 % li sulfat kislota eritmasida esa protonlangan karbon kislota miqdori 50 % ga yetadi. Protonlangan karbon kislotaning miqdori kam bo‘lishiga qaramasdan reaksiyon muhitda ozgina miqdorda kuchli kislotaning bo‘lishi karbon kislotalarning reaksiyon qobiliyatiga sezilarli ta’sir ko‘rsatadi. Kuchli asoslar karbon kislotalar bilan ta’sirlashib tuzlar hosil qiladi. Kuchsiz asos hisoblanadigan nukleofillar karbonil guruhga birikishi mumkin, oxir oqibatda karbon kislotaning hosilasi chiqadi, ya’ni nukleofil reagentning atsillanishi sodir bo‘ladi. Aksariyat holatlarda reaksiya kislotalar ishtirokida boradi. Kompleks gidridlar karbon kislotalar bilan ta’sirlashganda vodorod ajralib chiqadi va karbon kislotaning tuzi hosil bo‘ladi. Reagent mo‘l miqdorda olinganda yuqori temperaturada karbon kislotalar birlamchi spirtlargacha qaytariladi:



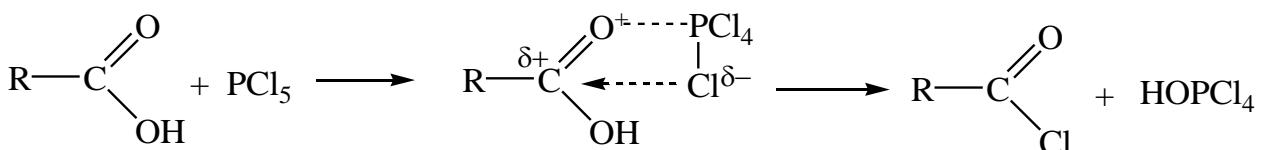
Ammiak, aminlar, gidrazin va boshqa N-nukleofillar karbon kislotalar bilan ta’sirlashganda ammoniy tuzlari hosil qiladi. Faqat yuqori temperaturalarda kislota amidlari hosil bo‘ladi:



Spirtlar kabi neytral O-nukleofillar karbon kislotalar bilan kislotalar ishtirokida ta'sirlashib murakkab efirlar hosil qiladi.



Galogenid-ionlar karbon kislotalar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Faqat maxsus galogenlovchi reagentlar, masalan  $PCl_3$ ,  $PCl_5$ ,  $PBr_3$ ,  $PI_3$ ,  $SOCl_2$ , ta'sirida atsilgalogenidlар hosil bo'ladi. Masalan,

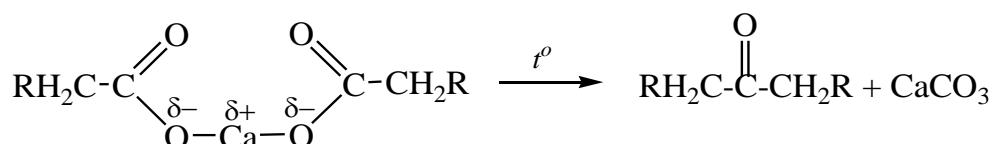


Karbon kislotalar kuchsiz nukleofillar sifatida faqat juda kuchli reagentlar bilan ta'sirlashadi. Birikish kislorod atomi bo'yicha boradi.

Kuchsiz elektrofil reagentlar bilan reaksiya o'tkazish uchun karboksil guruhni aktivlash zarur. Buning uchun u karboksilat-ionga aylantiriladi, keyin alkillash, atsillash va boshqa reaksiyalarni o'tkazish mumkin:



Karbon kislotalar molekulasining  $\alpha$ -uglerod atomidagi vodorod atomlari faol bo‘lib, almashinish reaksiyasiga kirisha oladi. Karbon kislotalarning tuzlari, ayniqsa ishqor bilan  $300\ ^\circ\text{C}$  va undan yuqori temperaturada qizdirilganda uglevodorod va karbonat angidrid hosil bo‘ladi, ya’ni dekarboksillanish reaksiyasi ketadi. To‘yingan karbon kislotalarning Ca, Ba, Th va Ce li tuzlari parchalanganda asosan ketonlar hosil bo‘ladi. Bunda hosil bo‘lgan karbanionning ichki molekulyar atsillanishi boradi.



Karboksilat-ion elektrokimyoviy yoki kimyoviy oksidlanganda ham dekarboksillanish sodir bo‘ladi. Karboksil ralikal karboksilat-ionsidan ko‘ra osonroq dekarbokisllanadi.

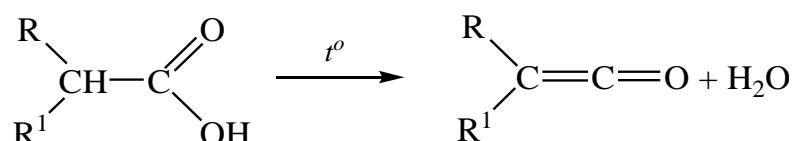
Karbon kislotalarning kumushli yoki simobli tuzlari brom yoki iod ta’sirida ham dekarboksillanadi (Xunslikker reaksiyasi).



Reaksiyani bevosita kislotaning o‘zi bilan o‘tkazish ham mumkin.



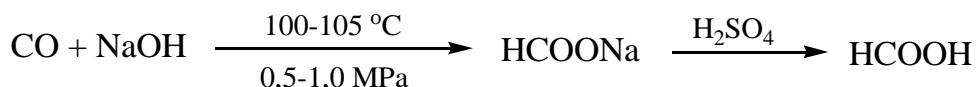
Karbon kislotalar  $700-800\ ^\circ\text{C}$  da termik parchalansa ketenlar hosil bo‘ladi.



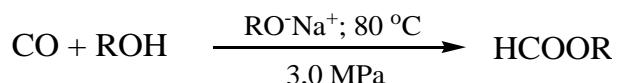
**Muhim vakillari.** Chumoli kislotasi-o‘yuvchi xususiyatga ega bo‘lgan o‘tkir hidli, rangsiz suyuqlik. Suv bilan yaxshi aralashadi. Birinchi marta 17-asrda

qizil chumolilardan suv bug‘i bilan haydab olingan. Tabiatda ayrim hasharotlarning bezlarida va chayono‘t tarkibida uchraydi.

Sanoatda chumoli kislotasi o‘yuvchi natriy va is gazini bosim ostida qizdirib olinadi.



Is gazi va spirtlar alkoksidlar ishtirokida chumoli kislotasining efirlarini hosil qiladi.



Chumoli kislotasi boshqa karbon kislotalardan farqli ravishda bir tomonidan aldegid guruhi tutadi. Natijada chumoli kislotasi qaytaruvchi xossasini namoyon qiladi, oksidlovchilar ta’sirida karbonat kislotasiga aylanib suv va karbonat angidridga parchalanadi.



Chumoli kislotasi konsentrangan sulfat kislotasi ta’sirida is gazi va suvgaga parchalanadi. Ushbu reaksiya karbon kislotalari ichida faqat chumoli kislotasiga xosdir.

Chumoli kislotasi formamid, dimetilformamid, oksalat kislotasi va boshqa moddalar olish uchun ishlataladi.

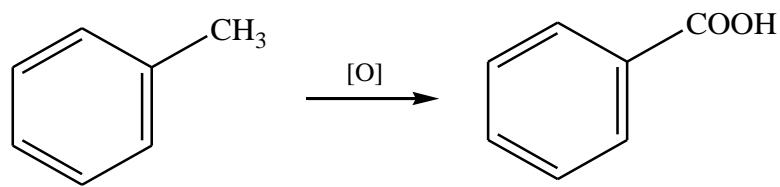
**Aromatik monokarbon kislotalar.** Aromatik monokarbon kislotalarga benzol xalqasi karboksil guruh bilan bevosita yoki bilvosita bog‘langan birikmalar

kiradi. Aromatik monokarbon kislotalarning nomi kislotaning tuzilishiga bog‘liq. Aksariyat aromatik kislotalar trivial nomlarini saqlab qolgan.

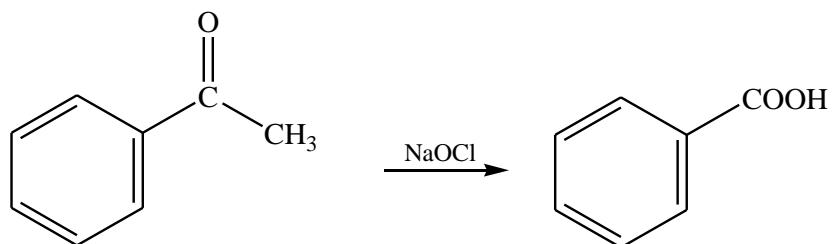
Formula	Nomlash		
	Trivial	Kislota nomi bilan	Karbon kislota nomi bilan
	Benzoy kislotasi		Benzol karbon kislotasi
	o-Toluil kislotasi		o-Toluol karbon kislotasi
	Fenilsirka kislotasi	Feniletan kislotasi	
	Dolchin kislotasi	trans-3-Fenil-propen kislotasi	
			Naftalin-2-karbon kislotasi

**Olinishi.** Aromatik monokarbon kislotalar asosan alkilarenlardan, ko‘proq metilarenlardan olinadi. Bunda benzol xalqasida karboksil guruh tutuvchi aromatik karbon kislotalar hosil bo‘ladi.

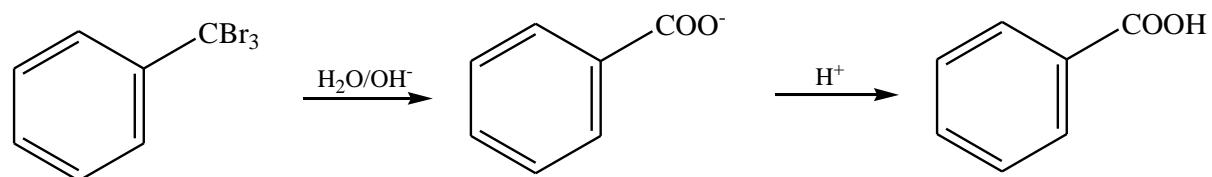
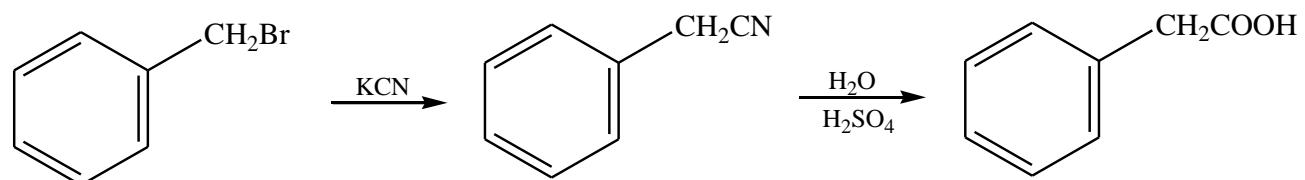
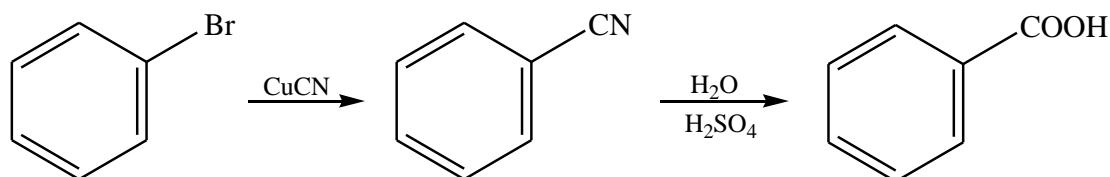
Oksidlovchi sifatida  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$  yoki kobalt va marganets tuzlari ishtirokida kislorod ishlatiladi.



Metilarilketonlarni oksidlash ham mumkin. Oksidlovchi sifatida odatda gipokloritlardan foydalaniladi.

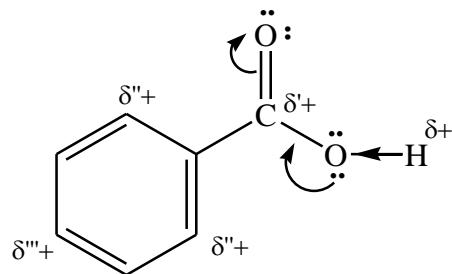


Nitrillar, galogenmetilarenlar gidroliz qilinganda ham aromatik karbon kislotalar hosil bo‘ladi.



Yuqoridagi usullardan tashqari aromatik karbon kislotalar olishda metallorganik sintez, karbonillash va boshqalardan ham foydalaniladi.

**Fizik xossalari va tuzilishi.** Aromatik monokarbon kislotalar rangsiz kristall moddalardir, ayrim vakillari xushbo‘y hidga ega. Karboksil guruhi benzol xalqasi bilan bevosita bog‘langan kislotalarda tutash elektron sistema hosil bo‘ladi. Karboksil guruhi elektronoakseptor guruhi sifatida ta’sir etadi.



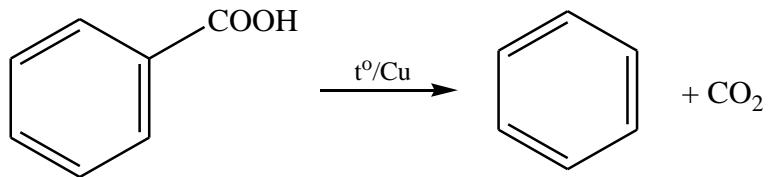
**Kimyoviy xossalari.** Aromatik monokarbon kislotalarning kislota xossalari  $\alpha, \beta$ -to‘yinmagan kislotalarning xossalalaridan kuchliroq. Karboksil guruhi benzol xalqasidan uzoqlashishi bilan kislota xossasi kamayadi.

### Ayrim aromatik monokarbon kislotalarning ionlanish konstantasi

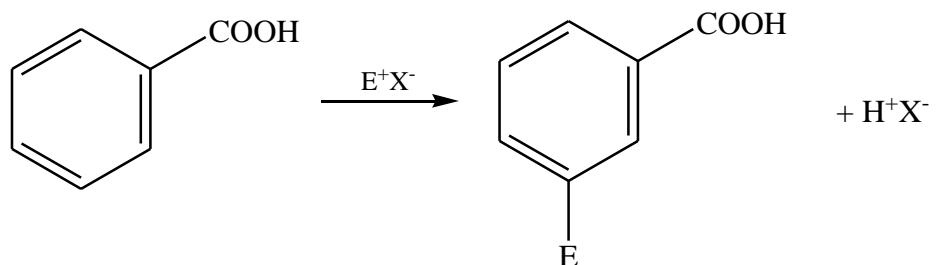
$pK_a$  ( $H_2O$ , 25 °C)

Kislota	$pK_a$	Kislota	$pK_a$
Benzoy kislotasi	4,17	Naftalin-1-karbon kislota	3,70
Fenilsirka kislotasi	4,31	Naftalin-2-karbon kislota	4,16
Dolchin kislotasi	4,44		

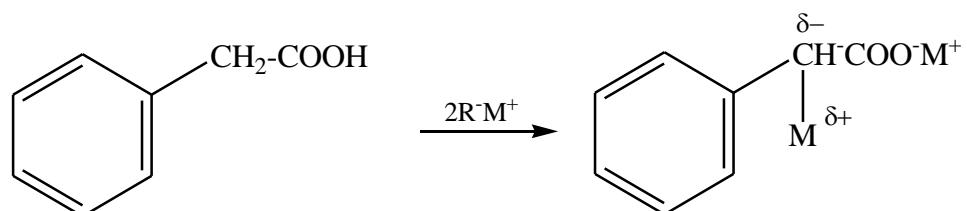
Aromatik monokarbon kislotalar karboksil guruhi bo‘yicha to‘yingan monokarbon kislotalar xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Aromatik karbon kislotalar mis kukuni ishtirokida, yoki ularning Ca, Cu li tuzlari 200 °C dan yuqori temperaturada qizdirilsa dekarboksillanadi.



Aromatik benzol xalqasi bo'yicha monokarbon kislotalar elektrofil reagentlar bilan ta'sirlashadi. O'rinbosar odatda meta-holatga yo'naltiriladi.

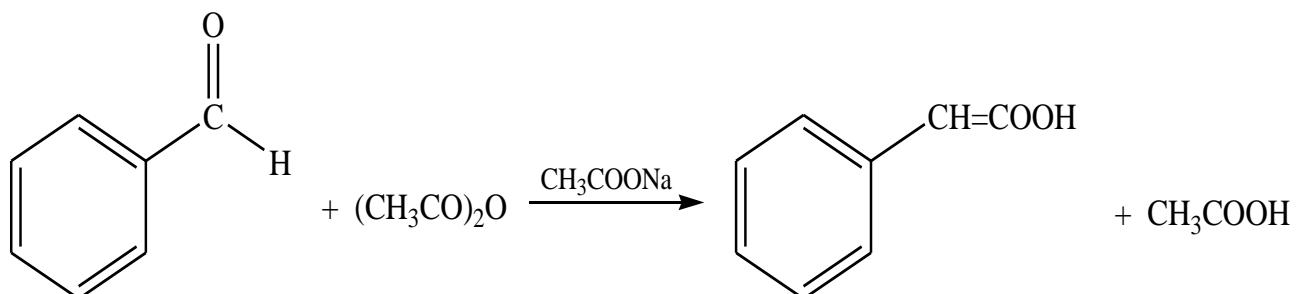


Arilsirka kislotalar molekulasida faollashgan metilen ( $-\text{CH}_2-$ ) guruhi mavjud bo'lganligi uchun ular metilen guruhi bo'yicha galogenlanish, kondensatsiya reaksiyalariga kirisha oladi. Arilsirka kislotalari metilen guruhi bo'yicha karbanion hosil qilishi mumkin. masalan metallorganik birikmalar ta'sirida tegishli anion hosil bo'lib, u o'z navbatida aldegidlar, ketonlar, angidridlar kabi har xil C-eletrofillar bilan ta'sirlashadi.



**Muhim vakillari.** Benzoy kislotasi-122 °C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda, yaproqchalar shaklida yaxshi kristallanadi, suv bug'i bilan oson haydaladi. Benzoy kislotasi bиринчи мarta tabiiy mahsulotlar-benzoy smolalaridan ajratib olingan. O'txo'r sut emizuvchilar organizmidan modda almashinushi

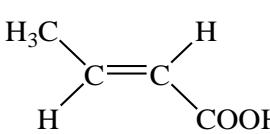
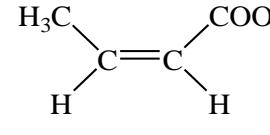
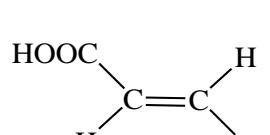
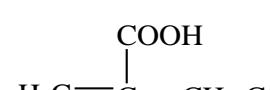
mahsuloti sifatida benzoy kislotasi gippur kislotasi (N-benzoilglitsin) shaklida siylik bilin ajralib chiqadi. Benzoy kislotasi sanoatda toluolni kobalt tuzlari ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi. Benzoy kislotasi sanoatda bo‘yoqlar, dorivor va xushbo‘y moddalar olishda ishlatiladi. Benzoy kislotasi bakteritsid xossaga ega. Uning natriyli tuzi oziq-ovqat mahsulotlarini konservalashda ishlatiladi. Fenisirka kislotasi-77 °C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda, shirin ta’mga ega. Benzilsianidni gidroliz qilib, yoki benzilxloridni karboksillab olinadi. Fenilsirka kislotasi dorivor va xushbo‘y moddalar olish uchun ishlatiladi. Dolchin kislotasi-133 °C da suyuqlanadigan, o‘ziga hidli rangsiz kristall modda. Dolchin kislotasi murakkab efir ko‘rinishida ayrim efir moylari, smolalar va balzam tarkibida uchraydi. Sintetik dolchin kislotasi suvsiz natriy atsetat ishtirokida benzaldegid va sirka angidrididan olinadi (U.Perkin, 1868).



Dolchin kislotasi xushbo‘y va dorivor moddalar ishlab chiqarish uchun ishlatiladi.

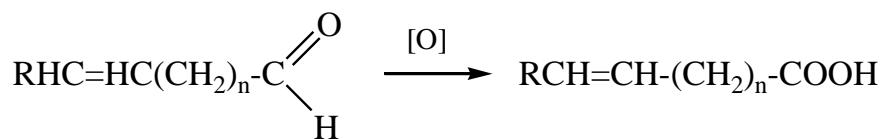
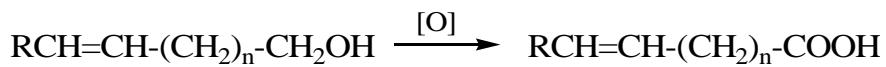
#### **14.2-§. To‘yinmagan karbon kislotalar.**

To‘yinmagan karbon kislotalar ham to‘yingan kislotalar kabi sinflanadi va nomalanadi.

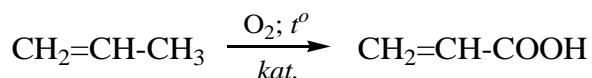
Kislota	Nomi		
	Trivial	Sistematik	Ratsional
$\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$	Akril kislotasi	Propen kislotasi	Etilenkarbon kislotasi
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{COOH}$	Metakril kislotasi	2-metilpropen kislotasi	Propen-2-karbon kislota
	Kroton kislotasi	Trans-buten-2 kislotasi	Sis-etilenlikarbon-1,2-kislota
	Izokroton kislotasi	Sis-buten-2 kislotasi	Trans-etilenlikarbon-1,2-kislota
	Malein kislotasi	Sis-buten-2 likislota	Propen-2 likarbon-1,2-kislota
	Fumar kislotasi	Trans-buten-2 likislota	
	Itakon kislotasi		

**To‘yinmagan monokarbon kislotalar.** To‘yinmagan monokarbon kislotalar olish to‘yingan monokarbon kislotalar olish metodlaridan foydalanish mumkin. Bundan tashqari spetsifik metodlari ham mavjud.

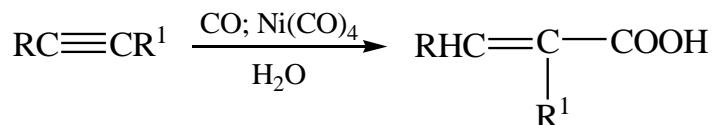
To‘yinmagan spirtlar yoki aldegidlar yumshoq sharoitlarda oksidlansa tegishli kislotalar hosil bo‘ladi.



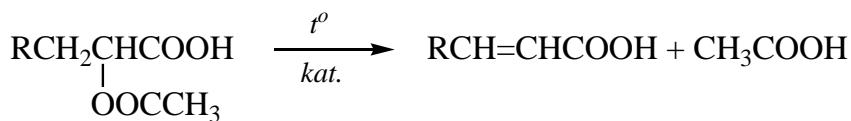
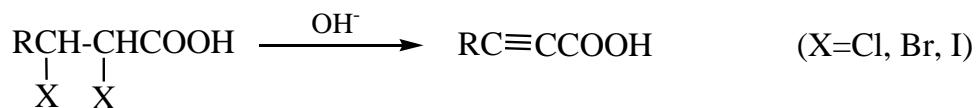
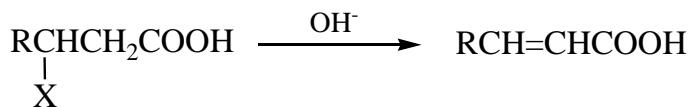
Ba’zan alkenlarni maxsus katalzatorlar ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlash mumkin:



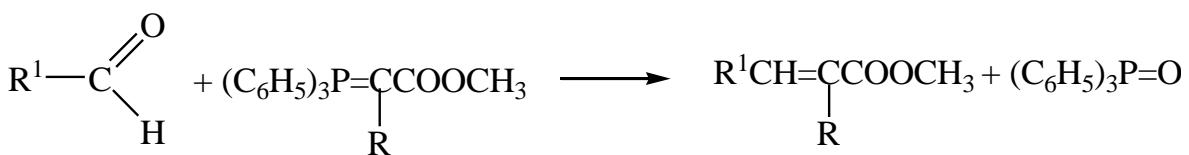
Alkinlar metallarning karbonillari ishtirokida is gazi bilan oson ta’sirlashadi va  $\alpha,\beta$ -to‘yinmagan monokarbon kislotalar hosil qiladi (V.Reppe).



Galogenkarbon kislotalar, oksikarbon kislotalar va ularning murakkab efirlari to‘yinmagan karbon kislotalarga aylantirilishi mumkin. Bunday yo‘l bilan asosan  $\alpha,\beta$ -to‘yinmagan monokarbon kislotalar olinadi.



Alkoksifosforanlar aldegidlar bilan oson reaksiyaga kirishib to‘yinmagan monokarbon kislotalarning murakkab efirlarini hosil qiladi:

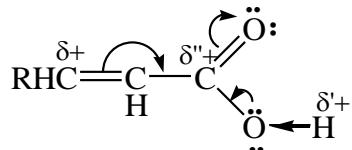


Ushbu yo‘l bilan tabiiy to‘yinmagan karbon kislotalar olinadi.

To‘yinmagan karbon kislotalar malon kislotasining aldegidlar bilan kondensatsiyasi natijasida ham hosil bo‘ladi (Knevenagel reaksiyasi, 1896 y.).

To‘yinmagan karbon kislotalar rangsiz suyuqliklar yoki oson suyuqlanadigan kristall moddalardir. Eng sodda vakillari suvda eriydi va o‘tkir hidga ega.

$\alpha,\beta$ -to‘yinmagan kislotalarning molekulasida bog‘langan qo‘shbog‘lar sistemasi mavjud. Buning natijasida qo‘shbog‘ning qutblanishi sodir bo‘ladi:



Agar karrali bog‘ karboksil guruhdan uzoqroqda bo‘lsa bog‘langan sistema hosil bo‘lmaydi.  $\alpha,\beta$ -to‘yinmagan monokarbon kislotalari, ayniqsa uchbog‘ tutuvchi kislotalar to‘yingan kislotlarga nisbatan kuchli kislotalar hisoblanadi. Bu bog‘langan sistemaning mavjudligi va  $\alpha$ -uglerod atomining gibrildanish holatining o‘zgarishi bilan bog‘liq.

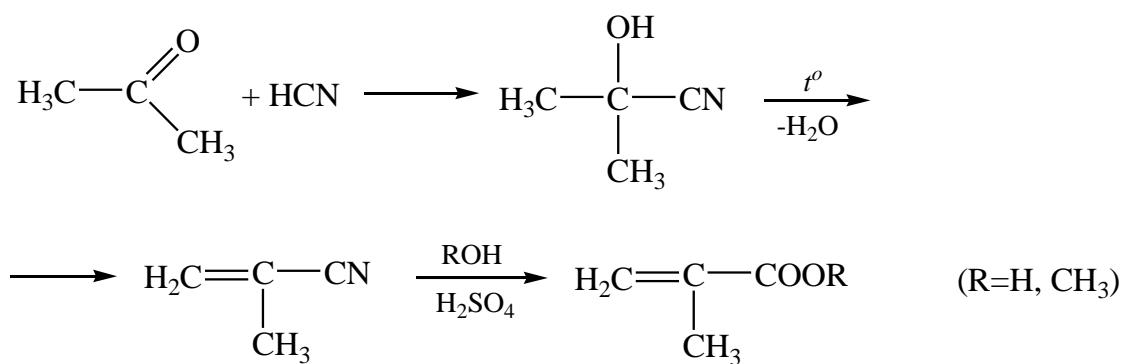
Kislota	pK <sub>a</sub> (H <sub>2</sub> O)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,87
CH <sub>2</sub> =CHCOOH	4,26
HC≡CCOOH	1,84

$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCOOH}$	2,6
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$	4,51

To‘yinmagan karbon kislotalar to‘yingan kislotlarga, alkenlarga (alkinlarga) xos bo‘lgan barcha reaksiyalarga, masalan polmerlanish reaksiyalariga kirishadi. Ayniqsa  $\alpha,\beta$ -to‘yinmagan kislotalar oson polmerlanadi. Bu  $\text{RCH}_2\text{CH}^*\text{COOH}$  ralikalning elektronni karboksil guruhda delokallanishi natijasida barqarorlashuvi bilan bog‘liq.

**Muhim vakillari.** Akril kislotasi-o‘tkir hidli rangsiz suyuqlik,  $141^\circ\text{C}$  da qaynaydi, suvda yaxshi eriydi. Atsetilen va  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dan yoki propenni katalitik oksidlab olinadi. Akril kislotasi oson polierlanadi, shuning uchun polimer materiallar olishda keng qo‘llaniladi. Ayniqsa uning efirlari, amidi va nitrili muhim sanoat ahamiyatiga ega.

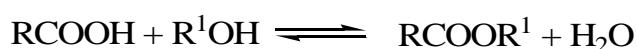
Metakril kislotasi ( $\alpha$ -metilakril kislotasi)-rangsiz suyuqlik,  $160,5^\circ\text{C}$  da qaynaydi. Ushbu kislota va uning efirlari atseton va vodorod sianiddan olinadi:



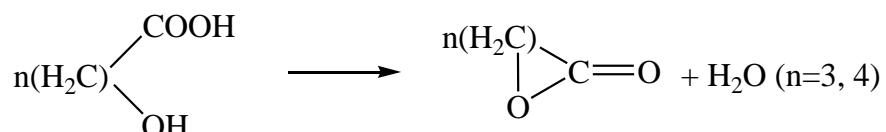
Polimerlar sanoatida metakril kislotasining metil efiri (metilmekrilat) qo‘llaniladi.

**Karbon kislotalarning murakkab efirlari.** Karbon kislotalarning murakkab efirlari spirtlarning karbon kislotalar, atsilgalogenidlar va angidridlarning o‘zi bilan o‘zaro ta’siri natijasida yoki karbon kislotalar tuzlarini alkillab olinadi. Shuningdek ayrim spetsifik metodlari ham mavjud. Masalan,

Tishenko reaksiyasi, Bayer-Villiger metodlari. Karbon kislotalarining siklik efirlari laktonlar deyiladi. Laktonlar  $\gamma$ - va  $\delta$ -gidroksikarbon kislotalarining ichki molekulyar sikllanishidan oson hosil bo‘ladi. Karbon kislota va spirt aralashmasida asta sekin murakkab efir hosil bo‘ladi. Reaksiya natijasida suv ham hosil bo‘ladi. Eterifikatsiya raksiyasi qaytar reaksiya hisoblanadi. Chunki murakkab efirlar suv bilan ta’sirlashib yana karbon kislota va spirtga aylanadi.



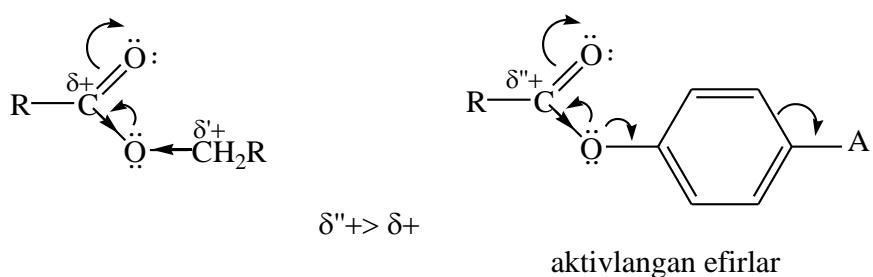
Laktonlarning hosil bo‘lishi yanada tezroq boradi:



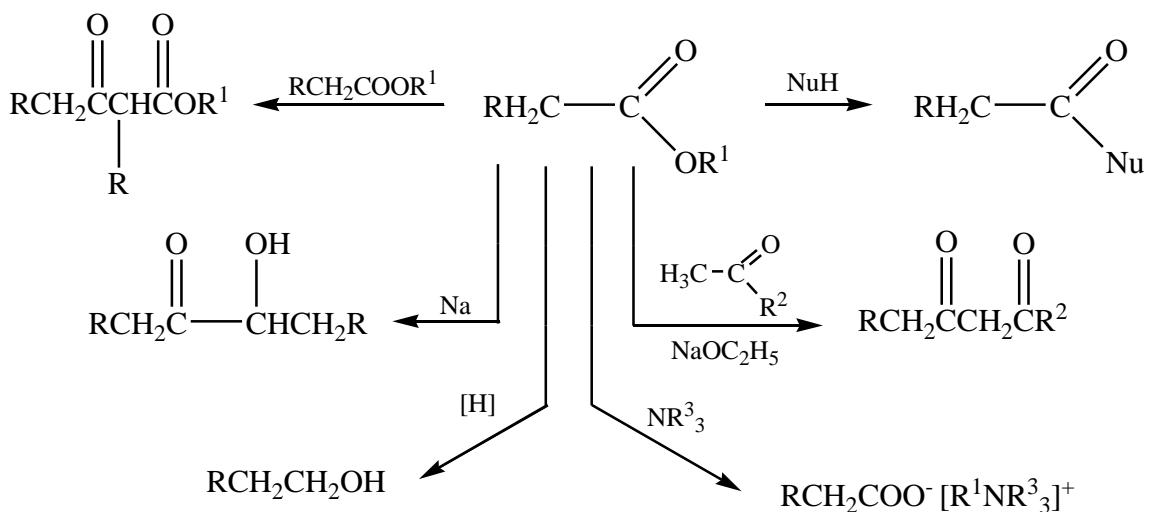
Kislotalar ishtirokida eterifikatsiya reaksiyalarining tezligi bir necha marta ortishi aniqlangan. Kislota protoni karbokisl guruhn faollaydi va kuchsiz nukleofil bo‘lgan spirtning karbon kislotaga ta’sirini osonlashtiradi. Karbon kislotalarning spirtlar bilan reaksiyasiga karbodiimidlar ham ijobjiy ta’sir ko‘rsatadi. Spirtlar, fenollar va boshqa gidroksil guruh tutuvchi birikmalar angidridlar va galogenangidridlar bilan oson ta’sirlashib tegishli murakkab efirlarni hosil qiladi. Shuningdek, spirtlarning karbon kislotalarning murakkab efirlari bilan, ayniqsa kislotalar yoki asoslar ishtirokidagi reaksiyalari natijasida yangi murakkab efirlar hosil bo‘ladi (qayta eterifikatsiya) Karbon kislotalarning tuzlari galogenalkanlar yoki noorganik kislotalarning efirlari bilan alkilanishi natijasida murakkab efirlar hosil bo‘ladi:



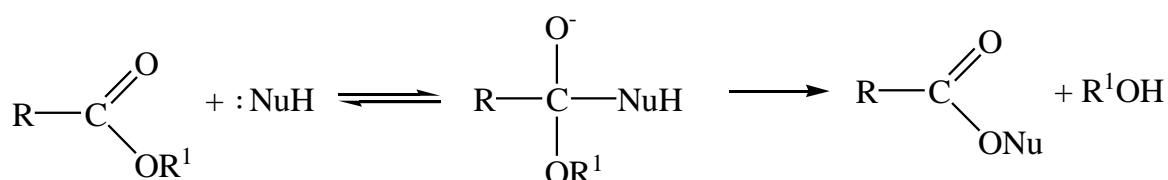
Karbon kislotalarning murakkab efirlari hushbo‘y hidli rangsiz suyuqliklar, ayrimlari kristall moddalardir. Ularning qaynash temperaturalari tegishli kislotalarning (ba’zan spirtlarning) qaynash temperaturalaridan ancha past (nima uchun?). Murakkab efirlardagi bog‘larning qutbliligi karbon kislotalardagi kabidir. Asosiy farqi shundaki, murakkab efirlarda harakatchan vodorod atomi mavjud emas.



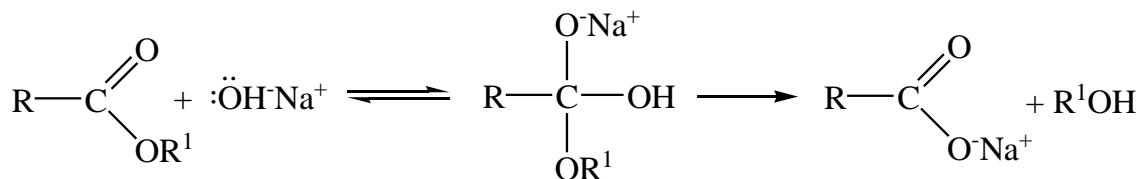
Karbonil guruhdagi uglerod atomi elektrofil markaz hisoblanadi. Murakkab efirning alkil guruhidagi uglerod ham musbat qutblangan. Murakkab efirning elektrofilligi kislorod atomiga bog‘langan uglevodorod qoldig‘ining tuzilishiga bog‘liq. Agar ushbu uglevodorod qoldig‘i vinil yoki aril efirlardagi kabi bog‘langan sistema hosil qilsa murakkab efirning reaksiyon qobiliyati ortadi. Murakkab efirlar nukleofillar bilan tasirlashadi, bunda alkoxsi gurux almashadi-nukleofil atsillanadi. Bazan nukleofilning alkilanishi kuzatiladi.  $\alpha$ -vodorod atomi tutuvchi murakkab efirlar ushbu atom bo‘yicha ham reaksiyaga kirishadi (murakkab efir kondensatsiyasi). Xususiy reaksiyalar xam malum, masalan atsiloin kondensatsiyasi.



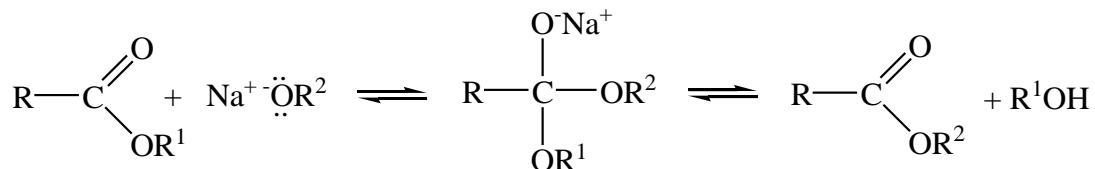
1. Nukleofil o‘rin olish reaksiyalari. Murakkab efirlar nukleofil reagentlar bilan tasirlashib tegishli karbon kislota yoki ushbu kislotaning har xil funksional hosilalariga aylanadi.



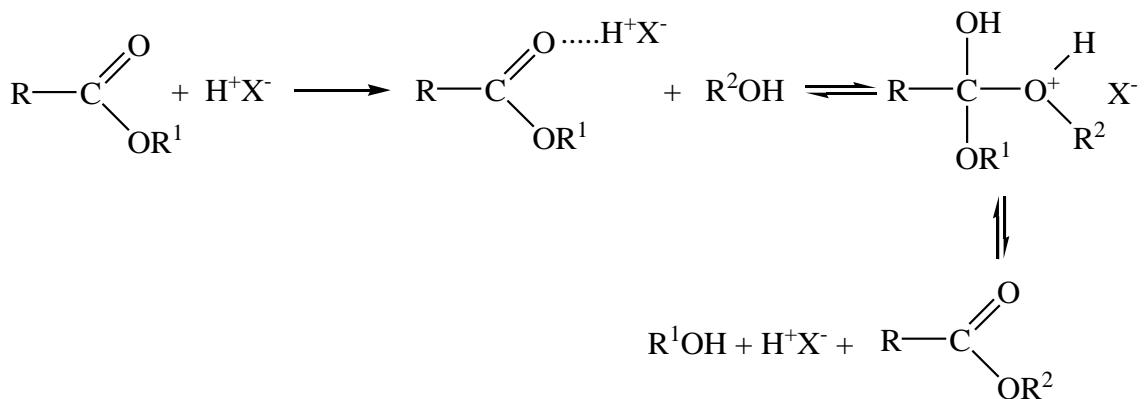
Suv (gidroliz), spirtlar (alkogoliz yoki qayta eterifikatsiya), ammiak va aminlar (ammonoliz), gidrazinlar (gidrazinoliz) bilan boradigan reaksiyalar ko‘proq o‘rganilgan. Murakkab efirlarni ishqorlar bilan o‘zoro tasiri natijasida karbon kislotaning tuz hosil bo‘ladi, yani murakkab efirning gidrolizi (sovunlanish) sodir bo‘ladi.



Tegishli spirtdagi eritmalarda alkoksidlar bilan reaksiyasi natijasida alkil guruhlarning almashinishi-qayta eterifikatsiya reaksiyasi ketadi. Reaksiya qaytardir:

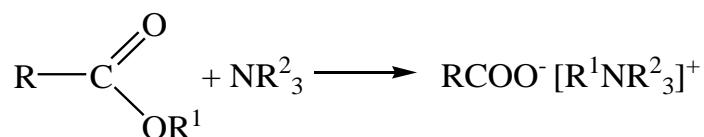


Kuchsiz nukleofillar-suv va spirtlar bilan boradigan reaksiyalar kislotalar ishtirokida boradi. Kislota murakkab efir molekulasini aktivlaydi.



Suv ishtirokida gidroliz ketadi va karbon kislota chiqadi. Spirtli aralashmada qayta eterifikatsiya sodir bo‘ladi.

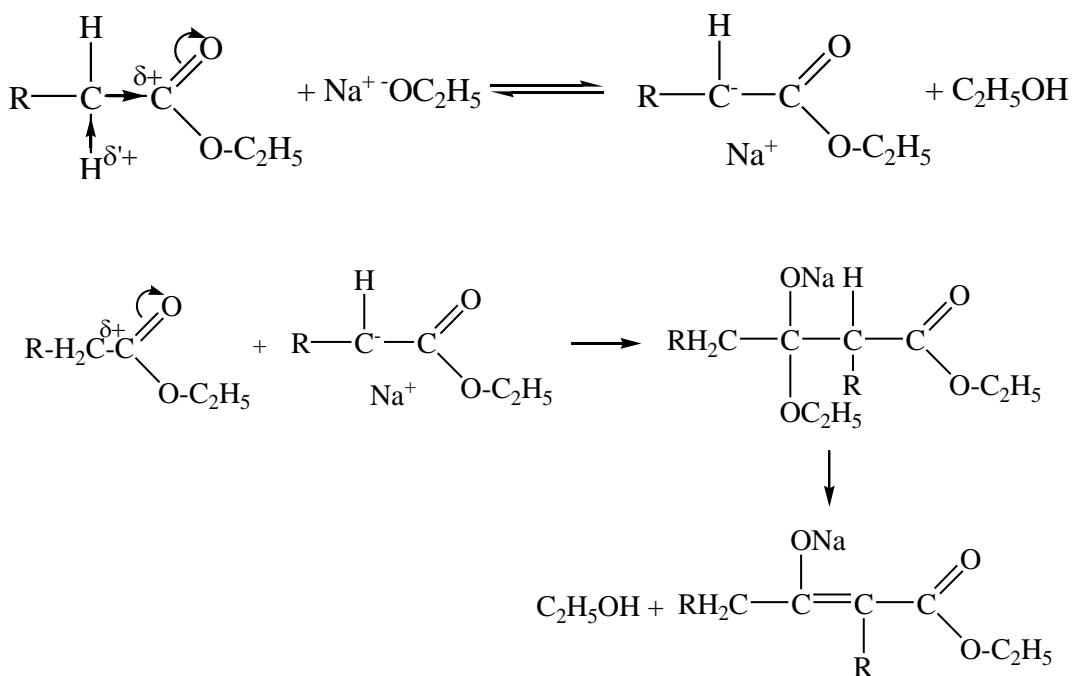
2. Murakkab efirlar alkillovchi reagent sifatida. Ayrim hollarda murakkab efirlar nukleofil reagentni alkillarydi. Bu uchlamchi aminlar bilan boradigan reaksiyalar uchun xarakterlidir.



Atsil qoldiqning elektronoakseptor xossasi (tegishli karbon kislotalaring kislota konstantasi) ortishi bilan murakkab efirning alkillovchi qobiliyati ortadi.

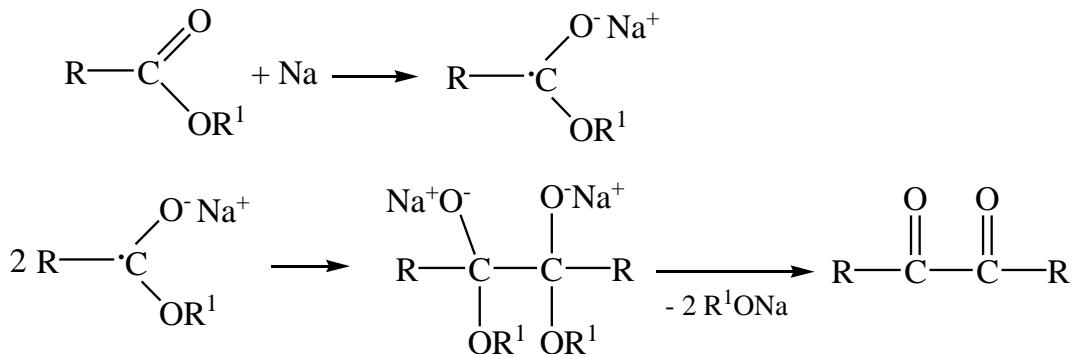
3.  $\alpha$ -Vodorod atomi ishtirokidagi reaksiyalar. Karbon kislotalarning  $\alpha$ -vodorod atomi tutuvchi murakkab efirlari kuchli asoslar bilan karbonil birikmalar kabi

tasirlashib karbanion hosil qiladi. Karbanionning xosil bo‘lishi murakkab efirning ikkinchi molekulasi bilan kondensatsiyaga sabab bo‘ladi. Masalan, murakkab efirlar natriy metali yoki natriy alkoksid ishtirokida  $\beta$ -ketokarbon kislota efirining tuzi xosil bo‘ladi. Bu reaksiya murakkab efir kondensatsiyasi yoki Klyayzen kondensatsiyasi deyiladi.

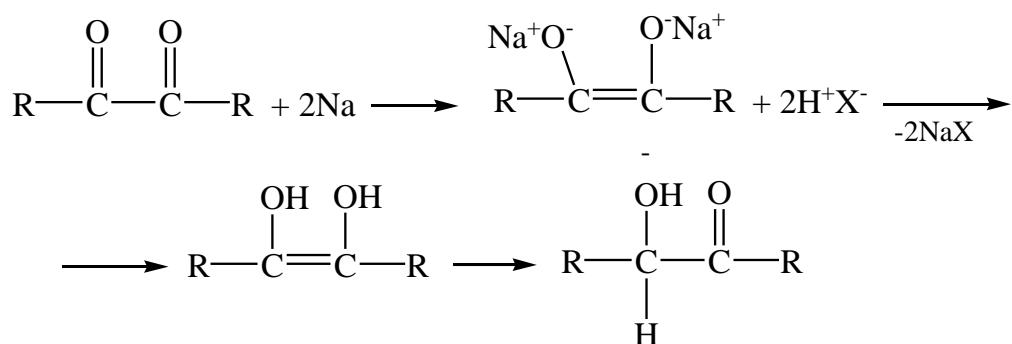


Reaksiyon aralashmaga kislota qo‘shilsa  $\beta$ -ketokarbon kislotalarning efirlari hosil bo‘ladi.

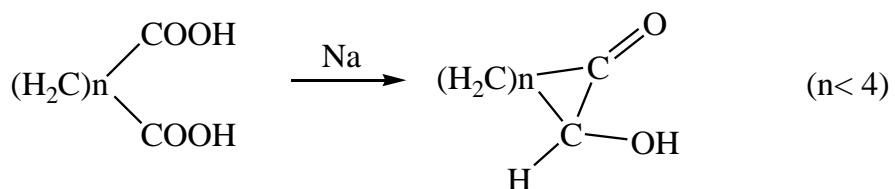
4. Atsiloin kondensatsiyasi. Murakkab efirlar mayda dispersli natriy ishtirokida inert muhitda o‘ziga xos reaksiyaga kirishadi va  $\alpha$ -gidroksiketonlar (atsiloinlar) hosil qiladi. Reaksiya anion-ralikal hosil bo‘lishi va ularning dimerlanishi bilan boradi:



Oraliq mahsulot sifatida  $\alpha$ -liketonlar hosil bo‘ladi, keyin ular natriy metalli ta’sirida atsiloinlarga aylanadi.



Reaksiya katta siklli birikmalar olishda muhim ahamiyatga ega:



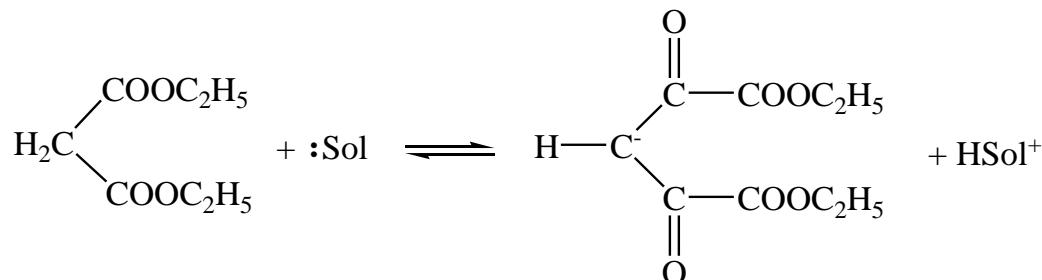
**Muhim vakillari.** Etilatsetat- rangsiz, o‘ziga xos xushbo‘y hidli, 77 °C da qaynaydigan suyuqlik. Suvda 8 % atrofida eriydi. Sanoatda sirka kislotasi va etanoldan sulfat kislota ishtirokida olinadi. Etilatsetat nitrotsellyuloza, atsetilsellyuloza va boshqa bir qator polimer materiallarni eritish uchun, loklar tayyorlash uchun qo‘llaniladi. Butilatsetat- rangsiz, xos xushbo‘y hidli, 126 °C da qaynaydigan suyuqlik. Suvda oz eriydi. Sanoatda sirka kislotasi va butanoldan

sulfat kislota ishtirokida olinadi. Lok-bo‘yoq sanoatida nitrotsellyuloza va poliefir smolalarning erituvchisi sifatida ishlataladi. Vinilatsetat- 73 °C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Sirka kislotasiga katalizator ishtirokida atsetilen biriktirib olinadi. Kislorod va katalizator ishtirokida etilen va sirka kislotasidan olish metodi ham ishlab chiqilgan. Vinilatsetat oson polimerlanadi. Polivinilatsetat (PVA) yelimlar va lok-bo‘yoq mahsulotlari ishlab chiqarishda ishlataladi. Polivinilatsetat gidroliz qilinsa yana bir muhim polimer-polivinil spirti (PVS) hosil bo‘ladi. PVS dan sintetik tola, plyonkalar, yelimlar, emulgatorlar ishlab chiqariladi.

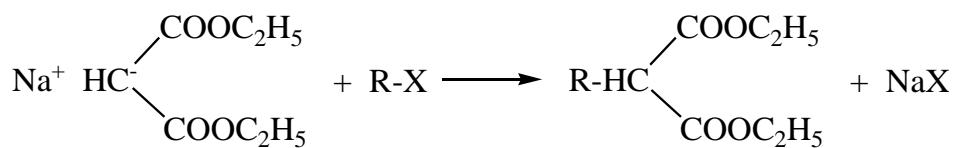
Aksariyat murakkab efirlar yokimli hidga ega bo‘lganligi uchun oziq-ovqat (meva essensiyalari) va parfyumeriya sanoatida ishlataladi.

$\text{HCOOC}_2\text{H}_5$	Etilformiat, rom essensiyasi
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	Etilbutirat, ananas essensiyasi
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Izoamilbutirat, nok essensiyasi
$(\text{CH}_3)_3\text{CHCH}_2\text{COOR}$	Alkilizovaeratlar, olma essensiyasi
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Benzilatsetat, jasmin essensiyasi

Malon efiri-199 °C da qaynaydigan hushbo‘y hidli rangsiz suyuqlik. Malon efiri molekulasida faol metilen guruhi mavjud bo‘lganligi uchun C-H kislota xossasiga ega.



Natriy etilat ishtirokida etil spirti muhitida malon efiri natri dietilmalonat hosil qiladi. Ushbu birikma oson alkillanadi, atsillanadi va boshqa elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi.



Malon efiri galogenlanadi, nitrozolanadi. Organik sintezda karbon kislotalar, geterotsiklik birikmalar olish uchun ishlatiladi.

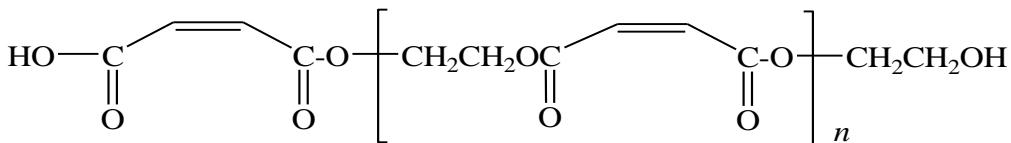
Masalan, alkilmalon efirlari gidroliz qilinganda alkilmalon kislotalari hosil bo‘ladi. Ular o‘z navbatida oson dekarboksillanib monokarbon kislotalarga aylanadi.



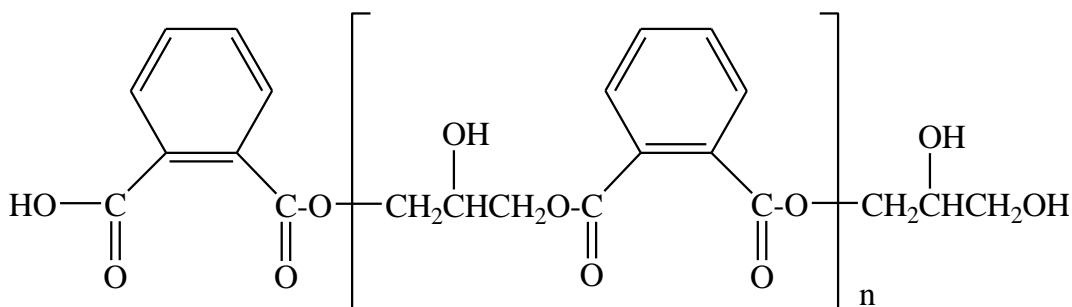
Ftal kislotasining murakkab efirlari rangsiz suyuqliklar bo‘lib, suvda erimaydi. Sulfat kislotasi ishtirokida ftal angidridi va tegishli spirtdan olinadi. Dialliftalat-polimer kompozitsiyalar tayyorlashda qo‘shimcha sifatida, hamda poivinilxlorid, alkid smolalar uchun plastifikator sifatida ishlatiladi. Dibutilftalat-polivinilxlorid, nitrotsellyuloza, poliakrilatlar va sintetik kauchuklar uchun asosiy plastifikatorlardan biri. Dibutilftalat hasharotlarni haydovchi vosita (repellent) sifatida ham ishlatiladi. Dioktilftalat-plastifikator va repellent sifatida ishlatiladi.

Poliefirlar- likarbon kislotalar yoki ularning angidridlari va ko‘p atomli spirtlar (glikollar va glitserin) dan olinadigan polimerlardir. Tereftal kislotasining dimetil efiri va etilenglikoldan polietilentereftalat polimeri olinadi. Ushbu polimerdan to‘qimachilik sanoatida keng qo‘llaniladigan sintetik tola-lavsan (terilen) tayyorlanadi.

Malein angidridi va glikollardan malein kislotasining poliefirlari-polimaleinatlар olinadi. ushbu polimerlar plastik shisha tayyorlashda bog‘lovchi sifatida ishlatiladi. Polimaleinatlarda qo‘shbog‘lar borligi uchun “tikilgan” strukturali polimerlar ham hosil qila oladi.



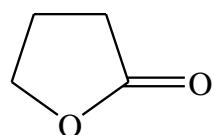
Ftal angidridi glikollar, glitserin yoki pentaeritrit bilan poliftalatlar-alkid smolalari hosil qiladi. Glitserin bilan reaksiya natijasida gliftal smolalari, pentaeritrit bilan esa pentaftal smolalari hosil bo‘ladi.



Alkid smolalari ko‘pincha boshqa komponentlar, masalan to‘yinmagan yog‘ kislotalari va ularning efirlari qo‘shib modifikatsiya qilinadi. Shunday yo‘l bilan quriydigan alkid smolalari olinadi.

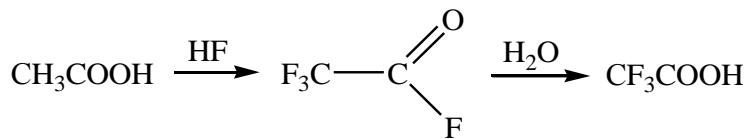
Alkid smolalari loklar va bo‘yoqlar tayyorlashda va linoleum ishlab chiqarishda bog‘lovchi sifatida ishlatiladi.

Butirolakton-204 °C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik bo‘lib, butandiol-1,4 va tetrgidrofuranni katalitik okisdlab yoki qahrabo angidridini selektiv qaytarib olinadi. Butirolakton erituvchi sifatida va organik sintezda xosh ashyo sifatida ishlatiladi.



**Galogenkarbon kislotalar.** Olinishi.  $\alpha$ -Galogenkarbon kislotalar karbon kislotalarni galogenlash yo‘li bilan olinadi. Ftorlash natijasida perforkarbon kislotalar hosil bo‘ladi. Sanoatda ftorlash reaksiyasi HF eritmasida

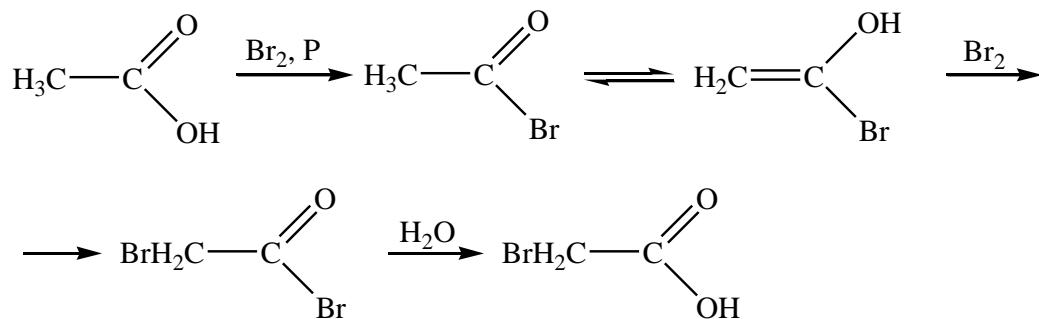
elektrokimyoviy usul bilan olib boriladi. Reaksiya natijasida atsilftoridlar hosil bo‘ladi.



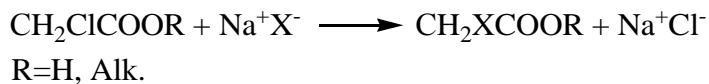
Karbon kislotlarni xlorlash qizdirilganda va yorug‘lik ta’sirida boradi. Sirka kislotasi xloranganda uch xil xlorsirka kislota hosil bo‘lishi mumkin.



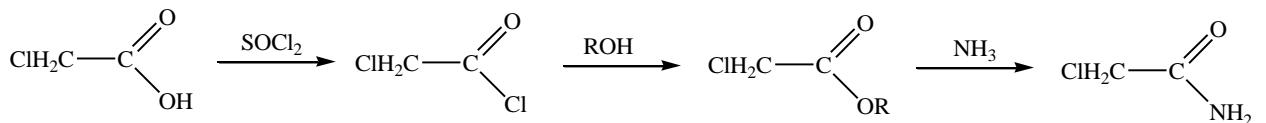
Boshqa karbon kislotalar xlorlanganda  $\alpha$ -,  $\beta$ - va boshqa almashingan xlorkarbon kislotalar hosil bo‘ladi.  $\text{PCl}_3$  ishtirokida xlorlash o‘tkazilganda asosan  $\alpha$ -xlorkarbon kislotalar chiqadi. Karbon kislotalarni bromlash reaksiyasi qizil fosfor yoki  $\text{PBr}_3$  ishtirokida olib boriladi. Reaksiya natijasida atsilbromidlar, keyin  $\alpha$ -bromatsilbromidlar hosil bo‘ladi.



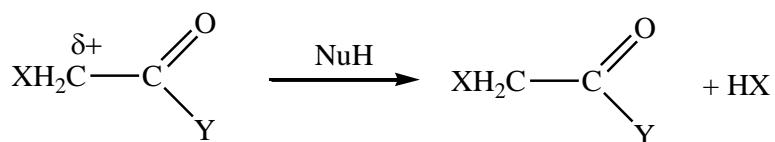
Karbon kislotalarni qizil fosfor ishtirokida xlorlash va bromlash reaksiyalarini birinchi marta K.Xell (1881), Ya.Folgard (1887) va N.Zelinskiy (1887) o‘rganganlar.  $\alpha$ -Ftor va  $\alpha$ -iodkarbon kislotalar xlor yoki brom atomlarini nukleofil o‘rin olish reaksiyasi orqali olinadi.



**Kimyoviy xossalari.** Galogenkarbon kislotalar karbon kislotalarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi, jumladan, atsilxloridlar, murakkab efirlar, amidar hosil qiladi.

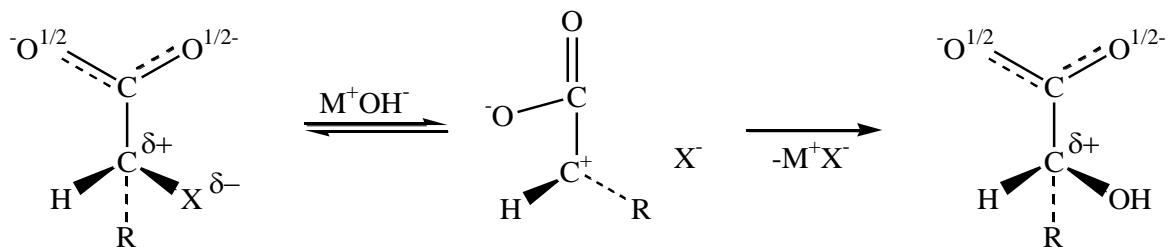


$\alpha$ -Galogenkarbon kislotalar va ularning hosilalalri har xil nukleofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Reaksiya tezligi galogenalkanlarga qaraganda kattaroq bo‘lib, bu karboksil guruhning induktiv effektiv ta’siri bilan bog‘liq.



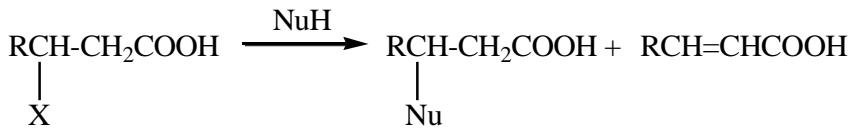
$\text{NuH} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{HNR}_2, \text{HSR}$  va b.

$\alpha$ -Galogenkarbon kislotalarning karboksilat-ionlari nukleofillar bilan ta’sirlashganda karbokationning ichki molekulyar stabillashuvi sodir bo‘ladi. Reaksiya odatda  $S_N1$  mexanizm bo‘yicha, biroq konfiguratsiyaning saqlanishi bilan boradi.



$\alpha$ -Galogenkarbon kislotalar hidroksi- va aminokislotalar olishda dastlabki moddalar hisoblanadi.

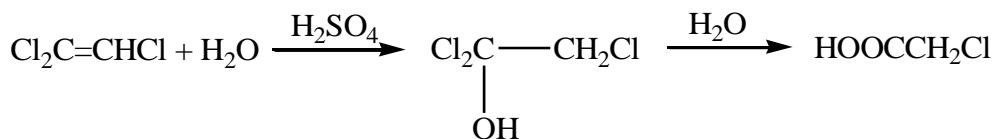
Shunga o‘xshash reaksiyalar  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - va  $\omega$ -aminokislotalarda ham kuzatiladi.  $\beta$ -Galogenkarbon kislotalar nukleofil o‘rin olish reaksiyalari bilan bir vaqtida boradigan parchalanish reaksiyasiga ham kirishadi.



$\alpha$ -Galogenkarbon kislotalar, ayniqsa,  $\alpha$ -trigalogenkarbon kislotalar qizdirilganda oson dekarboksillanadi.



**Muhim vakillari.** Xlorsirka kislotasi-61 °Cda suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sanoatda xlorsirka kislotasi sirka kislotasini fosfor xloridlar yoki oltingugurt xloridlar ishtirokida xlorlab olinadi. Shuningdek, trixloretilenni 180 °C da, 90 % li sulfat kislotdagি eritmada gidratlash va gidroliz qilish usuli ham qo'llaniladi.

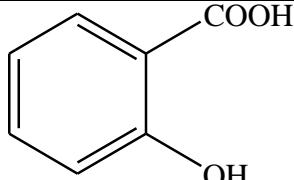


Xlorsirka kislotasi bo‘yoq moddalar, gerbitsidlar, kompleksyonlar ionitlar va moddalar olishda qo'llaniladi. Triftorsirka kislotasi-72,4 °C da qaynaydigan, o‘tkir hidli rangsiz suyuqlik, havoda tutaydi, terini shikastlaydi. Suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Triftorsirka kislotasi sanoatda sirka kislotasi yoki sirka angidriddan elektro-kimyoviy usul bilan olinadi. Triftorsirka kislotasi organik sintezda erituvchi, hamda samarali kislota katalizatori sifatida qo'llaniladi. Triftorsirka kislotasining angidridi 38,5 °C da qaynaydigan suyuqlik bo‘lib, atsillash reaksiyalarida katalizator sifatida va suv tortib oluvchi vosita sifatida ishlataladi.

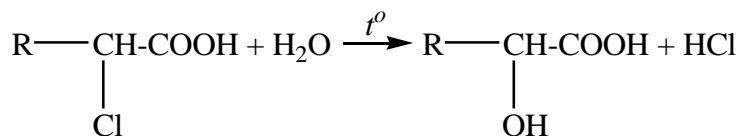
### 14.3-§. Gidroksikislotalar.

Gidroksikislotalarga gidroksikarbon, gidroksilikarbon, gidroksitrikarbon, digidroksikarbon, digidroksilikarbon va boshqa shu kabi kislotalar, shuningdek,

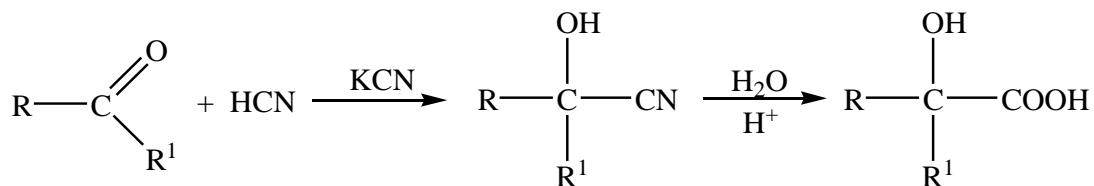
fenolkarbon kislotalar kiradi. Gidroksil guruh joylashgan o‘rniga qarab  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -gidroksikarbon kislotalarga bo‘linadi.

Formulasi	Nomlanishi		
	Tarixiy	Ratsional	Sistematik
$\text{HOCH}_2\text{COOH}$	Glikol kislotasi	Gidroksisirka kislota	Gidroksietan kislota
$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{matrix}$	Sut kislotasi	$\alpha$ -Gidroksi-propion kislota	2-Gidroksipropan kislota
$\begin{matrix} \text{HO}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{matrix}$	Olma kislotasi	Gidroksiqahrabo kislotasi	2-Gidroksibutan-likislota
$\begin{matrix} \text{HO}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{COOH} \end{matrix}$	Vino kislotasi	Digidroksiqahrabo kislotasi	2,3-Digidroksi-butanlikislota
	Salitsil kislotasi	$\alpha$ -Gidroksibenzoy kislotasi	

**$\alpha$ -Gidroksikislotalar**  $\alpha$ -galogenkarbon kislotalardan oson hosil bo‘ladi:

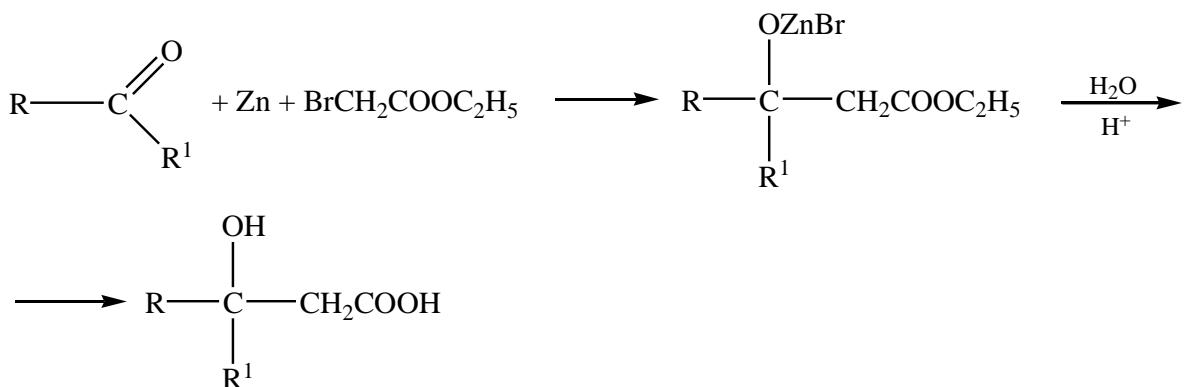


Ikkinci usul siangidrin usuli bo‘lib, bunda dastlab vodorod sianid karbonil birikmaga biriktiriladi, keyin hosil bo‘lgan  $\alpha$ -gidroksinitril-siangidrin gidroliz qilinadi:

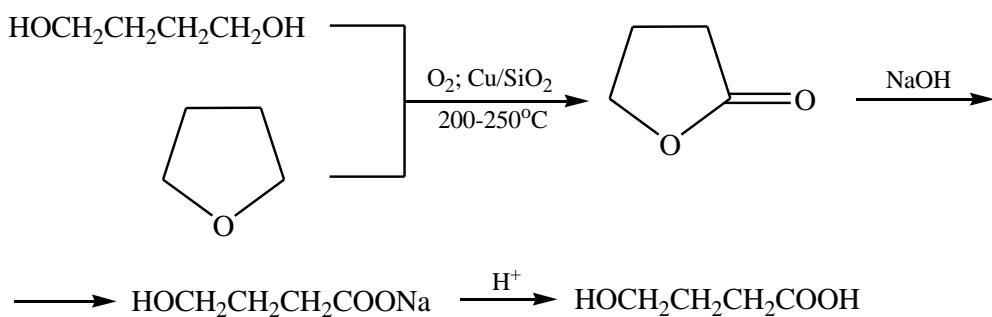


Ayrim  $\alpha$ -gidroksikislotalar tabiiy mahsulotlarda ham topilgan. Tabiiy  $\alpha$ -gidroksikislotalar optik aktiv birikmalardir. Sintetik  $\alpha$ -gidroksikislotalar bunday aktivlikka ega emas, ya'ni ratsemat aralashmalardir.

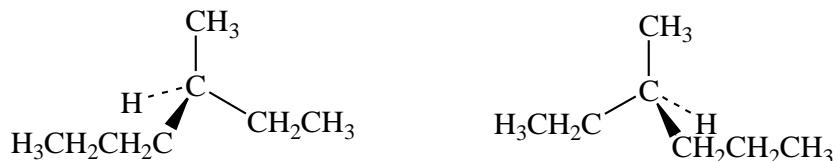
**$\beta$ -Gidroksikislotalar**S.Reformatskiy metodi bo'yicha oson olinadi (1887 y.). Reformatskiy reaksiyasida  $\alpha$ -galogenkarbonkislotalarning murakkab efirlariga rux ishtirokida karbonil birikmalar ta'sir ettiriladi:



Bundan tashqari  $\alpha,\beta$ -to'yinmagan karbon kislotalarga suv biriktirib,  $\beta$ -galogenkarbon kislotalarni gidroliz qilib,  $\beta$ -oksokarbon kislotalarni gidridlab ham  $\beta$ -gidroksikislotalar olish mumkin.  $\gamma$ - va  $\delta$ -gidroksikislotalar har xil metodlar bilan olinadi. Masalan,  $\gamma$ -gidroksimoykislotasini butandiol-1,4 va tetragidrofuranni oksidlab olinadi. Bunda dastlab  $\gamma$ -gidroksimoykislotasining laktoni ( $\gamma$ -butirolakton, butanolid) hosil bo'ladi. Keyin lakton ishqoriy muhitda gidroliz qilinib  $\gamma$ -gidroksimoykislotasining tuzi olinadi.



**Digidroksikarbon- va digidroksilikarbon kislotalar** to‘yinmagan karbon kislotalardagi qo‘shbog‘ni oksidlab olinishi mumkin:



Enantiomerlar (ko'zgu izomerlari)

KMnO<sub>4</sub> bilan oksidlash sis-birikish kabi stereoselektiv boradi.

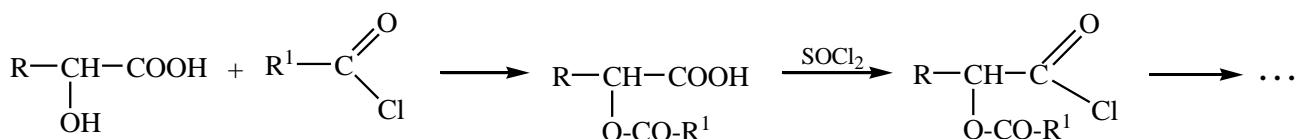
**Fenolkarbon kislotalar.** Fenolkarbon kislotalar arenlarning hosilalarini karboksillab yoki gidroksillab olinish mumkin. Fenollarni karboksillash reaksiyasi sanoat ahamiyatiga ega. Reaksiya 1860 yilda G.Kolbe tomonidan ishlab chiqilgan, 1885 yilda R.Smitt reaksiyani bosim ostida o‘tkazish usulini taklif qilib takomillashtirilgan.

**Fizik va kimyoviy xossalari.** Gidroksikislotalar rangsiz suyuq yoki kristall moddalar bo‘lib suvda yaxshi eriydi, nordon ta’mga ega. Glioksal kislotasidan tashqari barcha  $\alpha$ -gidroksikislotalarning molekulalari asimetrik uglerod atomi tutganligi uchun xiraldir. Sof enantiomerlar optik faol. Ularning solishtirma burish burchagi bir xil, lekin qarama-qarshi ishoraga ega.  $\alpha$ -gidroksikislotalar gidroksialdegidlar va monosaxaridlar kabi D- yoki L- izomerlarga bo‘linishi mumkin. R,S-nomenklatura bo‘yicha D-qator  $\alpha$ -gidroksikislotalar va  $\alpha$ -gidroksilikarbon kislotalar R-konfiguratsiyaga to‘g‘ri keladi. O‘rindbosarlar kattaligi SOON,ON, Rtartibida kamayib boradi (R=alkil, aril).

Barcha gidroksikislotalar odatdagи karbon kislotalardan kuchliroq kislotalar hisoblanadi (ON guruhining elektronoakseptor ta’siri yoki –I effekt).

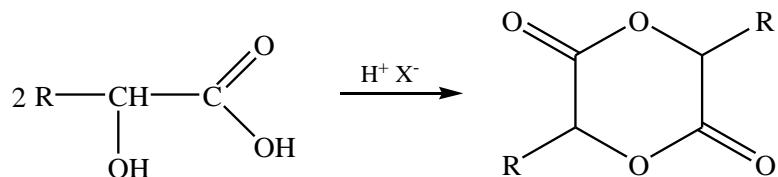
Birikma	rK <sub>a 1</sub>	rK <sub>a 2</sub>
NOSN <sub>2</sub> SOON	3.83	
SN <sub>3</sub> SN(ON)SOON	3.06	
NOSN <sub>2</sub> (SN <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SOON	4.72	
NOOSSN(ON)SN <sub>2</sub> SOON	3.40	5.11
orto-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	3,00	

Gidroksikislotalar karbon kislotalarga xos bo‘lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Karboksil guruhning reaksiyalariga ba’zan gidroksil guruh halaqit beradi, ya’ni bu guruh ham reaksiyaga kirishishi mumkin. Shuning uchun uni oddiy yoki murakkab efir shakliga o‘tkaziladi (himoyalanadi). Masalan,



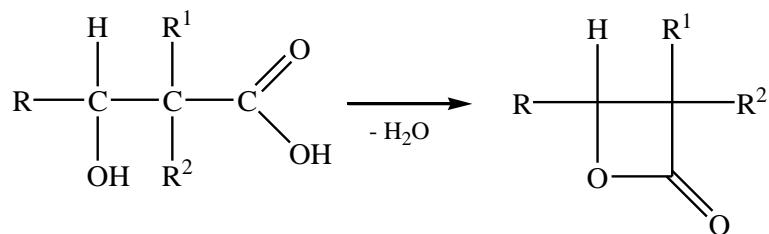
Shu bilan birgalikda gidroksil guruh spirtlarga xos reaksiyalarga kirishadi. Agar carboksil guruh bunga halaqit bersa, carboksil guruh murakkab efirga aylantiriladi.  $\beta$ -Gidroksikislotalar oson degidratlanib to‘yinmagan karbon kislotalarni hosil qiladi. Gidroksikislotalarning carboksil va gidroksil guruhlarining o‘zaro ta’siri natijasida siklik murakkab efirlar-laktonlar yoki laktidlar hosil bo‘ladi.

$\alpha$ -Gidroksikislotalar ikki molekula kislotadan hosil bo‘lgan murakkab efirlar- laktidlar hosil qiladi:

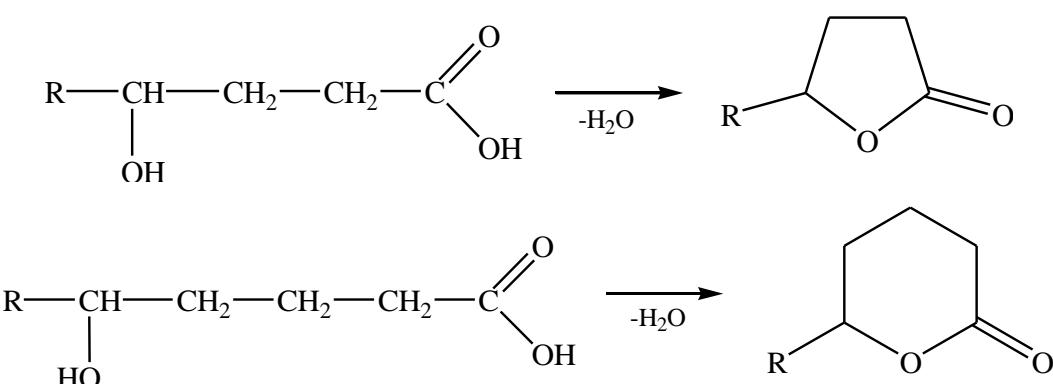


Barqaror  $\alpha$ -laktonlar xozirgacha olinmagan.

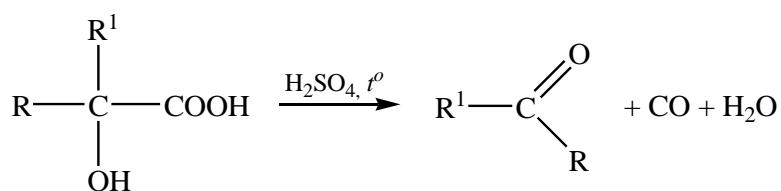
$\beta$ -gidroksikislotalar faqat maxsus metodlar yordamida  $\beta$ -laktonlarga aylantirilishi mumkin:



$\gamma$ - va  $\delta$ -gidroksikislotalar juda oson barqaror  $\gamma$ - va  $\delta$ -laktonlar hosil qiladi:

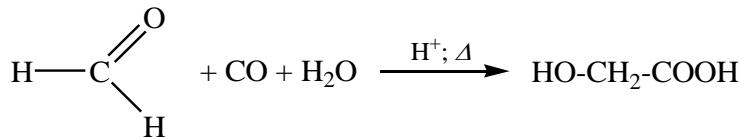


Konsentrangan sulfat kislotasidagi eritmada  $\alpha$ -gidroksikislotalar o‘ziga xos reaksiyaga kirishadi, ya’ni  $\text{SO}_3^2-$  va  $\text{N}_2\text{O}$  ajratib chiqarib aldegidlar yoki ketonlarga aylanadi.



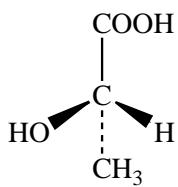
**Muhim vakillari.** Glikol kislotasi-80 °Cda suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda yaxshi eriydi.

Glikol kislotasi lavlagi sharbati, pishmagan uzum suvi kabi tabiiy mahsulotlar tarkibida topilgan. Sintetik glikol kislotasi oksalat kislotasini eletrolitik qaytarish yo‘li bilan, yoki kislota katalizatorlari ishtirokida bosim ostida formaldegid, is gazi va suvdan, yoki xlorsirka kislotasidan olinadi.

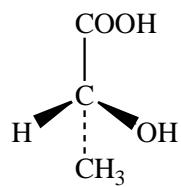


Glikol kislotasi organik sintezda ishlatiladi.

Sut kislotasi uch xil shaklda uchraydi. Ulardan ikkitasi optik faol (enantiomerlar) va uchinchisi ratsemat aralashmadir. O‘ngga va chapga buruvchi sut kislotalarining absolyut konfiguratsiyalari aniqlangan. O‘ngga buruvchi enantiomer L-qatorga (S-konfiguratsiya), chapga buruvchi enantiomer D-qatorga (R-konfiguratsiya) mansub. Toza L-sut kislotasi  $26^\circ\text{C}$ da suyuqlanadigan juda gigroskopik kristall modda. Biroq, odatda ushbu kislota yopishqoq suyuqlik ko‘rinishida bo‘ladi. Solishtirma burish burchagi  $[\alpha]_D^{15} = +3,8^\circ$  (10 % li suvli eritma) ga teng. Birinchi marta go‘sht ekstraktidan ajratib olingan. ( $\pm$ )-Sut kislotasi  $18^\circ\text{C}$  da suyuqlanadigan yopishqoq suyuqlik bo‘lib, sut, tuzlangan karam, bodring tarkibiga kiriuvchi uglevodlarni sut kislotali bijg‘ishi natijasida hosil bo‘ladi. Birinchi marta 1780 yilda K.Sheele tomonidan sut tarkibida topilgan.



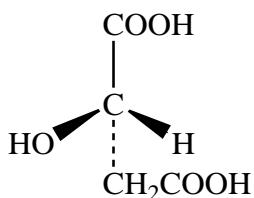
L(+)-sut kislotasi



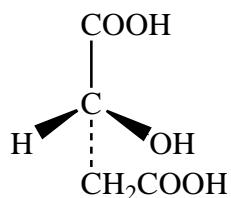
D(-)-sut kislotasi

Sut kislotasi oziq-ovqat, charm sanoati, hamda to‘qimachilik sanoatida matolarni bo‘yash uchun ishlatiladi.

Olma kislotasi rangsiz kristall modda, yokimli nordan ta'mga ega, suvda yaxshi eriydi. Olma kislotasining ikkita enantiomeri va bitta ratsemat shakli mavjud.



L(-)-olma kislotasi



D(+)-olma kislotasi

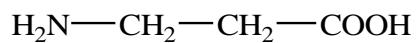
L-izomer S-konfiguratsiyaga to'g'ri keladi, shuning uchun S(-)-olma kislotasi va R(+)-olma kislotasi ko'rinishida yozish mumkin.

L-Olma kislotasi 99-100 °Cda suyuqlanadi,  $[\alpha]_D = -5,7^\circ$  (atseton) ga teng.

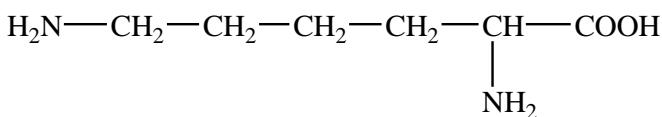
**Aminokislotalar.** Aminokislotalar karbon kislotalarning aminoguruh tutuvchi hosilalaridir. Tarkibidagi karboksil-, aminoguruuhlar, hamda aminoguruhning joylashuviga qarab sinflanadi. Aminokislotalar umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Ayrim aminokislotalar, xususan oqsillar tarkibiga kiruvchi aminokislotalar trivial nomlar bilan ham nomlanadi. Masalan,



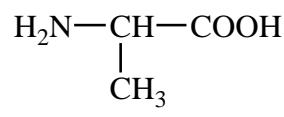
Glitsin, aminosirka kislotasi  
aminoetan kislotasi



$\beta$ -aminopropion kislotasi  
3-aminopropan kislotasi



Lizin, 2,6-diaminogeksan kislotasi

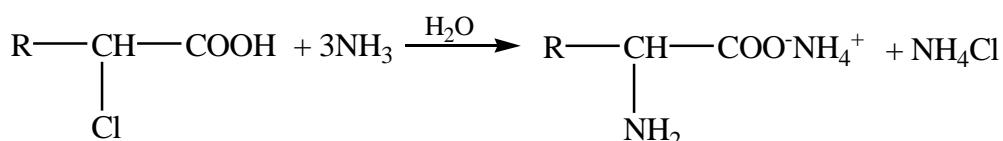


Alanin,  $\alpha$ -aminopropion kislotasi  
3-aminopropan kislotasi

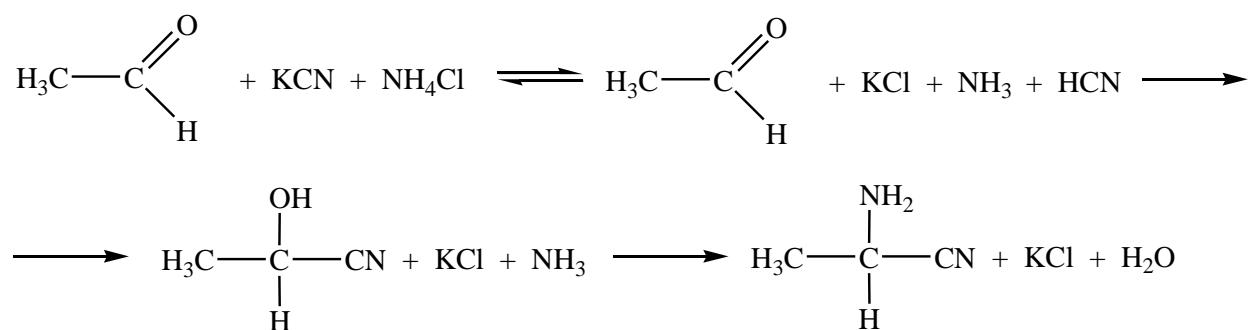
**Olinishi.**  $\alpha$ -aminokislotalari asosan tabiiy manbalardan olinadi. Oqsillarning suvli eritmalari kislotali muhitda gidroliz qilinsa  $\alpha$ -aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan aralashmadan alohida aminokislotalar har xil usullar bilan ajratib olinadi. Oqsillardan ajratib olingan aminokislotalar (aminosirka kislotasidan tashqari) optik faol.

**$\alpha$ -Aminokislotalar**  $\alpha$ -galogenkarbon kislotalardan, aldegidlardan, galogenuglevodorodlardan sintez qilinishi mumkin.

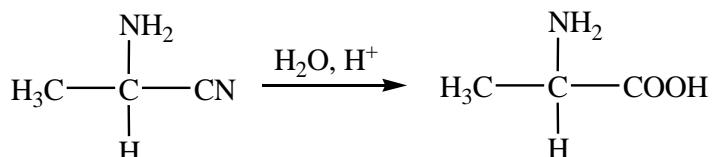
$\alpha$ -galogenkarbon kislotalar ammiak bilan oson reaksiyaga kirishib tegishli  $\alpha$ -aminokislotalarga aylanadi.



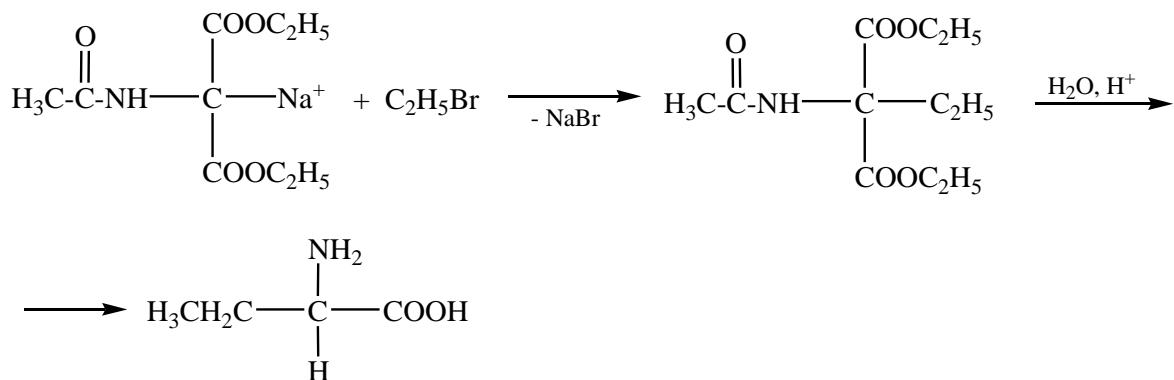
Aldegidlar vodorod sianid va ammiak bilan ta'sirlashib  $\alpha$ -aminokislotalarning nitrillarini hosil qiladi. Reaksiya uchun kaliy sianid va ammoniy xlorid ishlatiladi (Shtrekker-Zelinskiy reaksiyasi, 1906 y.).



Hosil bo'lgan nitril gidroliz qilinsa tegishli aminokislota aylanadi.

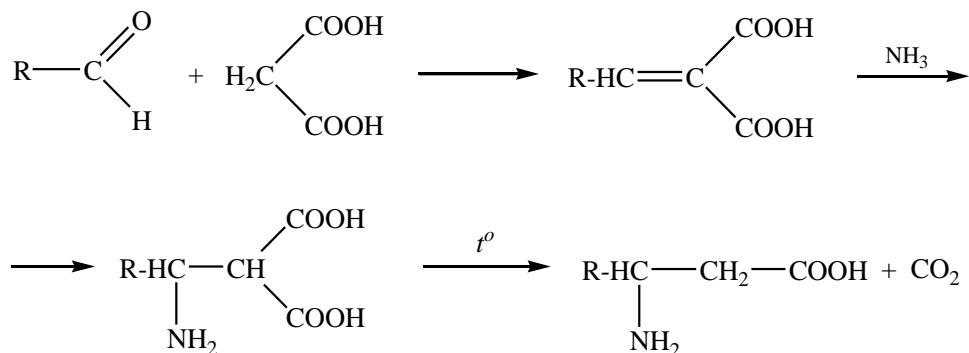


Atsetilaminomalon efiri galogenuglevodorodlar bilan alkilanadi. Hosil bo'lgan birikma hidroliz qilinsa dekarboksillanib tegishli aminoksilota chiqadi.



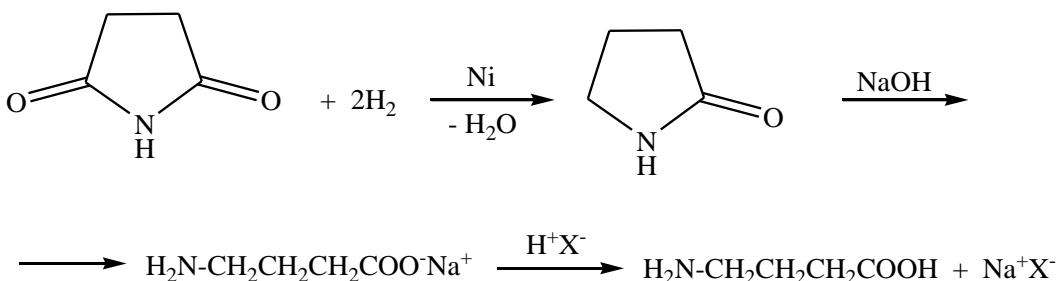
Aminokislotalarning kimyoviy sintezi natijasida optik faol bo‘lmagan ratsemat aminokislolar hosil bo‘ladi. Ratsematlar maxsus usullar yordamida ajratib olinadi.

$\beta$ -aminokislolar  $\alpha,\beta$ -to‘yinmagan karbon kislotalarga ammiak biriktirib olinadi. To‘yinmagan kislota olinishi va unga ammiakni biriktirishning bir bosqichli qulay usuli ishlab chiqilgan (V.Rodionov, 1926 y.). Reaksiya aldegidni, malon kislotasi va ammiakni sirka kislotasidagi eritmasida olib boriladi.



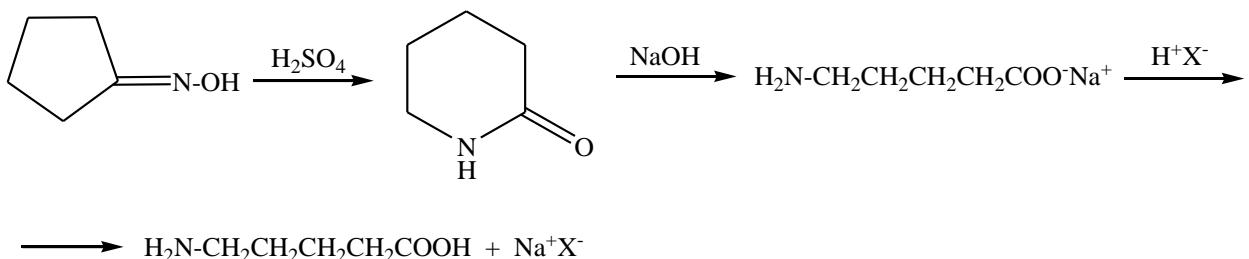
Aminoguruhi karboksil guruhdan yanada uzoqroqda joylashgan aminokislotalarni olish uchun maxsus metodlardan foydalaniladi. Ushbu metodlar asosan aminokislotalarning siklik amidlari-laktamlar olishga, keyin ularni ishqoriy muhitda gidroliz qilishdan iborat.

$\gamma$ -Butirolaktam (pirrolidon) qahrabo kislotasining imidini katalitik gidrogenlab olinadi.  $\gamma$ -Butirolaktam ishqoriy muhitda gidroliz qilinsa  $\gamma$ -aminomoy kislotasining tuzi chiqadi, tuzga kislota ta’sir ettirib qilinsa  $\gamma$ -aminomoy kislotasi olinadi.



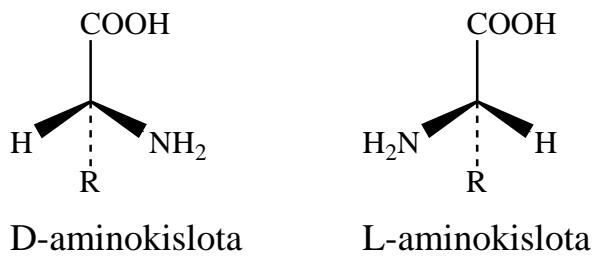
$\gamma$ -Aminomoy kislotasi  $\gamma$ -butirolaktamga oson aylanishi mumkin.

$\gamma$ -Valerolaktam va  $\epsilon$ -kaprolaktam oksimlarni Bekman qayta gruppalanishdan hosil bo‘ladi.



**Fizik-kimyoviy xossalari.** Aminokislotalar suvda eriydigan rangsiz kristall moddalardir, ayrimlari, masalan glitsin shirin ta'mga ega. Aminokislotalarning suyuqlanish temperaturalari yuqori (parchalanish bilan suyuqlanadi).

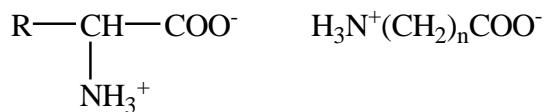
Yuqorida aytib o‘tilganidek  $\alpha$ -aminokislotalar optik faollikka ega. Gidroksikislotalar kabi aminokislotalar ham D- yoki L-izomerlarga bo‘linadi.



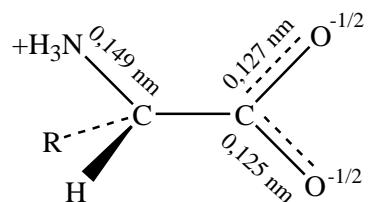
### D-aminokislota

### L-aminokislota

Aminokislotalarning molekulasida qarama-qarsh tabiatli ikkita funksional guruh mavjud: karboksil va aminoguruqlar. Ushub guruqlar molekula ichida o‘zaro ta’sirlashib ichki tuzlar-betainlarni hosil qiladi.

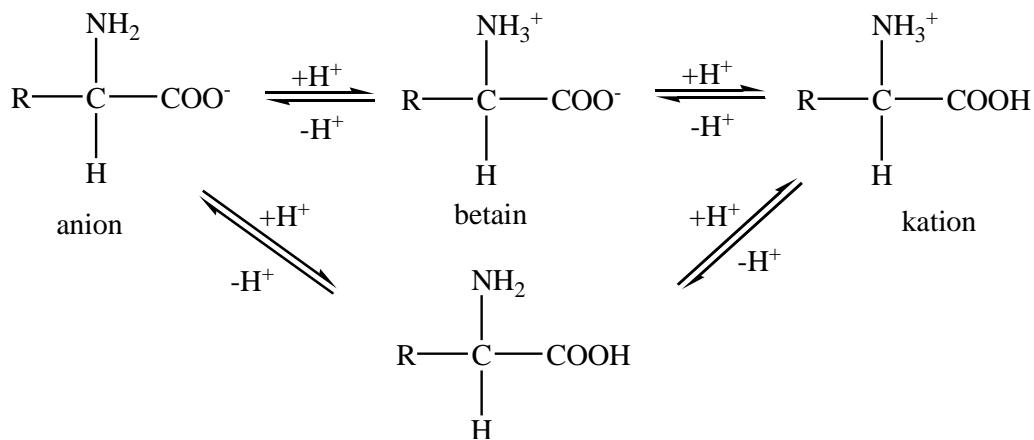


$\alpha$ -Aminokislotalarning kristallarini rentgenstruktura analiziga ko‘ra karboksil guruh ionlangan holatda bo‘ladi, C-O bog‘larining uzunligi deyarli bir xil.



Boshqa aminokislalar ham betainlar ko‘rinishida mavjud bo‘ladi. Aminoarenkarbon kislotlarda aminoguruhnning asosliligi kam bo‘lganligi uchun betain hosil bo‘lish ehtimoli ham kam.

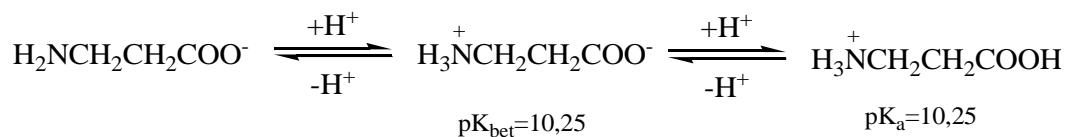
Aminokislotalarning suvli eritmalarida muhitning pH iga qarab betain, anion yoki kationning miqdorlari o‘rtasida muvozanat vujudga keladi.



Betain, anion, kation va aminokislolaning muvozanatdagi nisbatitegishli ionlanish konstantalari bilan aniqlanadi. Protonlangan  $\alpha$ -aminokislota (kation) kuchli OH-kislota hisoblanadi ( $pK_a \sim 2,35$ ). Shuning uchun asosan karboksil guruh ionlanadi va betain hosil bo‘ladi. Protonlangan aminoguruhnning juda kam

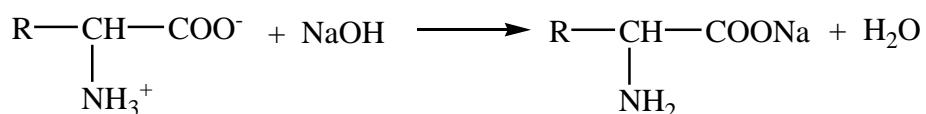
miqdorda ionlanadi va aminokislota ham juda oz hosil bo‘ladi. Betain kuchsiz NH-kislota hisoblanadi, ionlanishi natijasida aminokislota anioni hosil bo‘ladi:  $pK_{\text{betain}} \sim 9,7 \dots 9,9$ . Anion azot atomi bo‘yicha protonlanadi. Betain suvli eritmalarda pH ning keng oralig‘i (intervali) da mavjud bo‘ladi. Aminokislotaning konsentratsiyasi betain konsentratsiyasining  $10^{-5} \dots 10^{-6}$  qisminigina tashkil etadi. pH ning shunday qiymat ham mavjudki, unda betainning miqdori maksimal bo‘ladi. Ushbu qiymat aminokislota eritmasini pH ning har xil qiymatlarida elektr o‘tkazuvchanligini o‘lchash asosida aniqlanadi. Eng kam elektr o‘tkazuvchanlik betainning eng ko‘p miqdorda bo‘lganda kuzatiladi. pH ning bunday qiymati izoelektrik nuqta deyiladi va  $pH_i$  bilan belgilanadi.  $\alpha$ -Aminokislotalar uchun  $pH_i$ qiymati taxminan 6,1 ga teng.

Aminoguruh carboksil guruhdan uzoqlashgan sari kislotalilik konstantasi ham o‘zgaradi. Masalan,

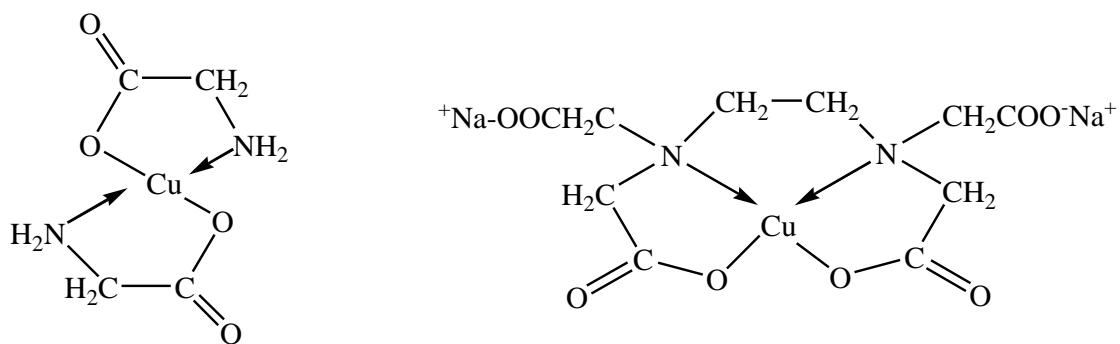


Diamino- va aminolikarbon kislotalar ham ichki tuzlar hosil qiladi. Diaminokislotalar uchta dissotsiyalanish konstantasiga ega. Ularning  $pH_i$ qiymati 7 dan kichik bo‘ladi. Kislotali muhitda likation ko‘rinishiga ega bo‘ladi. diaminokislotalarning asos xossalari ammiakning xossalariiga yaqin. Aminolikarbon kislotalarning  $pH_i$ qiymati 7 dan katta, ishqoriy sharoitda dianion ko‘rinishda bo‘ladi. Aminolikarbon kislotalarning kislota xossalari sirka kislotalaring xossalardan kuchliroq.

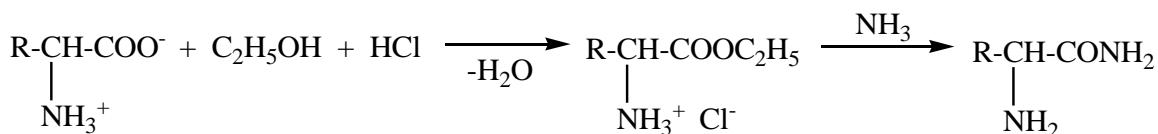
**Karboksil guruhning reaksiyalari.** Aminokislotalar oddiy kislotalar kabi asoslar bilan reaksiyaga kirishib tuzlar hosil qiladi.



Og‘ir metallarning ionlari amintkislotalar bilan ta’sirlashganda ichki molekulyar kompleks birikmalar-xelatlar hosil qiladi.

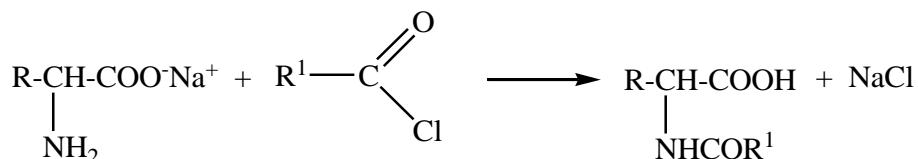


Aminolikarbon kislotalar metall ionlari bilan suvda eriydigan komplekslar hosil qiladi. Bunday aminokislotalar kompleksonlar deyiladi. Eng ko‘p ishlatiladigan komplekson etilendiamintetrasirka kislotasi (trilon B) hisoblanadi. Aminokislotalar oson murakkab efirlarni hosil qiladi, ular amidlarga aylantirilishi mumkin.

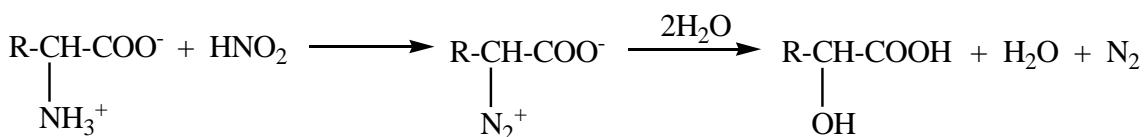


Eterifikatsiya reaksiyasida murakkab efirlarning tuzlari hosil bo‘ladi, ulardan toza efirlar ajratib olinadi. Aminoguruhning reaksiyaga kirishib ketishi mumkin bo‘lganligi uchun aminokislotalarning o‘zidan bevosita xlorangidridlarni va angidridlarni olib bo‘lmaydi. Shuning uchun aminoguruh atsillash yo‘li bilan himoyalanadi, keyin N-atsilaminokislotaning xlorangidridi olinadi.

**Aminoguruhning reaksiyalari.** Aminokislotalar birlamchi aminlarga xos barcha reaksiyalarga kirisha oladi. Aminoguruh protonlanmasligi alkillash va atsillash reaksiyalari uchun ishqoriy muhitda o‘tkaziladi.

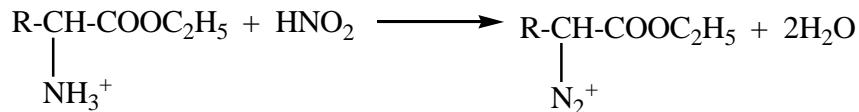


Nitrit kislotasi ta’sirida aminoguruh parchalanadi va gidroksikislotta hosil bo‘ladi.



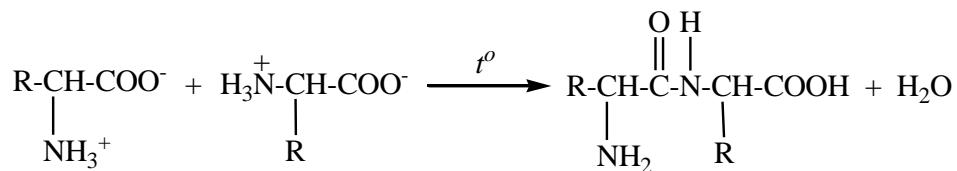
Mazkur reaksiyada azot ajralib chiqadi, bu eritmalardagi  $\alpha$ -aminokislotalarni miqdorini aniqlashda qo'llaniladi (D. Van Slayk, 1910 y.).

$\alpha$ -Aminokislotalarning murakkab efirlarni diazotirlab organik sintezda qo'llaniladigan sarg'ish tusli portlovchi moddalar-diazoefirlar olinadi.



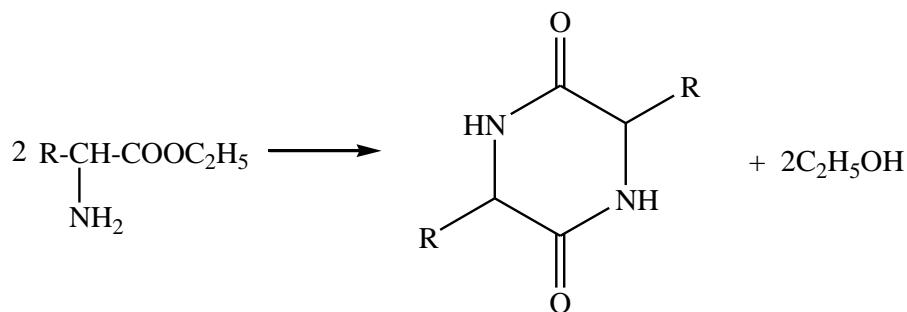
Ushbu birikmalarning tuzilishi va xossalari diazoketonlarga o'xshaydi.

Ikki tomonlama reaksiyalar. A)  $\alpha$ -Aminokislotalar qizdirilganda ikki molekula aminokislotaning kondensatsiyasidan amid hosil bo'ladi. Bunday birikmalar oqsillar kimyosida dipeptidlar deb yuritiladi.



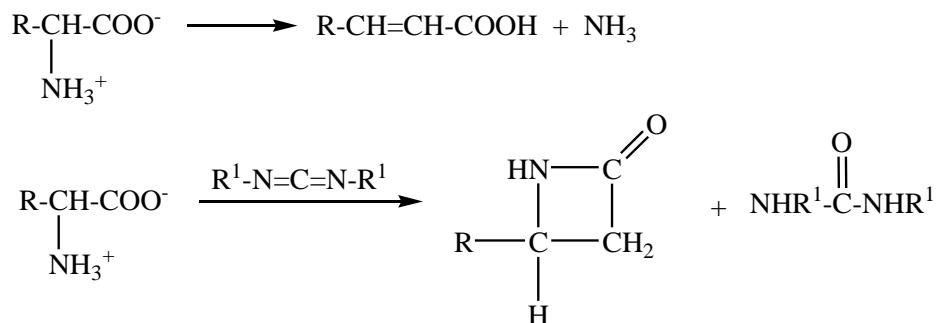
Reaksiya natijasida yonaki mahsulotlar ham chiqadi. Peptidlar olishning maxsus usullari ishlab chiqilgan.

B)  $\alpha$ -Aminokislotalarning murakkab efirlari qizdirilganda siklik amidlar-liketopiperazinlar hosil bo'ladi.



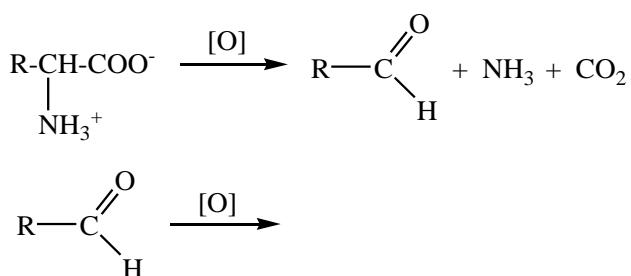
Reaksiya sharoitiga bog'liq ravishda chiziqli oligo- va polipeptidlар ham hosil bo'ladi.

$\beta$ -Aminokislotalar termik beqaror bo'lib, qizdirilganda ammiak ajralib chiqadi. Faqat ayrim holatlarda, maxsus reagentlar, masalan karbodiimidlar ishlatilganda  $\beta$ -laktamlar olish mumkin.



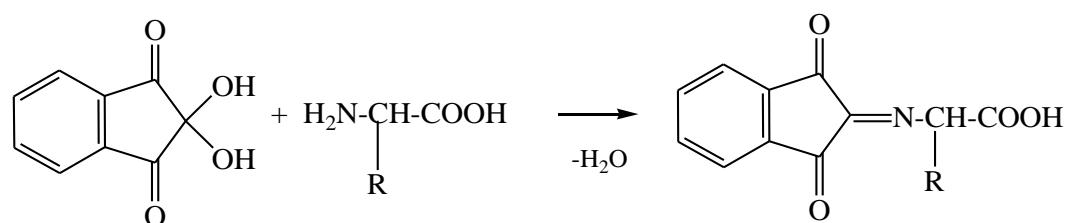
$\gamma$ - va  $\delta$ -aminokislotalar juda oson laktamlar hosil qiladi.

V) Oksidlovchilar ta'siri.  $\alpha$ -Aminokislotalar kuchli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanadi. Reaksiya natijasida ammiak, karbonat angidrid va aldegid hosil bo'ladi. aldegid keyin karbon kisltagacha okisdlanadi.

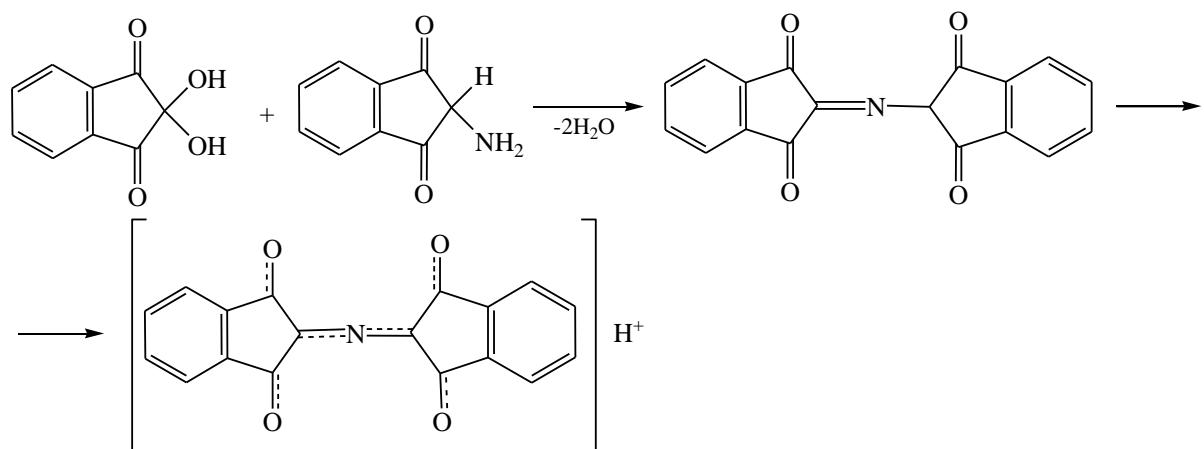
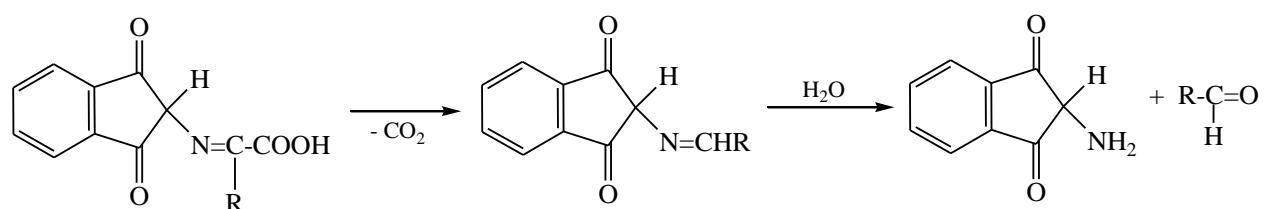


G) Ningidrin reaksiyasi.  $\alpha$ -Aminokislotalarning o'ziga xos reaksiyalaridan biri ningidrin (nidantrion-1,2,3 ning giderati) bilan reaksiyasidir. Suvli eritmalarida qizdirilganda ko'k-binafsha rang hosil bo'ladi. Rangning intensivligi aminokislotaning konsentratsiyasiga proporsional.

Aminokislota ningidrin bilan ta'sirlashib azometin tipidagi birikma hosil qiladi.



Kondensatsiya reaksiyasi mahsuloti qayta gruppalanadi va gidrolizlanib 2-aminoindandion hosil qiladi, ushbu birikma ningidrin bilan ta'sirlashib bo'yoq moddaga aylanadi.



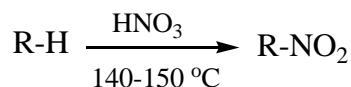
Ningidrin reaksiyasida rang hosil bo'lishi bo'yoq modda-Rueman ko'kinining hosil bo'lishi bilan bog'liq.

**Muhim vakillari.**  $\alpha$ -Aminokislolar peptidlар va oqsillarning asosiy strukturna elementlari hisoblanadi. Oqsillar tarkibida 20 xil har xil aminokislota uchraydi. Ulardan bir qismi organizmda hosil bo'ladi, qolgan qismi esa ozuqa moddalari bilan birga iste'mol qilinadi. Odam organizmi uchun almashtirib

bo‘lmaydigan aminokislolar quyidagilar: lizin, treonin, triptofan, metionin, fenilalanin, leysin, izoleysin va valin.

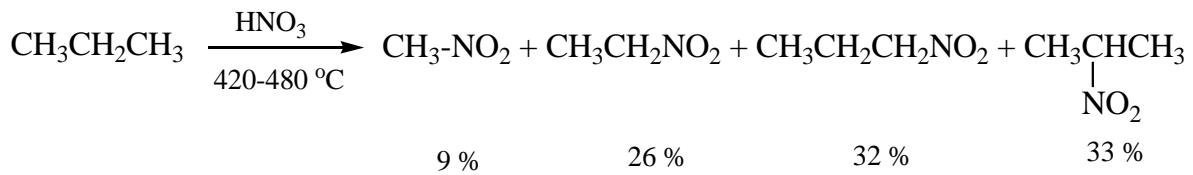
Nitroalkanlarni nomlash uchun tegishli alkan nomiga nitro- old qo‘sishimchasi qo‘shiladi. Uglevodorod zanjiridagi o‘rinbosarlar Nitroalkanlar alkanlarni to‘g‘ridan to‘g‘ri nitrolab, noorganik nitritlarni alkillab, ba’zan nitrozo-yoki aminobirikmalarni oksidlab olinadi. Alkanlarni to‘g‘ridan to‘g‘ri nitrolash yuqori temperaturada, suyuq yoki gaz fazasidan suyultirilgan nitrat kislota yoki azot oksidlari ta’sirida olib boriladi.

Alkanlarni suyuq fazada nitrolash reaksiyasi birinchi marta M.Konovalov tomonidan o‘tkazilgan. Reaksiya alkanlarni 10-25 % li nitrat kislota bilan kavsharlangan ampulada 140-150 °C da qizdirish bilan olib borilgan (1899).

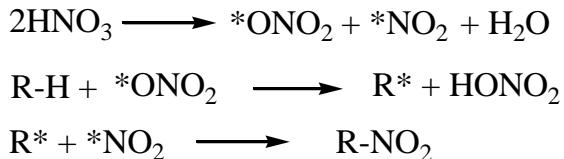


Yonaki mahsulotlar sifatida ketonlar, karbon kislolar hosil bo‘ladi.

Alkanlarni gaz fazasida nitrolash HGess tomonidan amalga oshirilgan (1930). Alkan va nitrat kislotosining bug‘lari maxsus reaktorlarda 0,2-2 sekund davomida 420-480 °C gacha qizdiriladi va tezda sovutiladi. Metandan nitrometan hosil bo‘ladi. Etan, propan yoki butanlar nitrolanganda uglerod-uglerod bog‘lari uziladi va nitroalkanlar aralashmasi hosil bo‘ladi. Aralashma haydash yo‘li bilan ajratiladi.



To‘g‘ridan to‘g‘ri nitrolash reaksiyasi erkin ralikal mexanizm bo‘yicha boradi. Erkin ralikallar nitrat kislotasining termik parchalanishi natijasida hosil bo‘ladi.

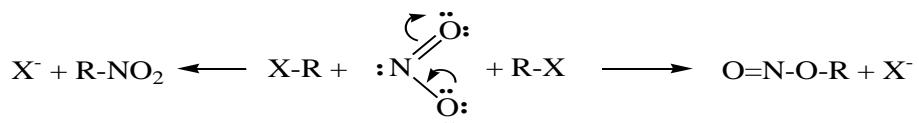


Kumush nitrit galogenalkanlar bilan alkillanganda nitroalkanlar va alkilnitritlar aralashmasi hosil bo‘ladi (V.Meyer, 1872).

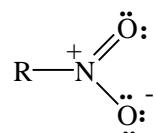


Boshqa nitritlarni ham tegishli erituvchi tanlab alkillash mumkin. Buning uchun bipolyar aproton erituvchilardan, masalan dimetilsulfoksid va dimetilformamiddan foydalanish maqsadga muvofiqdir. Ushbu erituvchilar kationlarni kuchli solvatlaganligi uchun nitrit-ion faollanadi.

Nitrit-ion ikki tomonlama reaksiyon qobiliyatga ega zarracha hisoblanadi (ikkita reaksiyon markazli ambident anion).



Nitroalkanlar rangsiz yoki sarg‘ish tusli suyuq yoki kristall moddalardir. Mononitroalkanlar katta dipol momentiga ega ( $10,5 \cdot 10^{-30} \dots 12,6 \cdot 10^{-30}$  KJ/m, yoki 3,15-3,7 D). Bunga sabab nnitroguruhning qutblanganligidir. Nitroguruh semipolyar bog‘ tutadi:



Semipolyar bog‘da atomlar orasida ikkinchi bog‘lovchi orbital hosil bo‘lishi mumkin emas, chunki azot atomi tegishli to‘lmagan orbitalga ega emas. Sulfoksidlar, sulfonlar va sulfon kislotalaridagi oltingugurt-kislorod bog‘inig azot-kislorod bog‘idan asosi farqi ham aynan shunda, ya’ni oltingugurt to‘lmagan d-orbitallarga ega. Nitroguruh oddiy bog‘langan  $\pi$ -elektronli sistema hisoblanadi. Undagi azot atomi  $-N^+$  birinchi kislorod atomi kabi  $sp^2$  gibridlangan holatda, ikkinchi kislorod atomi esa taqsimlanmagan elektron jufti bilan qatnashadi. Shunday qilib 4  $\pi$  elektronli sistema hosil bo‘ladi. Ikkila azot-kislorod bog‘lari tenglashadi va kislorod atomlari bir xil bo‘lib qoladi. Nitroguruhdagi N-O bog‘ining uzunligi (0,122 nm) gidroksilamindagiga (0,136 nm) qaraganda qisqaroq, nitrozoguruhdagiga qaraganda esa uzunroq bo‘ladi (0,115 nm). Nitroguruhdagi atomlarning elektronga moyilliga ancha kuchli bo‘lib, elektronoakseptor ta’sirga va  $-I$  va  $-M$  effektlarga ega.

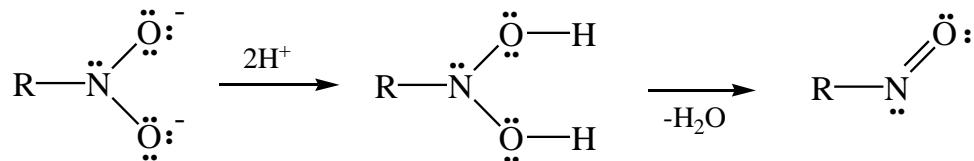
**Kimyoviy xossalari.** Nitroalkanlarning kimyoviy reaksiyalari ikki qismga bo‘linadi:

1. Nitroguruh bo‘yicha boradigan reaksiyalar;
2.  $\alpha$ -uglerod atomi bo‘yicha boradigan reaksiyalar.

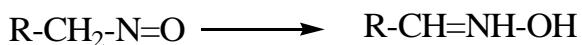
Qaytaruvchilar ta’sirida yoki elektrolitik yacheyskaning katodida nitroalkanlar qaytariladi. Ushbu jarayon bosqichli bo‘lib, birinchi bosqichda elektron birikadi va metastabil anion-ralikal hosil bo‘ladi. Keyin dianion hosil bo‘lishi bilan ikkinchi elektron birikadi.



Dianion protonlansa nitrozobirikmaga aylanadi:



Ba'zi holatlarda nitrozobirikma izomerlanib oksimga aylanadi:



Nitrozoalkanlar qaytarilish jarayonida alkilgidrosilamlarga, keyin alkilaminlarga aylanadi:

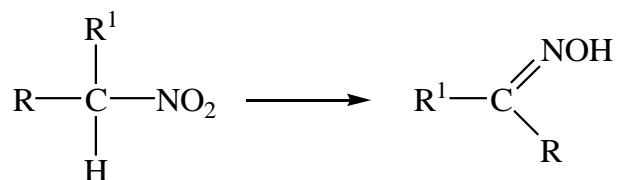


Birlamchi nitroalkanlar 80-95 % 1 sulfat kislotasida karbon kislotasi va gidrosilamin tuziga aylanadi:

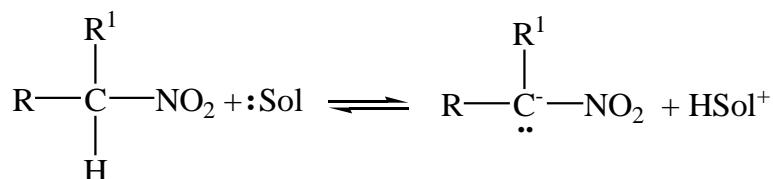


Shu yo'l bilan sanoatda nitrometandan yoki 1,2-dinitroetandan gidrosilamin olinadi.

Ikkilamchi nitroalkanlardan esa oksimlar hosil bo'ladi:

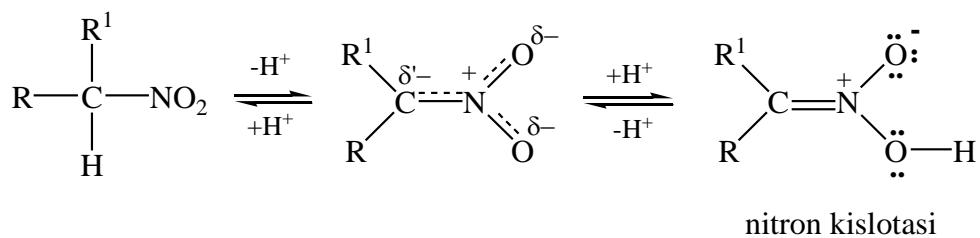


Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar CH-kislotalar hisoblanadi:



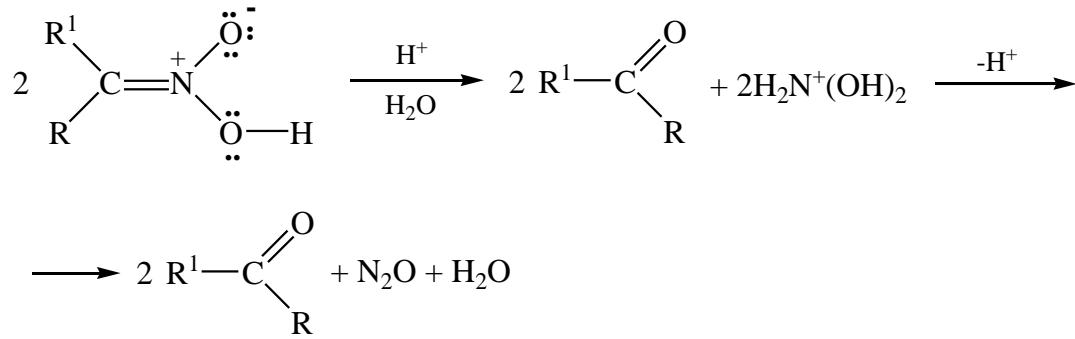
Nitroalkanlarning kislotaliligi fenollarning kislotaliligiga yaqin keladi. Agar bitta uglerod atomida ikkita yoki uchta nitroguruh bo‘lsa kislota xossasi keskin ortadi.

Nitroalkan anioni yenolyat-ion kabi ambident ion hisoblanadi. Masalan, prtonlanganda nitroalkandan tashqari uning tautomer shakli ham hosil bo‘ladi:



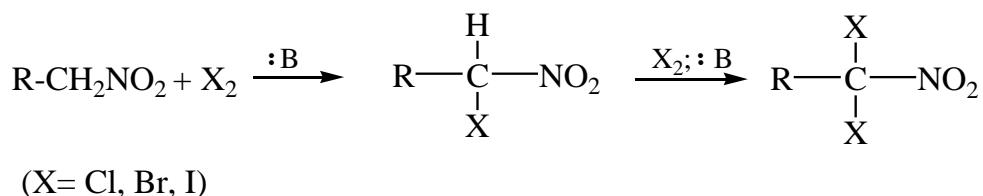
Nitroalkanning tautomer shaklini atsi-nitro shakl yoki nitron kislotasi deyiladi. Ushbu birikma toza holatda ajratib olinmagan. Nitron kislotasi o‘rtacha kuchli kislotadir ( $\text{pK}_a=3,2$ ). Nitroalkanlarning tuzlari kristall holatda ajratib olinishi mumkin. Ular kuchli qizdirilganda, hatto portlash bilan parchalanadi.

Nitron kislotalari kislotali muhitda gidrolizlanib karbonil birikmaga va  $\text{N}_2\text{O}$  ga parchalanadi (Nef reaksiyasi, 1894).

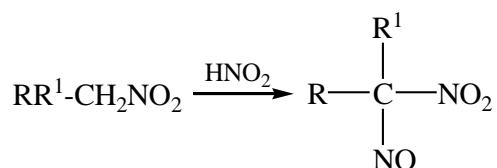


Birlamchi nitroalkanlardan aldegidlar, ikkilamchilaridan ketonlar hosil bo‘ladi.

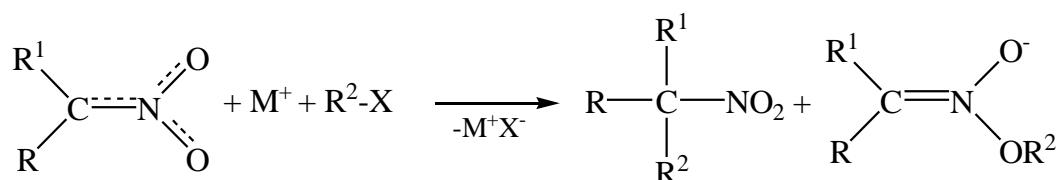
Nitroalkanlarning elektrofil reagentlar bilan asoslar ishtirokidagi reaksiyalari. Mazkur reaksiyalarda nitroalkan anioni (nitronat-ion) nukleofil zarracha hisoblanadi. Masalan galogenlash reaksiyasi oson boradi:



Nitrozolanganda nitrozonitroalkanlar hosil bo‘ladi:

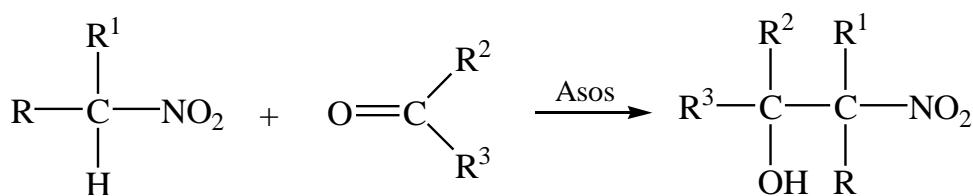


Alkillash natijasida biroz O-alkil birikma aralashgan(nitron kislota efiri) C-alkil birikmalar hosil bo‘ladi. Sharoitni tanlab nitron kislotasi efirlarining unumini oshirish mumkin:



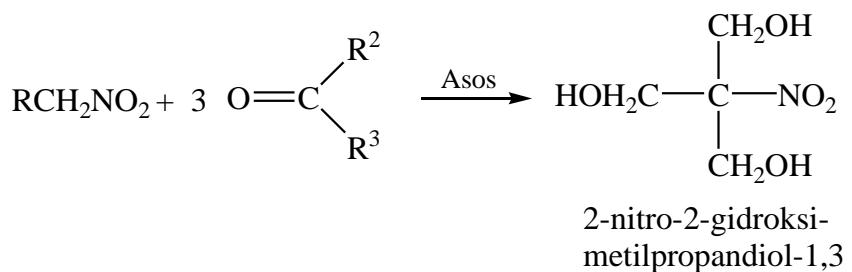
Nitron kislotasining efirlari reaksiyon qobiliyati yuqori bo‘lgan birikmalardir.

Nitroalkanlar aldegidlar va ketonlar bilan reaksiyaga kirishadi. Reaksiya natijasida nitroalkanollar yoki boshqa nitrogidroksil birikmalar hosil bo‘ladi. Ba’zi holatlarda ikki molekula niroalkan reaksiya kirishadi va dinitroalkanlar hosil bo‘ladi.



Reaksiya aldol kondensatsiyasi kabi boradi.

Formaldegid bilan reaksiyada diol yoki triol hosil bo‘ladi.



**Muhim vakillari.** Nitrometan-rangsiz suyuqlik. Suvda kam eriydi. Zaharli. Sanoatda propanni nitrolab olinadi. Sanoatda erituvchi sifatida, asosan polimerlarni eritishda, organik sintezda, hamda reaktiv dvigatellarning yokilg‘isi ishlatiladi. Nitrotsiklogeksan-rangsiz suyuqlik, suvda erimaydi. Siklogeksanni nitrat kislota bilan nitrolab olinadi. Kaprolaktam olishda boshlang‘ich modda sifatida ishlatiladi. Trixlornitrometan (xlorpikrin)-o‘tkir hidli rangsiz suyuqlik, suvda erimaydi. Nitrometanni yoki pikrin kislotasini xlorlab olinadi. Xlorpikrin-kuchli lakrimator, ko‘p miqdorda bo‘lganda bo‘g‘uvchi ta’sir etadi. Dezinfeksiyada va qishloq xo‘jaligi zararkunandalariga qarshi kurashda qo‘llaniladi.

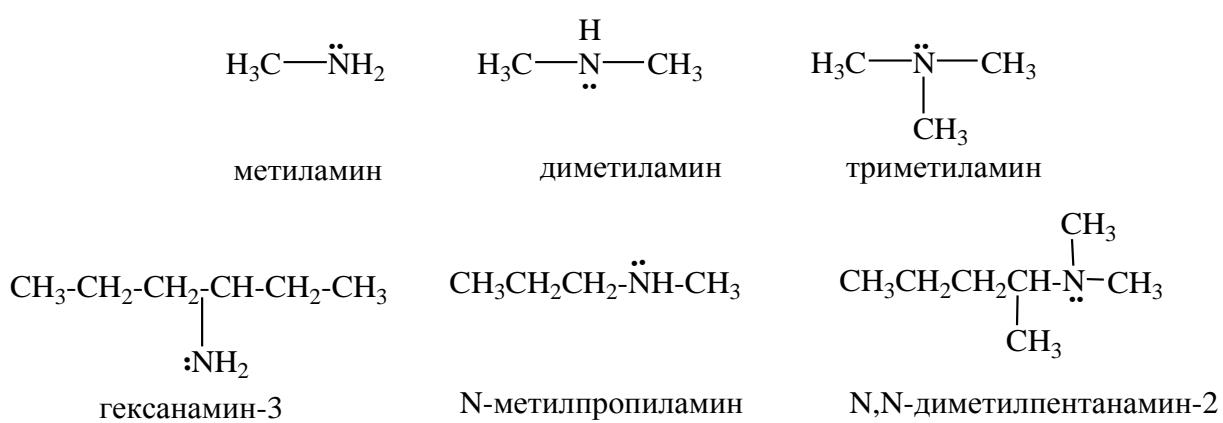
#### 14.4-§. Aminobirimlar.

Aminlar ammiakning almashingan hosilalari sifatida qaraladi. Almashingan ammoniy tuzlari esa o‘z navbatida ammoniy ionini hisoblanadi.

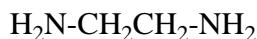
Ammiakning yoki ammoniy ionining almashinish darajasiga ko‘ra aminlar ammoniy tuzlari quyidagicha sinflanadi:

$R-NH_2$	Бирламчи аминлар	$[R-\overset{+}{NH_3}] X^-$	Биралмашинган аммоний тузлари
$R^1-NH$   R	Бирламчи аминлар	$\left[ R^1-\overset{+}{NH_2} \right] X^-$	Иккиалмашинган аммоний тузлари
$R^1-N(R^2)$   R	Бирламчи аминлар	$\left[ \begin{array}{c} H \\   \\ R^1-\overset{+}{N}-R^2 \\   \\ R \end{array} \right] X^-$	Учалмашинган аммоний тузлари
		$\left[ \begin{array}{c} R^2 \\   \\ R^1-\overset{+}{N}-R^3 \\   \\ R \end{array} \right] X^-$	Тўрталмашинган (тўртламчи) аммоний тузлари

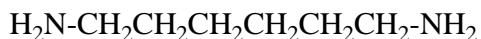
Aminlarning nomenklaturasi uglevodorod yoki uglevodorodlarning qoldiqlari nomiga “amin” qo’shimchasi qo’shish bilan yasaladi. Agar azot atomiga har uglevodorodlarning qoldiqlari birikkan bo’lsa azot atomiga birikkan eng uzun uglerod zanjiri asos qilib olinadi.  $-NH_2$  guruh aminoguruh,  $-NHR$  guruh alkilaminoguruh,  $-NR_2$  guruh dialkilaminoguruh deb yuritiladi, lekin aminning nomini keltirib chiqarishda bu ifodalar faqat murakkab strukturalardagina qo’llaniladi.



Diaminlarning nomlari uglevodorodning ikki valentli qoldig‘i nomiga yoki to‘yingan uglevodorod nomiga -diamin qo‘sishimchasi qo‘sish bilan keltirib chiqariladi:

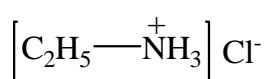


этилендиамин  
этандиамин

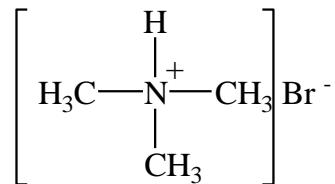


гександиамин-1,6  
гексаметилендиамин

Ammoniy tuzlari aminning nomiga -oniy yoki -iniy qo‘sishimchasi qo‘shib nomlanadi. Masalan:



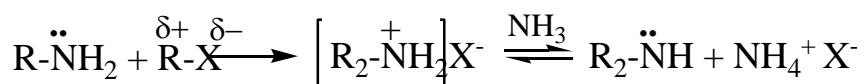
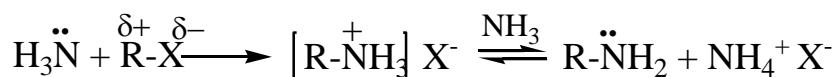
этиламмоний хлорид

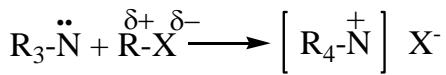
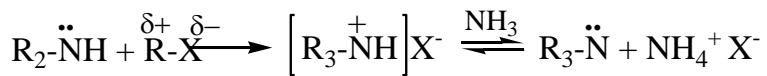


триметиламмоний бромид

Alkilaminlar ammiak va aminlarning alkillash, ayrim azotli organik birikmalarini qaytarish, hamda bir qator maxsus metodlar yordamida olinadi.

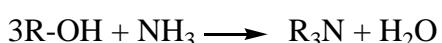
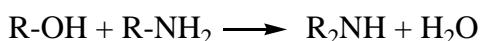
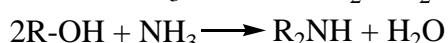
**Ammiak va aminlarni alkillash.** Ammiakka galogenalkanlar, alkil- yoki dialkilsulfatlar va boshqa alkillovchi reagentlar ta’sir ettirilsa ammoniy tuzlari va aminlar hosil bo‘ladi. Reaksiya 1850 yilda A.Gofman tomonidan ochilgan. Reaksiyaning birinchi bosqichida alkilammoniy tuzlari hosil bo‘lib, ular teng qiymatli reaksiyada ammiak bilan ta’sirlashadi va alkilaminlar hosil qiladi. Shunday qilib bosqichma-bosqich trialkil- va tetraalkilammoniy tuzlari hosil bo‘ladi:



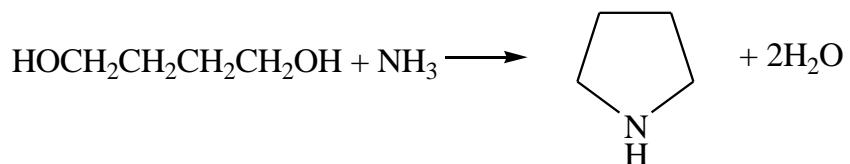


Mo‘l miqdorda amiak olinganda asosan birlamchi amin hosil bo‘ladi. Tetraalkilammoniy tuzlarini olish uchun uchlamchi aminlarni alkillash maqsadga muvofiqdir.

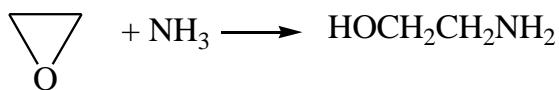
Alkillash uchun alkanollar, dialkil yoki siklik efirlar olinishi mumkin. Bunda katalizatoridan foydalilaniladi ( $Al_2O_3$ ):



Shunday usul bilan siklik aminlarni ham olish mumkin:

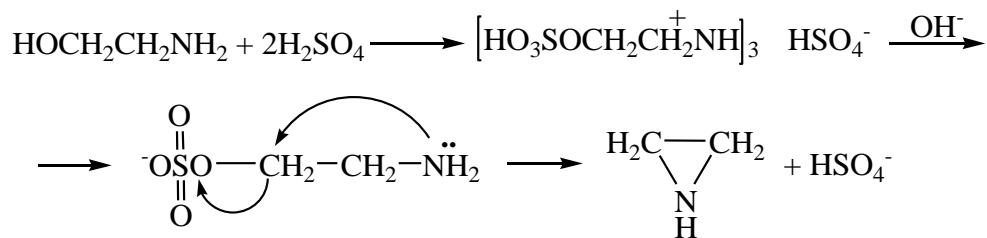


Epoksidlar juda aktiv alkillovchi reagentlar hisoblanadi:

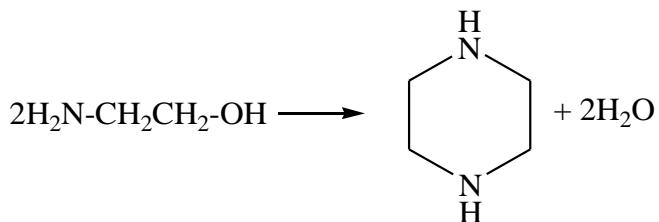


Shuningdek ichkimolekulyar alkillanish reaksiyalari ham mavjud. Masalan, etanolamindan etilenimin hosil bo‘ladi. Dastlab konsentrangan sulfat kislota

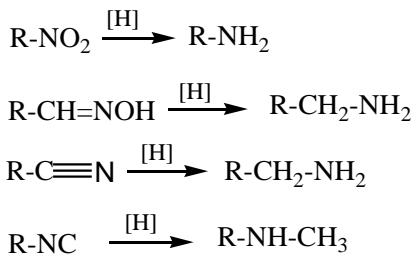
ta'sirida aminoetilsulfat tuzi hosil bo'ladı. Unga ishqor ta'sir ettirilsa 2-aminoetilsulfonat sikllanadi:



Etanolamin suyultirilgan kislotalar bilan qizdirilganda piperazin hosil bo'ladı.



**Qaytarish reaksiyalari.** C-N, N-O, N=O, N-N, N=N, N≡N bog'lar tutuvchi, shuningdek, C=N, C≡N bog'lar tutuvchi azotli organik birikmalar oksidlanguanda aminobirimlar hosil bo'lishi mumkin. Masalan, nitrobirimlar, oksimlar, nitrillar, izotsianidlar va h.k.



**Maxsus metodlar.** Alkilaminlar olish uchun kuzplab maxsus metodlar ishlab chiqilgan. Masalan sof alkilaminlar karbon kislotalarning amidlarini ishqoriy muhitda galogenlar bilan parchalab olinadi (A.Gofman).

Birlamchi aminlar ftalimidni alkillash va parchalashda ham hosil bo'ladı.

**Fizik xossalari va tuzilishi.** Alkilaminlar odatdagи sharoitlarda ammiak hidini eslatuvchi hidli rangsiz gazsimon yoki suyuq moddalardir. Suyultirilgan eritmalarining hidi baliq hidiga o‘xshaydi. Katta molekulyar massali aminlar kristall moddalar bo‘lishi ham mumkin.

Aminlar suvda yaxshi eriydi. Molekulada uglerod atomlarining soni ortishi bilan eruvchanlik kamayib boradi.

Бирикма	$T_C$ °C	$T_K$ °C	$d_4$	$\mu$	
				$\times 10^{-30}$ Кл · м	D
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	-92.5	-6.5	0.769 (-70°C)	4.9	1.46
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	-96.0	7.4	0.680 (0°C)	3.9	1.17
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	- 124.0	3.5	0.662 (-5°C)  124.0	2.9	0.86
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	-80.6	16.6	0.706 (0°C)	4.3	1.3
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	-50.0	55.5	0.706 (20°C)	4.0	1.2
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	- 114.8	89.5	0.723 (25°C)	3.0	0.9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	-83.0	98.7	0.719 (20°C)	4.3	1.3
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	-39.6	110.7	0.738 (20°C)	3.7	1.1
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	-93.5	156.0	0.757 (25°C)	2.5	0.75

Molekulyar massalari bir-biriga yaqin bo‘lgan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarning suyuqlanish va qaynash temperaturalari taqqoslanganda

ma'lum qonuniyatni ko'rish mumkin. Uchlamchi aminlarning mazkur temperaturalari bir xil molekulyar massali ikkilamchi va birlamchi aminlarga qaraganda past. Bu molekulalararo vodorod bog'lar hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi. Lekin bu vodorod bog'lar alkanollardagi vodorod bog'lardan kuchsizroq, chunki azot-vodorod bog'i kislorod-vodorod bog'iga qaraganda kamroq qutblangan. Alkilaminlar alkanollarga qaraganda kamroq qutblangan. C-N bog'ining dipol momenti ( $\sim 1.5 \times 10^{-30}$  KJ · m yoki 0.45 D) N-N bog'ining dipol momentidan ( $\sim 4.3 \times 10^{-30}$  KJ · m yoki 1.3 D) kichik. Ammiakdagi kabi aminlarda azot atomi kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron juftlaridan harakatchanroq taqsimlanmagan elektron juftiga ega, chunki azot atomining yadro zaryadi va elektromannfiyligi kichikroq. Elektronodonor xossalari ionlanish energiyalari bilan tavsiflanishi mumkin.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$  lar uchun ionlanish energiyasi 8.9, 8.0 va 7.5 eV ga teng. Bu ko'rsatkichlar tegishli alkanollar va efirlarga qaraganda 1.6-1.7 eV ga kam. Nisbatan kam ionlanish energiyalari shuni ko'rsataliki, alkilaminlar, ayniqsa uchlamchi aminlar kuchli elektronodonorlardir va oson oksidlanadi.

Aminlar ammiak kabi piramidasimon molekula hosil qiladi. Azot atomi piramidaning uchida joylashadi.  $\text{RNR}^1$ ,  $\text{R}^1\text{NR}^2$  va  $\text{RNR}^2$  bog'lari orasidagi burchak o'rtacha  $106\text{-}107^\circ$  ga teng, ya'ni tetraedrik shaklga yaqin keladi:



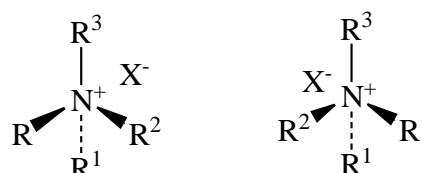
Azot atomining elektron orbitallari  $\text{sp}^3$ -gibriddanish holatidagi uglerod atomi kabi gibriddlangan deb hisoblash mumkin. Shuning uchun azot atomidagi taqsimlanmagan elektronlar jufti  $\text{sp}^3$ -tipida fazoviy yo'nalgan orbitalni egallaydi. S-N bog'ining uzunligi 0.145 nm va N-N bog'ining uzunligi 0.1 nm ni tashkil qiladi. Har xil o'rinciosarlar tutuvchi azot atomi asimmetrik bo'lib qoladi, shuning

uchun ikkita enantiomer (oyna izomeri) mavjud bo‘lishi mumkin, bunda to‘rtinchı o‘rinbosar o‘rnida taqsimlanmagan elektron jufti bo‘ladi. Lekin bunday konfiguratsiya o‘zgaruvchan bo‘lib bitta konfiguratsiya tezda inversiya yo‘li bilan ikkinchisiga o‘zgaradi. Ammiak molekulasida inversiya juda tez sekundiga taxminan  $10^9$  marta sodir bo‘ladi. Alkiliminlarda inversiya tezligi kamayadi, ya’ni energetik barer ortadi. Lekin o‘tish tez boradi va optik aktiv enantiomerlarni ajratib olish mumkin emas.

Faqat ma’lum strukturali aminlar, masalan etileniminning ayrim hosilalarini ikkala enantiomerini ajratib olish mumkin.



To‘rtlamchi ammoniy tuzlari stereokimyoviy jihatdan uglerod birikmalarining to‘la analoglari hisoblanadi, ya’ni barqaror optik aktiv enantiomerlar hosil qilishi mumkin.

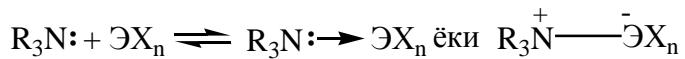


Aminlarning elektron spektrlarida yutilish faqat 195-215 nm ( $\epsilon=1500\ldots4000$ ) li uzoq UB sohada kuzatiladi. Bu yutilish taqsimlanmagan elektron juftining qo‘zg‘olishi bilan bog‘liq ( $n \rightarrow \sigma^*$  o‘tish). Birlamchi va ikkilamchi aminlarning IQ spektrlarida  $3200\text{-}3500 \text{ sm}^{-1}$  sohada N-H bog‘larining valent tebranishlari uchun xarakterli yutilish kuzatiladi. Assotsiyalanmagan aminlarning yutilishi uglevodorodlardagi suyultirilgan eritmalarda kuzatiladi: birlamchi aminlar  $\sim 3500 \text{ sm}^{-1}$  va  $\sim 3400 \text{ sm}^{-1}$  sohalarda ikkita yutilish chizig‘i bilan, ikkilamchi aminlar

3310-3350  $\text{sm}^{-1}$  sohada bitta chiziq bilan xarakterlanadi. Molekulalararo vodorod bog‘lar hosil bo‘lishi yutilish maksimumi to‘lqin sonini kamaytiradi. Ammoniy tuzlari 3030-3300  $\text{sm}^{-1}$  da yutadi. PMR spektrlarda N-H bog‘ining kimyoviy siljishi 0.5-3 m.u. sohada kuzatiladi va konsentratsiya, erituvchi va temperaturaga bog‘liq ravishda o‘zgaradi.

**Kimyoviy xossalari.** Aminlarning kimyoviy reaksiyalari asosan azot atomidagi taqsimlanmagan elektronlar jufti bilan bog‘liq. N-H va S-N bog‘larining nukleofil reagentlar bilan reaksiyalari kamroq kuzatiladi.  $\text{N}^+-\text{S}$  qutbli bog‘ tutuvchi ammoniy birikmalarining reksiyalari o‘ziga xos ahamiyatga ega.

Asosliligi. Alkilaminlar va ularning analoglari,  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}$  bog‘i tutuvchi aminlar kuchli asoslar bo‘lib, proton va Lyuis kislotalarini oson biriktiradi. Asos xossalari suvli eritmalardayoq bilina boshlaydi.



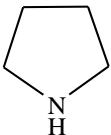
Asoslilikni tavsiyflash uchun ammoniy ionlarining  $\text{pK}_{\text{BH}^+} = \lg K_{\text{BH}^+}$  birliklarida kislotalilik konstantasi  $K_{\text{VN}^+}$  dan foydalaniladi. Ammiakdan farqli o‘laroq barcha alkilaminlar va ularning analoglari nisbatan kuchli asoslar hisoblanadi (etilenimindan tashqari). Ikkilamchi aminlarning asos xossalari birlamchi aminlarning asos xossalariga qaraganda kuchliroq. Uchlamchi aminlar yanada kuchliroq soslar bo‘lishi kerak edi. Lekin suvli eritmalarda spetsifik solvatlanish natijasida bunday bo‘lmaydi. Suvsiz muhitda esa uchlamchi aminlar eng kuchli asos xossalarini namoyon qiladi.

Birikma

$\text{pK}_{\text{BH}^+}(\text{H}_2\text{O})$

Birikma

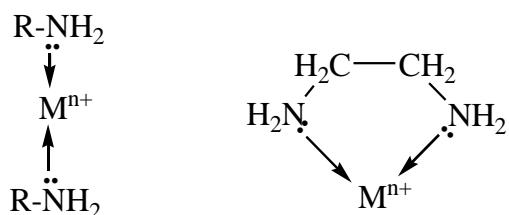
$\text{pK}_{\text{BH}^+} (\text{H}_2\text{O})$

$\text{NH}_3$	9.25	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	10.5
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	10.6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	11.0
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	10.7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	10.8
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	9.8		
			11.3

Ikkilamchi va uchlamchi aminlar eng kuchli organik neytral aminlar bo‘lib organik sintezda asos katalizatorlar sifatida keng qo‘llaniladi.

Har xil elektrofil reagentlar bilan boradigan reaksiyalar. Aminlar kuchli nukleofillarsifatida turli xil elektrofil reagentlar bilan ta’sirlashadi.

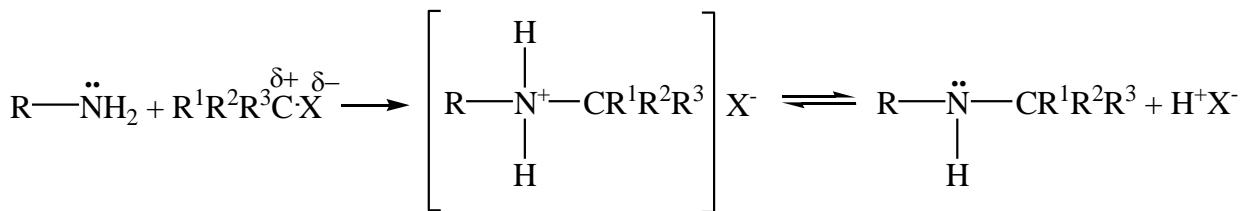
Aminlar ammiak kabi har xil metallarning ionlari bilan ta’sirlashadi va donor-akseptor komplekslar hosil qiladi. Bu komplekslarda aminlar elektronodonor (ikkita elektronli ligand) sifatida ishtirok etadi:



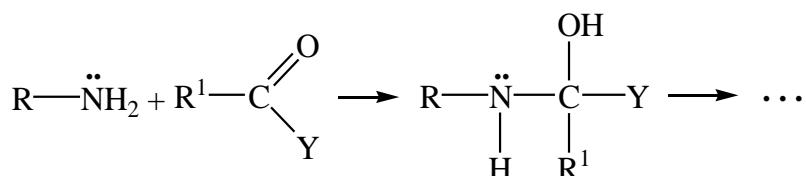
Umuman olganda asoslik va nukleofillik bir-biriga unchalik bog‘liq emas. Asos xossasi kuchli aminlar doimo kuchli nukleofil bo‘lavermaydi. Asoslik amin va ammoniy ioni o‘rtasidagi termodinamik muvozanatni xarakterlaydi, nukleofillik esa ko‘proq kinetik xossalarni, reaksiya tezligini xarakterlaydi va substrat tipiga bog‘liq (reaksiya qaysi atomda boradi, reaksiyaga qanday fazoviy omillar halaqt beradi). Aminlarning reaksiyalari ko‘rilganda birlamchi, iikilamchi va uchlamchi aminlar orasidagi tafovutlarga e’tibor berish kerak. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning elektrofil reagentlar bilan o‘zaro ta’siri natijasida aksariyat holatlarda proton ajraladi, ya’ni azot atomida almashinish reaksiyasi boradi. Uchlamchi

aminlarda esa azot atomi bilan mustahkam kovalent bog‘ hosil bo‘ladi va azot atomida musbat zaryadi paydo bo‘ladi.

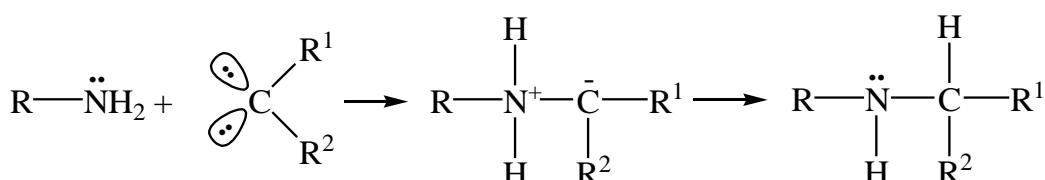
A) Aminlarning S-elektrofillar bilan reaksiyasi. Bunday reaksiyalarga aminlarning galogenalkanlar, noorganik va elementorganik kislotalarning efirlari bilan alkillash reaksiyalari kiradi.



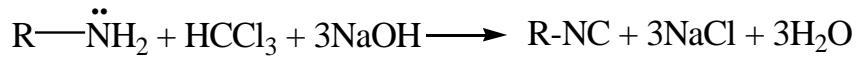
Karbonil birikmalar va karbon kislotalarining hosilalari bilan boradigan reaksiyalar ham muhim ahamiyatga ega.



Aminlar karbenlar ta’sirlashib har xil mahsulotlar hosil qiladi. Reaksiya  $N^+-C^-$  semipolyar bog‘ hosil bo‘lishi bilan boshlanadi, keyin protonni ko‘chishi sodir bo‘ladi:

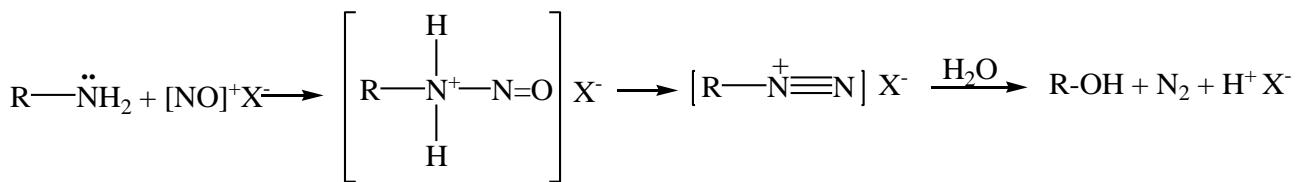


Xloroformdan ishqor ta’sirida hosil bo‘ladigan dixlorkarben ( $R^1=R^2=Cl$ ) bilan boradigan o‘zaro ta’sir natijasida o‘ziga xos keyingi reaksiya boradi bunda qo‘lansa hidli zaharli birikmalar-izotsianidlar (izonitrillar) hosil bo‘ladi.



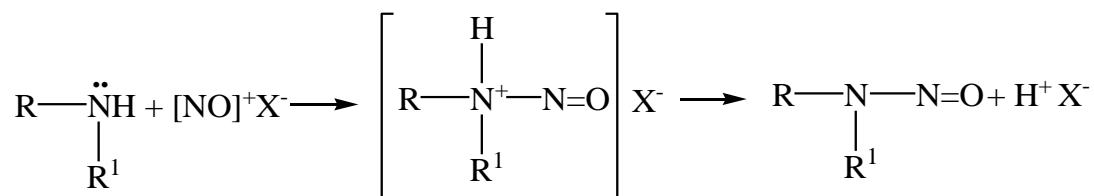
B) Aminlarning N-elektrofillar bilan reaksiyasi. Bunday reaksiyalar N-Nbog' tutuvchi birikmalar olish uchun qo'llaniladi. Aminlarni nitrozolash reaksiyasi kislotali muhitda nitrit kisloa ta'sirida olib boriladi. Nitrozolovchi reagent nitrozilhosila-  $O=N^{\delta+}-X^{\delta-}$  ( $X=Cl, Br, HOSO_3, ONO$ ) hisoblanadi. Erkin nitrozoniy kationi  $[NO]^+X^-$  hosilbo'lishi mumkin deb hisoblanadi.

Birlamchi aminlar nitrozolanganda diazoniy kationi hosil bo'lib, uo'z navbatida azot ajralib chiqishi bilan parchalanadi.

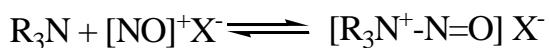


Reaksiyada R-X tipidagi birikmalar (agar  $X=Cl, Br$  bo'lsa) va alkenlar ham hosil bo'ladi.

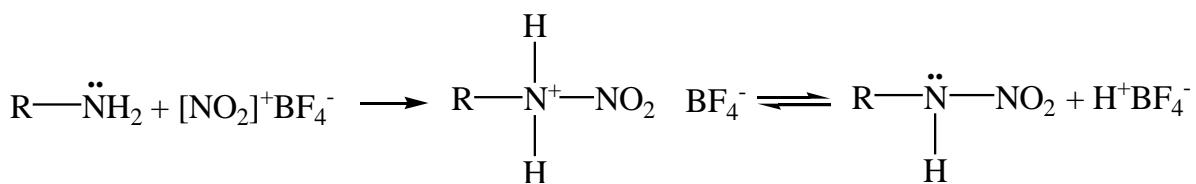
Ikkilamchi aminlar N-nitrozoaminlar hosil qiladi:



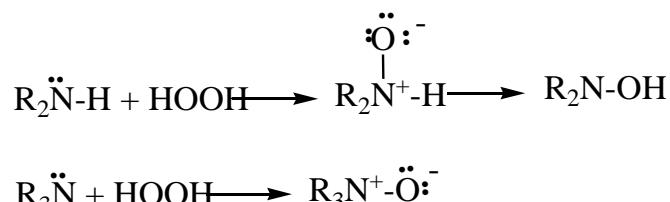
Uchlamchi aminlar birikish mahsulotlari hosil qilishi mumkin:



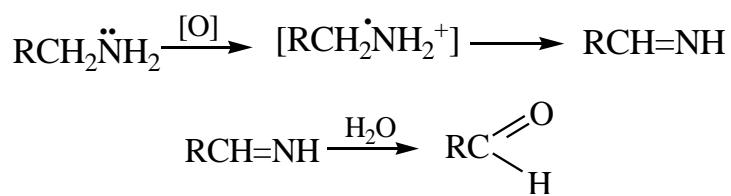
Aminlar nitroniy tuzlari, masalan nitroniy tetraftorborat bilan nitrolanish reaksiyasiga kirisha oladi. Bunda N-nitroaminlar hosil bo'ladi:



V) Aminlarning O-elektofillar bilan reaksiyasi. Bunday reaksiyalar odatda oksidlanish reaksiyalari deyiladi. Oksidlovchi sifatida vodorod peroksid va organik peroksidlar qo'llaniladi. Yumshoq sharoitlarda oksidlash reaksiyalarining birlamchi mahsulotlari sifatida aminlarning N-oksidlari hosil bo'ladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning reaksiyalarida hosil bo'lgan N-oksidlар гидроксиламин hosilalariga qayta gruppalanadi:

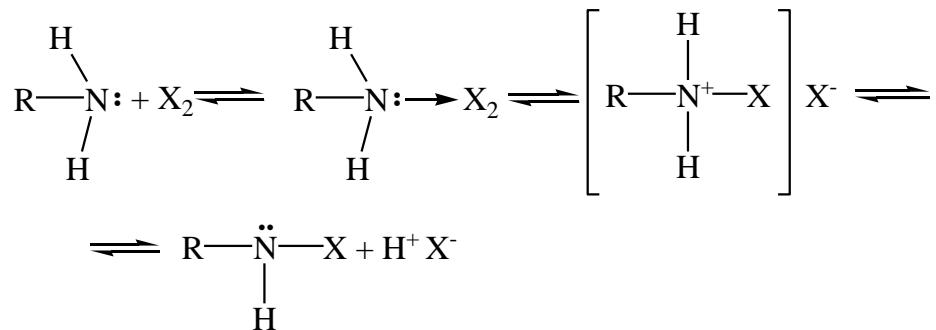


Yanada qattiqroq sharoitlarda oksidlanganda erkinralikal reaksiyalar borish mumkin. Keyin uglevodorod qoldig'idan protonni ajraladi va iminning C=N bog'i hosil bo'ladi:



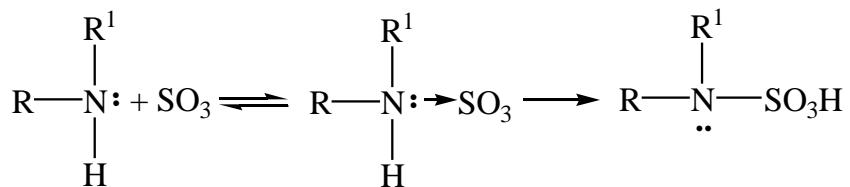
Umuman olganda alkilaminlar va ularning analoglarini oksidlаб karbonil birikmalar va karbon kislotalar olish mumkin.

G) Galogenlar bilan boradigan reaksiyalar. Aminlar galogenlar bilan donor-akseptor komplekslar hosil qilib, bunday komplekslar tegishli N-galogenaminlarga aylanadi.



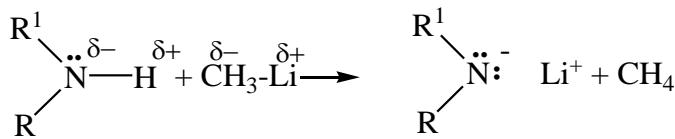
Ftor juda faol bo‘lganligi uchun N-ftoraminlar maxsus usullar bilan olinadi. N-xlor-, N-brom- va N-iodaminlar juda beqaror birikmalar hisoblanadi. Aminlarning S-elektrofillar bilan reaksiyasi. Bunday reaksiyalarda N-S bog‘ tutuvchi birikmalar hosil bo‘ladi. Bunda asosan aminlarning  $\text{SO}_3$  va sulfonilxloridlar bilan reaksiyalarini keltirish mumkin.

Aminlar  $\text{SO}_3$  bilan donor-akseptor komplekslari hosil qiladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning komplekslari N-sulfon kislotalariga aylanadi.



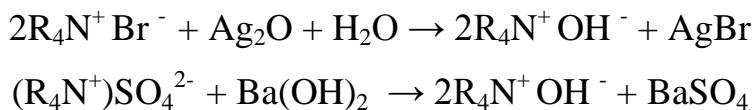
Aminlar sulfonilxloridlar bilan sulfonamidlar hosil qiladi.

**N-H bog‘ining ionlanishi.** Birlamchi, ikkilamchi alkilaminlar va ularning analoglari juda kuchsiz NH-kislotalar hisoblanadi,  $rK_a \approx 33...35$  ga teng. Faqat metallorganik birikmalar bilan ta’sirlashgandagina N-H bog‘ qutblanishi va alkilamidlar dialkilamidlarning hosilalari hosil bo‘lishi mumkin.

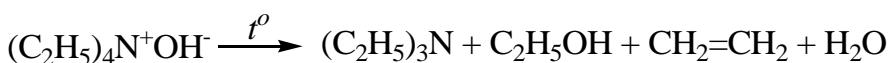


Metallarning almashigan amidlari-kuchli asoslardir. Nukloefil hujum uchun fazoviy noqulay bo‘laganligi uchun (masalan, litiy diizopropilamid) ular kuchli asos, lekin kuchsiz nukleofillar hisoblanadi. Bunday birikmalar organik sintezda protonni ajratib olish va karbanion hosil qilish uchun ishlataladi.

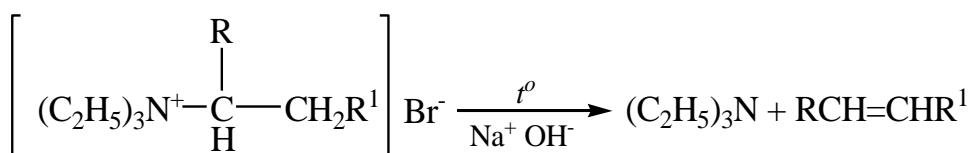
**To‘rtlamchi ammoniyli tuzlarining o‘ziga xos reaksiyon qobiliyati.** Bunday tuzlar rangsiz kristall moddalar bo‘lib, suvda yaxshi eriydi. Tetraalkilammoniy gidroksidlarini galogenidlariga  $\text{Ag}_2\text{O}$ , yoki sulfatlariga  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ta’sir ettirib, yoki eritmani ionalmashinish smolasi (anionit) bilan to‘ldirilgan kolonka orqali o‘tkazib olish mumkin.



Tetraalkilammoniy gidroksidlar suvli eritmalarida to‘la ionlanadi va o‘yuvchi natriy va o‘yuvchi kaliy kabi kuchli asoslar hisoblanadi. Ayrim to‘rtlamchi ammoniy gidroksidlar kristall holda, odatda hidrat shaklida olinishi mumkin. Suvli eritmalar qaynatilganda trialkilamin, alkanol va alkenga parchalanadi.

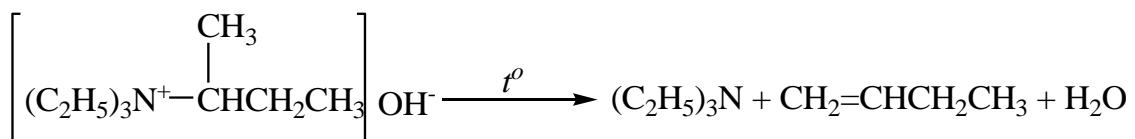


Alkenlar uzun va tarmoqlangan o‘rinbosarlar tutuvchi tetraalkilammoniy tuzlaridan oson hosil bo‘ladi.



Bu reaksiyani A.Gofman 1881 yilda kashf qilgan va o‘rgangan. Reaksiya bimolekulyar parchalanish  $\text{Ye}_{\text{N}}2$  bo‘lib, galogenalkanlarning ayrim reaksiyalariga o‘xshaydi. Mazkur holatda elektron tortuvchi o‘rinbosar vazifasini trialkilammoniy guruhi bajaradi.

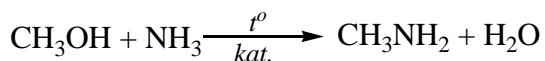
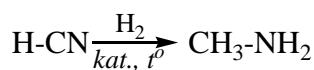
Agar parchalanish reaksiyasida ikkita har xil alken hosil bo'lsa, Zaysev qoidasiga aksincha kam almashingan alken hosil bo'ladi (Gofman qoidasi). Masalan, ikkilamchi-butiltrimetilammoniy gidroksid parchalanganda asosan buten-1 hosil bo'ladi.



Tetrametilammoniy gidroksid eng barqaror hisoblanadi. Suvli eritmalari 250 °S dan yuqori temperaturada qizdirilganda trimetilamin va metanolga parchalanadi. Ayrim tetraalkilammoniy gidroksidlar kuchli asoslar bo'lib, organik erituvchilarda eriganligi uchun organik reaksiyalarda katalizator sifatida, suvsiz titrlashda analitik reagent sifatida ishlatiladi. Bitta yoki bir nechta uzun zanjirli uglevodorod o'rribosarlari ( $\text{S}_4\text{-S}_{12}$ ) tutuvchi tetraalkilammoniy tuzlari muhim ahamiyatga ega. Ular sirt aktiv xossalarga ega va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Shuning uchun fazalararo katalizatorlar, ya'ni bir reagentni qattiq yoki suvli fazadan organik fazaga o'tkazish uchun, masalan, karbanionlar va karbenlarni hosil qilish uchun ishlatiladi.

**Muhim vakillari.** Metilamin-o'tkir, ammiak hidli rangsiz gaz, kuchli suyultirilganda tuzlangan baliq hidi keladi. Suvda yaxshi eriydi, to'yingan eritmasi 35-40 % metilamin tutadi. Metilammoniy xlorid 225 °S da suyuqlanadigan rangsiz kristallar hosil qiladi.

Metilamin sanoatda vodorod sianidni katalitik gidridlab yoki yuqori temperaturada katalizator ishtirokida metanolga ammiak ta'sir ettirib olinadi.



Metilamin organik sintezda dorivor moddalar, bo‘yoqlar va sirt-aktiv moddalar olish uchun ishlatiladi. Trietilamin- o‘ziga xos hidli rangsiz suyuq modda. Sanoatda ammiakni etanol bilan katalizator ishtirokida alkillab olinadi. Trietilamin organik sintezda boshlang‘ich modda, erituvchi va asos katalizatori sifatida ishlatiladi.

Etilendiamin- ammiak hidiga ega bo‘lgan rangsiz suyuqlik: 8.5 °S da suyuqlanadi, 117 °S da qaynaydi, suvda yaxshi eriydi. Dixloretan va ammiakdan olinadi:



Etilendiamin analitik reagentlar-kompleksonlar va fungitsidlar sintezida boshlang‘ich modda sifatida ishlatiladi. Etilendiaminning yuqori yog‘ kislotalari bilan hosil qilgan tuzlari to‘qimachilik sanoatida yumshatuvchi vositalar sifatida ishlatiladi.

## IV BO'LIM. FIZIKAVIY VA KALLOID KIMYO

### 15 BOB. TERMODINAMIKA ASOSLARI. TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI. TERMOKIMYO. GESS QONUNI. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI. ENTROPIYA. TERMODINAMIKANING UCHINCHI QONUNI.

#### 15.1-§ Kimyoviy termodinamika.

**Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti.** Kimyoviy reaksiyalar ko'pincha issiqlik yoki boshqa energiya turlarini yutish yoki chiqarish bilan sodir bo'ladi. Agar reaksiya o'zgarmas bosimda olib borilsa, ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik reaksiyaning o'zgarmas bosimdagi issiqlik effekti deyiladi va  $+p$  bilan belgilanadi. Reaksiya o'zgarmas hajmda olib borilsa, uning issiqlik effekti  $+v$  bilan belgilanadi va u reaksiyaning o'zgarmas hajmdagi issiqlik effekti deyiladi. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektlarini o'rganuvchi sohasi termokimyo deyiladi. Reaksiyaning issiqlik effekti kalorimetrlar yordamida aniqlanadi.

Issiqlik chiqishi bilan sodir bo'ladigan reaksiyalar ekzotermik reaksiyalar, issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiyalar endotermik reaksiyalar deyiladi.

Issiqlik miqdorining o'lchov birliklari joul (j), kilojoul (kj), kaloriya, kkaloriyalardir. Termokimyo qoidasiga ko'ra, issiqlik ajralib chiqsa, musbat (+), issiqlik yutilsa manfiy (-) ishorali bo'ladi.

Reaksiyaning o'zgarmas bosim ( $+p$ ) va o'zgarmas hajm ( $+v$ ) dagi issiqlik effektini to'laroq tushunish uchun termodinamika qonunlariga murojaat etamiz.

**Termodinamikaning I-qonuni.** Bu qonunga muvofiq har bir sistema o'zining ichki engergiyasiga ega bo'lib, uning o'zgarishi, sistemaga berilgan issiqlik  $Q$  va sistema bajargan ish  $A$  ning qiymatlariga bog'liq.

$$\Delta U = Q - A \quad Q = \Delta U + A$$

Tashqi muhitdan ajralgan deb faraz qilinganda modda yoki moddalar guruhi termodinamikada sistema deyiladi. Sistemaning ichki energiyasi deyilganda moddaning umumiy energiya zahirasini tushunish kerak.

Agar sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tsa, sistemaning ichki energiyasi o'zgaradi:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Kimyoviy jarayon paytida sistema hech qanday ish bajarmasa, ya'ni sistemaning hajmi o'zgarmasa, sistemaga o'zgarmas hajmda berilgan issiqlik ( $-Q_v$ ) sistemaning ichki energiyasining o'zgarishiga sabab bo'ladi:

$$- Q_v = \Delta U$$

Demak, reaksiyaning o'zgarmas hajmdagi issiqlik effekti sistema ichki energiyasining o'zgarishiga teng. Kimyoviy reaksiyalar asosan o'zgarmas bosimda (izobarik sharoitda) olib boriladi. Bunday sharoitda sistema tashqi bosimga qarshi kengayish ishini bajaradi. Har qanday mexanik ish A, kuch F va masofa  $\Delta l$  ko'paytmasiga teng:

$$A = F \cdot \Delta l$$

Bosim P bo'lganda F ni topish uchun P ni sirt kattaligi S ga ko'paytiramiz:

$$F = P \cdot S$$

Bunda:  $A = P \cdot S \cdot \Delta l$  bo'ladi yoki  $S \cdot \Delta l = \Delta V$

$$A = P \cdot \Delta V$$

U holda termodinamikaning birinchi qonuni

$$Q_p = \Delta U + A$$

quyidagicha yoziladi:

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) \text{ ёки}$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$U + PV = H \text{ bo'lsa,}$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = -\Delta H \text{ bo'ladi.}$$

$\Delta H$  -kimyoviy reaksiya entalpiyasining o'zgarishi deyiladi va issiqlik ajralsamani fiy (-), issiqlik yutilsa musbat (+) ishorasi bo'ladi.

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V \quad \text{dan} \quad \Delta U = Q_v \quad \text{bo'lgani uchun}$$

$$Q_p = Q_v + P\Delta V$$

$$Q_p - Q_v = P\Delta V$$

Demak, sistemaning o'zgarmas bosimidagi issiqlik effekti bilan o'zgarmas hajmdagi issiqlik effektlari orasidagi ayirma sistemaning tashqi bosimga qarshi bajaradigan kengayish ishi  $P\Delta V$  ga tengdir.

Demak, reaksiyaning termodinamik issiqlik effekti ( $N$  va termokimyoviy issiqlik effekti qarama-qarshi ishora bilan tengdir:

$$\Delta H = -Q_p \text{ yoki } \Delta U = -Q_v.$$

Termodinamikaning birinchi qonuni energiyaning saqlanish qonunining hususiy xoli bo'lib, energiya ish va issiqlik tarzida bir-biriga aylanadigan protsesslarda 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 nisbatlarida bir turdan ikkinchi turga aylanishi mumkin. Masalan, 1 kgm mexanik ish 9,81 Joulg' issiqlik energiyasiga ekvivalent (shu sasbabali keyingi vaqtarda ish bilan issiqlik bir xil birlikda - Joullarda o'lchanadigan bo'ldi).

**Termokimyo.** Deyarli barcha kimyoviy reaksiyalarda isstqlik xolidagi energiya yutiladi yoki chiqariladi. Yutilgan yoki chiqarilgan energiya miqdori reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi. Fizik kimyoning va kimyoviy termodinamikaning reaksiyalarning (protsesslarining) issiqlik effektini, moddalarning issiqlik sig'imini o'rganadigan bo'limi termokimyo deyiladi. Issiqlik chiqishi bilan boradigan reaksiyalar ekzotermik, issiqlik yutilishi bilan

boradiganlari endotermik reaksiyalar deyiladi. Issiqlik effekti odatda reaksiyagakirishayotgan 1 mol modda uchun olinadi va kilokaloriya yoki kilojoullarda ifodalanadi. Issiqlik effekti tajribada kalorimetrlar yordamida o'lchanadi.

Termokimyo yordamida olingan mahlumotlar kimyoviy ishlab chiqarishning optimal texnologik rejimlarini tanlashga, shuningdek, moddalarning eenergetik xarakteristikalari bilan ularning tuzilishi, tarkibi, barqarorligi va reaksiyaga kirishish xususiyati orasidagi bog'lanishni aniqlashga imkon beradi.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni. Entropiya va uning o'zgaishi.

Termodinamikaning birinchi qonuni termodinamik protsessning energetik balansini tuzishga imkon beradi, yahni izolyatsiyalangan sistemada energiyaning umumiy zapasi o'zgarmas ekanligini ko'rsatadi. Lekin bu qonun energiyaning uzatilish yo'nalishi, termodinamik protsessning sodir bo'lish extimolligi va yo'nalishi haqida xech qanday mahlumot bermaydi. Tabiatda sodir bo'ladigan va ishlab chiqarishda amalga oshiraladigan protsesslar faqat mahlum yo'nalishdagina 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 issiq jismdan sovuq jismga o'z-o'zicha o'tadi, elektr enegiyasi yuqori potensialli joydan past potensialli joyga o'z-o'zicha boradi, suv yuqoridan pastga o'z-o'zicha oqib tushadi. Boshqacha aytganda, energiya intensivlik faktori kichikroq joyga o'z-o'zicha uzatiladi. Energiyaning qiymatini aniqlaydigan ikkinchi faktor sig'im faktori bo'lib, unga elektr miqdori, moddaning hajmi, issiqlik kiradi.

**Termodinamik potensiallar.** Qaytar protsessda berilgan sharoitlarda sistema bajargan ishni hisoblab topishga yordam beradigan, sistemaning holatini aniqlovchi o'zgaruvchildar asosida olingan funksiyalar termodinamik potensiallar deyiladi. Termodinamik potensiallar holat funksiyalaridir, yahni ularning o'zgarishi faqat boshlang'ich va ohirgi holatga bog'liq, lekin o'tilgan yo'lga bog'ilq emas. Qaysi funksiya termodinamik potensial rolini o'ynashi sistema qanday sharoitda ekanligiga qarab belgilanadi. Erkin va bog'langan energiya.

Termodinamika qonunlaridan bizga ma'lumki, sistema umumi energiyasi (ichki energiyasi) Uning bir qismi F ish bajarishga saflanishi 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 protsesslarda energiya yuqoripotensialli holatga o'tganligi sababli bunlay protsesslarda erkin energiya kamayadi. Shuning uchun o'z-o'zicha boradigan protsesslarda erkin energiyaning o'zgarishi F manfiy qiymatga ega bo'ladi:

$$dF < 0$$

Bundan quyidagicha xulosa chiqarish mumkin: sistemaning erkin energiyasi berilgan sharoitda minimal qiymatga ega bo'lgandagina sistema barqaror muvozanat holatida turishi mumkin. Demak, erkin energiyaning akmayishi bilan boradigan protsesslarga o'z-o'zicha sodir bo'ladi. Erituvchining o'simlik xujayrasiga kirishi o'z-o'zicha boradigan protsess bo'lib, bunda erkin energiya kamayadi. Bunda ajralib chiqadishan erkin energiya xujayra devorlarini kengaytirish va suyuqlikni mahlum balandlikka ko'tarish ishini bajaradi, bu hodisa o'simliklar hayotida muhim rolg' o'ynaydi.

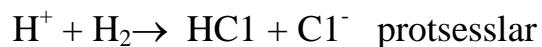
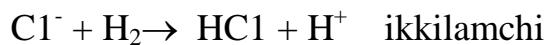
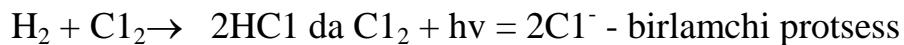
**Fotokimyoviy reaksiyalar.** Yorug'lik tafsirida boradigan reaksiyalar fotokimyoviy reaksiyalar dyladi. Bunda reaksiyani o'rganadigan fiz-kimyo bo'limi fotokimyo deyiladi. Fotokimyoviy reaksiyalar gazlarda, suyuqliklarda va qattiq moddalarda borishi mumkin. Bu reaksiyalarga quysh nuri tafsirida o'simliklarda fotosintez natijasida organik moddalarning hosil bo'lishi, fotografiya protsessdagi kimyoviy reaksiyalar, lyuminissensiya, bo'yoqlarning yorug'lik tafsiridan rangsizlanishi va boshqalar misol bo'ladi.

Kimyoviy xarakteriga ko'ra fotokimyoviy reaksiyalar turlichadir: yorug'lik tafsiridan sintezlash reaksiyalar: (fosgen, HCl, o'simliklarda fotosintez), parchalanish ( $H_2O_2$ ), oksidlanish reaksiyalar va hokazo.

Fotokimyoning asosiy qonunlaridan birini litvalik fiz-ximik F.HGrotgus kashf etgan (1817 y.). Bu qonunga ko'ra jismdan o'tib ketgan va jism sirtidan

qaytgan nurlar hech qanda kimyoviy reaksiyani yuzaga chiqarmaydi, faqat modda tomonidan yutilgan nur kimyoviy o‘zgarishga olib keladi. Jismning rangini oq nurgacha to‘ldiradigan nur jismga tahsir qilishini Grotgus aniqlagan. Masalan, agar jism yashil ragli bo‘lsa, unga qizil rangli nur, ko‘k rangli bo‘lsa, faqat sariq rangli nur tahsir etadi.

Fotokimyoviy protsess vaqtida yorug‘lik nuri yutilib. Molekulalarning ichki energiyasi ortadi. Moddaning nur yo’tishi natijasida vujudga keladigan fotokimyoviy reaksiyalar birlamchi protsesslardir. Birlamchi fotokimyoviy reaksiya natijasida modda hayajonlangan (aktiv) holatga o‘tadi. Bu moddaning zarrachalari o‘zaro reaksiyaga kirishgandagi hol ikkilamchi (yoki “qorong‘ida boradigan”) fotokimyoviy protsess deyiladi.



**Ultrabinafsha spektroskopiya usuli.** Spektroskopiyaning optik spektrning qisqa to‘lqinli ko‘rinadigan qismiga yondosh sohasini tekshirish bilan shug‘ullanadigan bo‘lim bo‘lib, u elektronlarning bir energiya pog‘onasidan boshqa energiya pog‘onasiga o‘tishga asslangan. Shuning uchun bu spetktr elektron spektr deb ham ataladi. Molekulaning har qanday elektron holati shu molekulaning tebranma harakati natijasida hosil bo‘lgan energiyaning mahlum darajada o‘zgarishi bilan harakatlanadi va bu spektrda keng yutilish chiziqlari hosil qilish bilan ifodalanadi. Ko‘p moddalar ulg‘trabinafsha nur qismida 100 dan 400 nm nurlanishga, bahzi birikmalar esa ko‘rinadigan nur qismida 400 dan to 800 nm nurlanishga ega bo‘ladi.

**Inraqizil spektroskopiya usuli.** Bu usul moddalarning kimyoviy tuzilishini va tarkibiy qismining qanday funksional gruppalaridan tashkil

topilganligini aniqlashga yordam beradi, u analiz uchun julda oz modda sarflanishi va anlizning tez bajarilishi, yaqqolligi bilan boshqa usullardan afzal tupadi.

Har qanday birikmaning o‘ziga xos infraqizil spektri bo‘lgani uchun bu spektr shu birikmaning pasporti ham deyiladi.

**Yadro-magnit rezonans (YaMR) usuli.** Yadro-magnit rezonans (YaMR) usuli faqat 50-yillardan boshlab kimyo fanida qo‘llana boshladи. Ma’lumki har qaysi yadro spin kuant soni 1 bilan xarakterlanadi va bu spinlar  $0,1/2$ ,  $1$ ,  $3,2,2 \dots$  qiymatga ega bo‘ladi. Agar yadroda nuklonlar soni juft bo‘lsa - ( $S^{12}$ ,  $O^{16}$ ) umumiylinti spin kuant soni nolga teng bo‘ladi. Agal ularning soni toq bo‘lsa ( $F^{19}$ ,  $C^{13}$ ) umumiylinti spin kuant soni  $+1/2$  yoki  $-1/2$  qiymatga ega bo‘ladi. Umumiylinti spin kuant soni O nolga teng bo‘lgan yadro magnit maydonida bir energetik holatda bo‘ladi ( $2+0+1$ ). Bundan yadrolar YaMR-spetroskopiya uchun obhekt bo‘la olmaydi. Yadroning spini  $1/2$  ( $N^+$ ,  $S13$ ,  $R31$ ) bo‘lsa, yadro tashqi magnit maydonida 2 ta energetik holatda turadi. Shunga qarab yadroda musbat zaryad ham turlichaligida taqsimlanadi.

**Mass-spektrometrik analiz.** Bu analiz usuli tuproqdan, o‘simgilikdan va hafvonot olamidan olingan moddalarning sifatini va molekulyar og‘irligini i aniqlashga imkonberishi bilan boshqa - ultrabinafsha, infraqiliz, YaMR usullarida olingan malumotlarni to‘ldiradi.

Mass-spektrometriya moddani tekshirishning bu modda massasini (ko‘pincha, massaning zaryabga nisbati m/e ni) va tekshiralayotgan moddadan olinadigan nisbiy miqdorini aniqlashga asoslangan usulidir. Bu usulda modda mass-spektral asboblar yordamida tekshiriladi.

Mass-spektrometriya usuli bilan molekuladagi funksional gruppalar molekulaning qaysi joyida joylashganligini, ayniqsa, molekulalaning tashqarisiga joylashgan yon zanjirlarni aniqlash mumkin. Bu usul yangi tabiiy birikmalarning tuzilshini aniqlashda ayniqsa ahamiyatli bo‘lib, analiz uchun oz miqdorda (1 - 2 milligramm) modda saflanadi va qisqa vaqt ichida mahlumot olinadi.

**Termografik analiz.** Xalq xo‘jaligining turli tarmoqlarida har xil minerallar va tuproq tarkibini o‘rganishda termografik analiz keng qo‘llaniladi. Termografik analiz moddaning temperaturasi o‘zgarganida sodir bo‘ladigan fizik-kimyoviy o‘zgarishlar natijasida vujudga keladigan issiqlik effektini o‘rganishga asoslangan.

**Fotometrik analiz.** Fitometrik miqdor analiz metodi rangli eritmalarga nurlarning yutilishini o‘lchashga asoslanganyu rangli suyuqlik orqali nuring bir qismi to‘g‘ri o‘tadi, bir qism sinib qaytadi, bir qismi esa yutiladi. Bu hodisa quyidagi formula bilan ifoda etiladi:

$$J_0 = J + J_{yu} + J_c$$

$J$  - suyuqlik orqali o‘tgan nuring miqdori (intensivligi)

$J_{yu}$  - suyuqlikda yutilgan nuring miqdori (intensivligi)

$J_c$  - suyuqlikda sinib qaytgan nuring miqdori (intensivligi)

$J_0$  - tushayotgan nuring miqdori (intensivligi).

**Amperometrik titrlash.** Amperometrik titrlash hajmiy analiz usullaridan biri bo‘lib, bunda inlikator vazifasini polyarografik moslama bajaradi. Titrlanayotgan eritmaga ikki elektrod tushiriladi. Bularda biri simobli elektrod yoki boshqa mikroelekrod, masalan platinali elektrod bo‘ladi. Srolishtirish uchun ishlatiladigan ikkinchi elektrod sifatida kalomelg‘ elektrod ishlatiladi. Tok kuchi galg‘vonometr yordamida o‘lchanadi. Titrlash jarayonida polyarografik yacheyskaning tok kuchi o‘lchanadi. Titrlashning tugash belgisi tokning nolgacha kamayishi yoki uning noldan oshishidan aniqlanadi.

**Kulonometrik analiz.** Kulonometrik analiz tekshirilayotgan eritmani elektrolizlashga asoslangan. Bunda aniqlanayotgan moddaning ionlarga ajralishi yoki ulrning oksidlanishi va qaytarilishi uchun sarflanadigan elektr miqdori o‘lchanadi.

Bu usul oddiy bo‘lgani uchun eritmadi ionlarni va eritmada boradigan kimyoviy protsesslarni aniqlashda keng qo‘llaniladi.

**Optik analiz usullari.** Agrokimyoviy analizlarda optik usullardan - refraktometrik va polyarometrik analiz usullari keng qo'llanilmoqda.

**Refraktometriya.** Refraktometrik analiz usuli tekshirilayotgan moddalarning nur sindirish koeffitsientini aniqlashga asoslangan.

Yorug'lik nuri bir zichlikka ega bo'lgan muhitdan ikkinchi zichlikka ega bo'lgan muhitga o'tishida o'z yo'naliшини o'zgartiradi. Bu hodisa nur sinishi yoki refraksiya deyiladi. Demak, nur tezligi muhitning optik zichligiga bog'liq bo'lib, u qancha zich bo'lsa, nur tezligi shuncha kamayadi.

**Rentgenstruktura analizi.** Rentgenstruktura analizi kristallarning strukturasini aniqlashning asosiyligi usuli bo'lib, bunda rentgen nurlarining difraksiyasi hodisasidan foydalaniladi. Rentgenstruktura analizi yordamida suyuqlikning, amorf jismlarning va polimerlarning strukturasini ham tekshirish mumkin, lekin bunda kamroq mahlumot olinadi.

Rentgenstruktura analizida tekshiriladigan namuna rentgen nurlarining yo'liga joylashtiriladi va nurlarning modda bilan tahsirlashuvida vujudga keladigan difraksion spektr olinadi. So'ngra hisoblash yo'li bilan shu rentgenogrammadan zarrachalarning (atomlar, molekulalarning) fazoda bir-biriga nisbatan qanday joylashganligi, kristall elementlar yachejkasining o'lchamlari va yacheykadagi zarrachalar soni topiladi.

Kristallarning rentgenogrammasini olishning bir necha usuli bor: Laue usuli, kukun usuli, aylantirish usuli va tebrantirish ususli. Bularidan kukun usuli eng ko'p qo'llaniladi. Kukun usulida monoxramatik nurlanishdan foydalaniladi. Bunda nur tushish burchagi  $\Theta$  o'zgaruvchan parametr hisoblanadi, chunki namunaning polikristall kukunida dastlabki nuring yo'nalihsiga nisbatan turlichayli orientatsiyalangan kristallchalar doimo bo'ladi. Rentgen nurlarining to'lqin uzunligi kristallardagi atomlar yoki ionlar orasidagi masofa bilan deyarli bir xil ( $10^{-8}$  sm). Shu sababli rentgen nurlari kristall qirralaridan difraksiyalanganda olingan rentgenogrammadan kristalldagi tekisliklar orasidagi, shuningdek, zarrachalar orasidagi masofani aniqlash mumkin. Rentgenogrammalardan

foydalanimda dastlabki simmetrik joylashgan chiziqlar (yoyslar) orasida masofa aniq o'lchanadi. Bu kattaliklar mahlum bo'lgach, kristallardagi tekkisliklar orasidagi masofani (uning kattaligi ha qaysi mineralning o'ziga xos bo'ladi) ancha oson hisoblab topish mumkin.

**Statistik termodinamika.** Kimyoviy reaksiyalarning issqlik effekti jarayon davomida sistemaning ichki energiyasi va issqlik tutimining o'zgarishi bilan sodir bo'ladi. Issqlik chiqishi bilan boradigan reaksiyalar egzotermik reaksiyalar, issqlik yutilishi bilan boradigan reaksiyalar endotermik reaksiyalar deb ataladi. Termodinamik sistemaga berilgan issqlik musbat deb qabul qilinadi; agar sistema issqlik chiqarsa, bu issqlik manfiy ishora bilan yoziladi. Lekin, termokimyoda buni aksi qo'llaniladi. Reaksiya natijasida chiqadigan issqlik kolloriya hisobida o'lchanib, musbat ishora bilan ifodalanadi, agar kimyoviy reaksiya vaqtida issqlik yutilsa, bu reaksiyaning issqlik effektini manfiy ishora bilan olinadi. Masalan, azot va kisloroddan azot (II)-oksidining hosil bo'lish reaksiysi;



misol bo'la oladi.

Agar reaksiya vaqtida issqlikdan tashqari, boshqa xil energiya yutilmasa yoki ajralib chiqmasa, reaksiyaning issqlik effekti energiyaning saqlanish qonuniga muvofiq reaksiya uchun olingan moddalarning energiya zapasi bilan reaksiya mahsulotlarining energiya zapasi orasidagi ayrmaga teng bo'ladi.

1936 yilda rus kimyogari G. I. Gess termodinamikaning birinchi qonunidan kelib chiqib, issqliklar yig'indilarining doimiyligi qonunini ochdi. Bu qonunga muvofiq; reaksiyaning issqlik effekti jarayonning qanday usulda olib borilishiga bog'liq emas, balki faqat reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq.

Uglerod va kislorodda ikki xil usulda karbonat angidrid hosil qilishda kuzatiladigan issqlik effekti bir xil 1 ekanligi misolida Gess qonuni yaqqol ko'rsatish mumkin.

2

1                  68 kkal



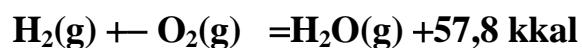
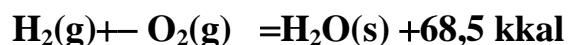
2                  jami 97 kkal

II usul.  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 97 \text{ kkal}$

Bu ikkala usulda reaksiyaning borish yo‘lida qadiy nazar korbonat angidridning hosil bo‘lish issiqligi bir xil bo‘ladi.

Issiqlik yutilishi yoki chiqishi bilan boradigan reaksiyalar termokimyoviy reaksiyalar bo‘lib, issiqlik chiqsa ekzotermik reaksiya, issiqlik yutilsa, endotermik reaksiya deyiladi. Reaksiya vaqtida yutiladigan yoki ajralib chiqadigan issiqlik miqdori kolerometrda o‘lchanadi.

Oddiy moddalarda bir garamm - molekula birikma hosil bo‘lganda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori shu birikmaning hosil bo‘lish issiqligi deyiladi. Masalan, suvning hosil bo‘lish issiqligi 68,5 kkal ga teng. Demak, 2 g vodorod 16 g kislorod bilan birikib, 18 g suv hosil qilganda, 68,5 kkal issiqlik ajralib chiqadi.



Bu erda kuzatilgan ayirma (10,7 kkal) 1 g mol gaz holatidagi suvning 1 g mol suyuq suvga aylanish vaqtida chiqarilgan issiqlik miqdoriga teng.

**Lavuaz’e - Laplas qonuni.** Bu onunga muvofiq ma’lum bir moddaning oddiy moddalarga ajralish issiqligi qiymat jihatdan o‘sha moddaning elementlardan hosil bo‘lish issiqligiga teng bo‘lib, ishora jihatidan qarama - qarshidir. Masalan, gaz holatdagi 2gramm vodorod 160 g suyuq brom bilan birikib,

2g-m hosil qilganda, 16,9 kkal issiqlik ajralib chiqadi. 2g-m gaz holidagi vodorod va suyuq bromga HBr ajratish uchun 16,9 kkal issiqlik sarf qilish zarur. Gess va Lauuaz'e - Laplas qonunlari energiyaning saqlanish qonuning xususiy ko'rinishidir.

Gess qonuni kimyoviy reaksiyani tajribada qilib ko'rmasdan ham uning issiqlik effektini hisoblab chiqarishga imkon beradi. Kimyoviy issiqlik effektini topish uchun reaksiya mahsulotlarning hosil bo'lish issiqliklar yig'indisidan raeksiya uchun moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisini ayirib tashlash kerak.;

$$Q = \sum Q_{\text{mahs.}} - \sum Q_{\text{dast.modda.}}$$

Kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektining temperaturaga qarab o'zgarishi Kirhgof qonuninga bo'ysinadi. Kirhgof qonuni quyidagi;

$$\frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} = \sum C_1 - \sum C_2$$

tenglama bilan ifodalanadi.

Bu erda  $Q_1$  reaksiyaning  $T_1$  dagi issiqlik effekti,  $Q_2$  o'sha reaksiyaning  $T_2$  dagi issiqlik effekti.  $\sum S_1$ - reaksiya uchun olingan moddalarning issiqlik sig'imi yig'indisi,  $\sum S_2$  - reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotlarning issiqlik sig'imi yig'indisi

Kirhgof qonunini chiqarish uchun quyidagi aylanma jarayonni ko'rib chiqish maqsadga muvofiqli. Avval biror bir jarayonni (reaksiyani)  $T_1$  o'tkazaylik bu vaqtida ajralib chiqqan issiqlik  $Q_1$  bo'lsin ; hosil bo'lgan mahsulotlarni  $T_2$  gacha qizdiramiz .Bu vaqtida  $(T_2 - T_1) \sum S_2$  miqdorda issiqlik yutiladi. Ajralib chiqqan issiqlining umumiy miqdori,  $Q_1 - (T_2 - T_1) \sum C_2$  bo'ladi. Bu jarayonlarni ikkinchi safar boshqacharoq tartibda o'tkazamiz; avval reaksiyaga kirishadigan moddalarni

$T_1 - T_2$  gacha qizdiramiz; Bunda  $(T_2 - T_1) \sum S_1$  miqdorda issiqlik yutiladi, keyin reaksiyani  $T_2$  da o'tkazamiz, bunda  $Q_2$  issiqlik ajralib chiqadi. Ikkinchisi safar ajralib chiqadigan issiqlikning umumiy miqdori.  $Q_2 - (T_2 - T_1) \sum C_1$  dir. Ikkala holda ham termodinamikaning birinchi qonuniga binoan boshlang'ich va oxirgi holatlar bir hil bo'lgani uchun umumiy issiqliklar miqdori bir biriga teng bo'ladi.

$$Q_1 - (T_2 - T_1) \sum C_2 = Q_2 - (T_2 - T_1) \sum C_1$$

yoki

$$Q_2 + (T_2 - T_1) \sum C_2 = Q_1 + (T_2 - T_1) \sum C_1$$

yoki bundan;

$$\frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} = \sum C_1 - \sum C_2$$

Bu tenglamaning Kirhgof qonunining ifodasıdır. Demak, temperatura  $1^0$  ko'tarilgan issiqlik effektining ortishi (issiqlik effektining temperatura koeffitsenti) reaksiyaga kirishuvchi va reaksiya natijasida hosil bo'luvchi moddalarning issiqlik sig'imi orasidagi ayrmaga teng.

Issiqlik sig'imirining ayrmasining bilgandan keyin, reaksiya issiqlik effektini yuqoridagi formula asosida hisoblab chiqarish mumkin. Agar  $T_2$  bilan  $T_1$  ayrimasi cheksiz kichik bo'lsa, Kirhgof qonunining quyidagicha yozish mumkin.

$$\left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = -\Delta C_p$$

Bu erda  $\Delta S_r$  - reaksiya mahsulotlarni issiqlik sig'imi bilan reaksiyaga kirishuvchi moddalarning issiqlik sig'imi orasidagi ayirma. Yuqoridagilardan

xulosa qilib Kirhgof qonuni barcha kimyoviy jarayonlar uchun shuningdek bug‘lanish, suyug‘lanish kabi hodisalar uchun ham tadbiq etish mumkin. Bug‘lanish jarayoni uchun Kirhgof qonunini quyidagicha yozish mumkin;

$$d\lambda$$

$$— = C \text{ gaz} - S \text{ suyuq}$$

$$dT$$

bu tenglamada ; - bug‘lanish issiqligi.

**Gazning o‘zgarmas bosmda yoki o‘zgarmas hajmda** qizdirilishiga qarab, reaksiyaning issiqlik effekti ham ikki xil bo‘ladi. 1) o‘zgarmas bosmda o‘lchangan issiqlik effekti (Q<sub>p</sub>) va 2) o‘zgarmas hajmda o‘lchangan issiqlik effekti. (Q<sub>v</sub>). Endi bu ikki kattalik orasidagi munosabatni aniqlaymiz. Agar reaksiya vaqtida hajm  $\Delta V$  ga qadar o‘zgarsa, tashqi bosim P bo‘lganda sistema bajargan ish  $P\Delta V$  teng bo‘ladi. Demak, bu holda sistemaning bajargan ishi musbat ishora bilan ifodalanadi. Shunga ko‘ra, reaksiyaning o‘zgarmas bosimdagi issiqlik effekti bilan sistema bajargan ishning yig‘indisi ichki energiyaning kamayishiga teng, ya’ni;

$$Q_p + P\Delta V = -\Delta U$$

Agar reaksiya vaqtida hajm o‘zgarmasa, sistema tashqi ish bajarmaydi va  $P\Delta V$  nolga teng bo‘ladi. Bu holda reaksiyaning issiqlik effekti sistema ichki energiyaning kamayishiga teng bo‘ladi;

$$Q_v = -\Delta U$$

Bu ikki ifoda bir biri bilan solishtirib ko‘rilsa;

$$Q_p = Q_v - P\Delta V \quad \text{yoki} \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

ifoda hosil qilinadi.

Bir qancha moddalarning **hosil bo‘lish issiqligini** bir biri bilan solishtirish natijasida quyidagi qoidalar topilgan;

1. D. I. Mendelev jadvalining ma’lum qatorida turgan elementlardan birikmalar hosil bo‘lishida kuzatiladigan issiqlik o‘zaro birikuvchi elementlarning

tartib nomerlari orasidagi farqning ortishi bilan ortib boradi. Masalan;  $Q_{\text{NfCl}_i} = 98,3$  kkal :

$$\text{- } Q_{\text{MgCl}_2} = 76,6 \text{ kkal}; \quad \text{- } Q_{\text{AlCl}_3} = 55,6 \text{ kkal}.$$

bu yerda bitta bog'lanish uchun to'g'ri keladigan issiqlik berilgan. Bu sonlarni bir biriga taqqoslab, quyidagi qoida aniqlanadi; O'xshash birikmalar hosil bo'lganida oraliq element birikmasining hosil bo'lish issiqligi uning yonidagi ikkala element birikmalari hosil bo'lish issiqliklarining o'rtacha arifmetik qiymatiga teng bo'ladi; Masalan,  $\text{MgCl}_2$  ning hosil bo'lish issiqligi

$$98,3 + 55,6$$

$$\frac{-----}{2} = 76,8 \text{ kkal}, \text{ ya'ni } 76,6 \text{ kkal yaqin. Bu qoida 1928 yilda}$$

A.M. Berkengeym tomonidan ta'riflangan.

2. Biror metal davriy jadvalning ma'lum gruppasidagi metalloitlar bilan birikma hosil qilish issiqligi metalloid atom og'irligining ortishi bilan kamayadi. Masalan;

$$Q_{\text{KF}} = 134,5 \text{ kkal} \quad Q_{\text{KBr}} = 95,3 \text{ kkal}$$

$$Q_{\text{KCl}} = 105,6 \text{ kkal} \quad Q_{\text{KI}} = 80,1 \text{ kkal}$$

3. Bir metall ma'lum bir metalloid bilan bir necha birikma hosil qila oladigan bo'lsa, metall bilan matelloidning birinchi atomi birikkanda eng ko'p issiqlik chiqqib, keyingi atomlar birikkanda kamroq issiqlik chiqadi.

Masalan;

$$Q_{\text{FeCl}_2} = 82,1 \text{ kkal}$$

$$Q_{\text{FeCl}_3} = 99,0 \text{ kkal}$$

Bu qoidaga asoslanib, birikmadagi eng keyingi metalloid atomini chiqarib yuborish oson degan xulosa chiqara olamiz.

4. Kimyoviy xossalar bir biriga yaqin elementlarning o‘xshash birikmalar hosil qilish issiqligi bir birinikiga yaqin bo‘ladi.

Masalan;

$$Q_{FeO}=60,0 \text{ kkal}$$

$$Q_{FeS}=18 \text{ kkal}$$

$$Q_{FeCl_2}=82,1 \text{ kkal}$$

$$Q_{NiO}=57,9 \text{ kkal}$$

$$Q_{NiS}=17,3 \text{ kkal}$$

$$Q_{NiCl}=74,0 \text{ kkal}$$

$$Q_{CoO}=57,6 \text{ kkal}$$

$$Q_{CoS}=19,7 \text{ kkal}$$

$$Q_{CoCl_2}=76,0 \text{ kkal}$$

5. Kristall moddaning hosil bo‘lish issiqligi amorf moddaning hosil bo‘lish issiqligidan ortiq.

6. Birikmalarning atomlardan hosil bo‘lish issiqligi molekulalardan hosil bo‘lish issiqligidan ortiq.

**Moddalarning erish issiqligi;** Qattiq moddalar suvda eriganda yo isish, yo sovish hodisasi yuz beradi. Modda suvda erish vaqtida uning kristallik panjarasi buzilib, zarrachalari eritmada bir tekis tarqaladi. Bu jarayon vaqtida issiqlik yutiladi, shuning uchun ham eritma soviydi. Modda erigan vaqtida uning zarrachalari eritmada solvatlanadi (ya’ni erituvchi molekulalari bilan birikadi). Bu hodisada esa issiqlik chiqadi.

Demak, eritish issiqligi ikki qismdan iborat bo‘lib, bulardan biri solvatatsiya issiqligi, ikkinchi moddaning qattiq, suyuq va gaz holatdan eritma holatiga o‘tish issiqligidir.

Moddalarning erish issiqligi erituvchining miqdoriga ham bog‘liq bo‘ladi. Agar erituvchi ko‘p miqdorda olinsa, moddaning erish issiqligi o‘zgarmas qiymatga ega bo‘ladi.

1 gramm- molekula modda juda ko‘p miqdordagi (300-400mol) erituvchida erigan vaqtida chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori moddaning erish issiqligi deb ataladi.

**Neytrallanish issiqligi;** 1 gramm- ekvivalent kislota bilan 1 gramm-ekvivalent ishqorning o‘zaro ta’siri natijasida ajralib chiqadigan issiqlik miqdori neytrallanish issiqligi deb ataladi.

Kuchi kislotaning kuchli asos bilan neytrallanish issiqligi bu moddalarning xiliga bog‘liq bo‘lmaydi, masalan;



Bu reaksiyalarning hammasida ham gidroksil ionlari vodorod ionlari bilan birikib,  $\text{N}_2\text{O}$  hosil qiladi;



Kislota yoki asos kuchsiz bo‘lsa, 1 mol suv uchun olingen neytrallanish issiqligi 13,7 kkal guyadan kam bo‘ladi, chunki issiqlikning bir qismi kislota yoki asos molekulalarining ionlarga ajralishi uchun sarf bo‘ladi. Masalan, kuchsiz kislota  $\text{NaClO}$ ning kuchli asos  $\text{NaOH}$  bilan neytrallanish issiqligi 10 kkal ga teng ;



**Moddalarning yonish issiqligi;** Moddaning 1gramm - molekulasi to‘la yonganda ajralib chiqadigan issiqlik miqdori shu moddaning yonish issiqligi deb ataladi ;bunda modda tarkibidagi uglerod korbonat angidridga, vodorod suvgaga, oltingugurt sulfit angidridga, azot esa erkin holatga aylanishi shart.

Moddalarning yonish issiqligi ma’lum miqdor moddani kalorimetrik bombada yondirish orqali topiladi. Yonish jarayoni kuchli borishi uchun bombaga bosim ostida toza kislrorod beriladi.

Organik moddalarning yonish issiqligini o‘rganish natijasida uchta qouniyat topilgan; 1) Organik moddalarning gomologik qatorida tarkibning 1 metil gruppaga o‘zgarishi ntijasida moddaning yonish issiqligi 157 kkal ortadi. Masalan, etanning yonish issiqligi 372,182 kal , propanning yonish issiqligi 530,61 kkal dir;

2) Organik moddaning hosil bo‘lish issiqligi uning yonish issiqligi bilan modda tarkibidagi elementlarning yonish issiqligi yig‘indisi orasidagi ayirmaga teng;

$$Q_{hb} = \sum Q_{e_{l,yo}} - Q_{yo}$$

Bu yerda ;  $Q_{hb}$  - ayni organik moddaning hosil bo‘lish issiqligi;  $Q_{yo}$  - moddaning yonish issiqligi ; $\sum Q_{e_{l,yo}}$  - modda tarkibiga kirgan elemenlarning yonish issiqligi yig‘indisi. 3) Organik modda (masalan, yokilg‘i) yonganida sodir bo‘ladigan reaksiyaning issiqlik effektini hisoblab topish uchun dastlabki moddalarning yonish issiqliklari yig‘indisidan mahsulotlarning yonish issiqliklari yig‘indisini ayirib tashlash kerak;

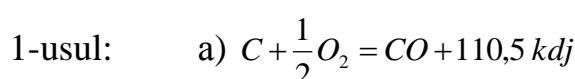
$$Q = \sum Q_{dast.modd.} - \sum Q_{maxs}$$

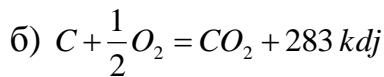
**Termodinamikaning II-qonuni.** Termodinamikaning I-qonuni orqali kimyoviy reaksiyalarda moddalarning ichki energiyalarini o’zgarishini ko’rib chiqlik. Ikkinci qonunda kimyoviy muvozanat holatini aniqlash, tajriba o’tkazmay turib reaksiyalar unumini hisoblash, reaksiyalarning borish-bormasligini aniqlash kabilarni o’rganish mumkin. Buning uchun biz berilgan sistemadagi har bir komponentni harakterlovchi kattaliklar — energiya, entropiya va izobar potentsialini bilishimiz lozim.

**Kimyoviy reaksiyalarning hosil bo‘lish issiqligi. Gess qonuni.** Oddiy moddalarda 1 mol birikma hosil bo‘lganda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori shu birikmaning **hosil bo‘lish issiqligi** deyiladi.

1 mol modda to’liq yonganda ajralib chiqadigan issiqlik miqdori uning **yonish issiqligi** deyiladi. 1840 yilda G.I.Gess tajriba asosida termokimyoning asosiy qonunini ta’rifladi:

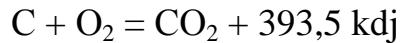
Reaksiyaning issiqlik effekti jarayonining oraliq bosqichlariga bog’liq bo’lmay, moddalarning dastlabki va oxirgi holatlariga bog’liq. Masalan, karbonat angidrid  $SO_2$  ikki usulda hosil qilingan.





393,5 kDj

2-usulda reaksiya bosqichsiz o'tadi.



Bu tenglamalardan ko'rinish turibliki, 12 g grafit bilan 16 g O<sub>2</sub> ning birikishidan hosil bo'lgan 28 g SO 16 g O<sub>2</sub> da yondirilganda, yoki 12 g grafit 32 g O<sub>2</sub> bilan to'g'ridan-to'g'ri biriktirilgandagi SO<sub>2</sub> ning hosil bo'lish issiqligi bir xil qiymatga ega.

Gess qonuni tajribada qilib ko'rilmagan kimyoviy reaksiyaning ham issiqlik effektini hisoblab chiharishga imkon beradi. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini topish uchun reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lish issiqliklari yig'indisiga reaksiya uchun olingan moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisini ayrib tashlash kerak:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{mahsulot} - \sum \Delta H_{dast.modda} .$$

**Kimyo va energetika muammolari.** Hozirgi vaqtida jamiyatning moddiy farovonligi darajasi aholi jon boshiga ishlab chihariladigan energiya miqdoriga ko'ra belgilanadi. Uylarni isitish, tezyurar transportdan foydalanish imkoniyati va sanoat mahsulotlari ishlab chiharish ko'p jihatdan energiyaning yetarli ekanligiga bog'liq. Energetik muammolar mohiyat e'tibori bilan insoniyat moddiy madaniyatining yanada o'sishi uchun real to'siq bo'lib qoldi. Buni G`arbda XX asrning 70-yillari boshida energetik taqchillik (krizis) nomini olgan davrda ayniqsa o'tkir qis qilindi. Energetik muammolar energetika, shu jumladan, atom energetikasini rivojlan-tirishning ekologik okibatlariga etarlicha baqo bermaslik tufayli yanada qiyinlashdi

Hozirgi vaqtida energiyaning talaygina qismi kimyoviy jarayonlar, jumladan, neft, gaz va ko'mir yokish hisobiga ishlab chiqilmoqda. Yorug'lik va issiqlik energiyasini elektr energiyaga aylantirish muammolari ham kimyoviy jarayonlar

asosida qal qilinadi. Nihoyat, energiya olish uchun mo’ljallangan zamonaviy moslamalar, yangi konstruktsion materiallar va issiqlik tashuvchilar barpo qilishni talab etadi. Bu — energetika muammolarini qal qilishda kamyogarlar asosiy rol o’ynaydi, degan gapdir.

Rivojlangan mamlakatlarda kamyoviy mahsulot qiymati umumiyligi milliy mahsulot qiymatining 16-20% ga etadi va bu tasodifiy qol emas: kimyo sanoati xo’jalikning energiya eng ko’p sarf bo’ladigan sohasidir. Masalan, 1 t xlor yoki kaltsiy karbid olish uchun 3,5 ming kWt/soat elektr energiya, 1 tonna alyuminiy yoki magniy ishlab chiharish uchun esa 18 ming kWt/soat elektr energiya sarflanadi. Ilg’or mamlakatlarda kimyo korxonalari uchun sanoat sarf qiladigan butun energiyaning 1/3 qismi sarflanadi. Buning hammasi kamyoning energetika bilan uzviy aloqasi borligidan dalolat beradi: kimyo sanoatini energetikani rivojlantirmasdan taraqqiy ettirib bo’lmaydi va aksincha, energetikaning taraqqiyoti kamyoviy jarayonlardan foydalanishga chamchabchas bog’liq.

### **15.2-§. Entropiya (energiyaning degradatsiyasi ).**

Issiqlik mashinalarida issiqliknинг ancha qismi bekorga sarflanadi. Boshqa turdagи energiyalardan foydalanilganda ham energiyaning ma’lum qismi issiqlikka aylanib, bir qismi bekorga isrof bo’ladi. Masalan, elektromagnit, transformator va boshqa mashinalar ishlayotganda elektr energiyasining faqat ozgina qismi yorug’likka, qolgan qismi esa issiqlikka aylanadi. Issiqlikka aylangan energiya atrofdagi muhitga tarqalib ketadi va undan foydali ish olib bo’lmaydi; demak, energiyaning miqdori o’zgarmasa ham, ammo uning sifati o’zgaradi. Demak, energiya o’z qiymatini yo’qotadi.

Tabiiy hodisalarda energiyaning shu kabi tarqalishi energiyaning “degradatsiyasi” deyiladi. Qiymatini yo’qotgan bunday energiya miqdorini xarekterlash uchun termodinamikaga “entropiya” degan tushuncha kiritilgan.

Izotermik protsessda jismga yutilgan issiqliklar yig‘indisining jism absolyut temperaturasiga nisbati shu jismning entropiyasi deb ataladi;

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

Agar sistema A holatdan V holatga o‘tsa, entropiyaning o‘zgarishi;

$$S_v - S_A = \int_{A}^{V} \frac{dQ}{dT}$$

yoki

$$S_B - S_A = \frac{n}{C_p} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

bo‘ladi, chunki,  $dq = nCpdT$

Agar protsess o‘zgarmas temperaturada olib borilsa, bunday izotermik protsessda modda entropiyasining o‘zgarishi shu protsess issiqlik effektining modda absolyut temperurasiga bo‘lgan nisbatiga teng;

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

bu yerda ;  $\Delta S$  - izotermik protsessda modda entropiyasining o‘zgarishi;  $Q$  - o‘sha protsessning issiqlik effekti ;  $T$ - moddaning absolyut temperaturasi.

Entropiya jismda qancha foydasiz energiya borligini ko‘rsatadigan kattalik bo‘lib, jismning holatiga bog‘liq funksiyadir. Jismning holati o‘zgarganda uning

entropiyasi xam o‘zgaradi. Lekin ideal qaytar protsessdan (Karno protsessida) ishtirok etgan moddaning entropiyasi o‘zgarmay qoladi, chunki bu protsessda moddaning isitgichdan olgan issiqligining issitgich absolyut temperaturasiga bo‘lgan nisbati o‘sha moddaning sovitgichga bergen issiqligining sovitgich absolyut temperaturasiga bo‘lgan nisbatiga tengdir;

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

Demak, qaytar protsessda modda entropiyasining o‘zgarishi  $\Delta S=0$  bo‘ladi. Qaytmas protsesslarda moddaning entropiyasi ortadi, ya’ni  $\Delta S>0$

Modda holatining sodir bo‘lish ehtimoli bilan uning entroiyasi orasidagi bog‘lanishni dastlab nemis olimi Bolsman o‘zining issiqlik fluktuatsiyasi nazariyasida bayon etgan edi. Uning ko‘rsatishicha, entropiya modda holati extimolligining logarifmiga proporsional funksiyadir;

$$S = k \ln w$$

Bu yerda; S-entropiya; k- Bolsman konstantasi; w-holatning termodinamik extimolligi. Bu miqdor katta butun sonlar bilan ifodalanib, ayni holat mavjud bo‘ladigan ijobiy hollarni ko‘rsatadi.

Entropiya ham, xuddi sistemaning ichki energiyasi singari sistemaning holat funksiyasi (to‘liq funksiya bo‘lib, uning o‘zgarishi faqat sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog‘liq, jarayonning yo‘liga bog‘liq emas. Shunga ko‘ra, sistema 1-holatdan 2- holatga kelsa, entropiyaning o‘zgarishi

$$\int_{S_1}^{S_2} \frac{\delta Q}{T}$$

bilan ifodalanadi. 1909 yilda grek matematigi Karateodor entropiyaning xaqiqatda ham mavjudligini isbotladi va termodinamikaning II bosh qonunini hech qanday farazsiz matematik usullar bilan ta’rifladi.

Entropiya moddaning miqdoriga bog‘liq, demak, ekstensiv miqdordir.

Entropiya additiv ( yig‘indi) miqdordir, ya’ni sistema entropiyasi uni tashkil etgan tarkibiy qismlar entropiyasi yig‘indisiga teng; uning o‘zgarishi esa ayrim bo‘laklar entropiyasi o‘zgarishi yig‘indisiga teng; murakkab jarayon entropiyasining o‘zgarishi jarayonini tashkil etuvchi ayrim jarayonlar entropiyalarining o‘zgarishlar yig‘indisiga teng.

**Ikkinci qonunning asosiy tenglamasi.** Yuqorida bayon etilganidek, entropiyaning qiymati isitgichdan olingan ( yoki sovutgichga berilgan) issiqlik miqdoriga va bu jarayon qaysi temperaturada bo‘lganligiga bog‘liq, ya’ni  $S = \varphi(Q, T)$ . Bu bog‘lanish turli jarayonlar uchun turli ko‘rinishda ifodalanadi.Karno siklga ko‘ra qaytar jarayonlarda bu bog‘lanish

$$\frac{\delta Q}{T}$$

yoki

$$\delta Q = TdS$$

shaklda ifodalanadi.

Ushbu tenglamadan

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

Noqaytar jarayonlarda issiqlik manbaidan olingan issiqlikning qaytar jarayonlariga nisbatan kamroq qismi ishga aylanganligidan, ya’ni qaytar bo‘lganligidan,

$$\frac{Q_1 - Q_2}{T_{\text{qaytar}}} \rightarrow \frac{Q_1 - Q_2}{T_{\text{qaytmas}}}$$

$$Q_{qaytar} > Q_{qaytmas}$$

Demak 1 va 2 tenglamalardan xar qanday noqaytar jarayon uchun ;

$$\begin{aligned} dQ \\ ds > \text{---} \\ T \\ \text{yoki`} \end{aligned}$$

$$TdS > dQ$$

bo‘ladi.

2 va 4 tenglamalarni birlashtirib quyidagicha yozish mumkin;

$$\begin{aligned} Q \\ dS > \text{---} \\ T \\ \text{yoki} \end{aligned}$$

$$TdS > Q$$

Tenglik ishorasi (=) qaytar va tengsizlik ishorasi ( $\geq$ ) qaytmas, o‘z-o‘zicha boradigan jarayonlarga mansub.Bu tenglamalar ikkinchi qonunning asosiy tenglamasi bo‘lib, uning matematik ifodasıdir. Bu tenglamaning qiymati birinchi qonunning asosiy tenglamalari (II.9 va II.10) ga qo‘ysa birinchi va ikkinchi bosh qonuning umumiy tenglamasi kelib chiqadi;

$$TdS > dU + A$$

$$TdS > dU + PdV$$

Umuman, jarayoning bajargan ishi foydali ishdan va kengayishi mexanik ishdan iborat bo‘lishi mumkin;

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

Bu yerda;  $\delta A$ -foydali ish,  $PdV$ -kengayishning mexanik ishi.

Bu tenglamadan ko‘rninib turibki. bu xil isitkich va sovutkich orasida qaytar va qaytmas ravishda ishlaydigan mashina ishlasa, qaytar ishlovchi mashina ko‘p

ish bajaradi va bu ish maksimum ish  $-A_{max}$  deyiladi. Shunga ko'ra, mashinaning FIK ni oshirish uchun mumkin qadar qaytar tarzda ishlatishga intilish kerak.

**Zarrachalarning tartibli va tartibsiz joylashishi bilan entropiya orasidagi bog'lanish.** Ko'pchilik jarayonlarda bir vaqtning o'zida quyidagi ikki hodisa sodir bo'ladi; biri-energichning bir jismdan ikkinchi jismga o'tishi, ikkinchisi-modda zarrachalari joylanishidagi tartibning o'zgarishidir. Atom, ion va molekular betartib joylashishga intiladi, ular o'z-o'zicha tarqaladi, bir-biridan uzoqlashadi; demak, sistema tartibliroq shakldan (birinchi holatdan) tartibsizroq shaklga (ikkinchi holatga) o'tish uchun intiladi. Bu vaqtda sistemaning entropiyasi kattalashadi. Uni quyidagi;

ikkinchi holatdagi tartibsizlik

$S=R\ln$  -----

birinchi holatdagi tartibsizlik

formula bilan hisoblab chiqish mumkin.

Agar kichik hajmga joylashgan modda katta hajmni egallasa, uning tartibsizlik darjasini, binobarin entropiyasi xam ortadi. Bunday xolda tartibsizlik darajasining o'zgarishi modda hajmining o'zgarishiga proporsional deb qarash mumkin.

U holda

ikkinchi holatdagi tartibsizlik

$\Delta S=R\ln$  -----

birinchi holatdagi tartibsizlik

tenglama o'rniغا

ikkinchi holatdagi tenglama

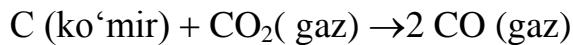
$\Delta S =$  -----

birinchi holatdagi tenglama

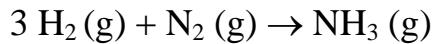
ifodasini yozamiz.

Agar sistema tartibsizligi ko‘p holatdan tartibsizligi kam holatga o‘tsa, uning entropiyasi kamayadi. Bunday jarayonning o‘z-o‘zicha borish ehtimolligi kichik bo‘ladi.

Suyuqlik bug‘ holatga o‘tganda, kristall modda suvda eriganda va shu kabi boshqa jarayonlarda sistemaning entropiyasi ortadi. Agar bug‘ kondenstlanib, suyuq yoki kristall holatga o‘tsa, moddaning entropiyasi kamayadi. Shuningdek, kimyoviy jarayonlar vaqtida ham entropiya ortishi mumkin yoki kamayishi mumkin. Masalan;



reaksiyada sistemaning entropiyasi ortadi, lekin



reaksiya natijasida entropiya kamayadi. Agar reaksiyada faqat qattiq jismlar ishtirok etsa, entropiya nihoyatda kam o‘zgaradi. Masalan,  $2Mg + Sn - Mg_2Sn$  reaksiya vaqtida entropiya juda kam o‘zgaradi. Entropiya ham xuddi entalpiya va ichki energiya singari, moddaning holatigagina bog‘liq. Lekin sistemadagi issiqlik o‘zgarishi bilan sistema entropiyasining o‘zgarishi jarayoni olib borilish usuliga (uning tezligiga qarab) turlicha bo‘lishi mumkin. Agar jarayon bir muvozanat holatdan holatlarga ketma-ket o‘tish tarzida amalga oshirilsa, ish ayni sharoitda mumkin bo‘lgan maksimal qiymatga erishadi. Ana shu tarzda sodir bo‘ladigan jarayonlarni, qattiq jismning suyuqlanish, suyuqlikning qaynash jarayonlarini qaytar tarzda o‘tkazish mumkin.

Agar jarayon o‘zgarmas temperaturada qaytar tarzda o‘tkazilsa, uning qaysi bosqichida entropiyaning o‘zgarishi bilan issiqlik orasida

$$\Delta Q$$

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

bog‘lanishga ega bo‘lamiz (bu erda T-absolyut)

temperatura,  $\Delta Q$ - jarayon vaqtida yutilgan issiqlikning cheksiz kichik miqdori) . Qaytmas tarzda olib boriladigan jarayonning har qaysi kichik bosqichi uchun

$$\Delta Q$$

$$\Delta S > \frac{\Delta Q}{T} \text{ ga ega bo'lamiz.}$$

$$T$$

**Erkin va bog'langan energiya.** Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq, jismdag'i energiyaning bir qismi ishga aylanmaydi, jism ichki energiyasining faqat ma'lum qismi ishga aylanishi mumkin. Jism energiyasining ishga aylanishi mumkin bo'lgan qismi uning erkin energiyasi deb ataladi, Shunday qilib;

$$U = F + Q$$

bu erda; U-jismning ichki energiyasi, F-erkin energiya, Q- bog'langan energiya. Jismdag'i bu energiyalarning absolyut qiymatini hisoblab bo'lmaydi, lekin jarayon vaqtida bajarilgan ish va chiqarilgan issiqlik asosida jismdag'i energiyaning o'zgarishini aniqlash mumkin.

Erkin energiya jismda potensial energiya holida bo'ladi. Jism ish bajarganda uning erkin energiyasi kamayadi. Masalan, dastlab jismning erkin energiyasi  $F_1$ , jism ma'lum ishni bajargandan keyin uning erkin energiyasi  $F_2$  bo'lsa; u holda o'zgarmas hajmda bo'ladigan izotermik jarayon natijasida hosil bo'lgan maksimal ish  $F_1$  va  $F_2$  orasidagi ayirmaga teng bo'ladi;

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

O'zgarmas bosimda sodir bo'ladigan qaytar izotermik jarayon vaqtida bajariladigan maksimal ishning qiymati dastlabki va oxirgi izobarik potensiallar  $G_1$  va  $G_2$  orasidagi ayirmaga teng bo'ladi;

$$A_p = G_1 - G_2 = -\Delta G$$

Amalda erkin energiyaning hammasi foydali ish bajarish uchun sarflanavermaydi, balki uning bir qismi nur. issiqlik va boshqa formalarda bekorga surʼat boʼladi. Qaytar jarayonda esa faqat foydali ish uchun sarflanadi.

Demak, sistemadagi erkin energiyaning kamayishi izotermik qaytar jarayonda hosil boʼlish mumkin boʼlgan maksimal ishning oʼlchovidir. Bu ish esa, oʼz navbatida, moddalarning kimyoviy reaksiyaga kirish qobiliyati (kimyoviy moyilligi) oʼlchovidir.

Bogʼlangan (izotermik foydasiz) energiya;  $Q = T\Delta S$  formula bilan ifodalanadi;  $\Delta S$ -jarayon vaqtida entropiyaning oʼzgarishi.

**Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan tenglamasi.** Erkin va bogʼlangan energiya tushunchalar aniqlab olindi; endi termodinamika birinchi hamda ikkinchi qonunlarining birlashgan tenglamasini yozish mumkin. Agar qaytar jarayonda isiiqlikning ishga aylana olmaydigan eng kichik miqdorini dq bilan ifodalasak, bu issiqlik bogʼlangan energiyaga teng boʼladi;

$$dq = T \cdot dS$$

Demak, qaytar jarayonlar uchun;

$$dS = \frac{dq}{T}$$

formula hosil boʼladi.

Agar bogʼlangan energiya ifodasini termodinamikaning birinchi qonuni formulasiga, yaʼni ;  $dq = dU + dA$

formulaga qoʼysak,

$$TdS = dU + dA$$

$$\text{yoki } TdS = dU - d(\Delta F), \text{ yo boʼlmasa } \Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

oʼzgarmas bosimdagi jarayon uchun;

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

tenglamalar kelib chiqadi. Bu tenglama termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining qaytar jarayonlari uchun xos bo'lgan umumiyligini ( birlashgan ) tenglamasidir.

Yuqorida aytib o'tilganidek, qaytar aylanma jarayonlardagina issiqlikning ishga aylana oladigan miqdori qaytar jarayonlardagiga qaraganda kam bo'ladi. Shu sababdan;

$$dS = \frac{dq}{T} \text{ va } TdS = dU + dA$$

tenglamalarni qaytmas jarayon uchun shu holda tatbiq etib bo'lmaydi.

Qaytmas jarayonlar uchun termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining birlashgan tenglamasi quyidagi tongsizlik shaklida yoziladi;

$$TdS > dU + dA$$

### **15.3-§. Gibbs va Gelmgols energiyalari va fugitivlik. (izotermik potensiallar)**

Izolirlangan sistemada jarayonning yo'nalishini va muvoznatning qaror topish shartini entropiya qiymatilarini o'zgarishi ifodalaydi. Izolirlanmagan sistemada turg'un temperaturada boradigan jarayonlarda bu vazifani Gibbs energiyasi (funksiyasi) va Gelmgols energiyasi (funksiyasi) bajaradi (1960 yil). Bu ikkala funksiya- 1960 yilgacha izotermik potensiallar deb, Gelmgols energiyasi - izoberik potensial yoki termodinamik potensial deb, yuritildi. Hozir ham "izotermik potensial" atamasi ishlatib turiladi. Gelmgols va Gibbs energiyalari holat funksiyasi, ya'ni to'liq funksiya bo'lganligidan Gelmgols funksiyasi, Gibbs funksiyasi deb ham ataladi.

Ko'p jarayonlar izotermik-izoxorik ravishda-turg'un temperatura va turg'un hajmda( $T=Const, V=Const$ ) yoki izotermik-izobarik ravishda -tturg'un temperatura

va turg‘un bosimda ( $T=Const, P=Const$ ) boradi. Shunga ko‘ra, iztermik-izoxorik jarayonlarda Gelmgols funksiyasi, izotermik-izobarik jarayonlarda Gibbs funksiyasi qo‘llaniladi. Gelmgols energiyasi (funksiyasi) odatda,  $F$  xarfi bilan belgilanadi. Gibbs energiyasi (funksiyasi ko‘pincha)  $G$  (ba’zan  $Z$  va  $F$ ) xarfi bilan belgilanadi.

Izotermik-izoxorik jarayonlarda uning yo‘nalishini va muvozanat shartini Gelmgols energiyasi qiymati, izotermik-izobarik jarayonlarda Gibbs energiyasi qiymatining o‘zgarishi ifodalaydi.

Izotermik-izoxorik jarayonlarga I va II qonunlarning asosiy tenglamasini tadbiq etamiz:

$$TdS \geq dU + \delta A$$

yoki

$$\delta A \leq TdS - dU$$

Sistema birinchi holatdan ikkinchi holatga kelganda, bu funksiyalar qiymatining o‘zgarishini aniqlash uchun yuqoridagi ifodani  $T=Const$  xolda interallash kerak.

$$\begin{array}{ccc} 2 & 2 & 2 \\ \int \delta A \leq T \int Ds - \int dQ \\ 1 & 1 & 1 \end{array}$$

$$A < T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

yoki

$$A < (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

Agar

$$F = U - TS$$

deb qabul qilinsa:

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

$F$ -Gelmgols funksiyasi.

Shunday qilib, izotermik-izoxorik jarayonda bajarilgan ish Gelmgols funksiyasining kamayishiga teng yoki undan kichik bo‘ladi.

Agar jarayon qaytar bo'lsa, maksimal ish  $-A_{max}$  bajariladi va u Gelmgols funksiyasining kamayishiga teng bo'ladi:

$$A_{max} = -\Delta F$$

Agar jarayon qaytar bo'lmasa, bajarilgan ish Gelmgols funksiyasining kamayishidan kam bo'ladi:

$$A < -\Delta F$$

tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$U = F + TS$$

Sistemaning ichki energiyasini ikki energiya yig'indisidan - Gelmgols funksiyasining  $F$  va bog'langan energiya  $TS$  dan iborat deb qarash mumkin. Yuqoridagi tenglamalardan:  $A = -\Delta F = -\Delta(U - TS)$ . Bu tenglamaga muvofiq  $F$  ichki energiyaning ishga aylanishi mumkin bo'lgan,  $TS$  ishga aylanishi mumkin bo'lmasa qismidir va u faqat issiqlikka aylanadi.

Agar sistemaga tashqaridan faqat bosim ta'sir etayotgan bo'lsa:

$$\delta A = PdV$$

bu vaqtda

$$TdS \geq dU + PdV$$

Bundan:

$$dU \leq TdS - PdV$$

$$Ikkinci tomondan F = U - TS$$

Bu tenglamalar diffirensiallansa:

$$dF \leq dU - SdT - TdS$$

Bu tenglamaga dUning qiymati olib qo'yilsa:

$$dF \leq -SdT - PdV$$

qaytar jarayon uchun:

$$dF = -SdT - PdV$$

$$Izotermik-izoxorik sharoitda (T=Const, V=Const) dT=0, dV=0$$

bo'lganligidan:

$dF=0$

izoxorik va qaytmas jarayonlar uchun:

$dF < -SdT - PdV$

izotermik va izoxorik sharoitda:

$dF < 0$

Umuman,  $dF \leq 0$

Bundan ma'lumki, turg'un temperatura va turg'un hajmda qaytar jarayon borganda Gelmgols funksiyasining qiymati o'zgarmaydi.

**Gibbs funksiyasi.** Turg'un temperatura va turg'un bosimda boradigan jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat shartini Gibbs funksiyasi ( $G$ ) qiymatining o'zgarishi ifodalaydi. Kengayish va mexanik ish bilan bir qatorda, ishning boshqa xillari ham hisobga olinganda umumiylar bajarilgan ish:

A-foyDALI ish. Ishning bu qiymati tenglamaga qo'yilsa:

$$TdS \geq dQ + \delta A$$

va bu tenglama integrallansa:

$$A \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1)$$

yoki

$$A \leq (U_1 - TS_1 + PV_1) - (U_2 - TS_2 + PV_2)$$

Agar:  $G = U - TS + PV$  deb belgilasak,  $G$ -Gibbs energiyasi bo'ladi. Yuqoridagi tenglamadan

$$A \leq -\Delta G$$

izotermik-izobarik sharoitda boradigan qaytar jarayon uchun:

$$A_{max} = -\Delta G$$

kelib chiqadi. Bunda maksimal foydali ish Gibbs funksiyasining kamayishiga teng. Gibbs funksiyasi ta'rifiga muvofiq:

$$G = U - PV + TS = H - TS = F + PV$$

demak, ushbu tenglamadan:

$$H = G + TS$$

kelib chiqadi. Bu tenglamadan G-izotermik - izobarik jarayonlarda sistema energiyasi zaxirasining ishga aylanishi mumkin bo‘lgan qismi.

Agar Gibbs funksiyasi ta’rifina mufofiq keltirilgan tenglama differensialansa:

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

Agar  $dU \leq SdT - PdV$  ekanligi e’tiborga olinsa va  $dU$  ning qiymati yuoridagi ttenglamaga qo‘yilsa:

$$dG < SdT + VdP$$

Qaytar jarayon uchun:

$$dG = - SdT + VdP$$

Qaytmas jarayon uchun:

$$dG < - SdT + VdP$$

Agar jarayon izotermik-izobarik ravishda borsa  $dT=0$ ,  $dP=0$  bo‘ladi va tenglama quyidagi ko‘rinishda yoziladi:

$$dG \leq 0$$

Demak, o‘z-o‘zicha boradigan jarayonlarda Gibbs funksiyasining qiymati kamayadi, ya’ni jarayon Gibbs funksiyasining kamayish tomon boradi. Gibbs funksiyasi minimum qiymatga ega bo‘lganda, muvozanat qaror topadi.

Termodinamik muvozanatning sharti quyidagicha:

**Termodinamik funksiyalarning qiymati.** Ma’lumki,  $dU = C_v dT$ , ya’ni ichki energiyaning qiymati temperaturaga bog‘liq shunga ko‘ra, 1 mol ideal gazning ichki energiyasi:

$$U_T = U_0 + \int_{0}^{T} C_v dT$$

Bir mol ideal gazning entalpiyasi:

$$dH_T = C_p dT \text{ va } H_T = H_0 + \int_{0}^{T} C_p dT$$

Bir mol ideal gazning Gelmgols funksiyasi qiymati turg‘un temperaturada integrallash yo‘li bilan topiladi:

$$dF = -SdT - PdV$$

$T = \text{Const}$ ;  $dT = 0$  bo‘lganda,

$$\frac{RT}{dV}$$

$$dF = -pdV = \frac{RT}{V} dV$$

va

V

$$F = F_0 + RT \ln V = F_0 + RT \ln C$$

$$F = F_0 + RT \ln N$$

Bir mol ideal gazning Gibbs funksiyasi turg‘un temperaturada integarlash yo‘li bilan topiladi:

$$dG = -SdT + VdP$$

va

$T = \text{Const}$ ;  $dT = 0$  bo‘lganligidan,

$$\frac{RT}{dP}$$

$$dG = VdP = \frac{RT}{P} dP$$

P

Demak;

$$G = G_0 + RT \ln P$$

**Xarakteristik funksiyalar.** Xarakteristik funksiyalar termodinamik funksiyalar bo‘lib, ularning o‘zi yoki hosilalari sistemalarning termodinamik xossalari ( $T, V, D$ ) va xokazo) va holat tenglamalarini ifodalashi mumkin.  $U, H, G, G'$  xarakteristik funksiyalar jumlasiga kiradi.

$T, P, V, S$  lar mustaqil o‘zgaruvchan kattaliklar (parametrlar) bo‘lib, tabiiy o‘zgaruvchilar deb ataladi.

Xarakteristik funksiyalardagi bog‘lanishlarning fizik ifodasi quyidagicha:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

S ning o‘zgarishini bevosita kuzatib borish mumkin bo‘limganligidan U va H jarayonning yo‘nalishi va muvozanat shartini ko‘rsatuvchi kriteriy ( belgilovchi kattalik) bo‘lib hisoblanadi, shuning uchun xarakteristik funksiya sifatida kam qo‘llaniladi. Bu maqsadlar uchun aksariyatlardan foydalaniлади.

### Gibbs - gelmgols tenglamasi.

$G = N \cdot TS$  tenglamasiga S ning qiymati olib qo‘yilsa

$$\frac{\partial d}{\partial T}$$

$$G = H + T \left( \frac{\partial d}{\partial T} \right) P$$

$$\frac{\partial T}{\partial T}$$

kelib chiqadi. Ikki holat uchun bu tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) P$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$$

$$A_{max} = -\Delta G ; \Delta Q_p = \Delta N \text{ bo‘lganligidan}$$

$$\frac{\partial A_{max}}{\partial T}$$

$$A_{max} = Q_p + T \left( \frac{\partial A_{max}}{\partial T} \right) P$$

$$\frac{\partial A_{max}}{\partial T}$$

Agar F dan foydalanssa

$$\frac{\partial A_{max}}{\partial V}$$

$$A_{max} = Q_v + T \left( \frac{\partial A_{max}}{\partial V} \right) V$$

$$\frac{\partial A_{max}}{\partial V}$$

Umuman, bu tenglama quyidagi ko‘rinishda yoziladi;

Bu tenglamalar Gibbs-Gelmogels tenglamasidir. Bu tenglama ba’zan termodinamika birinchi va ikkinchi qonunining birlashgan tenglamasi ham deb yuritiladi. Bu tenglama reaksiya issiqligi ( ichki energiya yoki entolpiya) bilan bajarilgan maksimal ish orasidagi bog‘lanishni ifodalaydi. Bu tenglamadan foydalanib maksimal ishni ( yoki Gibbs funksiyasini qiymatini) va bu qiymatlarning temperaturaga bog‘liq holda o‘zgarishini bilgan holda issiqlik effektini ( yoki ichki energiya entolpiya o‘zgarishi) qiymatlarini hisoblash mumkin va aksincha, Q ning qiymatini bilgan holda maksimal ishning qiymatini topish mumkin. Lekin buning uchun tenglamani integrallash kerak shunda quyidagi tenglama olinadi:

$$\frac{A}{T} = \frac{Q}{T^2} = \int dt + C$$

Demak, Q dan A ni hisoblash uchun Q ning temperaturaga bog‘liq holda o‘zgarishini va integrallash doimiysi bilish kerak.

**Kimyoviy potensial.** Yuqorida tenglamada keltirilgan termodinamik funksiyalarning, masalan, F va G larning qiymati bir mol yoki bir gramm modda uchun hisoblanadi. Bunday holda G ning o‘zgarishi faqat T, P ga bog‘liq. Agar jarayon vaqtida sistemada yoki fazalarda moddalarning massasi (yoki konsentratsiyasi) o‘zgarsa, izotermik potensiallarning qiymati ham o‘zgaradi, ya’ni

$$F = \phi(T, Y, n_1, n_2, \dots, n_l)$$

$$G = \phi(T, P, n_1, n_2, \dots, n_l)$$

$n_1, n_2, \dots, n_l$  lar 1, 2 .....n komponentlarning sistemadagi (yoki fazadagi) mol soni. Masalan, barcha kimyoviy jarayonlarda dastlabki olingan muddalarning miqdori kamayadi va aksincha, mahsulotlarning miqdori ortadi. Muddalarning bir agregat holatdan ikkinchisiga o‘tishida fazalarda ularning miqdori o‘zgaradi va hakazo.

Kimyoviy potensialni hisoblash uchun quyidagi tenglama keltiriladi:

$M_i$ - i  $M_i$ - i komponentning kimyoviy potensiali. Shunday qilib, biror komponentning kimyoviy potensiali o‘zgarmas temperatura, bosim va bu komponentdan boshqa barcha kompenantlarning miqdori o‘zgarmasdan qolgandagi, muayyan moddaning mol soni bir-birlikka o‘zgargandagi Gibbs funksiyasining o‘zgarishiga tengdir.

Sof moddaning kimyoviy potensiali shu moddaning Gibbs funksiyasiga teng:

$$\mu_i = G_i$$

faqat Gibbs funksiyasi emas, balki boshqa xarakteristik funksiyalarining ( $U$ ,  $H$ ,  $F$ ) komponentlar bo‘yicha hosilalariga ham kimyoviy potensial, deb qarash mumkin.

Kimyoviy potensial ahamyatga ega kattalik bo‘lib, sistemaning o‘zgarishi bilan boradigan jarayonlarning yo‘nalishini va muvozanat shartini ifodalaydi.

Muvozanat qaror topganda  $dG = 0$  bo‘lganligidan muvozanat holatida:

$$\sum \mu_i d n_i = 0$$

Bu tenglama izotermik-izobarik ravishda moddalarning mol soni o‘zgarishi bilan boradigan jarayonlarning umumiyligi muvozanat shartidir. Bu tenglamaga muvofiq jarayon ayrim moddalar kimyoviy potensialining tenglashishi tilmoniga yo‘naladi va kimyoviy potensiallar tenglashganda muvozanat karor topadi:  $\mu_i$  va  $\mu$  i biror i moddaning ikki fazadagi kimyoviy potensiali bo‘lsa, muvozanat holatda

$$M_1 = \mu_i$$

bo‘ladi. Masalan, suv bug‘langanda, suvning suyuqlik va bu’dagi kimyoviy potensiali tenglashguncha bug‘lanish (suyuqlanish) davom etadi. Agar jarayon turg‘un temperaturada borsa:

$$dG = V dP$$

tenglama sof modda uchun

$$d\mu = V dp; \mu = S + I V dP$$

tarzda ifodalanadi.

Ideal gazlar uchun

RT

$$d\mu = Vdp = \frac{RT}{P} dp = RTd \ln P$$

va

$$\mu = \mu_0 + RT \ln P$$

kelib chiqadi.

Gazning bosimi  $P_1$  dan  $P_2$  atmosferagacha o‘zgarganda, kimyoviy potensialning o‘zgarishi

$P_2$

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

teng bo‘ladi.

Ma’lumki, mavjud gazlarning ideal gazlardan asosiy farqi ularning malekulari orasidagi tortishish ( o‘zaro ta’sir) kuchining mavjudligidadir Demak, ideal gazlarda  $P$  bosim, asosan. molekulalarning soniga va harakat tezligiga bog‘liq. Mavjud gazlarning bosimi, bulardan tashqari. molekulalar orasidagi tortishish kuchiga ham bog‘liq. Lyuis mavjud gazlar uchun bosim o‘rniga zarrachalar orasidagi tortishish kuchini o‘z ichiga olgan kattalik -  $f$  uchuvchanlik (yoki fugitivlik ) ni qo‘llashni taklif etadi. Uchuvchanlikning o‘lchami bosimning o‘lchami bilan bir xil. Shunga ko‘ra, masalan, mavjud gazlarning termodinamik funksiyalari, masalan,  $G$ ,  $\mu$  uchun quyidagi ifoda olinadi:

$f_2$

$$G = G_0 + RT \ln f ; \Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln f ; d\mu = RT d \ln f$$

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln f_2 / f_1$$

Bunda  $G_0$ ,  $\mu$  mavjud gazlarning standart potensiali. Demak, barcha termodinamik tenglamalarda mavjud gazlar uchun  $P$  o‘rniga  $f$  ni qo‘yish kerak. Uchuvchanlikning bosimga nisbatiga uchuvchanlik koeffitsienti  $\gamma$ deyiladi:

$$v = \frac{f}{P}; \quad f = v \cdot P$$

$f$ - atm. bosimidagi ideal gaz standart sifatida qabul qilingan:

$f = P=1$ . Mavjud gazlarning bosimi kamaygan sari  $P$  bilan  $f$  orasidagi farq ham kamaya boradi:  $\lim P=0$ ;  $\lim V=1$  va  $P=f$  bo‘ladi.

Vakuumda mavjud gazlar uchun  $f$  o‘rniga  $P$  ni qo‘llash uncha katta xatolikka olib kelmaydi.

Uchuvchanlikni va uchuvchanlik koeffitsentini hisoblash uchunkimyoviy potensial tenglamalardan foydalanib

$$d\mu = vdp \quad d\ln f = \frac{1}{RT} VdP$$

$$d\mu = RT d\ln f \quad \text{tengliklardan}$$

hosil qilinadi. Tenglama integrallansa:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} VdP$$

kelib chiqadi. Mavjud gazlar hajmining bosimga bog‘liq holda o‘zgarishini bevosita o‘lchab, ma’lum temperatura va bosimda bu gazlar hajmining ideal gazlar hajmidan qancha farq qilishi ( $\alpha$ ) ni topamiz:

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V$$

RT

V=

P

Klapeyron tenglamasiga muvofiq ideal gazning hajmiga teng. Bu tenglamaadan V ni topib, tenglamaga qo'yiladi va tenglama integrallanadi:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \ln \frac{P_2}{P_1} - \int_{RT_1}^{RT_2} \alpha dP$$

P<sub>1</sub>- shu qadar kichik miqdorda olinaliki, P= f teng bo'lsin, so'ng "1" indeksini tushirsak:

$$\ln = \ln p - \int_{RT}^1 \alpha dp$$

yoki

$$\ln = \frac{f_1 - 1}{pRT} = - \int_{p \rightarrow 0}^{p_1} \alpha dp$$

va

$$E = E_e \int_{RT}^1 \alpha dP$$

ko'rinishlar vujudga keladi.

## **16 BOB. ELEKTROKIMYO. ELEKTROLIT ERITMALAR. KUCHLI VA KUCHSIZ ELEKTROLITLAR. ELEKTROLIT ERITMALARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI. GALVANIK ELEMENT. ELEKTR YURUTUVCHI KUCH. ERITMALAR PH I VA VODOROD IONLARI KONSENTRATSIYASINI O'LCHASH USULLARI.**

### **16.1-§. Elektrokimyo, Elektrolitlarning eritmalar.**

Elektrolit eritmalarining osmotik bosimi Vant-Goff qonuni asosida elektrolitmaslar uchun hisoblangan osmotik bosimdan doimo ortiq bo‘ladi. Vant-Goff qonuni bu eritmala to‘g‘ri kelish uchun uni quyidagicha yozish mumkin:

$R = (ic) RT$  bu tenglamada i- izotonik koeffitsient bo‘lib u quyidagi tenglama orqali topiladi.

$$P_{\text{ekter}}$$

$$i = \frac{P_{\text{ekter}}}{R_{\text{nazariy}}}$$

$$1000 \cdot a \cdot \epsilon$$

$$\text{Elektrolitmaslar uchun } \mu = \frac{P_{\text{ekter}}}{\Delta T \cdot v}$$

Tenlama orqali molekulyar og‘irlilik qiymatlarini topish mumkin bo‘lsa; elektrolitlar uchun topilgan molekulyar og‘irlilik qiymatidan kam bo‘ladi.

Kislota, asos va tuzlar eritmalarining yuqoridagi qonunlardan chetlanishi, ya’ni ikkinchi gruppera eritmalariga kirishi tajribalarida aniqlangan. Bu eritmalarining 1 gruppera eritmalaridan farqi shundaki ular elektr tokini o’tkazadi. Elektr tokini o’tkazuvchi eritmalar elektrolit eritmalarini yoki qisqacha, elektrolitlar deb ataladi. Demak hamma elektrolitlar Vant-Goff va Raul qonunlariga bo‘ysunmaydi. Buning sababi shundaki ular ionlarga ajragan bo‘ladi.

Elektrolitik dissotsiallanish nazariyasi.

Bu nazariyani 1887 yilda S. Arrenius yaratgan bo'lsa-da, bu nazariyaga boshqa olimlar o'tkazgan bir qancha kuzatishlar va ular qilgan taxminlar zamin tayyorlagan.

1805 yili rus olimi Grotgus elektrolitlardan elektr toki o'tishi mexanizmini quyidagicha izohlab bergen edi; erigan moddaning zarrachalari musbat va manfiy zaryadlangan bo'lib, ular elekt maydoni ta'sirida ma'lum tartibda, go'yo ipga chizilgandek joylashadi. Zaryadlangan bunday zarrachalar ionlar deb ataladi. Musbat zarrachalar manfiy qutbga, manfiy zarrachalar esa musbat qutbga tomon harakat qila boshlaydi. Grotgusning fikricha, ionlarning ana shunday qatori elektrod oldiga borganda, elektrod yaqinidagi ion boshqalardan uzilib, elektrodga o'tadi.

1878 yilda Peterburg texnologiya institutining professori R. Lens quyidagi nazariyani bayon etgan edi; modda suvda eriganda uning molekulalari ajralishi, o'zaro yoki erituvchi molekulalari bilan birikib, molekulalar hosil qilish mumkin.

1881 yilda D.I.Medeleevning shogirdi N.N. Kayander kislotalarni suvdagi eritmalarining kataliz xossasi bilan elektr o'tkazuvchanligini solishtirib, bu xossalarni bir-biriga paralell ekanligini ko'rsatgan edi. Kayander ham erigan moddaning molekulalarining parchalanishi mumkin; shu bilan birga kislota eritmasidagi parchalangan eritmalarining soni erituvchi miqdoriga proporsional bo'ladi, parchalanishdan hosil bo'lgan zarrachalargina reaksiyaga kirisha oladi degan fikrni ilgari surdi.

Arreniusning elektrolitik dissotsialanish nazariyasi vujudga kelishida yuqorida aytilgan kuzatishlar va taxminlar zamin tayyorladi. Elektrolitik dissotsiyalanish nazariyasini asosi quyidagilardan iborat;

1. Elektrolitlar erituvchida eritilganda ionlarga parchalanadi.
2. Eritma suyultirilgan sari parchalanish osha boradi.
3. Erigan modda molekulasi parchalanganda nisbat va manfiy zaryadlangan ionlar hosil bo'ladi.

Bu ionlar baravar miqdordagi elektr bilan zaryadlanadi. Shuning uchun butun eritma elektroneytral bo‘ladi. Masalan:



4. Elementning ioni o‘z xossalari jihatidan element atomidan butunlay farq qiladi, masalan, xlor atomi qo‘llansa hidli bo‘lsa, xlor ioni  $\text{Sl}^-$  butunlay hidsiz va rangsizdir, kaliy metali suv bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi, kaliy ioni esa suv bilan reaksiyaga kirishmaydi va xakozo.

5. Ionlar elektr maydoni ta’siri ostida ma’lum bir tarkibda joylashadi. Kationlar manfiy qutbga, anionlar esa musbat qutbga, tomon boradi. Ion elektrodga etib kelganda, zaryadning hammasini yoki bir qismini elektrodga beradi. Demak, elektrolitlarda elektrni ionlar olib boradi, va shuning uchun ular ion o‘tkazuvchilar qatoriga kiradi.

Elektrolitik dissotsiyalanish nazariyasi elektrolitlarning Vant-Goff va Raul qonunlaridan chetlanish sabablarini va boshqa bir qancha amaliy kuzatishlarni yaxshi izoxlab beradi. Lekin shunga qaramasdan bu nazariyani uzoq vaqt ko‘pchilik ximiklar e’tirof etmadi, chunki bu nazariyani o‘sha davrda xali ko‘pchilik tomonlari aniq emas edi. Jumladan, nima uchun bir modda suvda erishganda dissotsiyalanadi-ku, boshqa erituvchida eritilganda dissotsiyalanmaydi?

$\text{H}_2\text{O}$  da (dissotsiyalanadi)

Masalan:  $\text{HCl}$  enzolda (dissotsiyalanmaydi)

Elektrolitlar nima sababdan ionlarga parchalanadi?

Elektrolitik dissotsiyalanish nazariyasi kashf qilinganda bu kabi savollarga javob topilmagan edi.

Buning sababi, asosan o‘sha zamonda moddalar tuzilishi nazariyasining u qadar mukammal emasligi edi. O‘sha vaqtida moddalarning eng kichik bo‘linmaydigan zarrachasi atom deb qabul qilinar edi. Atom bilan uning ioni butunlay boshqa –boshqa zarrachalar eknligi noma’lum edi. Faqat elektron tuzilish nazariyasi neytral atom bilan ionning boshqa-boshqa zarrachalar izoxlab berdi va

neytral atomdan qanday qilib ion hosil bo‘lishi oydinlashadi. Ma’lumki, KCl, NaCl singari molekulalardagi bog‘lanishlar ion bog‘lanishdir. Bu molekulalar masalan, osh tuzi molekulasi Na va Cl atomlaridan iborat bo‘lmay balki natriy ion Na<sup>+</sup> bilan xlor ioni Cl<sup>-</sup> dan iboratdir. Demak, bunday elektrolitlar ionlarga parchalanganda, ionlar yangidan hosil bo‘lmaydi, ya’ni molekulani hosil qilgan ionlar bir-biridan ajraladi holos. Ionlar erituvchi ta’sirida solvatlanish natijasida bir-biridan ajraladi. Osh tuzi kristalda Na<sup>+</sup> va Cl<sup>-</sup> ionlarini bir-birini tortib turadi va har qaysi ion o‘z holicha erkin harakat qila olmaydi. Ionlar erkin harakat qila olmaganidan osh tuzi kristali elektr tokini o‘tkazmaydi. Osh tuzi kristali suvda eriganda suv molekulalari polyar qutbli bo‘lganligi uchun Na<sup>+</sup> ioni manfiy va Cl<sup>-</sup> ioni musbat qutblari bilan qurshab oladi. Natijada suv dipolari bilan ionlar orasida tortilish vujudga keladi. (ion dipol bog‘lanish) Ion dipol bog‘lanish ta’sirida Na<sup>+</sup> va Cl<sup>-</sup> ionlari bir-biridan ajraladi.

Ionlar orsidagi tortishishning kuchsizlanishiga muhitning dielektrik konstantasi ham ta’sir etadi, ya’ni erituvchining dielektrik konstantasi qancha katta bo‘lsa uning ionlash qobiliyati shunchalik kuchli bo‘ladi. Suvning dielektrik konstantasi juda katta bo‘lib, u E<sub>H2O</sub> = 80 ga teng.

Ion- dipol bog‘lanish faqat ion bilan erituvchi orasidagina emas, balki polyar (qutblangan) molekula bilan erituvchi orasida ham sodir bo‘ladi. Bunday ta’sir ayniqsa polyarlik ortgan sari kuchayib boradi. Shuning uchun molekulalarda bir necha polyar bog‘ bo‘lsa, bunday molekulalar o‘zlaridagi eng kuchli polyar bog‘ning uzilishi bilan dissotsiyalanadi. Masalan; NH<sub>4</sub>OH va CH<sub>3</sub>COOH moleklalarining ikkalasida ham OH<sup>-</sup> gruppasi bo‘lishiga qaramasdan NH<sub>4</sub><sup>+</sup> va OH<sup>-</sup> ionlarga , sirka kislota esa H<sup>+</sup>va CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> ionlarga parchalanadi. Chunki NH<sub>4</sub>OH molekulada NH<sub>4</sub>-O , CH<sub>3</sub>COOH molekulada esa O-H bog‘lanishlarning polyarligi boshqa bog‘lanishlardagiga qaraganda kuchliroqdir.

Qattiq moddalar erigan vaqtida;

$$Q = - U + g$$

elektrolitning gidrotlanish energiyasi.

$$g = g_k + g_a = Q + U$$

Tenglamada  $q_k$  va  $q_a$  lar –kation va anionning gidrotlanish energiyasidir.

**Kuchli elektrolitlar.** Kuchli elektrolitlarda quyidagilar kuzatiladi.

1. Optik va spektral analiz usullari vositasida tekshirish bunday eritmalarda dissotsiyalanmagan molekulalar bo‘lmasligini ko‘rsatdi.

2. Kuchli elektrolit eritmalari istalgan konsentratsiyada to‘la dissotsiyalangan bo‘lgani uchun ular xossalardagi o‘zgarish sabablarini dissotsiyalanish darajasi bilan tushuntirib bo‘lmaydi. Dissotsiyalanish darajasi tushunchasi bu o‘rinda o‘z ma’nosini yo‘qotadi. Bu jihatdan olganda kuchsiz elektrolit eritmalarida suyultirish fizik-kimyoviy xossalarda o‘zgarish sodir bo‘ladi va dissotsilanish darajasi o‘zgaradi.

3. Kuchli elektrolit eritmalarida ionlar orasidagi tortishuv kuchi molekulalar orasidagi tortishuv kuchidan ancha katta bo‘lib ko‘proq masofagacha ta’sir qiladi.

4. Kuchli elektrolitlar xossalarning o‘zgarishi, asosan ionlar orasidagi tortishuv kuchining o‘zgarishiga bog‘liqdir.

**Debay-Xyukkel nazariyasi ionlar atmosferasi.** Debay-Xyukkel kuchli elektrolitlarda ionlar orasidagi elektrostatik tortishuv kuchini tekshirib, aktivlik koeffitsienti qiymatini nazariy yo‘l bilan hisoblab chiqishga muvaffaq bo‘ldi. Bu nazariya juda suyultirilgan (0,01-0,05n) kuchli elektrolitlar uchungina o‘z kuchini saqlaydi. Nazariyaning mohiyatini yoritish uchun ionlar atmosferasini tasavvur qilib ko‘raylik. Ma’lumki elektrolitlarda qation va anionlarning soni bir-biriga teng va ular umuman eritmada bir tekis tarqalgan bo‘ladi, lekin eritma hajmining ayrim qismlarida musbat va manfiy ionlar baravar taxsimlanmaydi. Ma’lumki bir xil zaryadli ionlar bir-biridan itariladi. Qarama-qarshi ionlar esa bir-birini tortadi. Shunga muvofiq har qaysi ion qarama-qarshi ion tomonidan qurshab olingan bo‘ladi. Ionlarning ana shunday to‘plami ionlar atmosferasi deb ataladi. O‘rtadagi ion markaziy ion deb ataladi.

Ionlar atmosferasidagi har qaysi ion boshqa bir atmosferaning ioni bo‘lishi mumkin. Demak birion atmosferani ishg‘ol qilgan hajmda ionlar bir tekis tarqalgan

emas. Zaryadning bunday taqsimlanishi bir qadar masofagacha ionlar taqsimotiga ta'sir qiladi. Natijada butun hajmda qarama-qarshi zaryadli ionlar ma'lum tartib bilan o'rnashadi.

Debey-Xyukkel ayrim ionlar orasidagi atmosferadagi tortishuv kuchini ya'ni markaziy ion bilan uning atmosferasi orasidagi tortishuv kuchini va markaziy iordan uzoqlashgan sari ionlar atmosferasidagi elektr zaryadini zichligi o'zgarishini hisoblab chiqdi. Ayrim ionlarning potensiallari o'rniga ionlar atmosferasi bo'yicha zaryad zichligini uzluksiz o'zgarishini hisobga oldilar. Bu nazariyaga ko'ra aktivlik koeffitsienti quyidagi tenglamadan topiladi.

$$\lg f = A \sqrt{I} \quad I - \text{ion kuchi}$$

A - ma'lum erituvchi uchun ma'lum temperaturadagi o'zgarmas son.

$$1,823 \cdot 10^6 Z^+ \cdot Z^-$$

$$A = \frac{\epsilon T}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad \text{bu tenglamada}$$

$Z^+$ ,  $Z^-$  ionlarning zaryadi.

$\epsilon$  - muhitning dielektrik konstantasi

T-absolyut temperatura.

Binar elektrolitlar uchun  $25^0$  C da  $\lg f = A \sqrt{U}$  tenglama suvdagi eritmalar uchun quyidagicha yoziladi.  $\lg f = -0,508 \sqrt{cc\text{-molyar konsentratsiya}}$ .

Bu tenglama Debay-Xyukkelning chegaralangan qonuni deb ataladi. Konsentrangan eritmalar uchun Debay-Xyukkel nazariyasi quyidagi tenglamani beradi.

$$AZ^+ \cdot Z^- \sqrt{I}$$

$$\lg f^+ = \frac{1}{1 + \sqrt{I}}$$

Yuqorida kislota deb atalgan moddalar orasida bir umumiylilik bor. U ham bo'lsa, tarkibida vodorod bo'lishidir. Reaksiya vaqtida ioni ( $H^+$  proton) kislotadan

asosga o‘tadi. Ya’ni asos kislota bilan reaksiyaga kirishib, kislota protonini birlashtirib oladi. Shunday qilib, kislota asosga quyidagi tushunchani berish mumkin: kislota-o‘zidan proton ajratib chiqarish xususiyati bor modda (protonning donori).

Asos-proton biriktirib olish xususiyati bor modda (protonning akseptori).

Bu tushunchalar va nazariya quyidagi natijalarga olib keladi:

a) Kislota asos xususiyati ionlar (shu jumladan kompleks ionlar) va ionlanmagan molekulalarda bo‘lishi mumkin;

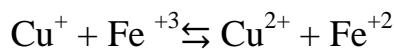
b) Kislota asoslarning ionlanishi kislota (asos) xususiyati bo‘lgan erituvchi moddalarning reaksiyaga kirishuvinatijasida yuz beradi;

c) Erituvchining kislota va asosligiga qarab, biror modda yo kislota yoki asos bo‘lishi mumkin. Bunday amfaterlik xossa ko‘pgina moddalarda bo‘ladi. Yuqorida tushunchalarga muvofiq kislota asoslar reaksiyasi bilan oksidlarning qaytarish reaksiyasi orasida ma’lum o‘xshashliklar bor. Haqiqatdan ham oksidlanish-qaytarish reaksiyalarida oksidlovchidan qaytaruvchiga elektron o‘tadi, kislota-asos reaksiyasida esa kislotadan asosga proton o‘tadi.

Oksidlovchi = qaytaruvchi – elektron

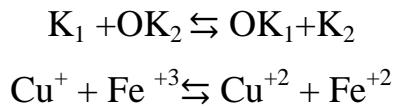
Kislota = asos – proton.

Bu muvozanat oddiy bufer sistema deb ataladi. Lekin bu sistema real emas, ya’ni o‘z holiga mavjud bo‘la olmaydi. Oksidlovchi bilan bir qatorda erkni elektron, asos bilan bir qatorda erkin proton mavjud bo‘lishi mumkin emas. Qaytaruvchi o‘z elektronini berish uchun, bu elektronini berishi uchun, bu elektronni qabul qiladigan boshqa bir oddiy bufer sistemadagi oksidlovchi ( $OK_2$ ) bo‘lishi kerak.

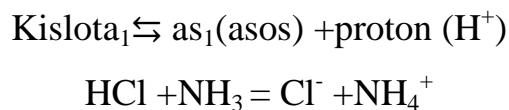


Bu erda K va OK qaytaruvchi va oksidlovchi moddalar; S-elektron.

Bu reaksiyalar alohida boraolmaydi, ular faqat birgalikdagina birikish mumkin.



Xuddi shuningdek, kislota (k-ta) o‘z protonini berish uchun asos (as) bo‘lishi shart.



**Osmotik bosim koeffitsienti.** Elektr o‘tkazuvchanlik koeffitsienti. Agar har qaysi molekula to‘la dissotsilangan bo‘lsa va har qaysi molekula ion hosil qilgan bo‘lsa, osmotik bosim Vant-Goff qonuniga muvofiq keladigan  $R_0$  bosimdan V marta ortiq bo‘lishi, ya’ni  $V$ .  $R_0$  ga teng bo‘lishi kerak. Lekin tajribada kuzatilgan osmotik bosim bundan kichik bo‘lib,  $R$  ga teng. Bu osmotik bosimlarning nisbati;

P

$\frac{P}{V.P_0}$  = ----- osmotik bosim koeffitsienti deyiladi.

$\frac{P}{V.P_0}$

Bunda izotonik koeffitsient  $i=v.g$  bo‘ladi. Kuzatilgan osmotik bosimning nazariy osmotik bosimdan kichik bo‘lishiga sabab kuchli elektrolitlarning eritmalarida ionlar orasidagi tortishuv kuchining ortishidir. Elektr o‘tkazuvchanlik koeffitsienti  $j_\lambda$  – bilan belgilanib, quyidagi ko‘rinishda ifodalanadi.

$\Lambda e$

$j_\lambda = \frac{P}{\lambda \infty}$

$\lambda \infty$

**Kuchli elektrolitlarning elektr o‘tkazuvchanligi.** Kuchsiz elektrolitlar eritmasida konsentratsiya o‘zgarishi bilan elektr o‘tkazuvchanlikni o‘zgarishini Vant-Goffning suyultirish qonuni ifodalaydi. Kuchli elektrolitlar esa suyultirish qonuniga bo‘ysunmaydi. Kuchli elektrolit eritmalarida ionlar atmosferasi markaziy ionning harakatini susaytiradi.

Markaziy ion va ionlar atmosferasi qarama-qarshi zaryadli bo‘lganligi uchun, qarama-qarshi tomonga intiladi. Shu bilan birga erituvchi ham ion

atmosferasi bilan birga harakat qiladi. Buning natijasida markaziy ion ma'lum to'sqinlikka uchraydi vauning harakati sekinlashadi. Bunday sekinlashish katofaretik tormozlanish deb ataladi. Bu tormozlanish natijasida ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning kamayishi konsentratsiyaning kvadrat ildiziga proporsional bo'ladi.

Qarama-qarshi tomonga harakat qilish natijasida markaziy ion o'zining atmosferasidan ajralib atmosferasiz, ionlar atmosferasi esa markaziy ionsiz harakat qiladi deb o'ylash yarmaydi. Qarama-qarshi tomonga harakat qilish natijasida ionlar atmosferasidagi ionlarning bir qismi markaziy ionning elektr maydoni ta'siridan chiqadi va ionlar atmosferasi bo'lmay qoladi. Markaziy ion esa o'z harakatida eritmaning yangi zonasiga kirib, atrofida yangi ionlar atmosferasi hosil qiladi. Ionlar atmosferasining buzilishi va uning o'rniiga boshqa ionlar atmosferasining vujudga kelishi uchun ma'lum vaqt kerak bo'ladi. Bu vaqt relaksatsion vaqt deyiladi. Shu vaqt ichida markaziy ion ancha surilar ekan. Uning orqasidan buzilayotgan atmosferaning bir qismi ergashib boradi. Atmosferaning bu qoldig'i markaziy ionni o'ziga tortib, uning harakatini sekinlashtiradi. Bunday sekinlashish relaksatsion tormozlanish deyiladi. Bu tormozlanish natijasida elektr o'tkazuvchanlikning kamayishi ham konsentratsiyaning kvadrat ildizi proporsionaldir.

**Kislota –asoslar nazariyasи.** Elektrolitik dissotsiyalanish nazariyasiga asoslanib, yaqin vaqlargacha kislota asoslarga quyidagicha tushuncha berib kelingan edi. Kislotalar dissotsilanish natijasida vodorod ioni beruvchi, asoslar esa dissotsilanish natijasida gidroksil ioni beruvchi moddalardir.

Neytrallanish reaksiyasi kislota bilan asos qo'shilib tuz va suv hosil qilish reaksiyadir. So'nggi vaqlarda suvdan boshqa erituvchilardagi eritmalar masalan, spirt, efir, ammiak va boshqalardagi eritmalar keng miqyosda tekshirila boshlandi. Bu tekshirishlar yuqoridagi tushunchalarni faqat suvdagi eritmalargagina to'g'ri kelishini, lekin suvdan boshqa erituvchilardagi eritmalarga to'g'ri kelmasligini, bu

tushunalarning chegaralanganini ko'rsatadi. Natijada hamma hollarga to'g'ri keladigan kislota –asos tushunchasini topishga kirishildi.

Hozirgi vaqtida kislota asos uchun uch xil tushuncha taklif qilishgan;

1. Protolitik kislota-asos nazariyasi, ya'ni Brensted nazariyasi.
2. Ummulashgan kislota-asos nazariyasi, ya'ni Lyuis nazariyasi.
3. Usanovich nazariyasi.

Bu nazariyalar ichida umum tomonidan ko'proq e'tirof etilgan va kimyo adabiyotida ko'proq qo'llaniladigan nazariya Brensted nazariyasidir.

**Brenstedning protolitik kislota –asos nazariyasi.** Suvdan boshqa erituvchilardagi eritmalarни tekshirish kislota asoslar faqat suvdagi eritmalaridagina emas, boshqa eritmalarда ham bo'lishi mumkinligini ko'rsatdi. Misol uchun quyidagi reaksiyalarni ko'rib chiqaylik.

Kotoforitik tormozlanish va relaksatsion tormozlanishlar tufayli ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik cheksiz elk. o'tkazuvchanlikdan kichik bo'ladi.

$$\lambda_e = \lambda_\infty - \lambda_k - \lambda_r$$

$\lambda_k$  va  $\lambda_r$  lar  $\sqrt{s}$  ga proporsional bo'lganligidan

$$\lambda_e = \lambda_\infty - a\sqrt{s} \text{ bo'ladi.}$$

$a = \lambda_k - \lambda_r$  Bu tenglama Kolraushning tajribada topgan tenglamasiga mos keladi. A ning qiymatini Onzager Debay-Xyukkel nazariyasi asosida hisoblab topgan. Kuchli elektrolitlarning yuqorida bayon etilgan elektr o'tkazuvchanligi nazariyasi ham Onzager nazariyasidir.

## **16.2-§. Elektrod potensiallarining hosil bo'lishi.**

Agar biron metall, ko'mir, shisha singari moddalar suvgaga yoki tarkibida shu metall ioni bo'lgan eritmalar yoki boshqa biror elektrolit eritmasiga tushirilsa bu moddalar bilan suyuqlik orasida potensiallar ayirmasi (potensial) hosil bo'ladi.

Metall suyuqlikka ko'tarilganda metall bilan suyuqlik chegarasida hosil bo'lgan potensial elektrod potensiali deb ataladi.

Potensiallarni hosil bo‘lish sababini L.V. Pisarjevskiy nazriyasi asosida tushuntiriladi. Biror metall suyuqlikka tushirilganda, bu metall metall ioni bilan elektronga disotsilanadi.



Hosil bo‘lgan metall ioni eritmaga o‘tadi. Natijada metall manfiy zaryadlanadi. Masalan, Zn, Co, Cd metallari manfiy zaryadlanadi, metallarning dissotsilanishi endotermik jarayon bo‘lib, bu jarayon ionning gidratlanishi vaqtida chiqadigan issiqlik hisobiga beradi. Shu sababli metall ionlari yalong‘och ionlarga nisbatan barqaror bo‘lganligi uchun gidrotlangan jarayon o‘z-o‘ziga boradi. Shu sababli metall ionlari eritmaga gidrotlangan holda o‘tishga intiladi.

Manfiy zaryadlangan metall eritmadiagi musbat zaryadlangan ionlarning kationlarni o‘ziga tortadi. Metall sirtidan uzoqlashgan sari kationlarning eritma ichidagi konsentratsiyasi kamayib boradi. Natijada metall bilan eritma chegarasida qo‘sh elektr qavati bo‘ladi.

Aksincha, biror metall tarkibida shu metall ioni bor eritma tushirilsa, kationlar eritmadan metallga o‘tadi. Natijada metall musbat zaryadlanadi va uning atrofida eritmada manfiy ionlar to‘planadi. Bu holda ham xuddi birinchi holdagi kabi qo‘sh elektr qavati hosil bo‘ladi. Cu, Ag, Au metallari ana shunday musbat zaryadlanadi.

Demak, potensiallar ayirmasi hosil bo‘lishining asosiy sharti qo‘sh elektr qavati hosil bo‘lishidir.

Shunday qilib, elektrod potensiali elektrod eritma chegarasida ionlar almashinish natijasida hosil bo‘ladi. Bu potensial metalning muvozanat potensiali deb ataladi. Elektrod potensiali P bilan belgilanadi.

$$M = M^+ + e^- = P \quad RT \quad RT$$

$$Bu jarayon uchun E = \frac{RT}{ZF} - \frac{RT}{nF} = \ln K_a - \ln a^0$$

Tenglama tadbiq qilinsa quyidagi ifoda hosil qilinadi:

$$P_0 = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{Ka_m}{a_m + a_c}$$

bu tenglamada Nernst tenglamasi bo‘lib, potensial eritma konsentratsiyasi orasidagi bog‘lanishining matematik ifodasıdir. Agar  $a_{m+} = 1$  bo‘lsa  $a_{m+} = 0$  bo‘ladi. Bu holda  $P = P_0$  bo‘ladi.

Demak,  $P_0$  eritmada ionning aktivligi birga teng bo‘lganda vujudga kelgan potensialdir. Bu potensial normal potensial deyiladi.

**Diffuzion potensial.** Kumush kationining II suyuqlikdan I suyuqlikka o‘tishida bajarilgan ishning miqdori shu ionning tashish soni ( $n_+$ ) ga proporsional bo‘ladi.

$$A_1 = n_+ RT \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$a_1$  va  $a_2$  lar  $\text{Ag}^+$  ning aktivliklari.

Tenglamaning o‘ng qismi oldidagi manfiy ishora kationning kam konsentratsiyali eritmadan ko‘p konsentratsiyali eritmaga borishini ko‘rsatadi. Anion esa ko‘p konsentratsiyali eritmadan kam konsentratsiyali eritmaga tomon borib, quyidagi miqdorda ish bajaradi:

$$A_2 = n_- RT \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$a_1$  va  $a_2 -\text{NO}_3^-$  ionining I va II eritmalaridagi aktivliklari. Agar A ish elektr birligida ifoda qilinsa  $A = ZFE$  bo‘ladi.

$$\text{Demak, } P_1 = -n_+ \ln \frac{RT}{ZF} \frac{a_1}{a_2}$$

$$P_2 = n_- \ln \frac{RT}{ZF} \frac{a_2}{a_1}$$

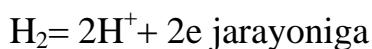
$P_1$  va  $P_2$  –suyuqliklar chegarasida hosil bo‘lgan potensiallar.

Diffuzion potensial shu potensiallarning ayirmasiga teng.

$$P_{\text{dif}} = \frac{(n_+ - n)}{RT} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Vodorod elektrodning ishslash sxemasi.

Agar tarkibida  $H^+$ ion bo‘lgan eritma vodorod gazi yuborilsa, vodorod elektrod hosil bo‘ladi. Bu vaqtda quyidagi jarayon boradi.



$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_a}{ZF} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{RT}{nF} \ln a_1^0$$

tenglamaga tatbiq qilinsa va  $Z=1$   
ekanligi nazarda tutilsa, vodorod elektrod potensialining ifodasi quyidagicha yozish mumkin:

$$P = P_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{n+}$$

$P_0$  –vodorod gazi yuborilganda hosil bo‘lgan potensiali yoki normal (standart) vodorod potensiali deb ataladi.

Normal vodorod elektrod quyidagicha yoziladi:



Normal vodorod elektrod potensiali etolon sifatida qabul qilingan. Shartli ravishda uning qiymati nolga teng deb olingan.

$$H_2 = 2H^+ + 2e^-$$

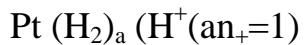
$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_e}{ZF} = \frac{RT}{nF} \ln k_e^0$$



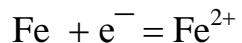
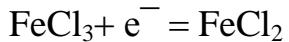
RT

$$P = P_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{n+}$$

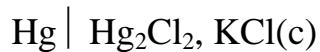
F



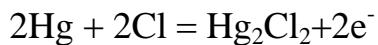
Oksidlanish-qaytarilish potensiali.



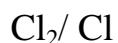
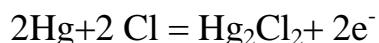
**Kallomel elektrod.** Kalomel elektrod quyidagicha yoziladi.



Kalomel elektrod potensiali quyidagi reaksiya natijasida hosil bo‘ladi.



Bu xil elektrodlar yuqorida ko‘rib o‘tilgan elektrodlardan almashinadigan. Ionning turi jihatidan farq qiladi. Agar biror metal o‘z eritmasiga tushirilsa, kation almashishi sodir bo‘ladi. Masalan,  $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$  elektrodda  $\text{Cu}^{2+}$  lari mis elektroddan eritmaga yoki eritmadan misga o‘tadi. Bunday kation almashinishi bilan bog‘liq, ya’ni kationga nasbatan qaytar bo‘lgan elektrodlar birinchi tur elektrodlar deb ataladi. Ikkinci tur elektrodlarda anion almashinadi. Ular anionga nisbatan qaytar elektrodlardir. Masalan, kalomel elektrod ikkinchi tur elektrod bo‘lib, unda  $\text{Cl}^-$  ion almashinishi natijasida potensial hosil bo‘ladi. Bu elektrodnini tarkibida  $\text{Cl}_2$  gazi yuborib taayyorlangan elektrod, ya’ni  $\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$  deb qarash mumkin.



RT

$$P = P_0 - \frac{RT}{F} \ln a_m$$

ZF

$$P = P_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

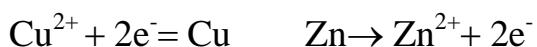
### **16.3-§. Kimyoviy galvanik elementlar.**

Kimyoviy galvanik elementlar elementlarda elektr yurituvchi kuch (EYuK) kimyoviy reaksiya natijasida hosil bo‘ladi. Bu xil elementlarga Yakobi elementi misol bo‘ladi. Bu element, ba’zan Daniel elementi deb ham ataladi. Yakobi elementi mis va rux elektrodlardan tuziladi.

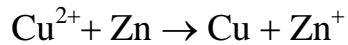


Bu yerda  $\text{C}_1$ va  $\text{C}_2$  –eritmalarining normal kondensiyasi.

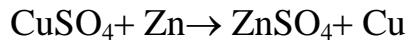
Ular har xil bo‘lishi mumkin. Odatda  $\text{KCl}$  ning konsentratsiyasi 1n yoki 0,1 n bo‘ladi. Mis elektrod  $\text{Cu}^{2+}$ ion bor eritmaga tushirilganda, mis bilan mis kuporasi eritmasi chegarasida potensial hosil bo‘ldi. Mis elektrod elektromusbat bo‘lganidan, elektr qavati mis ioni eritmasidan mis elektrodga o‘tishi natijasida hosil bo‘ladi. Xuddi shuningdek rux bilan rux kuporasi chegarasida ham potensial hosil bo‘ladi. Rux elektrod elektromanfiy bo‘lganligidan elektr qavati, rux ionining rux elektroddan eritmaga o‘tishi natijasida hosil bo‘ladi. Agar elektrodlar mis sim bilan ulanib unga elektr tokini o‘lchovchi asbob ulansa, bu asbob sim orqali elektr toki o‘tayotganini ko‘rsatadi. Buning sababi, elektrodda hosil bo‘lgan potensiallarning qiymati har xil bo‘lganligidan, ular baravarlanishga intiladi, natijada elektronlar rux elektroddan mis elektrodga sim orqali o‘ta boshlaydi. Shunday qilib elektrodlar tutashtirilganda sim orqali elektronlar oqimi ya’ni elektr toki o‘tadi. Bunda elektrodlarda quyidagi jarayonlar sodir bo‘ladi:



Umumiyl tarzda



Buni molekulyar tarzda quyidagicha yozish mumkin:



Galvanik elementlar va elektrodlar termodinamik qaytar va qaytmas bo‘lishi mumikn. Faqat qaytar elektrod va elementlargagina Vant-Goffning izotermik tenglamasini, Gibss–Gelmgols tenglamasini va termodinamikaning ikkinchi qonunining boshqa tenglamalari tadbiq qilish mumkin. Bularga asoslanib chiqarilgan Nernst tenglamasi va boshqa tenglamalar faqat qaytar elektrod va elementlargagina oiddir.

Misol tariqasida Yakobi galvanik elementini olaylik. Galvanik element tashqi elektr manbai ( $A$ ) ga qarama-qarshi yo‘nalishda bo‘ladi. Elementning  $E_{\text{YuK}}$  si  $E_{Y_a}$  bilan tashqi muhit  $e_{\text{YuK}}$  si  $E_A$  ga teng bo‘lsa bu element ishlamaydi. Agar  $E_{Y_a} > E_A$  bo‘lsa, galvanik element to‘g‘ri tomonga, ya’ni manfiy elektrod-rux elektrokimyoviy eriydi.  $\text{Cu}^{2+}$  ritmadan misga o‘tadi. Agar  $E_{Y_a} < E_A$  bo‘lsa galvanik element teskari tomonga ishlaydi ya’ni mis eriydi, rux ajralib chiqadi.

Yakobi galvanik elementida elektrodlar qaytar ishlashi mumkin. Bunday elementlar qaytar galvanik elementlar deyiladi.

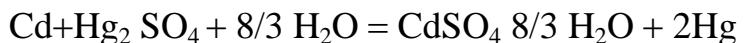
Qaytmas galvanik elementga Volta elementi misol bo‘ladi. Bu element qutblarining birida vodorod ajralib chiqadi.

Vant-Goff izoterma tenglamasidan foydalani, elektrod potensiallarni va galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchni hisoblab topish mumkin. Ma’lumki, Vant-Goff tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$A = -\Delta G = RT (C_n K_a + \Delta \ln a_i)$$

Bu yerda : A-maksimal ish: G-izobarik potensial: R—gazlarning universal doimiysi: T-absalyut temperatura:  $K_a$  aktivlik bilan ifodalangan muvazanat konstantasi.

Normal elementlar ham standart elektrodlarga nisbatan qo‘yilgan talablarga javob berish kerak. Bu talablarga Vestan normal elementi to‘la javob beradi. Bu elementda musbat qutb Hg va  $Hg_2SO_4$  pastasidan iborat bo‘lib,  $CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$  ga to‘yingan eritmaga tushirilgan yaxshi kontakt bo‘lishi uchun pasta tagiga Ng quyilgan manfiy elektrod kadmiy amalgamasi bo‘lib,  $CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$  ga to‘yingan eritmaga tushirilgan. Bu element ishlanganda quyidagi reaksiya boradi.



Demak musbat qutb ikkinchi elektrod bo‘lib,  $SO_4^{2-}$  anioniga nisbatan qaytardir. Elementning  $25^0$  dagi elektr yurituvchi kuchi  $e_0 = 1,01807$  v dir.

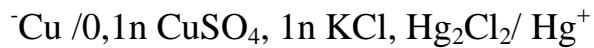
Biror elektrodning potensialini o‘lchash uchun, shu elektrod bilan standart elektroddan (kalomel elektroddan) iborat galvanik element tuziladi. Tuzilgan galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi o‘lchanadi va quyidagi tenglamadan foydalanim, noma’lum elektrodning potensiali topiladi.

$$\pi_x = E - \pi_k$$

Bu tenglamada e-tuzilgan galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi (tajribada topiladi)

$\pi_k$  – kalomel elektrodning potensiali (jadvaldan olinadi);

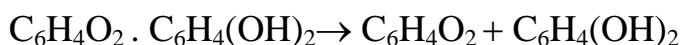
$\pi_x$ -noma’lum elektrodning potensialini o‘lchash uchun quyidagi zanjir tuziladi.



noma’lum elektrodning elektromusbatlighiga qarab kalomel elektrod musbat yoki manfiy qutb bo‘lishi mumkin.

Konsentratsion elektrod.  $Pt(H_2) = 1$  atm /HCl, HCl)  $Pt(H_2) = 2$  atm

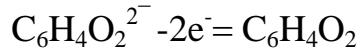
Xingidron quyidagi tuzilishga ega.  $C_6H_4(OH)_2$  bo‘lib, xinon va xingidronning o‘zaro molekulyar birikishidan hosil bo‘lgan moddadir. U suvda juda kam eriydigan (0,005 mol/l) va suvda eriganda qisman xinon va xingidronga parchalanadigan moddadir.



Gidroxinon o‘z navbatida qisman darajada xinon va vodorod ionlariga ajraladi.



Bu jarayonning elektrod potensiali  $E = 0,7044$  ga teng. aylanadi.



Shu oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi hisobiga potensial hosil bo‘ladi. Demak xingidron elektrondning potensial quyidagichadir.

$$RT \quad [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]$$

$$\pi_{xg} = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}]}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$$

Gidroxinonning ionlarga parchalanishi reaksiyasidan

$[\text{C}_6\text{N}_4\text{O}^{2-}]$  ning qiymatini topib, yuqoridagi tenglamaga qo‘yilsa

$$RT \quad [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^-]. [\text{H}^+]^2$$

$$\pi_{xg} = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^-]. [\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$$

hosil bo‘ladi, chunki

$$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^-]. [\text{H}^+]^2$$

$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^-]. [\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]} \text{ va}$$

$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^-]. [\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^{2-}] = \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^-]. [\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$$

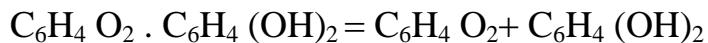
$$[\text{H}^+]^2$$

#### **16.4-§. Galvanik elementlar yordamida fizik kimyoviy konstantalarini o‘lchash.**

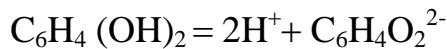
Galvanik elementlarning E.Yu.K. ni o‘lchash vositasi bilan turli fizik-kimyoviy konstantalarni, jumladan, eritmalarining rN ini, tuzlarning eruvchanlik

ko‘paytmasini, ion va eritmalarining aktivligini (konsentratsiyasini), reaksiyaning issiqlik effektini, ionlarning valentligini va boshqalarni etarli darajada aniqlik bilan o‘lhash mumkin. Shuningdek bu usulda titrlanish nuqtasini ham topish imkoniyati tug‘iladi. Eritmalarining pH ni o‘lhash uchun, ko‘pincha xingidron elektroddan foydalilaniladi. Xilon bilan gidroxinon ( $C_6H_4O_2$ ), ( $C_6H_4(OH)_2$ ) ning ekvimolekulyar birikmasi  $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$  xingidron deb ataladi. Xingidron elektrodi quyidagicha tayyorlanadi.

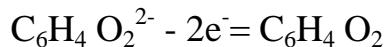
Xingidroning to‘yingan eritmasiga (suvda juda oz eriydi) platina tayoqchasi tushiriladi. Bu elektrod oksidlovchi -qaytaruvchi elektrod bo‘lib, potensiali quyidagi jarayonlar naijasida vujudga keladi. Suvda xingidron tarkibiy qismlariga ajraladi.



So‘ngra giroxinon ionlarga parchalanadi:



Hosil bo‘lgan xinon ioni ( $C_6H_4O_2^{2-}$ )zaryadini berib, xinon molekulasiga aylanadi:



Bu oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi hisobiga potensial hosil bo‘ladi. Demak, xingidron elektrodning potensiali quyidagichadir:

$$E_{XG} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[C_6H_4O_2]}{[C_6H_4O_2^{2-}]}$$

Xingidron suvda eriganligidan, aktivlik o‘riniga konsentratsiya olish mumkin.

Gidroxinonning ionlarga parchalanish reaksiyasidan  $[C_4H_6O_2^-]$  ning qiymatini topib, yuqoridagi tenglamaga qo‘ysak:

$$RT \quad [C_6H_4 O_2^-] [H^+]^2$$

$$E_{XG} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[C_6H_4(OH)_2]}{[C_6H_4 O_2^-]}$$

bo‘ladi, chunki:

$$[C_6H_4 O_2^-] [H^+]^2 \quad K[C_6H_4(OH)_2]$$

$$K = \frac{[C_6H_4(OH)_2]}{[C_6H_4 O_2^-]} \quad \text{va} \quad [C_6H_4 O_2^-] = \frac{[C_6H_4(OH)_2]}{[H^+]^2}$$

K-o‘zgarmas kattalik, vodorodning to‘yingan eritmasida

$$[C_6H_4 O_2^-]$$

$\frac{[C_6H_4(OH)_2]}{[C_6H_4 O_2^-]} = 1$  va oksidlanish- qaytarilish reaksiyasida

$$[C_6H_4(OH)_2] \quad z=2 \text{ bo‘lgani uchun:}$$

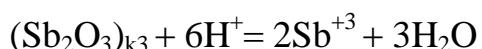
$$RT$$

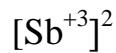
$$E_{XG} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^2 \text{ bo‘ladi;}$$

$$F$$

bu yerda  $E_0$  xingidron elektrodning normal potensiali, ya’ni eritmada  $[H^+]^2 = 1$  bo‘lganda vujudga kelgan potensial. Demak, xingidron elektrod potensialining qiymati faqat  $H^+$ ionining aktivligiga bog‘liq. Bu esa xingidron elektrod vositasida vodorod ionlari konsentratsiyasini, ya’ni pH ni o‘lchash mumkin, muhit kuchli ishqorli bo‘lganda, xingidron elektroddan foydalanib bo‘lmaydi.

pH ni o‘lchash uchun surma elektrod tayyorlash uchun tayoqcha holidagi surma olinib, uning sirti  $Sb_2 O_3$  bilan qoplanadi. Bu tayoqcha pH o‘lchashi kerak bo‘lgan eritmaga tushiriladi. Surma elektrodda potensial quyidagi reaksiya natijasida hosil bo‘ladi:





$$K = \frac{1}{[H^+]^6}$$

Tarkibida surma ionni bo‘lgan eritmaga tushirilgan surma elektrodning potensiali quyidagicha bo‘ladi:

$$0,059$$

$$P = P_0 + \frac{0,059}{3} \ln [ \text{Sb}^{+3} ]$$

yoki

$$0,059$$

$$P = P_0 + \frac{1}{3} k + 0,059 \ln [ H^+ ]$$

$$0,059$$

$$\frac{1}{3} \ln K \text{ o‘zgarmas kattalik bo‘lganligidan}$$

$$0,059$$

$$P_0 + \frac{1}{3} \ln K = P_0, \text{ Sb deb belgilansa:}$$

$$P = P_{0, \text{sb}} + 0,059 \ln [ H^+ ] = P_{0, \text{sb}} - 0,059 [ H ] \text{ kelib chikadi.}$$

Demak surma elektronning potensiali ham faqat  $[ H^+ ]$  ga bog‘liqdir. Surma elektrod pH ning qiymati katta chegarada (0 dan 12 gacha) o‘lchashga imkon beradi. Ishqoriy eritmalarining pH ini o‘lchash uchun simob oksid elektroddan foydalilaniladi:

## Hg . HgO / 1n KOH

pH ini o'lhash kerak bo'lgan eritmada oksidlovchi-qaytaruvchi moddalar bo'lsa, xingidrod va surma elektrodlar aniq natija bermaydi. Buning sababi shundaki, bu elektrodlarning potensiallari, bir tomonidan  $[H^+]$  ning o'zgarishi bilan o'zgarsa, ikkinchi tomondan, oksidlovchi-qaytaruvchilar konsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'zgaradi. Bunday vaqtarda shisha elektoddan foydalaniladi.

Aktivlik koeffitsientini aniqlash (o'lhash). Eritmalarning termodinamik aktivligini o'lhash uchun, konsentratsion elementlardan yoki aktivligi o'lchanishi kerak bo'lgan eritma bilan kalomel elektroddan tuzilgan galvanik element ishlatalishi mumkin. Konsentratsion zanjir tuzilganda bir qutbdagi eritmasining aktivligi birga teng deb olinadi. Bu vaqtda:

$$\frac{RT}{F}$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln_a$$

$$\frac{RT}{F}$$

bo'ladi. Elementning E.Yu.K (E) tajribada topiladi. Bu tenglamadan  $a$  ning qiymatini topib,  $a=C \cdot f$  tenglamadan aktivlik koeffitsienti  $f$  ning qiymatini hisoblab chiqish mumkin.

Ko'pincha galvanik elementning ikkinchi qutbi sifatida kalomel elekrod olinadi. Bu vaqtda quyidagi elektrokimyoviy zanjir tuziladi:



Bu yerda M-betaraf metall (odatda Rt ishlatalidi); NX –aktivligi o'lchanishi kerak bo'lgan eritma.

Ervchanlik ko'paytmasini o'lhash. Suvda yomon ervuchi AgCl singari tuzlarning eritmaning konsetrasiyasini va, shu bilan birga, bunday tuzlarning ervchanlik ko'paytmasini oddiy usullar bilan aniqlab bo'lmaydi, elektrokimyoviy yo'l bilan esa juda oson aniqlash mumkin. Buning uchun ikki xil elektrokimyoviy zanjirdan foydalaniladi.

Ervchanlik ko‘paytmasi o‘lchanishi kerak bo‘lgan tuzning kation va anioniga nisbatan qaytar bo‘lgan elektrodlardan iborat zanjir tuziladi.

Masalan, AgCl uchun quyidagizanjir tuziladi:



Bu elementda quyidagi reaksiya boradi:



Cho‘qma xolidagi AgCl tuzi eritmadi  $\text{Ag}^+$  va  $\text{Cl}^-$  ionlar bilan muvozanatda turganligidan:



bo‘ladi. Bu elementning elektr yurituvchi kuchi kuyidagicha topiladi:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Ag}} \cdot \alpha_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{\alpha_{\text{Ag}^+} \cdot \alpha_{\text{Cl}}^-}$$

Qattiq holdagi kumush va gaz holdagi xloring aktivligi birga teng va:

$$E_0 = P_o \text{Cl}_2 - P_o \text{Ag}$$

bo‘lgani uchun ( $P_o \text{Cl}_2, P_o \text{Ag}$ -xlor va kumush elektodlarning normal potensiali):

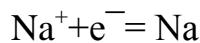
$$E_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_o \text{Cl}_2 - P_o \text{Ag}}{\alpha_{\text{Ag}^+} \alpha_{\text{Cl}}^-}$$

bo‘ladi;  $P_o \text{Cl}_2$  va  $P_o \text{Ag}$  ning qiymatlari jadvaldan olinadi, Ening qiymati tajribada qo‘yib, eruvchanlik ko‘paytmasi ( $L = \alpha_{\text{Ag}^+} \alpha_{\text{Cl}}^-$ ) hisoblab chiqiladi.

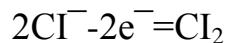
### **16.5-§. Elektroliz.**

**Elektroliz jarayonining mohiyati va suyuqlanmalar elektrolizi.**  
Elektrolitlarning eritmalari va suyuqlanmalarida ishorasi turlicha bo‘lgan ionlar

(kation va anionlar) bo‘ladi, ular suyuqlikning barcha zarrachalari kabi tartibsiz harakat qiladi. Agar elektrolitning shunday eritmasi yoki suyuqlanmasiga, masalan, natriy xloridning suyuqlanmasiga ( $\text{NaCl}$   $801^{\circ}\text{C}$  da suyuqlanadi) elektrodlar botirsak va o‘zgarmas elektr toki o‘tkazsak, ionlar elektrodlarga tomon harakatlanadi:  $\text{Na}^+$  kationlar katodga,  $\text{Cl}^-$  anionlar-anodga tomon harakatlanadi. Natriy  $\text{Na}^+$  ionlari katodga etganda undan elektronlar biriktirib oladi va qataytiradi:

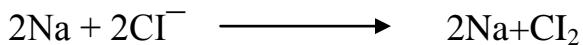


Xlorid-ionlar  $\text{Cl}^-$  esa elektronlarini anodga berib oksidlanadi.

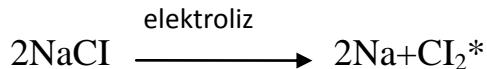


natijada katodda natriy metali, anodda esa xlor ajralib chiqadi.

Agar bu elektrodlardagi электроли lamani oldindan birinchisini ikkiga ko‘paytirib hadma-had qo‘shsak, natriy xlorid elektrolizining umumiyligi, boshqacha aytganda, yig‘indi tenglamasini olamiz:



yoki



Bu reaksiya oksidlanish-qaytarilish reaksiyasidir, anodda oksidlanish protsessi, katodda qaytarilish protsessi boradi. Shuning uchun elektroliz elektrolitning eritmasi yoki suyuqlanmasi orqali elektr toki o‘tganda elektrotlarda sodir bo‘ladigan okisdlanish-qaytarilish protsessi sifatida ta’riflanadi.

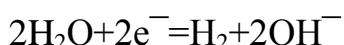
Elektrolizning mohiyati elektr energiyasi hisobiga kimyoviy reaksiyalarni katodda qaytarilish va anodda oksidlanish reaksiyalarini amalgalashdan iborat. Bunda katod o‘z elektronlarini kationlarga beradi, anod esa anionlardan elektronlar biriktirib oladi. Elektr tokining qaytarish va oksidlash ta’siri kimyoviy qaytaruvchi va oksidlovchilarning ta’siridan ko‘p darajada kuchlidir. Masalan: hech qanday kimyoviy oksidlovchi ftorid-ionidan uning elektronini tortib ololmaydi. Shuning uchun, tabiatdan ftor tuzlaridan natriy ftorid  $\text{NaF}$  va kalsiy ftorid  $\text{CaF}_2$  keng tarqalgan bo‘lsa ham uzoq vaqt larga qadar ftonni erkin holda olish mumkin bo‘lmadi. Ftorid-ionidan elektron tortib olishga ftoridning suyuqlantirilgan

tuzlari elektroliz qilingandagina muvaffaq bo‘linadi. Bunda anodda ftor ( $F^- - e^- = F$ ;  $F + F = F_2$ ), katodda esa natriy yoki kalsiy matall ajralib chiqadi.

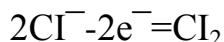


Elektrolizni o‘tkazish uchun elektrodlar elektrolitning eritmasi yoki suyuqlamasiga botiriladi va ular o‘zgarmas tok manbaiga ulanadi. Elektroliz o‘tkaziladigan asbob elektrolizyor yoki elektrolitik vanna deyiladi.

**Elektrolitlar suvdagi eirtmalarning elektrolizi.** Suyuqlantirilgan elektrolitlardagi protsesslar-elektrolizning eng oddiy xolidir. Elektrolitlarning suvdagi eritmalarini elektroliz kilinganda ancha murakkab protsesslar sodir bo‘lali. Odatda, maktab darsliklarida bu protsesslar nixoyatda soddalashtirilgan tarzda elektrolizda suv malekulasining bevosita ishtrok etishi hisobga olinmagan holda ko‘rib chiqiladi. Bu protsesslar natriy xlorid NaCl ning suvdagi eritmasini elektroliz qilish misolida ancha batafsil ko‘rib chiqish mumkin. Bu holda eritmada gidratlangan  $Na^+$  va  $Cl^-$  ionlardan tashqari suv molekulalari ham bo‘ladi va ular elektrodlardagi reaksiyalarda ishtrok etishi mumkin. Eritma orqali tok o‘tganida bu erda ham  $Na^+$  kationlar katodga, xlorid ionlar  $Cl^-$  esa anodga tomon harakatlanadi. Lekin elektrodlarda boradigan reaksiyalar suyuqlangan tuzda boradigan reaksiyalaridan tubdan farq qiladi. Masalan, katodda natriy ionlari o‘rniga suv malekusalari qaytariladi:



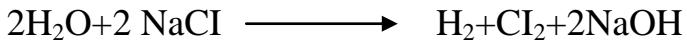
anodda esa xlorid-ionlar oksidlanadi:



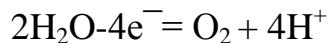
Natijada katodda vodorod anodda xlor ajralib chiqadi, eritmada esa (katod yaqinida) o‘yuvchi natriy NaOH to‘planadi ( $OH^-$  ionlarning manfiy zaryadlari  $Na^+$  ionlarning musbat zaryadlari bilan kompesatsiyalanadi). NaCl suvdagi eritmasi elektrolizning umumiy tenglamasi ion ko‘rinishida qo‘yidagicha bo‘ladi:



yoki molekulyar shakilda



Juda suyultirilgan eritmalarda suv molekulasi oksidlanishi tufayli anodda xlor bilan bir qatorda kislorod ham ajralib chiqishi mumkin:



Suvdagagi eritmalarda katodda qaytarilish protsessi qanday sodir bo‘ladi?

Metall standart elektrod potsensialning algebraik qiymati qanchalik kichik bo‘lsa, unga ion holati shunchalik xos bo‘ladi va uning ionlari katodda shunchalik qiyin qaytariladi. Bu erda uch xil hol bo‘lishi mumkin:

- 1) Standart elektrod potensiali vodorodnikidan katta bo‘lgan metallarning kationlari ( $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Au}^{3+}$  gacha) elektrolizda katodda deyarli to‘liq qaytariladi;
- 2) Standart elektrod potensialining qiymati kichik bo‘lgan metallarning kationlari ( $\text{Li}^+$  dan  $\text{Al}^{3+}$  gacha) katodda qaytarilmaydi, ularning o‘rniga suv molekulalari qaytariladi;
- 3) Standart elektrod potensiali vodorodnikidan kichik, lekin alyuminiynikidan katta bo‘lgan metallarning kationlari ( $\text{Al}^{3+}$  dan  $\text{H}$  gacha) elektroliz paytida katodda suv molekulalari bilan birgalikda qaytariladi.

Agar suvdagi eritmada turli metallarning kationlari bo‘lsa, elektroliz paytida ular katodda standart elektrod potensialining algebraik qiymati kamayishi tartibida ajralib chiqadi. Masalan:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  kationlar aralashmasidan dastlab kumush kationlari ( $E^0 = + 0,80\text{B}$ ), so‘ngra mis kationlari ( $E^0 = +0,34\text{B}$ ) va oxirida temir kationlari ( $E^0 = -0,44\text{B}$ ) ajralib chiqadi. Anodda sodir bo‘ladigan reaksiyalarning xarakteri esa suv molekulalarining bo‘lishiga, shuningdek, anod qaysi moddadan yasalgan bo‘lsa, shu modda molekulalari bo‘lishiga bog‘liq. Odadta, anodlar erimaydigan va eruvchan anodlarga bo‘linadi. Erimaydigan anodlar ko‘mir, grafit, platina va iridiydan taylorlanadi; eruvchan anodlar esa mis, kumush, rux, kadmiy, nikel va boshqa metellardan tayyorlanadi. Elektroliz protsessida erimaydigan anodda anionlar yoki suv molekulalari oksidlanadi. Agar

eritma tarkibida kislородли kislotalarning anionlari (masalan:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) bo'lsa, anodda shu ionlar emas, balki suv molekulalari oksidlanadi.

Eruvchan anod elektroliz vaqtida o'zi oksidlanadi (eriydi); ya'ni o'z elektronlarini tashqi zanjiriga yuboradi. Elektronlar berilganda elektrod bilan eritma orasidagi muvozanat siljiydi.



Anod metalli eritmaga o'tadi tashqi zanjirga o'tadi. Suvdag'i eritmalarining elektroliziga doir bir necha misol ko'rib chiqamiz.

**Elektrolizning miqdoriy qonunlari.** Elektrolizning miqdoriy tomoni Faradeyning ikkita qonuniga asoslanadi. Bu qonunlarning birinchisiga muvofiq, anodda oksidlangan yoki katodda qaytarilgan modda miqdori eritma yoki suyuqlanma orqali o'tgan elektr miqdoriga proporsionaldir.

Ikkinchi konuniga muvofiq, elektrodlarda oksidlanadigan yoki qaytariladigan moddalardan bir xil miqdorda elektr o'tkazilganda ularning miqdori kimyoviy ekvivalentlariga proporsionaldir. Masalan, elektrolit orqali 96500 kulon elektr o'tkazilganda istalgan moddadan anodda 1 g-ekv oksidlanadi yoki katodda shuncha qaytariladi. Elektrning bu miqdori Faradey soni yoki to'g'ridan- to'g'ri faradey deyiladi.

Faradeyning ikkala qonunini bitta umumiyl formula bilan ifodalash mumkin:

$$EQ$$

$$m = \frac{Q}{F},$$

$$F$$

bunda m-oksidlangan yoki qaytarilgan moddaning massasi; e-uning kimyoviy ekvivalenti; Q-elektrolit orqali o'tgan elektr miqdori, kulon hisobida; F-Faradey soni. Elektr miqdori Q tok kuchi l ning amperlarda o'lchangan qiymatining sekund hisobidagi vaqt t ga ko'paytmasiga tengligini e'tiborga olsak, bu formulani quydagicha o'zgartirib yozish mumkin:

$$\frac{eIt}{m} = \frac{96500}{-----}$$

Agar  $It = 1$  kulnon bo'lsa, u holda:

$$\frac{E}{m} = \frac{96500}{-----} = E.$$

E kattalik moddaning elektrokimyoviy ekvivalenti deyiladi va elektrolit orqali 1 kulon elektr o'tganda elektrodlarda oksidlanadigan yoki qaytariladigan modda miqdorini xarakterlaydi. Kimyoviy ekvivalent bilan elektrokimyoviy ekvivalent quydagi nisbatda bog'langan:

$$E = EF.$$

Eliktrolizda, ko'pchilik hollarda Farafey qonunlariga muvofiq ajralib chiqishi lozim bo'lgan moddaga qaraganda kam modda ajralib chiqadi. Gap shundaki, texnik elektrolizda elektrodlarda sodir bo'ladigan asosiy oksidlanish va qaytarilish protsesslari bilan bir qatorda amalda doimo qo'shimcha yoki parallel reaksiyalar, masalan: hosil bo'lgan moddaning elektrod yoki elektrolit bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi, metall bilan bir katorda vodorodning ajralib chiqish reaksiyasi va boshqa reaksiyalar ham sodir bo'ladi. Shu sababli elektrolit orqali o'tgan elektrning istalgan mahsulot olishga sarflangan miqdorini hisobga olish uchun tok bo'yicha unum degan tushuncha kiritilgan.

Tok bo'yicha unum  $\eta$  ni elektrolitning ayni sharoitida olingan modda miqdori ( $m_1$ ) ning Faradey qonuni asosida hisoblab topilgan nazariy miqdori ( $m$ ) ga nisbatidan aniqlash mumkin:

$$\eta = \frac{m_1 \cdot 96500}{m \cdot e It} \cdot 100\%.$$

Bu ta'rifni boshqacha aytish ham mumkin: tok bo'yicha unum muayyan miqdor modda olish uchun Faradey qonuniga ko'ra zarur bo'lgan elektr

miqdorining ( $Q_t$ ) xuddi shuncha miqdor modda olishga amalda sariflangan elektr miqdoriga ( $Q_n$ ) nisbatining protsentlarda ifodalangan qiymatidir:

$$Q_t$$

$$\eta = \frac{Q_t}{Q_n} \times 100.$$

$$Q_n$$

keltirilgan nisbatlar elektroliz protsesslari bilan bog‘liq bo‘lgan barcha hisoblashlarda asos qilib olinadi.

Elektrolitlarning suvdagi eritmalarini va suyuqlanmalarini elektroliz qilish xalq xo‘jaligida keng qo‘lamda qo‘llaniladi. Uning qo‘llanishiga doir misollar II qismda keltirilgan. O‘sha arning o‘zida har qaysi alohida holda katodda va anodda sodir bo‘ladigan protsesslar ko‘rib chiqilgan.

## **17 BOB. KOLLOID KIMYO FANI. DISPERS SISTEMALAR. KOLLOID ERITMALARING OLINISH VA TOZALASH USULLARI.**

### **MOLEKULYAR KINETIK XOSSALARI. KOLLOID SISTEMLARNING OPTIK XOSSALARI. ADSORBSIYA HODISASINING TABIATDAGI AHAMYATI. SIRT FAOL MODDALAR.**

#### **17.1-§. Kolloid kimyo zamonaviy kimyoning nazariy asosi.**

**Kolloid kimyoning rivojlanish tarixi. Moddaning kolloid holati. Kolloid holatdagi moddaning asosiy hususiyatlari: geterogenligi va yuqori dispersligi.**

Kolloid kimyo fanini dispers (maydalangan) sistemalar va sirt xodisalarining fizik-kimiyosi deb qarash mumkin. XIX-asrda italiyan olimi Sel'mi ba`zi eritmalarining anomal (qonuniyatlardan chetlanadigan) xossalarga ega ekanligini kuzatdi, ya`ni ularda yorug`likning tarqalishi, tuzlar ta`sirida ularda erigan moddaning cho`kmaga tushishi. Moddaning bunday eritmaga o`tishi va undan cho`kishida sistemaning xajmi va xarorati o`zgarmaydi. Sel'mi bunday eritmalarini “psevdoeritmalar” deb atagan va keyinchalik ular zollar deb atalgan.

Kolloid kimyo mustaqil fan sifatida **XIX asrning ikkinchi yarmida** shakllandı. U birinchi marta rus olimi **I.G.Borshchov** va ingliz olimi **T.Grem** ishlarida o`z aksini topdi. Biroq **XVI asrda** oltinning kolloid eritmaları ma`lum bo`lib, kasallarni davolashda qo`llanilar edi.

Kolloid so`zi grekcha "**kolla**" - **yelim** va "**aydos**" - **simon** so`zlaridan kelib chiqqan bo`lib, yelimsimon demakdir. T.Gremni kolloid kimyo sohasida qilgan ishlarini hisobga olib, uni bu fanning asoschisi deb atashadi.

Kolloid kimyoning rivojlanish tarixi kolloid sistemalar hakidagi amaliy ma`lumotlarni o`rganish bilan bog`liqdir. Bunday ma`lumotlarga xatto Aristotel` va al`kimyogarlarning ishlarida qadim zamonlardayoq kolloid kimyoviy jarayonlar to`g`risida Xitoyda, Xindistonda, Misrda, Rimda, O`rta Osiyoda, qadimgi Rus mamlakatida olimlar tomonidan e`tibor berilgan. Kolloid kimyoviy jarayonlarning

qonuniyatlarini oziq-ovqat tayyorlash, teriga ishlov berish, matolarni bo`yash va boshqa amaliy ishlarda qo`llab kelishgan.

Kolloid eritmalarini o`rganish natijalarida olimlar bu eritmalar odatdagি haqiqiy eritmalarga o`xshaydi, lekin ulardan faqat o`z zarrachalarining o`lchamini katta bo`lishi bilangina farq qiladi, degan xulosa chiqardilar. Shuning uchun katta molekulyar massaga ega bo`lgan yuqori molekulyar polimer moddalarning haqiqiy eritmalarini ham kolloid sistemalar bilan birga o`rganish qabul qilingan.

Rus olimi **P.V.Veymarn** qator kristalloid moddalardan kolloid holatda 200 tadan ortiq modda tayyorlab, har qanday modda ham kolloid holatda bo`la olishini isbotladi. Osh tuzining suvdagi eritmasi-chin eritma, benzoldagi eritmasi esa kolloid eritmadir. Endi kolloid moddalar emas, balki moddalarni kolloid holatda bo`lish kerakligi aniqlandi. Bundan kolloid holat materiyaning o`ziga xos alohida holati degan xulosa kelib chiqadi.

XIX asrning boshlarida **Broun** harakatining kashf etilishi kolloid kimyoning rivojlanishida muhim ahamiyatga ega bo`ldi. Kolloid kimyoning rivojlanishida rus olimlarining hissasi juda katta. **I.S.Grameka** kolloid kimyodagi kapillyarlik hodisasi haqida ta`limot yaratdi. **B.A.Shishkovskiy** keyinchalik **P.A.Rebinder**, **A.A.Titov**, **A.N.Shilov**, **M.M.Dubininlar** adsorbsiya bo`yicha izlanishlar olib bordi.

P.A.Rebinder sirt-aktiv moddalarning ta`sir etish mexanizmlari haqidagi, dispers sistemalarni stabillanishida mexanik-strukturaviy g`ov haqida, moddalarning mexanik hossalariga muhitning ta`sir etishi haqida o`zining nazariyalarini yaratdi. P.A.Rebinder g`oyalarining rivojlanish samaralaridan biri materiallarning struktura-mexanik xossalari (o`z navbatida kimyo-texnologiya jarayonlarining borishini) boshqarish haqida yangi fan sohasining yaratilishi bo`ldi. N.A.Fuks, I.V.Petryanov-Sokolov, B.V.Deryagin, A.G.Amelin aerodispers sistemalar haqidagi bilimga asos soldilar. Bu ta`limot atrof-muhitni bulg`anishidan ximoya qilish metodlarini yaratishda katta ahamiyatga ega.

I.I.Jukov, O.N.Grigorov, D.A.Fridrixsberg va boshqalar elektr-kinetik hoidisalar haqidagi ta`limotni rivojlantirishda o`z hissalarini qo`shmoqdalar. V.A.Kargin ishlarini davom ettirishda P.V.Kozlov, V.A.Kabanov, N.F.Bakeev, N.A.Plate, S.S.Voyutskiy va boshqalar yuqori molekulyar birikmalar (YuMB)ning kolloid xossalari o`rganish ishlarini rivojlantirmoqdalar. Bu borada YuMB moddalar bilan metall ionlar orasida sodir bo`ladigan o`zaro ta`sir tabiatini o`rganishga qaratilgan, O`zbekistonda olib borilayotgan ishlar ham katta ahamiyat kasb etadi.

Akademik K.S.Ahmedov rahbarligida O`zbekiston kolloid-kimyogarlari (kimyo fanlari doktorlari A.E.Oripov, S.S.Hamraev, F.L.Glekkel, S. Zayniddinov, I.Sataev, A.A.Agzamxodjaev, G.U.Rahmatqoriev, S.Z.Mo`minov va boshqalar) olib borayotgan tabiiy va sun`iy dispers sistemalarning fizik-kimyoviy va mexanik xossalari boshqarishga qaratilgan ishlar ham bevosita ishlab chiqarishga qo`llanib yuqori samara bermoqda.

Demak, xulosa qilib aytish mumkinki, kolloid kimyo fani bundan buyon ham yanada rivojlanib borib, xalq xo`jaligining turli sohalarini rivojlanish istiqbollariga o`zining munosib ulushini qo`shib boradi.

### **Kolloid holatdagi moddaning asosiy hususiyatlari: geterogenligi va yuqori dispersligi.**

1861 yilda ingiliz olimi Tomas Gremm mikrogeterogen va geterogen sistemalarni eritmalarini chuqur o`rganib ularni kolloidlar deb atagan. Kolloidlar qator xususiyatlarga ega bo`ladi:

1. Ular intensiv ravishda o`zidan yorug`lik tarqatgan, ayniqsa eritma solingan kyuveta bilan unga tushayotgan yorug`lik o`rtasiga linza qo`yib, sistemaga yorug`lik yo`nalishiga nisbatan biror burchak bilan kuzatganda sistema ichida yorug` konus ko`rinadi. Bu xodisani birinchi bo`lib kuzatgan olim nomi bilan Tendal` konusi deb ataladi.

2. Kolloid eritmalar sekinlik bilan diffuziyalanadi.

3. Ularni dializ usulida tozalash mumkin, ya`ni eritmani yarim o`tkazgich parda orqali o`tkazilganda parda orqali erigan kristall moddalar o`tib, kolloid zarracha esa o`tmaydi, parda ichida tozalangan eritma qoladi.

4. Kolloid eritmalar chin eritmalardan farqli o`laroq, agregativ jixatdan beqarorlik xossalari namoyon qiladi, ya`ni tashqi ta`sirlar: elektrolit qo`shish, isitish, sovitish, mexanik chayqatish ta`sirida zarrachalarning yiriklashishi (koagullanish) kuzatiladi.

5. Ularda elektroforez xodisasini kuzatish mumkin, ya`ni zarrachalar ma`lum zaryadga ega bo`lganligi uchun eritmaga tashqaridan elektr toki berilganda zarrachalar biror elektrod tomon xarakat qiladi, manfiy zarracha musbat elektrodga, musbat zarracha manfiy elektrod tomon xarakat qiladi. Shuni aytib o`tish lozimki, elektroforez elektroliz xodisasidan farq qiladi, bunda elektroliz maxsulotlari ekvivalent miqdorda elektrodlarda ajraladi.

### **Termodinamik jihatdan beqaror dispers sistemalar haqida tushuncha va ularni stabillash.**

Kolloid sistemalar nafaqat suyuq, eritma xolida bo`ladi, balki ular gaz va qattiq xolatda xam bo`ladi. Biz siz bilan xozirda juda ko`p o`rganilgan va katta ahamiyatga ega bo`lgan kolloid eritmalar haqida tanishamiz. Gremning ta`limotiga ko`ra kolloidlar o`z tabiatli jihatidan oddiy (kristalloidlar) moddalaridan katta farq qiladi. Lekin Borshchov va Veymarnlar kolloid moddalar kristall xolida ham bo`lishi mumkinligini isbotlab berdilar va har qanday modda sharoitga qarab ham kolloid, ham kristalloid xolida bo`la olishini ko`rsatib berdilar. Natriy xlor suvda chin eritma, benzolda esa kolloid eritma xosil qiladi, sovun esa spirtda chin eritma, benzolda kolloid eritma xosil qiladi. Shu sababli kolloid modda emas, balki moddaning kolloid xolati haqida gapirish to`g`riroq bo`ladi, ya`ni modda juda kichik zarrachalarga qadar maydalangan holda bo`lib molekulalarning agregatlaridan tashkil topgan. Kolloid sistemaning dispers fazalari dispersion muhitdan ma`lum sirtlar bilan ajralgan mustaqil fazani tashkil etadi.

**Kolloid kimyoning vazifasi. Kolloid kimyoda tekshiriladigan sistemalarni prof. N.P.Peskov tomonidan ta`riflangan ikki asosiy belgisi.**

Kolloid kimyoning vazifasi yuqori disperslikka ega bo`lgan geterogen sistemalarni, bu sistemalardagi sirt hodisalarini va yuqori molekulyar birikmalarni o`rganishdan iborat.

Kolloid kimyo o`rganadigan sistemalar rus olimi A.P.Peskov tomonidan ta`riflangan ikki belgi bilan xarakterlanadi. Ularning biri disperslik va ikkinchisi geterogenlikdir.

**Kolloid kimyo - sirt hodisa, dispers sistema va ularning fizik, kimyoviy hamda mexanik xossalari haqidagi fandir.** Kolloid kimyoda tekshiriladigan ob`ektlar prof. N.P.Peskov tomonidan 1930 yillarda ta`riflangan ikki belgi bilan xarakterlanadi. Ulardan biri disperslik (dispers so`zi lotincha "dispergere", ya`ni tarqalmoq, bo`lak-bo`lak bo`lib ketmoq so`zidan kelib chiqqan) va ikkinchisi geterogenlikdir.

**Biror moddaning mayda zarrachalari boshqa modda ichida tarqalishidan hosil bo`lgan sistema dispers sistema deb ataladi.** Ma`lum darajada maydalangan holda taqsimlangan modda dispers faza (yoki faza) deb, bu modda taqsimlangan (uni o`rab olgan) modda esa dispers muhit (yoki muhit) deb ataladi.

Geterogenlik kolloid sistemadagi zarrachalar orasida chegara sirti, qavati borligidir. Kolloid sistemaning dispers fazalari dispersion muhitdan ma`lum sirtlar bilan ajralgan mustaqil fazani tashkil etadi. Shuning uchun kolloid sistemalar mikrogeterogen sistemalar deb qaraladi.

Shunday qilib har qanday kolloid eritma-geterogen, ko`pfazali sistemalardir. Shu xossalari bilan ular gomogen, bir fazali chin eritmalaridan farq qiladi. Yuqoridagilardan xulosa qilib kolloid eritma xosil qilishning birinchi sharti: dispers faza moddasi Shu dispersion muhitda mumkin qadar kam eruvchan bo`lishi kerak. Ikkinci sharti sistemada dispers faza bilan dispersion muhitdan tashqari yana uchunchi modda bo`lishi kerak, bu modda kolloid zarracha sirtiga yutilib

dispers fazasi bilan dispersion muhit o`rtasida mustaxkam bog` xosil qiladi. Bunday moddalarni **stabilizatorlar** deyiladi.

Demak kolloid kimyo – yuqori disperslikka ega bo`lgan geterogen sistemalar, bu sistemalardagi sirt xodisalari va ularning fizik-kimyoviy xossalari haqidagi fandir.

## **17.2-§. Dispers sistemalar.**

### **Dispers fazasi, dispersion muhit va sirt qavatining mavjudligi. Kapilyar-g`ovak moddalar.**

Dispers sistemalarning asosiy belgilaridan biri geterogenlik bo`lib, u fazalararo chegaraviy sirt mavjudligini ko`rsatadi. Dispers sistemalarning ikkinchi umumiy belgisi zarracha o`lchami yoki kattaligiga teskari proportsional bo`lgan disperslikdir. Zarrachalarning o`lchami qanchalik kichik bo`lsa, disperslik shunchalik katta bo`ladi.

Moddalarning maydalanishi tufayli zarrachalar o`lchamining kamayib borishi bilan maydalanayotgan moddaning hajm birligiga to`g`ri kelgan sirt, ya`ni solishtirma sirt ortib boradi.

#### **1 sm<sup>3</sup> moddaning maydalanishida solishtirma**

#### **sirtning o`zgarishi**

Kub qirrasining uzunligi, sm	Kubiklar soni	Solishtirma sirt, sm <sup>2</sup>
1	1	6
$1 \cdot 10^{-1}$ (1 mm)	$1 \cdot 10^3$	60
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-5}$ (0,1 mkm)	$1 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^5$ ( $60 \text{ m}^2$ )
$1 \cdot 10^{-7}$ (1 nm)	$1 \cdot 10^{21}$	$6 \cdot 10^7$ ( $6000 \text{ m}^2$ )

Dispers sistemalar yuqori solishtirma sirtga ega bo`lganliklari uchun ularning asosiy hususiyatlarini belgilovchi fazalarning bo`linish chegaralarida sodir bo`ladigan sirt hodisalari yaqqol namoyon bo`ladi.

Zarrachalarining o`lchami bir necha nanometr bo`lganda dispers sistema geterogenlik hossasini saqlaydi va  $1 \text{ sm}^3$  dispers fazadagi ularning solishtirma sirti bir necha ming kvadrat metrga yetadi. Bunday katta solishtirma sirtga ega bo`lgan dispers faza moddasini hamma molekulalari (yoki atomlari)ning asosiy qismi fazalar chegarasida joylashgan bo`ladi. Bumolekulalar potentsial energiyaga ega disperslik, ya`ni demaksolishtirmasirt ortishibilansirtenergiyaham ortadi.

**Sirtning birlik yuzasiga to`g`ri kelgan sirt energiya sirt tarangligi, shu bilan birga Gibbsning solishtirma energiyasi ( $1 \text{ m}^2$  sirtning izobarik potentsiali) ham hisoblanadi.** Shuning uchun dispers sistemaning sirt energiyasi ( $G$  – izobarik potentsiali) o`zgarmas temperatura va bosimda quyidagiga teng

$$G = \sigma \cdot S, \quad (2.1)$$

bunda  $\sigma$  - sirt tarangligi,  $S$  - sirt yuzasi.

Dispers sistemalarning barqarorligiga ta`sir etuvchi omillardan biri dispers faza zarrachalarining katta-kichikligi yoki disperslik darajasidir.

Dispers sistemalarda disperslik darjasini tuShunchasi mavjud bo`lib u quyidagicha ifodalanadi:

$$\mathbf{D} = 1 / \mathbf{a} ;$$

**D** – disperslik ;

**a** – dispers faza zarrachalarining ko`ndalang kesim uzunligi, masalan sferik zarracha uchun;

**a** – sifatida diametri – **d** ;

kub shakldagi zarracha uchun kubning qirrasi – **L** olinadi.

Zarrachaning o`lchami qancha kichik bo`lsa sistemaning disperslik darajasi Shuncha katta bo`ladi. Disperslik darajasini ifodalovchi o`lcham solishtirma sirt –  $S_{sol}$  quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$S_{col} = S / v (M^{-1}) \text{ yoki } S_{sol} = S / r n (m^2/kg)$$

agar  $v$ -ning o`rniga  $m / d$  ( $m$ -bu yerda massa;  $d$ -zichlik unda) qo`yilsa

$$S_{sol} = S_d / m = 1 / l \text{ ga ega bo`lamiz.}$$

Demak ikkala uslub amalda bir xil natijaga olib keladi. Disperslik darajasini aniqlashda asosan ikkinchi usul qo`llaniladi.

$$S_{sol} = S_d / m$$

Dispers sistemalar uchun solishtirma sirt  $10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$  atrofidagi qiymatni tashkil etadi. Agar solishtirma sirtning qiymati  $10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$  dan ortiq bo`lmasa bunday xolda biz dag`al dispers sistemaga ega bo`lamiz. Kolloid sistemalarda  $l$ -ning qiymati  $10^{-7} \text{ m}$  atrofida bo`ladi.

### **Dispers sistemalar:**

- 1). Disperslik darajasiga;
- 2). Agregat holatiga;
- 3). Dispers fazva dispers muhit orasida mavjud bo`lgan o`zaro ta`sirlariga qarab bir necha sinfga bo`linadi.

**1). Disperslik darjasini bo`yicha sinflanish.** Dispers sistemalar zarrachalarining o`lchamiga qarab:

- 1). **Ultramikrogeterogen yoki kolloid sistemalar,** ularning o`lchami  $10^{-7} \div 10^{-5} \text{ sm}$  yoki (**1 dan 100 nm gacha**) oralig`ida bo`ladi;
- 2). Zarrachalarining o`lchami  $10^{-5}$  dan  $10^{-3} \text{ sm}$  gacha bo`lgan **mikrogeterogen sistemalar;**
- 3). Zarrachalarining o`lchami  $10^{-3} \text{ sm}$  dan katta bo`lgan **dag`al dispers sistemalarga** bo`linadi.

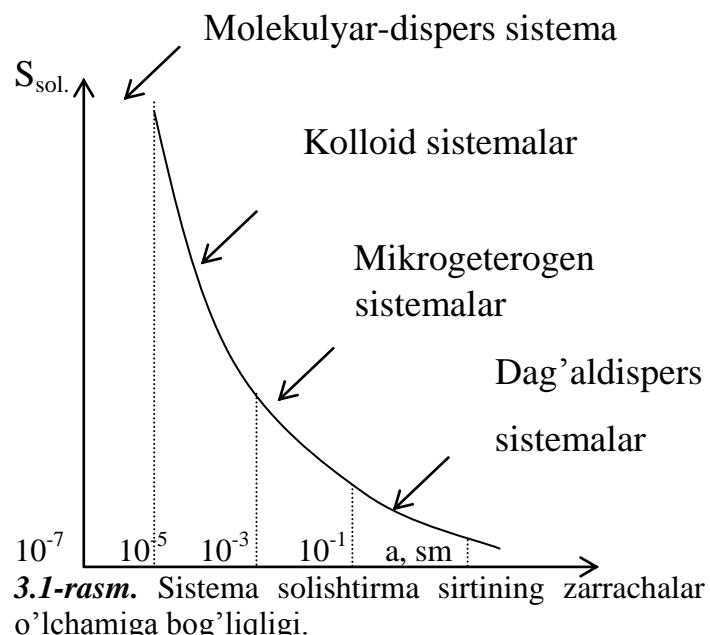
Bu bo`lish shartli bo`lib, ular orasidagi chegara (ayniqsa keyingi ikki sistema uchun) taqribiydir.

## Dispers sistemalarning zarrachalar o'lchamiga ko'ra sinflanishi

Dispers sistemaning nomi	Dispers faza zarrachalarining o'lchami, sm
Dag`al dispers sistemalar (suspenziya va emulsiyalar)	$>10^{-3}$
Mikrogeterogen sistemalar (tutun, mayda muallaq modda)	$10^{-5} - 10^{-3}$
Ultramikrogeterogen yoki kolloid sistemalar	$10^{-7} - 10^{-5}$

Zarrachalarning o'lchamiga mos holda sistemaning solishtirma sirti va xossalari o`zgaradi. Zarrachalarining o'lchami  $10^{-3}$  sm dan katta bo`lgan dispers sistemalarning solishtirma sirti unchalik katta bo`lmaydi.

Bunday zarrachalar ko`zga ko`rin-masligi bilan farq qilib, asta sekin suyuqlik yoki gazda tarqalib ketadi va ular yo cho`kadi, yo qalqiydi. O'lchami  $10^{-5} - 10^{-3}$  sm bo`lgan zarracha-larni faqat mikroskopda ko`rish mumkin. U gaz yoki suyuqlik muhitlarida yo cho`kadi, yo qalqib chiqadi. Kolloid sistemalarga o'tishda xossalari-ning keskin o`zgarishi kuzatiladi. Kolloid zarrachalarni mikro-skoplarda ajratib bo`lmaydi, chunki ularning o'lchami yorug`lik nurining to`lqin uzunligidan kichik. Juda katta solishtirma sirtga ega bo`lgan bunday geterogen sistemalar uchun zarrachalarning butun hajm bo`ylab tarqalishi xarakterlidir. **Kolloid zarrachalar o'lchamidagi dispers sistemalar zollar deb yuritiladi.** Zarrachalarining o'lchami  $10^{-7} - 10^{-5}$  sm oralig`ida bo`lgan sistemalarni ham kolloid sistemalarga kiritish mumkin. Qalinligi



3.1-rasm. Sistema solishtirma sirtining zarrachalar o'lchamiga bog'liqligi.

$10^{-6}$  sm bo`lgan plastinka  $S_{sol} = 200 \text{ m}^2/\text{sm}^3$  solishtirma sirtga, xuddi Shunday kesimli tola uchun  $S_{sol} = 400 \text{ m}^2/\text{sm}^3$  ga ega bo`ladi. Zarrachalar o`lchami  $10^{-8}$  sm ga yetsa, u holda fazalar chegarasi yo`qoladi. Bu gomogen **molekulyar-dispers** sistemalar - **chin eritmalar** sohasidir.

## 2). Dispers sistemalarning agregat holatiga qarab sinflarga bo`linishi.

V.Ostval`d dispers sistemalarni agregat holatiga qarab sinflarga bo`lishni taklif qiladi. Dispers faza va dispersion muhitning agregat holatiga qarab dispers sistemalar **9 xil** bo`lishi mumkin (**3.2-jadval**). Odatda **yuqori disperslikka ega bo`lgan kolloid eritma zol deb ataladi**. Masalan, kumushning kolloid eritmasi kumush zoli, temir (III)-gidroksidning kolloid eritmasi temir (III)-gidroksid zoli deb ataladi. Zollarni atashda dispersion muhitni xosil qiluvchi moddaning tabiatini asos qilib olinadi; dispersion muhitini suv bo`lgan **zol-gidrozol**, dispersion muhitni organik moddadani iborat **zol - organozol** deyiladi (xususan, **alkazol**, **benzozol** kabi nomlar ham uchrab turadi). Agar dispersion muhitni gaz tashkil etgan bo`lsa, bunday zol **aerozol** deb ataladi. Tuman, tutunlar aerozol jumlasiga kiradi. Suyuq dispersion muhitga ega bo`lgan zollar **liozollar** deb ataladi (grekcha lios-suyuqlik so`zidan kelib chiqqan).

Suyuqlikning suyuqlikdagi dag`al dispers sistemasi emulsiya, qattiq jismning suyuqlikdagi dag`al dispers sitemasi suspenziya deyiladi.

## V.Ostval`d dispers sistemalarni agregat xolatiga qarab sinfga bo`lishni taklif etadi. Ushbu sinflash asosida **9 xil dispers sistema mavjud bo`lishi mumkin**.

Dispers faza	Dispers muhit	Shartli ifodasi	Nomlanishi	Sistemalarning nomi va misollar
Qattiq	Qattiq	<b>Q / Q</b>	Qattiq zollar	Qattiq geterogen sistemalar: qotishmalar, aralashmalar, beton, qattiq kolloid eritmalar, kompozitsion materiallar
Suyuq	Qattiq	<b>S / Q</b>	Qattiq	Kapillyar sistemalar: g`ovaksimon

			emul`siyalar	sistemalardagi suyuqlik, gellar, iviqlar, parafindagi suv
Gaz	Qattiq	<b>G / Q</b>	Qattiq ko`piklar	G`ovaksimon sistemalar: pemza, penoplastlar, mikrog`ovakli jismlar, adsorbentlar, gaz katalizatorlari
Qattiq	Suyuq	<b>Q/ S</b>	Liozollar, suspenziyalar	Liofob kolloid eritmalar, suspenziyalar, pul`palar, kraskalar, pastalar,
Suyuq	Suyuq	<b>S / S</b>	Emul`siyalar	neft`, sut, margarin, kremlar, suvdagi yog`, neftdagagi suv.
Gaz	Suyuq	<b>G/ S</b>	Gaz emul`siyalari, ko`piklar	Gazli suv, flotatsion, yong`inga qarshi, sovunli ko`piklar, shifobahsh kislorodli kokteyil, piva ko`pigi.
Qattiq	Gaz	<b>Q /G</b>	aerozollar	chang, tutun, un, kofe va kakao changlari
Suyuq	Gaz	<b>S /G</b>	aerozollar	ishlab chiqarish bulutlari, tumanlar.
Gaz	Gaz	<b>G / G</b>	aerozollar	Er atmosferasi

### Dispers sistemalarning tabiattda tarqalganligi va ularning texnikada

**turli-tuman jarayonlarda qo`llanilishi.** Dispers sistemalar tabiatda juda ko`p tarqalgan, ular ishlab chiqarishning turli-tuman jarayonlarida keng qo`llaniladi. Atrof muhitda mavjud materiallar tuproq gilmayo, tabiiy suv, turli tuman oziq ovqat maxsulotlari, rezina, bo`yoq va boshqalar xammasi dispers sistemalarga misol bo`la oladi.

Ko`pchilik olimlar kolloid eritmalar odatdagagi haqiqiy eritmalariga o`xshaydi, lekin ulardan zarrachalarning kattaligi bilan farq qiladi degan xulosalar chiqargan holda, katta molekulali polimer moddalarining haqiqiy eritmalarini ham kolloid sistemalar bilan birga o`rganish ma`qul deb xisoblashadi.

Kolloid sistemalar turmushda va sanoatda g`oyat katta ahamiyatga ega. O`simlik va xayvonlar organizmlarining asosiy tarkibiy qismlari (oqsil, qon va boshqalar) kolloid xolatda bo`ladi.

Sun`iy ipak va sintetik materiallar (kapron, lavsan va boshqalar) ishlab chiqarishda bo`ktirish, koagulyatsiya, adsorbsiya kabi kolloid kimyoviy jarayonlar katta ahamiyatga ega.

Umuman turmushda va sanoatda kolloid xolatdagi moddaning turlari va kolloid kimyoviy jarayonlar moddalarning xususiyatlarini tuShuntirish va o`rganish uchun kolloid kimyo fanining qonuniyatları va uslublarini mukammal bilish xozirgi zamon talabidir.

### **Kolloid eritmaning sirt qavati uning ichki qavatidan tarkib jihatdan farq qilishi. Kolloid kimyo fanining nanotexnologiyadagi roli.**

Kolloid kimyoda fazalararo sirtlarda sodir bo`ladigan jarayonlarni o`rganish muhim vazifa deb qaraladi, chunki dispers sistemalarning geterogenlik yoki ko`p fazalik belgisi kolloid kimyoda fazalararo satxlar, satx qavatlar mavjudligini ta`minlovchi belgi sifatida namoyon bo`ladi. Kolloid zarrachalar juda katta satxga ega, Shuning uchun ular satxiy energiyaga ega. Satx o`zgarishi bilan satxiy energiya xam o`zgaradi. Fazalararo satx kattaligining ayni faza xajmiga bo`lgan nisbati solishtirma satx deb ataladi:

**$S_{sol} = S/V$ .** Masalan hajmi 1  $sm^3$  bo`lgan kubning har qaysi sirti  $1sm^2$  dan, jami  $6 sm^2$  ga teng bo`ladi. Agar uni 10 bo`lakka bo`lsak, uning hajmi o`zgarmaydi, lekin uning sirti  $60 sm^2$  bo`lib qoladi, bu esa liofob kolloidlarning xarakterli xususiyatlaridan biridir.

Fazalararo satxning mavjudligi sirt taranglik birligidan xabar beradi. Suyuqlik o`z sirtini mumkin qadar kamaytirishga intiladi. Demak, suyuqlik sirtini kattalashtirish uchun ish sarf qilish kerak. Suyuqlik sirti kamayganda energiya ajralib chiqadi. Demak, suyuqliknинг sirt qavati ma`lum energiya zapasiga ega va uni suyuqliknинг sirt energiyasi deyiladi.

Suyuqlik sirtini  $1 \text{ sm}^2$  kattalashtirish uchun sarf bo`lgan energiya miqdori Shu suyuqlikning sirt taranglik koeffitsenti yoki sirt tarangligi deyiladi. Sirt taranglikning o`lchamligi sirt birligiga to`g`ri keladigan energiya miqdori bilan ifodalanadi: SGS sistemasida  $\text{erg/sm}^2 = \text{din} \cdot \text{sm}/\text{sm}^2 = \text{din/sm}$  bilan, SI sistemasida  $\text{Dj/m}^2 = \text{N} \cdot \text{M}/\text{m}^2 = \text{N/M}$  bilan ifodalanadi.  $1 \text{ Dj/m}^2 = 1000 \text{ erg/sm}^2 = 1 \text{ N/M} = 1000 \text{ din/sm}$  ekanligini nazarda to'tish kerak. Sirt tarangligining kelib chiqish sababi suyuqlik molekulalari orasidagi bog`lanishdir. Ayni modda molekullari orasidagi bog`lanish qancha kuchli bo`lsa, ularning sirt tarangligi Shuncha katta qiymatga ega bo`ladi.

**Kolloid kimyo fanining nanotexnologiyadagi roli.** «Nano» degan qo`shimcha «nanos» degan grek so`zidan (uning tarjimasi – «mitti», «karlik», hattoki «kichkina chol») olingan bo`lib, biror birlikning milliarddan bir qismi degan ma`noni anglatadi: masalan, 1 nanometr, 1 nanosekund va h.k. Fizikada nano-zarrachalar deganda o`lchamlari 1 nanometrdan ( $1\text{nm}$ ) 100 nanometrgacha bo`lgan ob`ektlar tuShuniladi ( $1\text{nm} \leq 10^{-9}\text{m} \leq 10^{-6}\text{mm} \leq 10^{-3}\text{mkm}$ ). Albatta, nanoob`ektlarga xos xususiyatlar o`lchamlarning  $0,1 \text{ nm}$  dan bir necha o`n nanometrgacha bo`lgan sohasida ayniqsa, yorqin namoyon bo`ladi. Bu sohada nanoob`ektlarning hamma xossalari (fizik- mexanik, termo, elektr, magnit, optik, kimyoviy, katalitik va boshqa xossalari) makroob`ektlarnikidan keskin farq qilishi mumkin. Boshqacha aytganda, fizika va boshqa tabiiy fanlar Shu davrgacha atom va molekulalarning xossalari ni ancha chuqur o`rgandi, ulardan xosil bo`lgan makroob`ektlarni ham har taraflama o`rganib, ulardan hayotda o`z ehtiyojlari uchun keng foydalanishni yo`lga qo`ydi. Lekin XX asrning oxirigacha fanda o`lchamlari  $1\text{nm}-100\text{nm}$  bo`lgan ob`ektlar (zarralar)ning xossalari o`rganilmay qolgan, Shuning uchun bu soxaga tegishli ob`ektlarni yangi dunyo deb atash mumkin, ularning xossalari tekshirish fanda 15-20 yil avval boshlandi. Bu fanga nano-texnologiya deb nom berildi va u keng tarqaldi. Inglizcha ma`noga ega bo`lgan «nanotexnologiya» so`zini birinchi bo`lib yapon olimi professor **Norio Taniguchi 1974 yilda** taklif etgan edi. U bu terminni o`sha yili **Tokioda** bo`lib

o`tgan xalqaro konferentsiyada (International Conference on Precision engineering) «**Nanotexnologiyaning asosiy printsiplari haqida**» degan ma`ruzasida ishlatdi. Shunga qaramasdan nanotexnologiya tuShunchasiga ta`rif berish protsessi hali ham to`xtamagan, ba`zan bu masala qizg`in munozaralarga sabab bo`lmoqda. U yoki bu ob`ektni nanoob`ektlar qatoriga kiritishning aniq kriteriylari bo`lmasa ham, lekin ma`lum fizik jarayonlar, masalan ob`ektlar o`lchamining ularning xossalariaga keskin ta`sir ko`rsatishi bu muammoni yechishi mumkin. Bunday hodisa fizikada «**o`lcham effekti**» (rus adabiyotida «**razmerno`y effekt**») deb ataladi. Ammo berilgan ob`ekt ba`zi bir xossalariaga nisbatan o`zini mikroob`ektdek to`tishi mumkin.

Albatta, inson nanotexnologiyalar asridan ancha avval ham nanodunyoga tegishli ob`ekt va protsesslardan (ularning ma`nosini tuShunmasdan) keng foydalangan. Masalan, o`zaro biokimyoviy reaktsiyaga kirishish butun biosferaning, Shu jumladan inson xayotining asosidir; vino, pivo, pishloq va nonga o`xshash mahsulotlarni tayyorlashda bijg`ish protsessi nanoo`lchamli biokatalizatorlar – fermentlar ishtirokida yuz beradi; fotoplenkada fototasvirni hosil qilish uchun kumush nanozar-rachalarda yuz beradigan fotokimyoviy reaktsiyadan foydalaniladi, va h.k. Lekin o`sha paytlarda bu nanoprotsesslarning fizik – kimyoviy asoslari ma`lum bo`lmagan, Shuning uchun ulardan keng miqyosda maqsadli ravishda foydalanishning va rivojlantirishning imkonini bo`lmagan. Ma`lumki, atomlarning strukturasi va xossalari ularning yadrosidagi nuklonlar soniga bog`liq va kvant mexanikaning qonunlari asosida boshqarilib turiladi. Insonning xoxishi bilan atomlar strukturasi o`zgarmaydi – ularni moddaning eng kichik portsiyasi deb atash mumkin. Lekin bir nechta atom yoki molekuladan tuzilgan klaster (yoki birqancha molekulalardan iborat assotsiat) xossasi undagi molekulalarning soniga bog`liq va bu sonni inson o`z xoxishicha o`zgartirishi mumkin, bu o`zgarish esa klasterning (yoki mahsulotning) xossasini o`zgartiradi. Nanotexnologiya ana Shunga intiladi. Nanotexnologiya va nanomahsulotlarning zarurligiga yana yaxshi bir misol keltirish mumkin. Bilamiz–ki, inson uzoq

yillardan beri o`zi uchun kerakli bo`lgan har xil uskunalarni yaratdi va ularni beto`xtov mukammallashtirib kelyapti. Bu uskunalarning ba`zilarining o`lchamlari ~1 m atrofida, bular, masalan, ketmon, tesh, bolta va h.k. Ularning o`lchamlari ming yil ichida ham o`zgarmagan.

### **17.3-§. Kolloid sistemalarning klassifikatsiyasi.**

**Barcha dispers sistemalarning dispers faza va dispersion muhit zarrachalarining katta kichikligiga qarab sinflarga bo`linishi va ularning bir-biridan farqi.** Dispers sistemalar o`zaro bir-biridan faqatgina dispers faza zarrachalarining o`lchamlari bilangina farq qilmasdan, balki bu har bir dispers sistemalar o`zaro bir-biridan xossalari bilan ham farq qiladi. Bunga sabab ularning yuqori disperslikka va geterogenlikka ega bo`lishi bilan tushiniladi.

#### **Chin dispers sistemalar:**

- yuqori shaffoflikka ega;
- termodinamik barqaror yani vaqt o`tishi bilan (cho`kma hosil qilmaydi) eskimaydi;
- filtrlanmaydi yani har qanday filtrdan o`ta oladi;
- yorug`lik nuri ta`sirida kesik konus yani Tendal effekti hosil qilmaydi;

#### **Kolloid dispers sistemalar:**

- yuqori shaffoflikka ega emas;
- termodinamik barqarorligi past yani vaqt o`tishi bilan (qiyinchilik bilan cho`kma hosil qiladi) eskiradi;
- qisman filtrlanadi yani mayda teshikli filtrdan o`ta olmaydi;
- yorug`lik nuri ta`sirida qisman kesik konus yani Tendal effekti hosil qiladi;

#### **Dag`al dispers sistemalar:**

- eritmalar hira yoki loyqa;
- termodinamik beqaror yani vaqt o`tishi bilan (juda osonlik bilan cho`kma hosil qiladi) eskiradi;

- juda yaxshi filtrlanadi yani har qanday teshikli filtrdan o`ta olmaydi;
- yorug`lik nuri ta`sirida yaqqol kesik konus yani Tendal effekti hosil qiladi;

**Yuqori molekulyar polimer moddalarining haqiqiy eritmalarini kolloid sistemalar bilan birga o`rganishning ahamiyati.** Yuqori molekulyar birikmalar hisoblangan polimerlar eritmalarini kolloid kimyoda alohida o`rin tutadi.

Polimerlar eritmalarini tabiatini o`rganishga bo`lgan qiziqishlar quyidagicha tarixga ega:

- 1. XIX asrning 60-yillarida:** polimerlar eritmalarini-liofil kolloidlar. Kolloid kimyoning bu bo`limida tipik ob`ekt sifatida- kleysimon xossaga ega bo`lgan jelatina, kraxmal eritmalarini aniqlangan.
- 2. XX asrning 30-yillarida:** polimerlar eritmalarini-chin eritmalar. Ular seluloza efirlari eritmalarini singari fazalar qoidasiga bo`ysinmaganliklari uchun kolloid kimyo ob`ektlari qatoriga kirmaydi, shu bilan birga polimerlarning fizik-kimyosi kolloid kimyo tarkibidan kimyoning alohida bo`limi sifatida ajralib chiqadi.
- 3. XX asrning 80-yillarida:** YuMB lar erituvchilar ta`sirida faqat kolloid eritmalar hosil qiladimi, yoki chin eritmalar hosil qilishi mumkinmi degan savollar noo`rin ekanligi aniqlandi. Chunki YuMB lar sharoitdan kelib chiqib chin eritmalar ham, kolloid eritmalar ham hosil qilishi mumkin. Polimerlar eritmalarida assotsiyatlar birgina makromolekulaning ichida yoki bir necha makromolekulalar orasida ham hosil qilishi mumkin. Hosil bo`lgan assotsiyatlar o`lchamlari yuqori disperslikka ega bo`lgan sistemalarning zarrachalari bilan solishtirilishi mumkin. Bu davrga kelib sekin asta polimerlarning kolloid kimyosi kolloid kimyoning asosiy tarkibiy qismiga aylanib bordi.

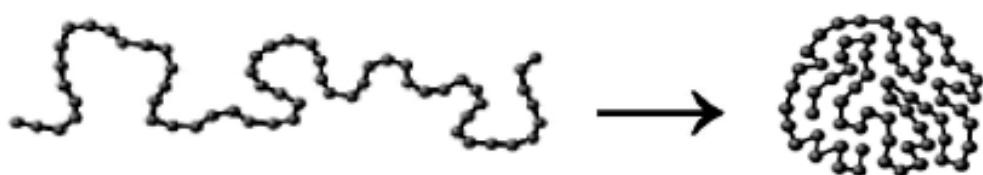
**Polimerlar eritmalarining kolloid eritmalariga o`xshash xossalari:** Erituvchilar o`zgarishi bilan zol holatidan chin eritma holiga o`ta olish, gel hosil qilish, broun harakatiga ega bo`lish, diffuziyalanish, yorug`lik konusini hosil qilish, molekulyar assotsiyatlar hosil qilish, geterogenlik kabi xossalari ;

## **Polimerlar eritmalarining chin eritmalarga o`xshash xossalari:**

Liofillik, o`z-o`zidan hosil bo`lish, ma`lum bir sharoitda gomogenlik, termodynamik barqarorlik ;

**Spetsifik xossalari:** Nisbatan suyiltirilgan eritmarda ham yuqori qovushqoqlikka ega bo`lish, erishdan oldingi bo`kish holati, tola va pylonka hosil qilish qobiliyatiga ega bo`lishi;

**Ipsimon holatdan-globula( g`ujanak ) holatga o`tishning sxematik tasviri:**



## **Dispers sistemalarning solishtirma sirti. Liofil va liofob kolloid sistemalar.**

Dispers sistemalar dispers faza dispersligini aniqlab beruvchi zarrachalarning o`lchami, soni va topografik belgilariga ko`ra quyidagicha sinflanadi:

Dispers faza		Sistemaning nomi	Vakillari
O`lchamlar soni	Tashqi ko`rinishi		
<b>Uch</b>	Qattiq zarrachalar, tomchilar, pufakchalar	Korpuskulyar (lot. Corpuscular-zarrachalar) sistemalar	Tuproq, aerozol zarrachalari, sement va beton poroshoklari, un, sut, mayanez, kofe
<b>Ikki</b>	Iplar, tola, kapilyarlar, teshikchalar	Fibrillyar (lot. Fibrila-ip) sistemalar	Yog`och, to`qimalar, bug`s-mon moddalar, non, quritilgan non, soch, teri, o`rgamchak to`ri
<b>Bir</b>	Plyonkalar, membranalar	Laminar (lot. Lamina-plyonka) sistemalar	Suyuq plyonkalar, suyuq va qattiq sirdagi neft, yupqa plyonkalar yoki membranalar

## **Dispers faza zarrachalari bilan dispersion muhit zarrachalari orasidagi bog`lanishga qarab, dispers sistemalarning sinflarga bo`linishi.**

Dispers muhit zarrachalari bilan dispersion faza zarrachalari orasidagi molekulalararo o`zaro ta`sir kuchlariga ko`ra dispers sistemalar liofob va liofil kolloidlarga bo`linadi (bu terminlar grekcha "lio" - eritaman, "fobos" - qo`rqinch va "fileo" - yaxshi ko`raman so`zlaridan kelib chiqqan). Liofob sistemalarda dispers faza va muhit moddalari orasidagi o`zaro ta`sirlar kuchsiz bo`ladi. Bunday sistemalar termodinamik barqaror emas va ularni turg`un holatga keltirish uchun maxsus metodlar talab qilinadi. Liofoblarga - liozollar, emulsiyalar, ko`pik va boshqa dispers sistemalar kiradi.

Liofil kolloidlarda dispers faza zarrachalari dispersion muhit zarrachalari bilan kuchli bog`lanadi va ayni suyuqlikda mustaqil ravishda (ya`ni hech qanday uchinchi moddaning ishtirokisiz) eriy oladi. Liofil kolloidlarga oqsil, jelatina, pepsin va molekulyar massalari juda katta bo`lgan yuqori molekulyar modda (YuMB)larning eritmalarini kiradi.

<b>Sistemaning turi</b>	<b>Hosil bo`lish harakteri</b>	<b>Koagulyatsiyaga nisbatan termodinamik barqarorligi</b>	<b>Fazalararo o`zaro ta`sirlar</b>	<b>Vakillari</b>
<b>Liofob</b>	Kondensatsiya va dispergatsiya orqali juda qiyinchilik bilan hosil bo`ladi	Agregativ jihat-dan termodinamik beqaror	Kuchsiz	Zollar, suspenziyalar, emul`siyalar
<b>Liofil</b>	O`z holicha osonlik bilan dispergatsiyaga	Agregativ jihat-dan termodinamik barqaror	Kuchli	Kritik emul`siyalar, SAM ning

	uchrab      hosil bo`ladi			mitselyar eritmalari, oqsillar    kabi ayrim    YuMB lar eritmalari
--	------------------------------	--	--	---

P.A.Rebinder ta`biricha, termodinamik muhitdan barqaror kolloid-dispers sistemalarni liofil kolloidlar jumlasiga kiritish kerak. Ular o`z-o`zicha disperslanish qobilyatiga ega.

Ko`pchilik olimlar kolloid sistemalarni quyidagi uch sinfga bo`lishni tavsiya qiladilar:

1. Haqiqiy kolloidlar (metallarning gidrozollari, metall sulfidlarning gidrozollari va hokazolar.)
2. Dag`al dispers sistemalar (emulsiya, suspenziyalar) va kolloid dispers sistemalar (aerozollar, yarim kolloidlar va hokazo)
3. YuMB lar va ularning eritmalari (oqsillar, polisaxaridlar, kauchuklar, poliamidlar va hokazo).

**Dispers faza zarrachalari bilan dispersion muhit zarrachalari orasidagi o`zaro ta`sirlarga qarab, dispers sistemalarning sinflarga bo`linishi.**

Bu sinflanishga ko`ra dispers sistemalar quyidagi ikki guruhga bo`linadi:

1. Erkin dispers sistemalar(strukturasiz);
2. Bog`langan dispers sistemalar (strukturali).

Erkin dispers sistemalarda dispers faza zarrachalari o`zaro bir-biri bilan bog`lanmagan bo`lib, dispers muhitda erkin harakatlanish imkoniyatiga ega bo`ladi.

Bog`langan dispers sistemalarda dispers faza zarrachalari molekulalararo bog`lar hisobiga dispers muhitda o`ziga hos fazoviy to`r yoki karkazli strukturalar hosil qilib bog`langan bo`ladi. Strukturalar hosil qilgan zarrachalar o`zaro aralashish yoki qo`shilish imkoniyatiga ega bo`lmadan, faqatgina tebranma harakat qiladilar.

#### **17.4-§. Kolloidlarning olinish usullari.**

**Kolloid sistemalarni disperslash usulida olish. Disperslash usulining ikki sharti. Kolloid eritmalarini barqaror qiladigan moddalar. Kolloid tegirmonlari va vibrategirmonlar.** Kolloid sistemalar kondensatlash, dispergatlash, peptizatlash usullari bilan olinadi. Kolloid eritma tayyorlashda bir-biriga qarama-qarshi bo`lgan kondensatlash vadispergatlash usullaridan keng foydalaniadi. Bularning birinchisi molekula yoki ionlardan yirikroq zarrachalarhosil qilishdan (agregatlashdan), ikkinchisi esa yirikroqzarrachalarini maydalashdan iborat. Kolloid sistemalarda dispers fazasi zarrachalarining o`lchamlari **1 nm** dan to **100nm** gacha bo`lishi kerak. Zarrachalarning o`lchami ana Shunday bo`lgan suyuq kolloid sistemani dispergatlash yoki bilan xosil qilishning ikkita sharti bor:

**birinchidan** dispersfaza moddasi Shu dispersion muhitda mumkin qadar kameriydigan bo`lishi kerak,

**ikkinchidan** sistemada dispersfaza va dispersion muhitdan tashqari yana uchinchi moddabo`lishi kerak, bu modda kolloid zarrachalar sirtiga yutilib, dispersfaza bilan dispersion muhit zarrachalario`rtasida mustahkam bog`lanishni vujudga keltiradi. Kolloid sistemalarni barqaror qiladigan moddalar **stabilizatorlar** deyiladi. Dispergatlash usuli bilan kolloid eritmalar hosil qilish uchun qattiq jism stabilizator bilanbirga kukun qilib maydalaniadi yoki elektr yohud ultratovushyordami bilan suyuqlik ichida kukunga aylantiriladi.

Qattiq jismni kolloid zarrachalar o`lchamida maydalash uchun kolloid tegirmon va vibrotegirmonlar ishlataladi.

Kolloid tegirmonning ishlashi quyidagi ikki printsipga asoslanadi:

1). Moddani juda ham maydalash uchun tez-tez beriladigan yengil zarblar yaxshi ta`sir etadi;

2). Kolloid tegirmonda beriladigan zarb maydalananigan moddaning bevosita o`ziga emas, balki suyuqlik orqali beriladi. Kolloid eritmasi

tayyorlanadigan modda avval maydalanadi, suyuqlik (dispersion muhit) va stabilizator bilan aralashtiriladi, so`ngra u teshik (**c**) orqali tegirmonga solinadi. Suyuqlik va uning ichidagi qattiq jism o`qqa o`rnatilgan kurakcha (**b**) yordami bilan tez qorishtiriladi (kurakcha minutiga 10000-15000 marta aylanadi). Bunda suyuqlik va qattiq modda zarrachalari juda tez harakatlanadi va harakatsiz jismlar (**a**) ga kelib uriladi va maydalanadi. Tayyor mahsulot tegirmomonning past qismidan teshik (**d**) orqali chiqariladi. Bu usul bilan bo`yoq, oltingugurt, grafit, kvarts va boshqa moddalarning kolloid eritmalarini tayyorlanadi. Kolloid oltingugurt tibbiyotda dori sifatida va qishloq xo`jaligi zararkunandalariga qarshi kurashda ishlatiladi.

**Metallarni elektr yordamida changlatish usullari.** Asl metallarning zollarini olinishi. **Ultratovush yordamida changlatish usuli.** Metallarni elektr yordami bilan «changlatish» usuli. Kolloid eritmasi olinishi kerak bo`lgan metalldan yasalgan ikki sim dispersion muhitga tushiriladi, ularning biri elektr manbayining musbat, ikkinchisi manfiy qutbiga ulanadi va simlar bir-biriga tekkizilib elektr yoyihosil qilinadi, so`ngra ular bir-biridan biroz uzoqlashtiriladi. Bunda metall erituvchi ichida changlana boshlaydi. Zol barqaror bo`lishi uchun ozgina ishqor qo`shiladi. Bu usulda, asosan, «asl metal»larning zollari olinadi. Changlatish usuli bilan kolloid eritma hosil qilishda avval metall bug`lanadi, so`ngra uning molekulalari o`zaro birikib, kolloid eritma zarrachalarini hosil qiladi; Shu sababli bu usul kondensatsion usullar qatoriga kiritiladi. Bu usul bilan natriy va kaliyning efirdagi kolloid eritmalarini hamolish mumkin.

**Ultratovush yordamida «changlatish» usuli.** Agar ultratovush to`lqinlari maydoniga bir-biri bilan aralashmaydigan ikkita suyuqlik solingan idish qo`yilsa, ikki suyuqlikning emulsiyasi hosil bo`ladi. Bu usul bilan ko`pgina moddalarning kolloid eritmalarini hosil qilish mumkin. Bu usul bilan **Ag, Pb, Sn, Bi** metallarining kolloideritmalarini hosil qilingan.

**Kolloid eritmalarini peptizatsiya usulida hosil qilish.** Bevosita va bilvosita peptizatsiya.

**Kolloid eritmalar peptizatsiya usulibilan ham hosilqilinishi mumkin.** Zolning koagullanish mahsulotini qaytadan kolloid eritma holatiga o`tkazish **peptizatsiya** deyiladi. Peptizatsiyani amalga oshirish uchun kolloid cho`kmasiga (koagulyantga) biror elektrolit qo`shib, erituvchi bilan aralashtiriladi. Kolloid eritma olishda ishlatilganelektritolit peptizator deyiladi. Peptizator sifatida elektrolitlar va ba`zi sirt faol moddalar ishlatiladi. Peptizatsiya tezligiga turli omillar (peptizatorning kimyoviy xossasi, kontsentratsiyasi, cho`kmaning holati va uningmiqdori, harorat, aralashtirish tezligi, pH, ultratovush, radiofaol nurlar va h.k.) ta`sir etadi.

Peptizatsiya murakkab jarayon bo`lib, u peptizatorning dispersion muhitga, cho`kma sirtiga yutilishiga, sol`vatqavatlar hosil bo`lishiga va boshqalarga bog`liq.

**Dumanskiyning fikricha** peptizatsiya vaqtida cho`kma bilan peptizator orasida kompleks birikmalar tipidagi bir qatororaliq mahsulotlar hosil bo`ladi,

- ✓ agar kolloid zarrachalar sirtiga stabilizatorning o`zi yutilib kolloid eritmahosil qilsa, bunday peptizatsiya **bevosita peptizatsiya** deyiladi;
- ✓ agar kolloid zarrachalar sirtiga stabilizatorning o`zi yutilmay, balki uning eruvchan modda bilan hosil qilgan mahsulotlari yutilsa, **bilvosita peptizatsiya** deyiladi.

Masalan,  $\text{Fe(OH)}_3$  cho`kmasiga  $\text{FeCl}_3$  ta`sir ettirib,  $\text{Fe(OH)}_3$ ning gidrozolini hosil qilish **bevosita peptizatsiyadir**, chunki bu holda temir ionlari kolloid zarracha sirtlarigayutilib, ularga musbat zaryad beradi va musbat zaryadli zarrachalar bir-biridan kochganligi uchun cho`kma tezda yana erituvchiga tarqaladi (disperslanadi).  $\text{Fe(OH)}_3$  ning iviqcho`kmasiga  $\text{HCl}$  ning kuchsiz eritmasini ta`sir ettirib,  $\text{Fe(OH)}_3$  gidrozolini hosil qilish **bilvosita peptizatsiyaga** misol bo`ladi, chunki bu holda peptizator rolini  $\text{HCl}$  bilan  $\text{Fe(OH)}_3$  orasida sodir bo`ladigan reaktsiya mahsuloti  $\text{FeOCl}$  bajaradi.

**Kondensatsiya usuli. Fizik va kimyoviy kondensatsiya. Fizik kondensatsiya usulida metallarning gidrozollarini xosil bo`lishi. Kimyoviy kondensatsiya usulida turli kolloid eritmalar olish.**

**Kondensatsiya usuli** ikki xil bo`ladi;

1. Fizikaviy kondensatlash
2. Kimyoviy kondensatlash

### **Fizikaviy kondensatlash usuli.**

Fizikaviy kondensatlash usullaridan biri dispersion muhitga qattiq jism bug`ini yuborish usulidir. Bu usul bilan simob, oltingugurt, fosfor zollari olinadi. Rus olimlari **A.I.Shal`nikov va S.Z.Roginskiylar** modda bug`ini qattiq sovutilgan sirtda kondensatlab kolloid eritmalar hosil qilish usulini ishlab chiqdilar. Bu olimlar **Hg, Cd, Se, P, S** ning gidrozollarini, **Hg, Cd, K, Cs, Na** larning organozollarini xuddi Shu yo`l bilan hosil qildilar.

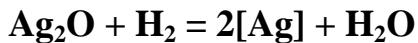
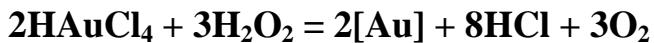
Asbobning **(a)** qismiga bug`lanuvchi modda (masalan Na), **(b)** qismiga dispersion muhit (masalan benzol), **(v)** qismiga suyuq havo solinadi. Asbobning **(a)** va **(b)** qismlari qizdirilganda Na va benzol bug`lanib, suyuq havo solingan **(v)** idish sirtida kondensatlanadi. Suyuq havo olib qo`yilgach (bug`lanib bo`lgach), kovdensatlanish natijasida hosil bo`lgan kolloid eritma asbobning **(g)** qismiga yig`iladi.

Fizikaviy kondensatlash usullariga erituvchini almashtirish usuli ham kiradi. Bu usulning mohiyatini quyidagi misolda ko`rish mumkin. Ma`lumki, ba`zi organik kislotalar etil spirtida yaxshi erib, suvda yomon eriydi. Bunday kislotalarning suvdagi kolloid eritmalarini hosil qilish uchun avval kislota spirtda erilib, keyin hosil bo`lgan eritmaga asta-sekin suv qo`shib suyultiriladi. Suv spirt bilan har qanday nisbatda aralasha olganligidan, spirtda erigan organik kislotaning suvli spirtda eruvchanligi pasayib, uning suvdagi kolloid eritmasi hosil bo`ladi. Shu yo`l bilan, masalan, oltingugurtning spirtdagি eritmasiga suv qo`shib, oltingugurtning sut kabi oq kolloid eritmasini hosil qilish mumkin.

**Kimyoviy kondensatlash.** Bu usul kimyoviy reaktsiyalar natijasida qiyin eruvchan cho`kmalar hosil bo`lishiga asoslanadi. Ularga: qaytarilish, oksidlanish, almashinish, gidroliz va boshqa reaktsiyalarga asoslangan usullar kiradi.

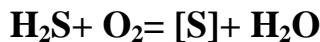
**Qaytarilish usulida** dispers fazasi chin eritmada biror qaytaruvchi modda yordamida qaytariladi. Misol tariqasida  $\text{HAuCl}_4$  eritmasini  $\text{H}_2\text{O}_2$  yoki formalin

bilan qaytarish, kumush oksidni vodorod bilan qaytarish reaktsiyalarini ko`rsatish mumkin. Bu reaktsiyalar quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

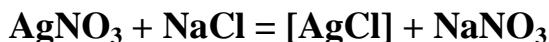


Bu tenglamalarda zol tarzida hosil bo`ladigan moddalar kvadrat qavslarga olingan. Qaytaruvchi sifatida, ko`pincha gidrazin, tannin, fenilgidrazin, alkaloidlar va boshqa moddalar ishlataladi. Qaytarish usuli bilan **Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Hg, Bi, Cu, Te** zollari olingan.

**Oksidlanish usulida** molekulyar eritmani oksidlash yo`libilan kolloid eritma hosil qilinadi; masalan **H<sub>2</sub>S** eritmasi kislorod bilan oksidlanganda oltingugurt zoli hosilbo`ladi:



**Ikki tomonlama almashinish usulierimaydigan** moddalar hosil bo`ladigan ikki tomonlama almashinish reaktsiyalariga asoslanadi. Bu usul bilan, masalan, kumush xlorid gidrozoli hosil qilinadi:



**Gidroliz usulibilan**, ko`pincha, metall gidroksidlarining kolloid eritmalarini olinadi. Buning uchun metalltuzlarini gidrolizlab kam eriydigan hidroksidlar hosilqilinadi. Masalan, qaynab turgan suvga **FeCl<sub>3</sub>** eritmasiquysa, **Fe(OH)<sub>3</sub>** hidrozoli hosil bo`ladi:



Suvda kam eriydigan silikat, vol`frammat va boshqakislotalarning zollari ham Shu usulda olinadi. Yuqorida keltirilgan barcha usullar bilan kolloid eritmalar hosil qilishda, albatta, eritmada stabilizatorlarning bo`lishi shart.

**Kolloid eritmalarini tozalash usullari. Dializ, ul`trafil`tratsiya, elektrodializ, ul`trasentrifugalash.**

### **Kolloid eritmalarini tozalash.**

Kolloid eritmalar hosil bo`lganda ular tarkibida dispers fazadan tashqari, ko`p miqdorda kislota, asos va tuzlar ham bo`ladi. Kolloid eritma barqaror bo`lishi

uchun eritmada ma`lum miqdorda elektrolitlar ham bo`lishi kerak, lekin kolloid eritmadan ortiqcha miqdordagi elektrolitlarni yo`qotish zarur. Kolloid eritmada qo`shma qismida kolloid eritmani elektrolitlardan tozalash deyiladi.

Kolloid eritmalarini tozalashda **dializ**, **ultrafiltratsiya** va **elektrodializ** usullaridan foyda-laniladi. Tagi mol pufagi yoki boshqa yarim o`tkazgich pardadan iborat idishga tozalanishi kerak bo`lgan kolloid eritma solinadi, so`ngra bu idish suvli boshqa idishga tushiriladi. Idishdagi suv doimiy oqim bilan almashtirilib turiladi. Mol pufagi yoki boshqa yarim o`tkazgich parda devorlarida juda mayda teshiklar bo`ladi (ularning diametri 20-30 mkm). Bu teshiklardan molekula va ionlar o`ta oladi, lekin kolloid zarracha o`tolmaydi. Zoldagi elektrolitlar suvda diffuziyalanib, parda orqali kolloid eritmadan chiqib ketaveradi. Suvni almashtirish yo`li bilan kolloid eritmani istalgan darajada tozalash mumkin.

**Ultrafiltratsiya.** Teshiklarning o`lchami kolloid zarracha o`lchamidan kichik bo`lgan fil`trlardan foydalanib kolloid eritmani elektrolitdan tozalash mumkin. Filtrlashni tezlatish uchun voronkaning tor qismi bosim beradigan nasosga ulanadi. Tegishli membrana ishlatib kolloid eritmani elektrolitdan, Shuningdek, bir zolni ikkinchi zoldan fil`trlab ajratish mumkin. Buning uchun membrana teshiklarining diametri bir zol zarrachasidan katta, ikkinchi zol zarrachasidan kichik bo`lishi kerak.

**Elektrodializ.** Kolloid eritmalarini tozalashda eng qulay usul elektrodializdir. Elektrodializda odatdagagi dializ elektr toki yordamida tezlatiladi. Ikki membrana oralig`iga elektrolitlardan tozalanishi lozim bo`lgan kolloid eritma solinadi. Membranalar tushirilgan idishning bir chekkasiga anod va ikkinchi chekkasiga katod o`rnataladi. Idish orqali elektr toki o`tkazilganda musbat ionlar katodga, manfiy ionlar esa anodga tomon harakat qiladi. Ular membranadan o`gib, idishning elektrodlar tushirilgan qismiga yig`ila boshlaydi. Tozalangan zol esa idishning ikki membrana o`rtasidagi qismida qoladi. Bu usul organik kolloidlarni tozalashda ko`proq qo`llaniladi. Sanoatda elektrodializdan jelatina, yelim va hokazolarni tozalashda keng foydalilaniladi.

**Ultratsentrifugalash.** Bu usul kolloidlarni tozalash va fraksiyalarga ajratishda keng foydalaniladi. **1913 yili A.V.Dumanskiy** kolloid zarrachalarni sentrifuga yordamida cho`ktirib, ajratib olish mumkinligini ko`rsatib berdi. Bu usulni takomillashtirib, **Svedberg** hozirgi zamон ultratsentrifugasini (minutiga **60000 marta** aylanadi) yaratishga muvaffaq bo`ldi. Zamонaviy ultratsentrifuga bilan faqat gidrofob kolloid zarrachalargina emas, balki oqsil va boshqa yuqori molekulyar moddalarni ham cho`kmaga tushirish mumkin bo`ladi.

Mayda dispers zarrachalarning molekulyar massasi va makromolekula o`lchamini aniqlashda sedimentatsion taxlil usulidan foydalaniladi. Ma`lumki, suspenziyalarda vaqt o`tishi bilan zarrachalar yerning tortish kuchi ta`sirida astasekin idish tubiga cho`ka boshlaydi (sedimentatsiya). Sedimentatsiya tezligini o`lchab modda zarrachasining massasini hisoblash mumkin. Polimer eritmasidagi dispergirlangan zarrachatar (makromolekulalar) massasi nisbatan kichik bo`lgani uchun ularning sedimentatsiyalanishini ultratsentrifugadan foydalanib juda kuchli markazdan qochma kuch ta`sirida kuzatish mumkin. Sentrifuga rotorining aylanish tezligi sekundiga 1000 martagacha yetadi. Bu esa yerning tortish kuchidan 100 minglab marta katta. Molekulalarning markazdan qochma kuch ta`sirida cho`kishi aylanish o`qiga perpenlikulyar yo`nalishda sodir bo`ladi.

**Kompensatsion dializ va vividializ.** Biologik suyuqliklarni o`rganish maqsadida **Mixaelis va Ron** tomonidan kolloid eritmalarda erkin holda mavjud bo`lgan quyi molekulyar moddalar kontsentratsiyasini aniqlash imkonini beruvchi usul taklif qilingan.

**Kompensatsion dializning** mohiyati Shundaki, dializatordagи suyuqlik toza erituvchi bilan emas, balki aniqlanayotgan moddaning har xil kontsentratsiyali eritmalari bilan yuviladi; masalan qon zardobidagi oqsillar bilan bog`lanmagan qand moddasi izotonik tuzli eritmaga qarshi qand qo`shilgan zardobni dializ qilish bilan aniqlanadi. Dializ vaqtida tuzli eritmadiagi qand kontsentratsiyasi zardobdagi erkin qand kontsentratsiyasiga teng bo`lgandagina o`zgarmaydi. Bu usul tekshirilayotgan kolloid eritmalardagi moddalarning haqiqiy kontsentratsiyalari

haqida ma`lumot olish imko-niyatini beradi. Mazkur usul bilan qondagi erkin glyukoza va mochevina miqdori aniqlangan.

Shunga o`xshash usulda qonning quyi molekulyar tarkibiy qismlarini ham aniqlash mumkin. Bu **vividializ** (**Abel vividiffuziyasi**) deb yuritiladi. Qirqilgan qon tomirining uchlariga kollodiy naychalari bilan ayri qismlari tutashtirilgan shisha kanalalar qo`yiladi va mana Shu sistema NaCl ning fiziologik eritmasi yoki suv bilan to`ldirilgan idishga tushiriladi. Shu usul bilan qondagi aminokislotalar, xuddi glyukoza kabi, erkin holatda bo`lishi mumkinligi aniqlangan.

**Kompensatsion vividiffuziya** asosida «**sun`iy buyrak**» deb ataluvchi qurilma yaratilgan. Uning yordamida qonni modda almashinuv mahsulotlaridan tozalash, ya`ni bemor buyrak faoliyatini vaqtincha bajarib turish mumkin. «**Sun`iy buyrak**» odatda, buyrak to`satdan ishlamay qolgan holatlarda, masalan, sulema, sul`fonilamid preparatlari bilan zaharlanganda, qon quygandan keyingi uremiyada, og`ir kuyish, homiladorlik toksikozi va hokazolarda qo`llaniladi.

### **17.5-§. Kolloid eritmalarining molekulyar-kinetik xossalari.**

#### **Modda zarrachalarining o`z-o`zicha harakat qilish qonunlari.**

Kolloid eritmalarining fizikaviy xossalariiga ularning molekulyar-kinetik, optik, elektr va sirt xossalari kiradi.

Molekulyar-kinetik xossalari – kolloid eritmalarining dastlabki nazariyalari bo`yicha eritmalarining molekulyar-kinetik tasavvurlari faqat molekulyar eritmalarga tegishli deb yuritilardi. Fanning rivojlanishi natijasida molekulyar-kinetik xodisalar kolloid eritmalarga ham xos ekanligi ma`lum bo`ldi. Bu xossalari kolloid eritmalarida asosan uning zarrachalarini o`lchamlariga va shakliga bog`liq ekan.

Kolloid eritmalarini zarrachalarini ultramikroskop orqali ko`zdan kechirib, kolloid zarrachalar doimo harakatda ekanligini ko`ramiz. Kolloid zarrachalarning harakat yo`li doimo o`zgarib turadi, uning o`tgan yo`lini chizib borish juda qiyin.

**Perren** zarrachaning turgan joyi ma`lum vaqt ichida qancha o`zgarishini aniqlashni taklif qildi. Kolloid zarracha yo`lining ma`lum vaqt ichida o`zgarishi zarrachaning siljishi deyiladi.

**Eritmalarning kolligativ xossalari.** Eritmalardagi diffuziya, osmos xodisasi, eritmalarning byg` bosimi, muzlash temperaturasini nisbiy pasayishi va qaynash temperaturasini nisbiy ko`tarilishi kabi xossalari eritmaning kolligativ xossalari hisoblanadi.

a) bir modda zarrachalarining ikkinchi modda ichida taqsimlanishini ta`minlovchi jarayonni diffuziya deyiladi. Agar yuqori kontsentratsiyali eritma olib, uning ustiga ohista suv quysak, erigan modda zarrachalari suvga o`ta boshlaydi va eritma bir xil kontsentratsiyali bo`lishga intiladi. Eritmalarda diffuziya xodisasini puxta o`rganish natijasida quyidagi qonuniyatlar chiqarilgan:

- 1). Eritmalarda diffuziya jarayoni juda sust boradi;
  - 2). Diffuziya tufayli zarrachalar kontsentratsiya yuqori bo`lgan joydan kontsentratsiya kam bo`lgan joyga o`tadi va nihoyat, sistema bir xil kontsentratsiyaga erishadi;
  - 3). Eritmalarda diffuziya tufayli og`irlik kuchi ham yengiladi;
  - 4). Har qanday og`ir tuz eritmasi ustiga suv solsak, og`ir zarrachalar yuqoriga ko`tarila oladi;
  - 5). Diffuziya tufayli ikkala modda zarrachalari bir-birining orasiga kiradi.
- b) agar erituvchi bilan eritma o`rtasiga yarim o`tkazgich pardasi qo`ysak, bu pardasi orqali erituvchi zarrachalari eritmaga o`tib, uni suyultira boshlaydi.

**Erituvchi zarrachalarining yarim o`tkazgich pardasi orqali o`tish jarayoni osmos deyiladi.**

Osmos hodisasi natijasida osmotik bosim kelib chiqadi. Bu bosim osmos hodisasini to`xtatish uchun, ya`ni erituvchi molekulalarini pardadan o`tkazmaslik uchun eritmaga berish kerak bo`lgan tashqi bosimga tengdir.**1877 yilda P.Pfeyffer** osmotik bosimni o`lchashga imkon beradigan yarim o`tkazgich pardalar tayyorladi. Buning uchun sirlanmagan chinni (yoki sopol) silindrni **CuSO<sub>4</sub>** eritmasi bilan to`ldirdi va silindrni sariq

qon tuzi eritmasi solingen idishga tushirdi. Silindr devorlaridagi mayda-mayda teshiklarda Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] tuzi cho`kib, natijada juda yaxshi yarim o`tkazgich parda xosil bo`ldi.

Agar silindrga qandning quyuq eritmasini, stakanga toza suv solsak qand zarrachalari yarim o`tkazgich pardadan o`ta olmaydi, suv zarrachalari esa silindrga kirib, eritmani suyultiradi. Silindrda suyuqlik hajmi ortib ketib manometrning bir qismidagi simobni bosadi, manometrning ikkinchi qismidagi simob ko`tarila boshlaydi. Bir ozdan keyin simob ko`tarilishdan to`xtaydi, chunki silindrga suv kirgan sari nay ichidagi gidrostatik bosim ortib borib, nihoyat osmotik bosimga tenglashib qoladi. Shunday qilib manometr ichidagi suyuqlik balandliklarini o`lchab, eritmaning osmotik bosimini aniqlash mumkin.

Eritmalarining osmotik bosimi juda katta qiymatga ega bo`ladi. Masalan, dengiz suvining osmotik bosimi **2837 kPa** ga yaqindir. **P.Pfeyffer** osmotik bosim kontsentratsiya va temperaturaga bog`liq ekanligini qand eritmalarining osmotik bosimlarini o`lchash orqali topdi.

**De-Friz** o`simliklarni tuzning quyuq eritmasiga tushirdi. Bu vaqtda suvning hujayradan eritmaga o`tishi sababli, xujayra qisqarib o`simlik pardasi burishib qoldi. O`simlik xujayrasi toza suvga tushirilganda xujayra shishib o`z hajmini kattalashtirdi. O`simlik pardasining burishib qolishini **plazmoliz** deb atadi. Eritma kontsentratsiyasi sekin asta kamaytirilib, plazmoliz xodisasi kuzatilmaydigan eritma olish mumkin bo`ldi. Bunday eritmaning osmotik bosimi xujayra ichidagi eritmaning osmotik bosimiga teng bo`ladi. Demak, ikki eritma o`zaro izotonik bo`ladi. **De-Friz** ana Shunday izotonik eritmalarini tayyorlash natijasida kuyidagi qonunni topdi: **bir xil temperaturadagi turli moddalarning bir xil molar kontsentrasiyada olingan eritmalar bir xil osmotik bosimga ega bo`ladi.** Boshqacha aytganda ekvimolekulyar eritmalar o`zaro izotonik bo`ladi.

**1886 yilda Vant-Goff va Pfeyffer** aniqlagan natijalari **Boyl-Mariott va Gey-Lyussak** qonunlariga o`xshashligini ko`rsatdi. Ana Shu o`xshashlikka asoslangan xolda eritmalarining osmotik nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga

muvofiq erigan moddalar eritmada xuddi gaz xolatiga o`xshagan xolatda bo`ladi. **Vant-Goff** eritmalarning osmotik bosimi uchun Klapeyron-Mendeleev tenglamasiga o`xhash quyidagi tenglamani taklif qildi:

$$PV = nRT \quad (13)$$

bu yerda: **R**—eritma osmotik bosimi, **V**— eritma hajmi, **p**—erigan moddaning mol` soni, **R**—universal gaz konstantasi, **T**— eritmaning absolyut shkaladagi temperaturasi. Bu bilan u, Avogadro qonuni ham eritmalarga tadbiq etilishi mumkinligini ko`rsatdi. Masalan, 1 l eritmada 1 mol` erigan modda bo`lsa, bunday eritmaning osmotik bosimi **2269,72 kPa** ga teng bo`lishi kerak, chunki  $P = n / V * RT = 8,314 * 273 = 2269,72 \text{ kPa}$ ; (13)-tenglamada  $S = n / V$  molyar kontsentratsiya ekanligini e`tiborga olsak,

$$P = CRT \quad (14)$$

formula kelib chiqadi.

**Vant-Goff** o`z nazariyasini qonun tarzida ta`rifladi: **agar erigan modda eritma temperaturasida gaz holatida bo`lib, eritma hajmiga baravar hajmni egallasa, bu gazning bosimi eritmaning osmotik bosimiga teng bo`ladi.**

Bu qonun eritmalarning osmotik bosimi, kontsentratsiya va absolyut temperaturagagina bog`liq bo`lib, eruvchi modda tabiatiga bog`liq emasligini ko`rsatadi.

**Eritmalarning bug` bosimi.** Har bir suyuq va qattiq jism biror temperaturada ma`lum bug` bosimiga ega bo`ladi. Bu bosimni qattiq va suyuq modda sirtidan bug`lanayotgan zarrachalar xosil qiladi. Byg` bosimi barometrik nay yoki manometr yordamida o`lchanadi.

Eritmalar byg` bosimini ko`rib chiqishda, avval, uchuvchan bo`lmagan, ya`ni odatdagи temperaturada byg` hosil qilmaydigan modda (masalan, qand, glyukoza) larning eritmalari bilan tanishib chiqamiz. Bunday eritmalarning tuyingan bug` bosimi hamma vaqt toza erituvchining tuyingan 6yg` bosimidan kam bo`ladi. Buning sababi Shundaki, suyuqlikda biror modda eritilsa, erigan modda va erituvchi molekulalari eritmaning sirt yuzasini ma`lum tartibda egallaydi

va shahsan faqat bug`lanuvchi suyuqlik molekulalarigina bug` xolga o`tadi. Erigan modda miqdori qancha ko`paysa erituvchining bug` bosimi Shuncha ko`p kamayadi, suyuqlikning bug`lanishi qiyinlashadi. Shuning uchun eritma sirtidan vaqt birligi ichida ajralib chiqadigan suv molekulalarining soni, toza suv sirtidan chiqadigan molekulalar soniga qaraganda oz bo`ladi. Shuning uchun:

$$R_t > R_t^0$$

bu yerda:  $R_t$ —eritma ustidagi bug` bosimi;  $R_t^0$ —toza erituvchining bug` bosimi.

**F. Raulning birinchi (tonometrik) qonuni.** Eritma byg`bosimining toza erituvchi byg`bosimiga qaraganda past bo`lishidan foydalanib, bir necha muhim qonuniyatlar aniqlandi. Eritma byg`bosimining pasayishi sababli, eritmaning muzlash temperaturasi sof erituvchining muzlash temperaturasidan past bo`ladi, uning qaynash temperaturasi esa sof erituvchinikidan yuqori bo`ladi. Eritmalarda bo`ladigan osmos xodisasi ham bug` bosimining pasayishiga bog`liq. Bu to`rt xususiyat eritmalarining **kolligativ xususiyati** deb ataladi. Bu xususiyatlarni o`rganish juda katta ahamiyatga ega, chunki ularni aniqlash yuli bilan erigan moddalarning molekulyar massasini hisoblab topish mumkin.

**F. Raul` 1887 yilda** juda ko`p tajribalar o`tkazib, quyidagi qonunni ta`rifladi: **elektrolitmas moddalarningsuyultirilgan eritmalarida o`zgarmas temperaturada bug` bosimining pasayishi ma`lum miqdordagi erituvchida erigan moddaning massasiga mo`g`pu proportsional bo`lib, modda tabiatiga bog`liq emas.** Bu qonun quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (15)$$

bu yerda:  $R_0$ —toza erituvchi bug`ining bosimi;  $R$ —eritma bug`ining bosimi;  $R_0 - R$  eritmada erituvchi bug`i bosimining pasayishi;  $P_0 - P / P_0$ —eritmada erituvchi bug` bosimining nisbiy pasayishi,  $p_2$  — erigan moddaning mol` soni;  $n_1$  — erituvchining mol` soni;  $n_2 / n_1 + n_2 = N_2$  — erigan moddaning mol` qismi.

Bu ifodalardan foydalanib, Raul` qonuniga quyidagicha qisqa ta`rif berish mumkin: **erituvchi bug` bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng**, ya`ni

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2 \quad (16)$$

Raul` eritmalar bug`ining bosimini o`lchash uchun **Torichelli** naylaridan foydalandi. Avval Torichelli nayiga toza erituvchi solib, uning bug` bosimi ( $\mathbf{R}_0$ ) ni, so`ngra ma`lum kontsentratsiyadagi eritmani solib, uning ham bug` bosimi ( $\mathbf{R}$ ) o`lchadi.

## 5-jadval

### Skipidarning efirdagi eritmasida bug` bosimining pasayishi

Skipidarning % bilan ifodalangan miqdori	$\mathbf{R}_0 - \mathbf{R} / \mathbf{R}_0$	$n_2 / n_1 + n_2$
10,0	0,059	0,060
20,2	0,121	0,119
35,9	0,234	0,219
76,8	0,645	0,579

Raul` qonunini yuqoridagi yozilgan shaklda faqat uchuvchan bo`limgan moddalarning eritmalar uchun tatbiq etilishi mumkin. **5-jadvalda** skipidarning efirdagi eritmasi uchun ba`zi xususiyatlar keltirilgan. Bu misolda skipidar efirga nisbatan uchuvchan modda emas deb qaraladi.

Eritma kontsentratsiyasi past bo`lganda Raul` qonuning xulosalari tajribaga mos kelishi jadvaldan ko`rinib turibdi. Eritma kontsentratsiyasi yuqori bo`lganda tajriba bilan nazariya biri-biriga to`g`ri kelmay qoladi.

Raul` qonuniga faqat ideal eritmalar bo`ysinadi. Real eritmalar juda kichik kontsentratsiyalardagina bu qonunga mos keladigan natija beradi. Suyultirilgan eritmalarda erigan moddaning mol` soni  $p_2$  - erituvchining mol` soniga nisbatan

kichik bo`lgani sababli, Raul`ning 1-qonuni suyultirilgan eritmalar uchun quyidagicha yoziladi:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1} \quad (17)$$

**Eritmalarning qaynash va muzlash temperaturalari. Raulning ikkinchi (ebo'lioskopik va krioskopik) qonuni.** Eritmaning qaynash temperaturasi bilan toza erituvchining qaynash temperaturasi orasidagi farq – **eritma qaynash temperaturasining ko`tarilishi deb ataladi.**

Eritma kontsentratsiyasi qancha katta bo`lsa, u Shuncha yuqori temperaturada qaynaydi. Bu xodisani tuShunish uchun **5-rasmida** ko`rsatilgan diagrammadan foydalanamiz. Bu diagramma **AO** chizig`i toza erituvchi bug` bosimining **OD** chizig`i eritma bug` bosimining **OV** chizig`i esa qattiq xolatdagi toza erituvchi bug` bosimining temperaturaga qarab o`zgarishini aks ettiradi (**OV** chizig`i **OA** chizig`iga qaraganda tikroq bo`ladi, chunki bug` to`g`ridan-to`g`ri qattiq xolatga o`tganda ko`p issiqlik chiqadi). Toza erituvchining to`yingan bug` bosimi  $t_1^0$ da **101,325 kPa** ga yetadi. Shuninguchun toza erituvchi  $t_1^0$  da qaynaydi. Eritmaning tuyinganbug` bosimi hamma vaqt toza erituvchinikidan past bo`lganligi sababli, uning bug` bosimini **101,325 kPa** ga yetkazish uchun uni  $t_2^0$ gacha qizdirish kerak. Demak, eritma  $t_2^0$ da qaynaydi.

Eritma qaynash temperurasining ko`tarilishi  $\Delta t = t_2^0 - t_1^0$ ni aniqlash hakida olib borilgan tadqiqotlar Raulning ikkinchi qonuni shaklida yakunlanadi. Raulning ikkinchi qonuniga muvofiq  $\Delta t$ ning qiymati erigan moddaning molyal` kontsentratsiyasiga to`g`i proportsionaldir:

$$\Delta t = E * C_M \quad (18)$$

bu yerda:  $S_m$  — molyal` kontsentratsiya,  $E$  — erituvchining ebo'lioskopik konstantasi. Agar  $v$  gramm erituvchida  $a$  gramm modda erigan bo`lsa, qaynash temperurasining ko`tarilishini topish uchun quyidagi proportsiyani yozish mumkin: moddaning molyal` kontsentratsiyasi bo`lganida, qaynash temperurasini-

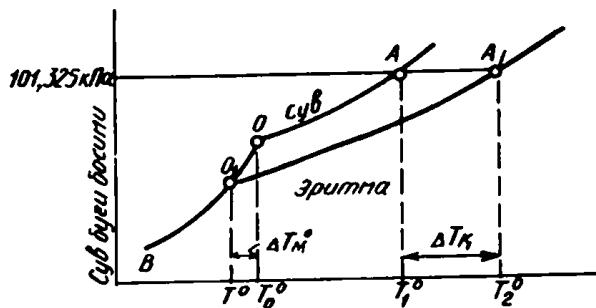
ning ko`tarilishi **E** bo`lsa, kontsentratsiya **a** / vbo`lganda qaynash temperaturasining ko`tarilishi  $\Delta t_{bo`ladi}$ :

$$\Delta t = \frac{E \cdot a \cdot 1000}{v \cdot M} \quad (19)$$

bu yerda, **M** — erigan moddaning molekulyar massasi. **E**-ning fizik ma`nosи Shundan iboratki, u 1000 g erituvchida 1 mol` modda eriganda xosil bo`lgan 1 molyal` eritmaning qaynash temperaturasi erituvchining qaynash temperatu- rasiga nisbatan necha gradus ortishini ko`rsatadi. Uning qiymati faqat erituvchiga bog`liq bo`lib, erigan moddaga bog`liq emas. Har qaysi erituvchi o`ziga xos ebo`lioskopik konstantaga ega. Masalan, suv uchun **E= 0,516°C** ga teng, benzol uchun **E=2,57°C**, etil efir uchun **E= 2,12°C** va xokazo. Suyuqlikning muzlash temperaturasida uning tuyingan bug` bosimi muz bug`i bosimiga teng bo`ladi. Suv 0°C da muzlaydi, chunki, 0°C da suvning tuyingan bug` bosimi **34,5 kPa** bosimiga teng bo`lgani xolda muzning tuyingan bug` bosimi ham Shunday kattalikka ega. **5-rasmdagi** diagrammada **AO** chizig`i bilan **OV** chizig`i **O** nuqtasida uchrashgani uchun toza erituvchi  $t_0^0$  damuzlaydi. Lekin eritma bug`ining bosim chizig`i (**O<sub>1</sub>A<sub>1</sub>**) muz bug`ining bosim chizig`i (**OV**) bilan **O<sub>1</sub>** nuqtada uchrashadi. Shuning uchun eritmat<sup>0</sup> da muzlaydi. Demak, eritmaning muzlash temperaturasi toza erituvchinikiga nisbatan pastroq bo`ladi.  $t_0 - t_0^0 = \Delta t^0$  eritma **muzlash temperurasining pasayishi deb ataladi**.

Raulning ikkinchi qonuni **krioskopik qonun** nomi bilan ataladi va quyidagi formula bilan ifodalanadi,

$$\Delta t^0 = K \cdot C_M$$



Eritma bug` bosimining temperaturaga bog`liqligi.

yoki

$$\Delta t_0^0 = \frac{K * 1000 * a}{v * M} \quad (20)$$

bu yerda:  $K$ —erituvchining krioskopik konstantasi yoki muzlash temperaturasining **molekulyar pasayishi** deb ataladi, chunki u 1000 g erituvchida 1 mol` modda eriganda xosil bo`lgan molyal` eritma muzlash temperurasining pasayishini ko`rsatadi. Bu xolda ham muzlash temperurasining molekulyar pasayishi ma`lum bir erituvchi uchun o`zgarmas qiymat bo`lib, eruvchi modda tabiatiga bog`liq emas.

Suvning krioskopik konstantasi:  $K=1,86 \text{ } ^\circ\text{C}$  ga teng. Benzol uchun  $K=5,14 \text{ } ^\circ\text{C}$  ga, xloroform uchun  $K = 4,90 \text{ } ^\circ\text{C}$  ga, etil efir uchun  $K = 1,67 \text{ } ^\circ\text{C}$  ga teng.

Raulning ikkinchi qonuni formulasidan foydalanib, erigan moddaning molekulyar massasi topiladi. Buning uchun eritma muzlash temperurasining pasayishi yoki qaynash temperurasining ko`tarilishi tajribada aniqlanadi. Bu usullarning birinchisi — **krioskopik usul** ikkinchisi — **ebo'lioskopik usul** deb yuritiladi. Muzlash va qaynash temperurasini aniq o`lchash uchun **E.Bekman** kashf etgan maxsus aniqligi katta bo`lgan termometrdan foydalaniladi.

**Kolloidlarning diffuziyasi.** Kolloid eritmalardagi zarrachalarning hajmi va massasi molekulyar (chin) eritmalardagi zarrachalar massasidan bir necha marta katta bo`lganligi uchun kolloid eritmadiagi zarrachalarning issiqlik harakati tezligi va demak, diffuziya tezligi ham kichik bo`ladi. Kolloid eritmalardagi diffuziya tezligi bilan zarrachalarning o`lchamlar orasidagi bog`lanish dastlab

**I.G.Borshchov** tomonidan topilgan va diffuziya tezligi zarracha radiusiga nomutanosib ekanligi ko`rsatilgan.

Diffuziya tezligi **Fik** aniqlagan qonuniyatlarga bo`ysunadi. **Fik** qonuniga muvofiq, eritmaning bir-biridan **dx** oraliqda turgan ikki joyi o`rtasidagi kontsentratsiyalarayirmasi **dc** bo`lsa, eritmaning katta kontsentratsiyalijoyidan kichik kontsentratsiyali joyiga **q** yuza orqali **dt** sekundda o`tadigan modda miqdori **dm** ni (mol` hisobida, 1 molda **6,024\*10<sup>23</sup>** kolloid zarracha mavjud) quyidagi tenglama bilan hisoblab topish mumkin:

$$dm = \frac{D_q * dc}{dx * dt} \quad (2.4)$$

Bunda **dc / dx** cheksiz kichik diffuziya yo`li **dx** da kontsentratsiyaning kamayishi bo`lib, u kontsentratsiya gradienti deyiladi: **D**- gradient birga teng bo`lganda vaqt birligida (1 sek) yuza birligi (1 sm<sup>2</sup>) orqali o`g gan modda miqdorini ko`rsatadi va diffuziya koefitsienti deyiladi. Diffuziyajarayonida kontsentratsiya o`zgargan sari uning gradienti **dc / dx** ham o`zgaradi. U holda kontsentratsiyaning vaqt bo`yicha o`zgarishi Fikning ikkinchi qonuni asosida topiladi:

$$\frac{dc}{dt} = D * \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2.5)$$

Diffuziya koefitsienti uchun **Eynshteyn** tomonidan **1908 yilda** quyidagi formula chiqarilgan:

$$D = \frac{RT}{N} * \frac{1}{6\pi r\eta} \text{ ёки } D = \frac{kT}{6\pi r\eta} \quad (2.6)$$

bu yerda **N**—Avogadro soni, **R**— gaz konstantasi, **T**— mutloq harorat, **\eta**— disperszion muhitning qovushoqligi, **r**—zarracha radiusi, **k**—Bol`tsman konstantasi (**k = 1,3806\*10<sup>-23</sup>J/grad**).

Formuladan muhit haroratining ko`tarilishi bilan diffuziya tezligining ortishi, muhit qovushoqligining ortishi bilan esa diffuziya tezligining kamayishini ko`rish mumkin. Zarracha radiusi va muhitning qovushqoqligi ma`lum bo`lsa, bu formula yordamida diffuziya tezligini hisoblab chiqarish va aksincha, diffuziya

tezligi ma`lum bo`lganda kolloid zarrachalarning radiusini hisoblab topish mumkin. Bu usul zarracha radiusini aniqlashning diffuzion usuli deb ataladi. Hozirgi vaqtda kolloid zarrachalarning radiuslarini topish uchun diffuzion usuldan keng foydalilanadi. Zarrachalarning hajmini hisoblab topgandan keyin uni zarrachalarning zichligiga va Avogadro soniga ko`paytirib, kolloidning molekulyar massasini aniqlash mumkin:

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho * N \quad (2.7)$$

**p**-zarracha moddasining zichligi, **M**-kolloidning molekulyar massasi. Masalan, oqsillarning ana Shu usulda topilgan molekulyar massasi (50000-70000) ularning krioskopik usulda topilgan taqribiy molekulyar massasiga yaqinkeladi. Shunday qilib, diffuziya hodisasi kolloid zarrachalar o`lchamlarini va molekulyar massasini aniqlashdakatta ahamiyatga ega.

**Fluktuatsiya** – sistemaning mikrohajmda zichlik, kontsentratsiya yoki boshqa parametrlarining o`rtacha muvozanatqiyatdan o`z holicha chetlashishidir. **Svedberg** oltin zolining 1000  $\text{mkm}^3$  dagi zarrachalar sonini aniqlashdagi fluktuatsiyani kuzatayotib, zarrachalar soni o`rtacha 1,545 ekanligini, lekin ayrim vaqtarda u 0 dan 7 gacha o`zgarishinii aniqladi. Buning sababi Shundaki, zarrachalarning betartib harakati alohida olingan mikrohajmga zarrachalarning tasodifan ko`p yoki kam tushib qolishidir.

Demak, fluktuatsiya diffuziyalanish hodisasining aksidir, lekin Shu bilan bir vaqtda ularning ikkalasi ham issiqlik harakatining natijasidir. Agar diffuziyalanish har qanday o`z-o`zidan boruvchi jarayon bo`lsa, termodinamika ikkinchi qonuniga binoan qaytmas jarayon bo`lishi kerak, ammo fluktuatsiya termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik xarakterga ega ekanligini ko`rsatadi, ya`ni uni alohida yakka zarrachalarga yoki ularning kichik bir guruhiga tatbiq qilib bo`lmaydi. Ikkala holda ham materialistik dialektika qonunlaridan biri - qarama-qarshiliklar birligi qonunining isbotini ko`ramiz.

## **17.6-§. Kolloidlarning optik xossalari.**

**Kolloid eritmalarining rangi. Yorug`lik nurining tanlanib yutilish xodisasi.** Kolloidlarning optik xossalari qatoriga yorug`likning kolloid eritmalarida tarqalishi, kolloid eritmalarining rangi, yorug`likning kolloidlarga yutilishi, qutblangan yorug`lik tekisligining aylanishi hamda ulstramikroskopik, elektronikroskopik va rentgenografik xossalari kiradi. Zollarga rangdorlik xossalari xos. Zollarning o`tayotgan yorug`likdagiranggi disperslik darajasiga, zarrachalarning kimyoviy tabiatini va shakliga bog`liq hollarda o`zgaradi.

Disperslik darajasi yuqori bo`lgan metall zollarining ranggi, odatda, qizil va to`q sariq, disperslik darajasi past bo`lgan metall zollari binafsha va ko`k tusli bo`ladi. Masalan, oltinning disperslik darajasi yuqori bo`lgan zollari qizil tusli bo`lib, disperslik darajasi past bo`lgan zollari binafsha va ko`k tuslidir.

Metall zollarining o`tayotgan yorug`likdagi rangi yutilgan nurning to`lqin uzunligiga ham bog`liq. Masalan, oltinning yuqori dispers zoli orqali oq nur o`tganda, zol to`lqin uzunliklari **5500 – 5100 A<sup>0</sup>** bo`lgan yashil nurlarnigina yutadi. Shu sababli zol qizil tusga kirib turadi. Oltinning disperslik darajasi past bo`lgan zollari orqali oq nur o`tganda zol to`lqin uzunligi **5870 – 5750 A<sup>0</sup>** bo`lgan sariq nurlarni yutadi. Sariq rang uchun qo`shimcha rang ko`k rang bo`lganligidan, buzol ko`k ranglidir. Agar oltin zolining disperslik darajasi juda yuqori bo`lsa, uto`lqin uzunliklari **4800 – 4500 A<sup>0</sup>** bo`lgan ko`k nurni yutadi. Shu sababli bunday zol sariqtusda bo`ladi, chunki sariq rang ko`k rang uchun qo`shimcha rangdir. Projektor nuri, tuman, tutun, havo ranglidir. Osmomonning ko`k tusda bo`lishiga sabab quyosh nuri havo qavatlarida tarqalishidir.

**Kolloidlarning rangiga ta`sir etuvchi omillar. Kolloid eritmalarida yorug`likni yoyilishi. Tindal` Faradey effekti. Reley qonuni.**

**Kolloid eritmalarida yorug`likning tarqalishi.** Jismga tushayotgan yorug`likning to`lqin uzunligi jism zarralariga qaraganda ancha kichik bo`lsa,

yorug'lik optika qonunlariga muvofiq, jismdan qaytadi. Lekin jism zarrachalarining kattaligi tushayotgan yorug'likning to'lqin uzunligidan ancha kichik (masalan, uning 0,1 qismi qadar) bo`lsa, bu holda sodir bo`ladigan optik hodisalar ichida yorug'likning tarqalishi asosiy o`rin tutadi. Shuning uchun kolloid dispers va dag'al dispers sistemalar ko`zga ko`rinadigan yorug'lik nuri bilan yoritilganida, dispers fazasi zarrachalari tushayotgan yorug'lik nurlarini tarqatib yuboradi.

Dispers sistemadan intensiv yorug'lik nuri o'tkazib, sistemani yorug'lik nuri yo`nalishiga nisbatan biror burchak bilan qaraganimizda sistema ichida yorug' konusni ko`ramiz. Bu hodisa **Tindal`-Faradey effekti** deb ataladi.

Tindal` - Faradey effektini ko`rish uchun to`rt qirrali shisha idishga dispers sistema solinib qora parda oldiga qo`yiladi va proektsion chiroq (fonar) bilan yoritiladi. Bu tajribada yorug' konus hosil bo`ladi, chunki kolloid zarralarga tushgan yorug'lik zarrachalar tomonidan tarqa-tiladi, natijada har qaysi zarracha xuddi yorug'lik beruvchi nuqtadek bo`lib ko`rinadi. Mayda zarrachalarning yorug'-lik tarqatish hodisasi **opalestsentsiya** deyiladi. CHin eritmalarda, toza suyuqliklar aralashmasida yorug'lik nihoyatda kam tarqaladi va Tindal`-Faradey effekti kuzatilmaydi. Ba'zan tashqi ko`rinishga qarab kolloid eritmani chin eritmadan farqlab bo`l-maydi va bunda Tindal`-Faradey effektidan foydalaniladi. Tindal`-Faradey effektining intensivligi zolning disperslik darajasi ortishi bilan kuchayadi, disperslik ma'lum darajaga borganda maksimumga yetib keyin pasayadi.

Dag'al dispers sistemalarda (ularning zarrachalari yorug'lik to'lqin uzunligidan katta bo`lganligi sababli) muhit zarracha chegarasida yorug'likning tartibsiz qaytishi va betartib sinishi natijasida yorug'likning tarqalish hodisasi kuzatiladi. Dag'al dispers sistemalarda to'lqin uzun-liklari turlicha bo`lgan nurlar bir xilda tarqaladi. Agarsistemaga oq nur tushsa, sistemadan tarqalgan nur ham oqbo`ladi. Lekin kolloid eritma zarrachalarining o'lchamlari yorug'likning to'lqin uzunligidan kichik bo`lgani uchun difraktsiya hodisasi, ya'ni yorug'lik zarrachani

«**o`rab o`tib**» o`zyo`nalishini o`zgartirish hodisasi vujudga keladi, natijada yorug'lik tarqaladi (**opalestsentsiya**).

Kolloid zarrachalardan nuringtarqalish hodisasi o`sha nuring to`lqin uzunligiga bog'liq bo`ladi. Reley qonuniga muvofiq, kolloid sistema orqali yorug'lik o'tganida difraktsiya tufayli tarqalgan yorug'likning intensivligi kolloid zarrachalarning soniga, zarracha hajmi kvadratiga mutanosib bo`lib, tushayotgan nur to`lqin uzunligining to`rtinchi darajasiga nomutanosibdir:

$$I = kI_0 \frac{vv^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2 \quad (2.14)$$

bunda  $I_0$ —yorituvchi nur ravshanligi (intensivligi),  $I$ —kolloid zarrachadan tarqalayotgan nur intensivligi,  $v$ —sistemaning hajm birligidagi zarrachalar soni,  $v^2$ —har qaysi zarrachaning hajmi,  $n_1$ —kolloid zarrachani hosil qilgan moddaning yorug'likni sindirish koeffitsienti,  $n_2$ —dispersion muhitni hosil qilgan moddaning yorug'likni sindirish koeffitsienti,  $k$ —mutanosiblik koeffitsienti.

Bu tenglamadagi  $n_1$  ning qiymatigina moddaning kimyoviy tabiatiga bog'liq. Agar dispers faza moddasining yorug'likni sindirish koeffitsienti dispersion muhitning yorug'likni sindirish koeffitsientiga teng bo`lsa, bunday sistemada Tindal`-Faradey effekti ko`rinmaydi. Ikki faza moddalarining yorug'likni sindirish koeffitsientlari o`rtasidagi ayirma qanchalik katta bo`lsa, Tindal`-Faradey effekti Shunchalik ravshan ko`rinadi.

Reley tenglamasi zarrachalarning radiusi yorug'likto`lqin uzunligining 0,1 qismidan katta bo`lмаган kolloid eritmalar uchungina qo`llanila oladi. Reley tenglamasidan ko`rinib turiblik, yoyilgan nuring to`lqin uzunligi tushayotgan nur to`lqin uzunligining to`rtinchi darajasiga nomutanosib bo`lganligi sababli yoyilish jarayonida ancha qisqa to`lqin uzunligiga ega bo`lgan nur kelib chiqadi. Shu sababli kolloid eritmani yon tomondan polixromatik (ya`ni oq) nur bilan yoritilganida kolloid eritma zangoriroq tusga ega bo`ladi. Bu tenglama ko`k (zangori, yashil) nur beruvchi chiroqlar sirini tuShunishga ham imkon beradi. To`lqin uzunligi qisqa nur yoyilganida yanada qisqa to`lqin uzunlikli zangori nur

hosil bo`ladi. Agar zangori nur tarkibida chang, bulut, tutun yoki tuman bo`lgan havo qatlamidan o`tsa, bu nur batamom yoyilib ketadi. Shu sababli yashil nur yo`l ochiqligi haqida xabar beradi. Qizil nur esa kam darajada yoyilishi sababli yo`l berkligidan xabar berish uchun qo`llaniladi.

### **Kolloid eritmalarni o`rganishda nefelometr va ultramikroskopning ahamiyati. Ultramikroskopiya.**

Kolloid eritma zarrachalarining o`lchami 100 nm dan ( $1000\text{A}^0$ ) kichik bo`ladi, ammo ko`zga ko`rinadigan yorug'lik to`lqini-ning uzunligi 380-760 nm orasida bo`ladi. Shu sababdan oddiy mikroskop vositasida kolloid eritma zarrachalarini ko`rib bo`lmaydi.

1903 yilda Zigmondi Tindal`-Faradey effektidan foydalanib, ultramikroskop yasadi. Oddiy mikroskop bilan ultramikroskop orasidagi asosiy farq Shundaki, oddiy mikroskopda ko`rildigan jism yorug'lik manbai bilan mikroskop oralig'iga qo`yiladi, ultramikroskopda esa yon tomondan yoritiladi, demak kolloid zarrachalar tomonidan tarqatilgan yorug'lik ko`rinadi. Ultramikroskopda manbadan tushayotgan nur bilan ko`rinadigan nur bir-biriga perpenlikulyar bo`ladi va manbadan chiqqan nur mikroskopga tushmaydi, Shuning uchun bu mikroskopda qorong'ulik ko`rinadi. Agar manbadan chiqqan nur kolloid zarrachaga tushsa, zarracha nurni tarqatadi, zarrachaning o`zi esa yorug'lik manbai bo`lib xizmat qiladi. Shuni ham ta'kidlash lozimki, ultramikroskopda zarrachaning o`zini emas, Shu zarracha tomonidan tarqatilgan nur ko`rinadi. Ultramikroskop yordamida faqat ma'lum hajmdagi kolloid zarrachalarning soni hisoblanadi, lekin har qaysi zarrachaning shakli va katta-kichikligini bevosita aniqlab bo`lmaydi. Ammo, ba`zi usullardan foydalanib, bu usulda olingan natijalar asosida zarrachalarning o`lchamini taxminan hisoblab topsa bo`ladi. Kolloid sistemalar polidispers bo`lganligi uchun hamma vaqt zarrachalarning o`rtacha radiusi topilali.

Ultramikroskop yordamida hajm birligidagi zarrachalar soni **n** ni hisoblab topish mumkin. Dispers fazasi moddasining zichligi **d** va kolloid eritmaning massa kontsentratsiyasi **S** ma'lum bo`lsa, zarracha hajmini hisoblab topish qiyin emas:

$$V = \frac{c}{nd} \quad (2.15)$$

Agar zarracha sfera shakliga ega deb faraz qilsak, uning hajmi  $\frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{c}{nd}$  ga teng bo`ladi (bunda  $r$ -zarrachalarning o`rtacharadiusi); binobarin

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{c}{nd} \text{ kub shaklidagi zarracha uchun}$$

$$I^3 = v \text{ yoki } I = \sqrt[3]{v} \text{ sferik zarracha uchun}$$

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = V \text{ yoki } r = \sqrt{\frac{3v}{4\pi}}$$

bo`ladi. Ultramikroskop bilan o`lchamlari 3 nm gacha bo`lgan zarrachalarni kuzatish mumkin. Kolloid zarrachalarning shaklini elektron mikroskop yordami bilangina aniq ko`rish mumkin.

**Nefelometriya.** «Opalestsentsiya» hodisasiga asoslanib, kolloid eritmalarining kontsen-tratsiyasini va kolloid zarrachaning o`rtacha kattakichikligini aniqlaydigan asbob **nefelometr** yaratilgan. Agar ma'lum nur manbaidan foydalanilsa, aniqdispers faza va aniq dispersion muhitlar uchun Reley tenglamasiga kiradigan ba'zi kattaliklar ( $n_1, n_2, p, \lambda$ ) o`zgarmay qoladi. Shunda Reley tenglamasi quyidagi qisqa shaklni oladi:

$$I = K * C * V * I_0$$

$$\text{bu yerda } K = \frac{24\pi^3}{\rho\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 = \text{Const.} \quad (2.16)$$

Nefelometrik tekshirish uchun ikkita bir xil tsilindrik idish olib, ularning biriga kontsentratsiyasi ma'lum (standart) kolloid eritma, ikkinchisiga tekshirish uchun berilgan kolloid eritma solinadi. Ikkala idish birgina yorug'lik manbaidan yoritiladi. Ikkala kolloid eritmada yoyilgan nur doira shaklidagi ravshan sirtga tushadi. Doiraning yarmini standart eritmada borayotgan yopiq nur egallaydi, ikkinchi yarmini tekshirilayotgan kolloid eritmadan borgan nur yoritadi. Okulyardan ko`rinadigan ikkita yarim doiraning biri yorug'roq, ikkinchisi xiraroq

bo`ladi. TSilindrik shisha idishlardan birini (maxsus moslama yordami bilan) yuqoriga ko`tarish yoki pastga tushirish orqali idishdagi kolloid eritmalarining yoritilayotgan balandliklarini o`zgartirib ikkala yarim doirani birdek yoritish mumkin. Faraz qilaylik, bu balandliklar  $\mathbf{h}_1$  va  $\mathbf{h}_2$  bo`lib, ikkala eritmadi kolloid zarrachalarning hajmlari bir-biriga teng bo`lsin, u holda ikkala eritma uchun  $K^* = KV = \text{Const}$  bo`ladi. Doiraning ikkala yarim qismlari bir xilda ravshanlikka ega bo`lganligi sababli

$$I_1 = I_2 = K^* C_1 * I_{01} = K^* C_2 * I_{02} \quad (2.17)$$

ga ega bo`lamiz. Bu yerda,  $I_{01}$ —sinaladigan eritmadi yorug'lik kuchi,  $I_{02}$  — standart kolloid eritma solinadigan idishdagi yorug'lik kuchi,  $S_1$ — sinaladigan eritma kontsentratsiyasi,  $S_2$ — standart kolloid eritma kontsentratsiyasi. Yuqoridagi tenglamani o`zgartirib, quyidagicha yozamiz:

$$C_1 = C_2 \frac{I_{02}}{I_{01}} = C_2 \frac{h_2}{h_1} \quad (2.18)$$

Demak,  $C_1 = C_2 h_2 / h_1$  asosida  $C_1$  ni hisoblay olamiz.

**Elektron mikroskop** 1934 yilda kashf qilingan. Elektron mikroskopning yaratilishini De-Broyl tenglamasining qo`llanilish samarasi deb qarash mumkin. Agar  $\lambda = q/h / mv$  tenglamadagi

$$v = \sqrt{\frac{2me}{m}} \text{ deb olsak,}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mev}} \text{ kelib chiqadi.}$$

Demak, elektronning harakat to`lqin uzunligi berilgan elektr kuchlanishga nomutanosibdir.  $V$  bir necha ming (hatto million) volbt bo`lishi mumkin. Natijada juda kichik to`lqin uzunligiga ega bo`lgan elektronlar oqimi hosil bo`ladi. Elektron mikroskopda yorug'lik nuri o`rnida elekt-ronlar oqimidan foydalaniladi, chunki ularni elektromagnit yordamida boshqarish qulay. Bu mikroskopda katoddan

chiqqan elektronlar oqimi elektromagnit g'altakning magnit maydoniga keladi. Bu maydon elektronlarni yig'ib, tekshirilayotgan jismga yuboradi. Elektronlar jismning zinch qismlaridan kam, zinch bo`lmagan qismlaridan ko`p o'tib, ikkinchi va uchinchi magnit maydonlariga boradi, natijada ekranda yoki fotoplastinkada jismning kattalashgan tasviri hosil bo`ladi. Elektron mikroskop jismni 100000 va undan ham katta qilib ko`rsatadi. Bu asbobdan foydalanib, kolloid zarrachalarni va hatto polimer molekulalarini, metall hamda qotishmalarining sirt tuzilishini, virus va mikroblarni, xullas, 0,5-1 nm kattalikdagi zarrachalarni ko`rish mumkin. Kolloid zarrachalarning ichki strukturasi va uning turli jarayonlar vaqtida o`zgarishi rentgenografiya va elektronografiya usullari yordamida aniqlanadi.

**Rentgenografiya va elektronografiya.** Kolloid sistemalarni tekshirishda bu usullarning biri rentgen nurlarining, ikkinchisi esa elektronlar oqimining qo'llanilishiga asoslangan. Rentgenografiya usulidan foydalanib, kolloid zarrachalarning ichki tuzilishi haqida ma'lumot olish mumkin. Kolloid zarracha o'lchamlari nihoyatda kichik bo`lganligi uchun kolloid sistemalarning rentgenografiya yordamida olingan Laue diagrammalari u qadar aniq chiqmaydi; ko`pincha bu sohada Debay-Sherrer diagrammalarini hosil qilish bilan chegaralanadi. Debay-Sherrer diagrammalarini tekshirish yo`li bilan xilma-xil kolloidlarning ko`pchiligi kristall tuzilishga ega ekanligini aniqlash mumkin bo`ldi. Ayniqsa og'ir metallarning zollari va ularning birikmalaridan hosil bo`lgan zollarni tekshirish samarali natijalar berdi. Buning sababi Shundaki, rentgen nurlari og'ir metall atomlariga tushganida nur nihoyatda kuchli yoyiladi. Bu hodisaga dispersion muhit u qadar halal bermaydi. Rentgenografiya usuli yuqori molekulyar birikmalarни (ayniqsa, tabiiy va sintetik polimerlarni) va bo`kish hodisasini tekshirishda katta ahamiyat kasb etadi. Xususan, penitsillin, vitamin V<sub>12</sub>, gemoglobin kabi murakkab moddalarning tuzilishi faqat rentgen-struktur tahlil usuli asosida aniqlanadi. Rentgenografik usullarni takomillashtirish yo`li bilan oqsil molekulalarining o'lchamlari va ularning gidratlanishi haqida qimmatli ma'lumotlar qo`lga kiritildi.

Kolloidsistemalarning dispers fazalar sirtini tekshirishda elekt-ronografiya usullaridan foydalaniladi.

### 17.7-§. Dispers sistemalarning sirt hodisalari.

#### **Kolloid kimyoda fazalararo sirtlarda sodir bo`ladigan jarayonlarni o`rganish asosiy vazifa ekanligi.**

Fazalarga ajralish yuzasi juda katta bo`lgan sistemalarda sirt hodisalar muhim ahamiyatga ega. Tadqiqotlarning ko`rsatishicha ular modda tabiatiga va sirt qiymatiga bog`liq. Kolloid eritmalar yuqori dispers sistemalar sinfiga mansub va Shuning uchun ular dispers fazalariga zarrachalarining juda katta sirtiga ega. Kolloidlarning sirti haqida tasavvurga ega bo`lish uchun  $1\text{sm}^3$  hajmli qattiq jismni maydalash natijasida hosil bo`lgan zarrachalar tomonlari yuzasini hisoblab ko`ramiz. Maydalanganda zarrachalarning jami hajmi o`zgarmay qoladi, lekin ularning sirti keskin ortib ketadi. Jadvaldan ko`rinib turibtiki, agar  $1\text{sm}^3$  moddani maydalaganda hosil bo`lgan har bir zarracha (kubik) ning qirrasi  $0,0000001 \text{ sm}$  ga teng bo`lsa, u holda hamma zarrachalarning umumiy sirti  $60000000 \text{ sm}^2$  bo`ladi.

Yuqori dispers geterogen sistemalarda sirtning bunday ortib ketishi sirt energiyasining ortishi bilan bog`liq. Bu bog`liqlikni quyidagicha keltirib chiqarish mumkin. Faraz qilaylik, qandaydir zarrachaning umumiy zahira energiyasi  $Y_e$  qiyatiga ega bo`lsin. Bu qiyat ikki qo`shiluvchidan -massa (yoki hajm) energiyasi  $Y_M$  va sirt energiyasi  $E_S$  dan iborat bo`ladi.

$$E = E_M + E_S \quad (2.19)$$

Massa yoki hajm energiyasi  $E_M = K_M = K_* V$  dan iborat, bu yerda  $MvaV$  moddaning massa va hajm energiyasi. Sirt energiya (yoki erkin sirt energiya) ikki ko`paytuvchidan: intensivlik omili sifatida **sirt taranglik  $\sigma$**  va hajm omili sifatida sistemaning umumiy sirti  $S$  qiyatidan iborat, ya`ni:

$$E_S = \sigma * S \quad (2.20)$$

**Moddaning disperslik darajasi ortishi bilan solishtirma va jami sirtining o`zgarishi.**

<b>Qirrasining uzunligi</b>	<b>Zarrachalar (kubiklar) soni</b>	<b>Jami sirt <math>\text{sm}^2</math></b>	<b>Solishtirma sirt, <math>\text{sm}^2/\text{g}</math></b>
1	1	6	6
$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^1$
$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^2$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$
$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^6$
$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{21}$	$6 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^7$
$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{24}$	$6 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^8$

(2.20) tenglamani hisobga olgan holda (2.19) ni quyidagicha yozish mumkin:

$$E = K \cdot V + \sigma \cdot S \quad (2.21)$$

Bu tenglamani  $V$  ga bo`lib, bir birlik hajmga (solishtirma sirt energiya) to`g`ri kelgan umumiy zahira energiyasi  $E_V$  ni hosil qilamiz:

$$\frac{E}{V} = E_V = \frac{KV}{V} + \frac{\sigma S}{V} \quad (2.22)$$

yoki

$$E_V = K + \frac{\sigma S}{v} \quad (2.23)$$

Demak, agar zarracha hajmi  $V$  katta bo`lsa, ikkinchi a`zo juda kichik qiymatga ega bo`ladi va uni hisobga olmasa ham bo`ladi, va aksincha, agar disperslik darajasi yuqori bo`lganda zarracha hajmi  $V$  juda kichik bo`lsa, zarracha energiyasi asosan sirt energiyasiga bog`liq bo`ladi. Boshqacha aytganda, yirik

zarrachalardan iborat sistemalarda hajmiy, ya’ni massa bilan bog’liq bo`lgan energiya ustun bo`ladi, mayda zarrachali (yuqori dispers) sistemalarda sirt energiya ustun bo`ladi.

Dispers fazani molekula yoki ionga maydalash fazalarga ajralish sirtining yo`qolishiga olib keladi. Bunda (2.23) tenglamaning ikkinchi a’zosi nolga teng bo`lib qoladi. Shunday qilib, kolloid-dispers sistemalar juda katta erkin sirt energiya  $\sigma * S$  ga ega bo`ladi, chunki hatto nihoyatda kichik kontsentratsiya, masalan, 0,001% da ham bir litr zoldagi umumiy ajralish sirti  $S$  o`nlab kvadrat metrlarni tashkil etishi mumkin.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq, ortiqcha erkin energiyaga ega bo`lgan sistemalarda zahira energiyani kamaytiruvchi jarayonlar o`z-o`zicha sodir bo`lishi mumkin. Sirt energiya ikki qiymat:  $\sigma_{va}S$  lar ko`paytmasi bilan ifodalanishi tufayli uning kamayishi sirt birligiga to`gri keladigan erkin energiyaning kamayishi hisobiga, ya’ni  $\sigma$  yoki dispers faza zarrachalari sirti  $S$  qiymatining kamayishi hisobiga bo`lishi mumkin. Kolloid - dispers zarrachalar umumiy sirtining kamayishi zarrachalarning o`z-o`zidan yiriklashishiga, ya’ni koagullanishga olib keladi. Sirt taranglik  $\sigma$ ning kamayishi dispersion muhitdan sirtga molekula yoki ionlarning tortilishi hisobiga sodir bo`ladi.

Kolloid kimyoda fazalararo sirtlarda sodir bo`ladigan jarayonlarni o`rganish muhim vazifa deb qaraladi, chunki dispers sistemalarning geterogenlik yoki ko`p fazalik belgisi kolloid kimyoda fazalararo satxlar, satx qavatlar mavjudligini ta’minlovchi belgi sifatida namoyon bo`ladi. Kolloid zarrachalar juda katta satxga ega, Shuning uchun ular satxiy energiyaga ega. Satx o`zgarishi bilan satxiy energiya xam o`zgaradi. Fazalararo satx kattaligining ayni faza xajmiga bo`lgan nisbati solishtirma satx deb ataladi:

$$S_{sol} = \frac{S}{V} \quad (2.24)$$

Masalan hajmi 1 sm<sup>3</sup> bo`lgan kubning har qaysi sirti 1sm<sup>2</sup> dan, jami 6 sm<sup>2</sup> ga teng bo`ladi. Agar uni 10 bo`lakka bo`lsak, uning hajmi o`zgarmaydi, lekin uning

sirti  $60 \text{ sm}^2$  bo`lib qoladi, bu esa liofob kolloidlarning xarakterli xususiyatlaridan biridir.

Fazalararo satxning mavjudligi sirt taranglik birligidan xabar beradi. Suyuqlik o`z sirtini mumkin qadar kamaytirishga intiladi. Demak, suyuqlik sirtini kattalashtirish uchun ish sarf qilish kerak. Suyuqlik sirti kamayganda energiya ajralib chiqadi. Demak, suyuqliknинг sirt qavati ma'lum energiya zapasiga ega va uni suyuqliknинг sirt energiyasi deyiladi.

Suyuqlik sirtini  $1 \text{ sm}^2$  kattalashtirish uchun sarf bo`lgan energiya miqdori Shu suyuqliknинг sirt taranglik koeffitsenti yoki sirt tarangligi deyiladi. Sirt taranglikning o`lchamligi sirt birligiga to`g`ri keladigan energiya miqdori bilan ifodalanadi: ST sistemasida  $\text{erg} / \text{sm}^2 = \text{din} \cdot \text{sm} / \text{sm}^2 = \text{din} / \text{sm}$  bilan, SI sistemasida  $\text{Dj} / \text{m}^2 = \text{N} \cdot \text{M} / \text{m}^2 = \text{N} / \text{M}$  bilan ifodalanadi.  $1 \text{ Dj} / \text{m}^2 = 1000 \text{ erg} / \text{sm}^2 = 1 \text{ N} / \text{M} = 1000 \text{ din} / \text{sm}$  ekanligini nazarda to'tish kerak. Sirt tarangligining kelib chiqish sababi suyuqlik molekulalari orasidagi bog`lanishdir. Ayni modda molekullari orasidagi bog`lanish qancha kuchli bo`lsa, ularning sirt tarangligi shuncha katta qiymatga ega bo`ladi.

**Ho`llanish.** Sirt hodisalarga qattiq jism sirtining suyuqlik bilan qo`llanishi (yoki qo`llanmasligi) ham kiradi. Qattiq sirtga suyuqlik tomchisi tomizilganda qattiq jism va suyuqlik molekulalari orasida tortishish kuchlari yuzaga keladi. Agar bu tortishish kuchlari suyuqlik molekulalari orasidagidek katta bo`lsa, suyuqlik tomchisi sirtda yoyilib ketadi, ya`ni suyuqlik qattiq jismni qo`llaydi. Agar suyuqlik molekulalari orasidagi tortishish kuchlari qattiq jism va suyuqlik molekulalari orasidagi tortishish kuchlaridan katta bo`lsa, suyuqlik sirti ho`llamaydi.

Ho`llanish (yoki ho`llanmaslik) darajasi tomchining shaklini belgilaydi. Suyuqlik tomchisi sirt bilan hosil qilgan burchak ho`llanish burchagi deb ataladi.

Qattiq sirt suyuqlik bilan ho`llanganda bu burchak **O** o`tkir, ho`llanmaganda esa o`tmas bo`ladi. Agar sirt suv bilan ho`llansa, bunday sirt gidrofil deyiladi. Gidrofil sirtli moddalarga olmos, kvarts, shisha, sellyuloza va boshqalarni misol qilib keltirish mumkin. Qutbsiz suyuqliklar bilan ho`llanadigan sirtlar gidrofob

yoki oleofil sirt deb yuritiladi. Bularga parafin va boshqa qattiq uglevodorodlar bilan bir qatorda talk, grafit, oltingugurtni kiritish mumkin.

Sirtlarga sun'iy ravishda ho'llanish yoki ho'llanmaslik xossalarini berish mumkin. Sirtning suv bilan ho'llanishining ortishi, gidrofillanish, kamayishi gidrofoblanish deyiladi. Masalan, biron-bir uglevodorod sirtining suv bilan ho'llanishini yaxshilash maqsadida sirt-faol modda (**SFM**) qo'shiladi. **SFM** gidrofil sirtda o'zining qutbsiz ralikali bilan, qutbli (gidrofil qismi bilan) suvga adsorblanadi (yutiladi). Agar adsorbsion ta'sir yetarli darajada mustahkam bo'lsa, gidrofob sirt **SFM** molekulalarining monomolekulyar qavati bilan gidrofil guruhlar yuqoriga qaragan holda qoplanadi. Bunda sirt suv bilan ho'llanadi, ya'ni gidrofil bo'ladi. Xuddi Shu mexanizm bo'yicha sirtni gidrofoblash mumkin. Bu vaqtida SFM molekulalari o'zining qutbli guruhlari bilan adsorblanadi, molekulaning uglevodorodli qutbsiz qismi esa sirtga gidrofoblik xossasini beradi.

**Sirt aktiv modda eritmalarining xossalari. Eritmalaring sirt tarangligini kamaytiruvchi moddalar sirt-aktiv moddalar (SAM) deb nom oldi.** SAM molekulalari difil ravishda tuzilgan hamda ancha katta sirt aktivlikka ega bo'lgan organik birikmadan iborat. Barcha SAMlar suvdagi eritmalarini dissotsialish qobiliyatiga qarab asosiy to'rt guruhga bo'linadi:

- 1. Anion;**
- 2. Kation;**
- 3. Amfolit;**
- 4. Noionogen**

Anion SAM suvda dissotsilanib sirt-aktiv anionlar va metall kationlari hosil qiladi. Anion SAMlarga sovun masalan, natriy stearat misol bo'la oladi



Kation SAM suvda dissotsilansa, sirt-aktiv kationlar hosil bo'ladi. Ko'pgina bunday birikmalar zaharli bo'lib, ulardan bakteritsid va dezinfektsiya moddalari sifatida foydalaniladi.

Amfolit SAM tarkibida ikkita funksional guruh bo'lib, ulardan biri kislota va ikkinchisi asos xarakteriga ega. Ular muhitning pH qiymatiga qarab anion sirtaktivlik yoki kation sirtaktivlik namoyon qila oladi.

Noionogen SAMlar aloxida diqqatga sazovordir. «SAM»lar termini xam aynan ana Shularga oid. Kolloid SAMlarning ajoyib hususiyati Shundaki, ular termodinamik jihatdan barqaror kolloid (liofil) dispers geterogen sistemalar hosil qila oladi. Ularning muhim xarakteristikalari quydagilardan iborat:

1. Sirt – aktivligi yuqori;
2. Mitsellalar hosil bo'ladigan kritik kontsentratsiyadan yuqori kontsentratziyalarga ega bo'lган liofil -kolloid eritmalar hosil qila oladi;
3. Kolloid SAMlarning eritmalarida solyubilizatsiya hodisasi kuzatiladi.

Bu hodisaning mohiyati quyidagicha. Agar biror SAMning yetarli kontsentratsiyadagi eritmasiga suvda erimaydigan organik modda (alifatik va aromatik uglevodorod, geptan, kerosin, moy-bo'yog'i va hokazo) solinsa, bu modda kolloid tarzda erib, tiniq eritma hosil qiladi. Kolloid SAMlar kuchli adsorblanish xossasiga ega. Sirt-aktivligini aniqlashda cheksiz suyultirilgan eritma asos qilib olinadi.

## **17.8-§. Adsorbsiya.**

Yuqorida sirt energiya o'z tabiatи jihatidan potentsial energiya bo'lганligi uchun har qanday jism o'zining sirt energiyasini mumkin qadar kamaytirishga intiladi, deb aytgan elik. Shu sababdan, jism sirtida sirt energiyani kamaytiradigan va, demak, sirt taranglikni kamaytiradigan jarayonlar sodir bo'lishi mumkin.

Sirt energyaning kamayishiga olib boruvchi jarayonlardan biri suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa moddalarning yig'ilish hodisasiidir. Suyuqlik yoki qattiq jism sirtida boshqa modda molekulalari, atomlari yoki ionlari yig'ilishi adsorblanish deyiladi. Umuman moddaga tashqaridan boshqa moddalarning yutilishi sorbtsiya deyiladi.

O'z sirtiga boshqa modda zarrachalarini yutgan modda adsorbent (sorbent), yutilgan modda esa adsorbtiv (sorbtiv) deb ataladi. Masalan, ammiakli idishga qizdirilib, so'ngra Sovutilgan ko'mir solinsa, ko'mir ammiakni yutib uning bosimini kamaytiradi. Ko'mirboshqagazlarni ( $H_2S$ ,  $SO_2$ vah.k.) hamyutaoladi. Ayniqsa, havosiz joyda qizdirilgan, ya'ni faollangan ko'mir gazlarni yaxshi yutadi, chunki bunda ko'mirning faol sirti ortadi. N.D.Zelinskiy faollangan ko'mirning adsorbilash xossasiga asoslanib, birinchi jahon urushi davrida protivogaz ixtiro qilgan. Adsorbsiya hodisasi faqat ko'mirgagina emas, balki boshqa barcha govak moddalarga ham xosdir. Masalan, turli gellar o'z sirtiga har xil bo'yoqlarni yutadi. Yutilgan modda zarrachalari hamma vaqt modda sirtida qolavermaydi, ba'zan yutuvchi moddaning ichki tomoniga ham diffuzlanishi mumkin. Agar modda qatgiq jism sirtiga yutilsa, bu hodisa adsorbsiya (fizikaviy adsorbsiya) deb, ichki qismiga yutilsa absorbtsiya deb ataladi. Modda geterogen sistemada (masalan,gaz bilan adsorbent orasida) bo'ladigan kimyoviy reaktsiya tufayli yutilsa, bu hodisa xemosorbsiya deyiladi. Xemosorbsiya, odatda qaytmas jarayonlar jumlasiga kiradi. Bunda adsorbsiyaning issiqlik samarasi kimyoviy birikmalarining hosil bo'lish issiqliklariga yaqin bo'ladi. Ba'zan o'z kritik haroratidan past haroratdagi gaz sorbtsiya vaqtida qattiqjism g'ovaklarida (kapillyarlarda) kondensatlanib suyuqlikka aylanadi. Bu hodisa kapillyar kondensatsiya deyiladi.

Gaz yoki bug' fizikaviy adsorbilanganida quyidagi to'rt belgi kuzatiladi;

- 1) adsorbsianish katta tezlikda boradi;
  - 2) adsorbsianish qaytar jarayon;
  - 3) harorat ortishi bilan adsorbsianish kamayadi;
  - 4) adsorbsianish issiqlik samarasi qiymat jihatidan suyuqlanish yoki bug'lanish issiqliklariga yaqin bo'ladi.
- ⊕ adsorbsianish qattiq jism bilan suyuqlik o'rtasida ;
  - ⊕ qattiq jism bilan gaz o'rtasida ;
  - ⊕ suyuqlik bilan gaz o'rtasida ;
  - ⊕ bir-birida kam eriydigan ikki suyuqlik o'rtasida sodir bo'lishi mumkin.

Adsorbsiya jarayoni (yutilish jarayonlarining xuddi boshqa turlari singari) qaytar bo'ladi. Adsorbsion qavatdagi zarrachalar juda mustahkam joylashgan emas. Ularning ba'zilari adsorbentning tortilish kuchi ta'siridan tashqariga ham chiqib ketishi mumkin, ya'ni adsorbent sirtidan uzilib chiqib ketishi mumkin (desorbsion). Vaqt o'tishi bilan ikkala jarayon sistemani adsorbsion muvozanat holatiga keltirib qo'yadi:

Bundan ma'lum bir vaqt ichida sirt qavatdan chiqib ketayotgan zarrachalarning o'rtacha soni adsorbsion yuqori soniga teng bo'ladi. Adsorbsion jarayoni ekzotermik, Shuning uchun Le-Shatel'e printsipliga muvofiq uni past haroratlarda amalga oshirish yuqori samara beradi. Adsorbsion qaytar va ekzotermik bo'lishi bilan birga nihoyatda kichik faollanish energiyasiga ega, ya'ni past energetik to'siq bilan tavsiflanadi, demak u katta tezlikda boradi. Shu tufayli adsorbsion energetik ji-hatdan qaytar ekzotermik kimyoviy reaksiyalar bilan ko'plab o'xshashliklarga ega, ammo ulardan va xemosorbsiondan nihoyatda kichik issiqlik samarasi bilan farq qiladi.

Ko'pincha adsorbsion tanlash xususiyatiga ega. Masalan, faollashtirgan ko'mir nafaqat ammiakni, hatto xlorni ham yutadi, ammo is gazini adsorbsilmaydi. Shuning uchui oddiy protivogazdan yong'inni o'chirish vaqtida foydalanib bo'lmaydi, chunki yong'in zonasida ko'p miqdorda is gazi bo'ladi.

**Qattiq jism sirtidagi energiya.** Qattiq jism ham suyuqlik kabi sirt energiyasiga, demak sirt taranglikka ega, lekin Shu vaqtgacha qattiq jismning sirt tarangligini aniq o'lchash usuli ma'lum emas.

Bilvosita usullar bilan topilgan natijalarning ko'rsatishicha  $\text{BaSO}_4$  ning sirt tarangligi  $1250 \text{ erg/sm}^2$ ,  $\text{PbF}_2$  niki  $900 \text{ erg/sm}^2$ ,  $\text{CaCl}_2$  niki esa  $2500 \text{ erg/sm}^2$  ga teng.

Qattiq jism sirtida gazning adsorbsionini miqdor jihatdan tavsiflash uchun gaz bosimining kamayishi yoki adsorbent og'irligining ortishi o'lchanadi, chunki adsorbsion vaqtida adsorbentning og'irligi ortadi.

Adsorbentning sirt birligiga ( $1 \text{ m}^2$  ga) yutilgan moddaning gramm-molekula hisobidagi miqdori solishtirma adsorbsiya deyiladi. Solishtirma adsorbsiyani topish uchun adsorbtion muvozanat vaqtida yutilgan modda miqdorini (mol hisobida) adsorbent sirtiga bo'lish kerak:

$$T = \frac{x}{S} \quad 2.26$$

bu yerda **T**—solishtirma adsorbsiya, **x**—yutilgan modda miqdori, **S**—adsorbent sirti. Lekin govak qattiq adsorbentlarning (ko'mir, silikagel va h.k) sirtini o'lchash juda qiyin bo'lgani uchun amalda solishtirma adsorbsiyani topishda yutilgan modda mikdori adsorbent og'irligiga bo'linadi:

$$\frac{x}{m}$$

bunda **x**—yutilgan moddaning gramm hisobidagi og'irligi, **m**-adsorbentning gramm hisobidagi og'irligi. Har qanday adsorbent ma'lum miqdordagi moddani yuta oladi.

Moddaning sirt birligiga ( $1 \text{ m}^2$  ga) yutilishi mumkin bo'lgan eng ko'p miqdori maksimal solishtirma adsorbsiya deyilib,  $\Gamma_x$  bilan belgilanadi. Qattiq jismlarda bo'ladigan adsorbilanish hodisasini tekshirish natijasida qutblangan adsorbentlar qugblangan moddalarni va ionlarni yaxshi adsorbilashi, qutblanmagan adsorbentlar esa qutblanmagan moddalarni adsorbilashi aniqlandi. Agar qutblangan adsorbent sirtida **-COOH**, **-OH**, **-NH<sub>2</sub>**, va Shular kabi qutblangan guruhi bo'lgan organik moddalar eritmali-dan adsorbilansa, bu molekulalarning qutblanmagan ralikallari adsorbent-ga yo'nalgani holda molekulaning qutblangan guruhlari qutblangan suyuqlik-ka tomon yo'naladi. Agar yutiluvchi moddada adsorbent tarkibidagi atom yoki atomlar guruhi bo'lsa, u modda yaxshi adsorbilanadi. Qutblangan va geterogen adsorbentlarning sirti suvni yaxshi, lekin benzolni (qutblanmagan) yomon adsorbilaydi, bular **gidrofil adsorbentlar** deyiladi. Aksincha, adsorbent suvni yomon, lekin benzolni yaxshi adsorbilagan bo'lsa, u **gidrofob** yoki **liofov adsorbent** deyiladi. Masalan, ko'mir gidrofob adsorbentlarning tipik vakili, silikagel esa gidrofil adsorbentlarning vakilidir.

Adsorbilash maqsadlari uchun faollangan ko'mir juda ko'p ishlatiladi. Bu ko'mir g'ovak modda bo'lib, asosan ugleroddan iborat. Turli organik moddalarning havo kirmaydigan joyda qizdirilishidan hosil bo'lgan ko'mirda har xil smolalar bo'lib, ular ko'mirning teshiklarini bekitib qo'yadi. Bu smolalarmi yo'qotib, ko'mirning g'ovakligini oshirish maqsadida ko'mir maxsus ishlanadi, ya'ni faollashtiriladi. Ko'mir faollashtirilgan sharoitiga qarab kislota yoki asoslarni ko'proq adsorbilaydi. Masalan, 900 °C da faollangan toza ko'mir kislotalarni adsorbilaydi; 400-450 °C da faollangan ko'mir asoslarni yaxshi adsorbilab, kislotalarni adsorbi-lamaydi.

N.A.Shilovning fikricha faollangan ko'mir o'z sirtida kislota yoki asoslarni adsorbilishi ko'mirga ishlov berilayotganida uning sirtida birikmalar, ya'ni asos yoki kislota tabiatiga ega bo'lган oksidlar hosil bo'lismidir. A.N.Frumkin fikricha, faollangan ko'mirda xuddi gaz elektrod xossasi kabi xossa bor. Masalan, kislorod ishtirokida faollangan ko'mir xuddi kislorod elektrod vazifasini o'tab, suv ishtirokida o'z sirtiga OH<sup>-</sup> ionlarini ajratib chiqaradi. Bunday ko'mir faqat kislotalarni adsorbilab, asoslarni adsorbilamaydi, ammo vodorod ishtirokida faollangan ko'mir xuddi vodorod elektrod xossalariiga ega bo'ladi, Shuning uchun o'z sirtiga eritmadan H<sup>+</sup> ionlarini ajratib chiqaradi va faqat asoslarni adsorbilaydi.

Adsorbilanish bilan bog'liq ishlarda, ko'mirdan tashqari, silikagel ham ko'p ishlatiladi. Silikagel silikat kislotaning suvsizlantirilgan geli bo'lib, asosan asoslarni adsorbilaydi. Eritmalarda bo'ladijan adsorbi-lanish vaqtida, erigan modda bilan bir qatorda, erituvchi ham adsorbilanishi sababli, erituvchi sifatida suv olinsa, adsorbent sifatida ko'mir (gidrofob) ishlatiladi, aksincha suvsiz eritmalar uchun adsorbent sifatida silikagel (gidrofil) ishlatiladi.

Adsorbilanish jarayoni kimyoviy-texnologiyada katta ahamiyatga ega. Masalan, gaz aralashmalarini ajratib tozalashda faollantirilgan ko'mir, silikagel, kolloid moddalar kabi adsorbentlar ishlatiladi. Adsorbilanish-dan koks gazlaridan benzol olishda foydalaniladi.

**Freyndlix formulasi.** O'zgarmas haroratda qattiq adsorbent sirtiga yutilgan gaz yoki erigan modda miqdori bilan adsorbent og'irligi orasidagi bog'lanish Freyndlixning adsorbsionizotermasi deb ataladigan empirik formula bilan ifodalanadi:

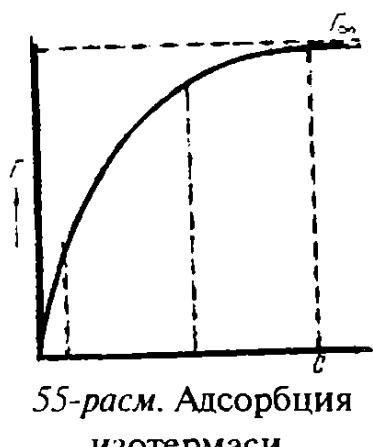
$$\frac{x}{M} = k * C^n \quad 2.27$$

bu yerda,  $x$ —yutilgan moddaning gramm hisobidagi miqdori;

$m$ —adsorbentning gramm hisobida olingan og'irligi;  $S$ —eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi kontsentratsiyasi;  $k$  va  $n$  tajribadan topiladigan o'zgarmas kattaliklar. Kadsorbsionuvchi modda tabiatiga bog'liq. Agar  $S = 1$  va  $m = 1$  bo'lsa,  $k = x$  bo'ladi.  $n$ -ning qiymati 1,5 bilan 5 orasida bo'ladi. **Jadvalda**  $k$  va  $n$  ning qiymatlari keltirilgan. **Jadvalda** hayvon ko'mirida sirka kislotaning ( $25^{\circ}\text{C}$  da) adsorbsionishi misolida Freyndlix formulasi sinab ko'rildi.

### Hayvon ko'mirida adsorbsionishini ba'zi moddalar uchun k va n qiymatlari

Moddaning nomi	k	n
Sirka kislota	2,99	1,92
Atseton	5,12	1,92
Izo-amil spirti	7,93	0,85
Brom	23,12	2,94



**55-rasmida** adsorbsionizotermasining grafigi ko'rsatilgan; bunda abstsissa o'qiga eritmaning kontsentratsiyasi, ordinata o'qiga esa tajribada topilgan solishtirma adsorbsionishi qo'yilgan.

Eritma kontsentratsiyasi past bo'lganda adsorbsionishini ortishi grafikdan ko'rilib turibdi; kontsentratsiyaning ortishi bilan adsorbsionishi kam

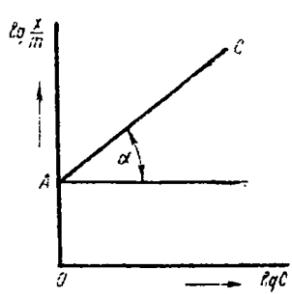
ortadi) nihoyat, ma'lum bir kontsentratsiyadan keyin, garchi kontsentrasiya ortib borsa ham, adsorblanish o'zgarmay qoladi.

### Sirka kislotaning $25^{\circ}\text{C}$ da hayvon ko'mirida adsorblanishi.

S, mol/l hisobida	h/m (tajriba natijasi)	x/m (Freyndlix formulasi bo'yicha)
0,018	0,47	0,47
0,031	0,62	0,65
0,062	0,80	0,80
0,126	1,11	1,08
0,268	1,55	1,49
0,471	2,04	1,89
0,882	2,48	2,47
2,785	3,76	4,01

Freyndlix formulasi asosida adsor bilan ishni hisoblashdan avval bu formulaga kirgan **kvan** konstantalarining son qiymatlarini topish kerak. Buning uchun,

ko'pincha, grafik usulidan foydalanilib formula logarifmik shaklda yoziladi:



56-расм. Фрейндлих формуласининг логарифмик координаталарда чизилган графиги.

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg C \quad 2.28$$

So'ngra absissalar o'qiga  $\lg C$ ni, ordinatalar o'qiga esa  $\lg x/m$  ni qo'yib, **Freyndlix** formulasining log arifmik koordinatalarda chizilgan grafigini hosil qilamiz;

$\lg C$  va  $\lg x/m$  tajriba yo'li bilan topiladi. Formulaning logarifmik shakli birinchi darajali tenglama bo'lganligi uchun  $\lg C$ va  $\lg x/m$  orasidagi bog'lanish grafikda **AC** to'g'ri chizig'i bilan ifodalanadi (**56-рasm**). Grafikdagi **OA** chizig'i  $\lg n$  ga, **a**

burchak tangensi esa  $1/n$  ga tengbo'ladi. Shunday qilib, bir nechta kontsentratsiyalarda  $x/m$  ni aniqlab,  $\lg C_{\text{va}} \lg x/m$  ning grafigidan  $k$  va  $n$  ni topamiz.

Freyndlix formulasi o'rtacha kontsentratsiyalar uchungina to'g'ri natijalar beradi, lekin kichik va katta kontsentratsiyalar, Shuningdek, katta bosim uchun to'g'ri natijalar bermaydi.

**Lengmyur nazariyasi.** 1916 yilda Lengmyur adsorbsionish izotermasi uchun yangi nazariya taklif qildi. Lengmyur nazariyasiga muvofiq:

1. Gaz yoki erigan modda molekulalari qattiq jismning hamma joylariga emas, balki uning **adsorbsion markazlar** deb ataluvchi qismlariga adsorbsionishadi; boshqacha aytganda adsorbsion markaz muvozanatlanmagan kuchga ega, barcha adsorbsion markazlar energetik jihatdan bir-biriga teng ta'sir ko'rsatadi.
2. Adsorbsion kuchlar faqat bir molekula o'lchamga teng masofada o'z ta'sirini ko'rsata oladi: Shuning uchun bu atom gaz fazadan yoki eritmadan yolg'iz bitta atom yoki bitta molekulani tortib olishi mumkin.
3. Molekulalarning adsorbsionish tezligi uch omilga:
  - a) molekulaning 1 sek.da sirtga kelib urilish soniga;
  - b) sirda tasodifan ushlanib qoladigan molekulalar soniga
  - c) sirtning molekulalar bilan band bo'limgan qismiga;

Desorbsionish tezligi esa molekulalarning band joylardan ketish tezligiga bog'liq; adsorbsion muvozanat qaror topganida adsorbsionish tezligi desorbsionish tezligiga teng bo'ladi.

4. Adsorbsionish molekulalar bir-biriga ta'sir ko'rsatmaydi. Adsorbent bilan adsorbsionish molekulalar orasida ta'sir etuvchi kuchlarning tabiatini kimyoviy kuchlarga yaqin bo'ladi. Shu nazariya asosida chiqarilgan Lengmyur formulasi (qattiq jismga gaz adsorbsionish taqdirda) quyidagicha yoziladi:

$$\Gamma = a * \frac{bP}{1+bP} \quad 2.29$$

bu yerda,  $\Gamma$ —adsorbilangan gaz miqdori;  $a$  va  $b$ -shu izotermaga xos o'zgarmas kattaliklar;  $P$ —gaz bosimi.

Lengmyur tenglamasi Freyndlix formulasidagi kamchiliklardan holi. Bu tenglama katta va kichik bosimlarda bo'ladigan adsorbanishni to'g'ri aks ettiradi. Eritmalarda sodir bo'ladigan adsorbsiya uchun Lengmyurformulasi quyidagicha yoziladi:

$$\Gamma = \Gamma_x * \frac{C*k}{1+k*C} \quad 2.30$$

bu yerda,  $\Gamma$ —solishtirma adsorbanish;  $\Gamma_x$ —solishtirmamaksimal adsorbanish;  $C$ —eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi kontsentratsiyasi,  $k$ —konstanta.

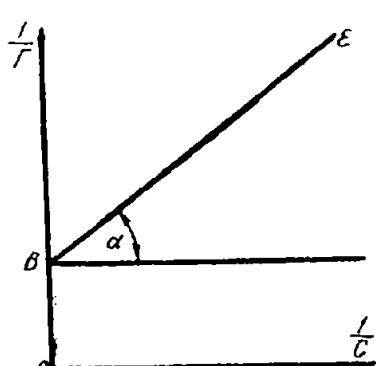
Ba'zan bu formula quyidagicha yoziladi:

$$\Gamma = \Gamma_x * \frac{C}{b+C} \quad 2.31$$

bu yerda,  $b = l/k$ .

Bu formuladagi  $b$  ning fizik ma'nosini topish uchun  $\Gamma = 1/2 \Gamma_x$  bo'lgan holni olaylik. Bu hol uchun  $\Gamma_x = 2\Gamma$  bo'ladi. Bunda Lengmyur formulasi quyidagicha yoziladi:

$$\Gamma_x = 2\Gamma * \frac{\Gamma}{b+C} \quad 2.32$$



57-расм. Ленгмюр тенгламасининг графиги.

bundan  $b = C$  kelib chiqadi. Demak, solishtirma adsorbanish maksimal adsorbanishning yarmiga teng bo'lganida (ya'ni adsorbent sirtidagi barcha faol markazlarning yarmiband va yarmi bo'sh qolganda)  $b$  eritmaning kontsentratsiyasiga baravar bo'ladi.

Lengmyur o'z formulasini tekis sirtli moddalardan (shisha, slyuda) iborat adsorbentlarga gazlarning yutilishi misolida tekshirib ko'rди.

Lengmyur tajribalaridan olingan natijalar uning formulasi bo'yicha topilgan

qiymatlarga bab-baravar bo'lib chiqdi, lekin bundan keyingi tekshirishlar adsorbilanish hodisasi Lengmyur o'ylaganiga qaraganda ancha murakkab ekanligini ko'rsatdi. Lengmyur tenglamasidagi **b** va  $\Gamma_x$  ni aniqlash uchun grafik usuldan foydalaniladi. (**57-rasm**). Buning uchun Lengmyur formulasi quyidagicha yoziladi:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{b}{\Gamma_\infty} * \frac{1}{C} \quad 2.33$$

Tajribadan topilgan  $1/C$  qiymatlar abstsissa o'qiga  $1/\Gamma$  qiymatlar esa ordinata o'qiga qo'yiladi. Hosil bo'lgan grafiqdagi (**57-rasm**) OBchizig'i  $1/\Gamma_\infty$  ga teng; bundan  $\Gamma_\infty$ ni topish mumkin. Grafikdagi **a** burchakning tangensi  $b/\Gamma_\infty$  ga teng.  $\Gamma_\infty$  va **tga** ma'lum bo'lgandan keyin **b** ni hisoblab chiqarish qiyin emas.

Lengmyur nazariyasi gazlarning adsorbilanishi natijasida mono-molekulyar qavat hosil bo'lishini nazarda tutadi va sirtni tekis deb oladi. Lengmyur nazariyasi eritma bilan gaz orasida bo'ladigan adsorbilanish uchun yaxshi natijalar bersada, qattiq jism sirtida gazning adsorbilanishini to'la talqin qila olmaydi.

**Kimyoviy adsorbilanish.** Kimyoviy kuchlar hisobiga amalga oshadigan adsorbilanish **xemosorbtсиya** yoki **kimyoviy adsorbilanish** deb ataladi. Lekin, fizikaviy adsorbilanish bilan kimyoviy adsorbilanish orasiga keskin chegara qo'yish qiyin. Bir adsorbent bilan bir adsorbtiv orasida ma'lum sharoitda fizikaviy adsorbilanish sodir bo'lsa, boshqa biror sharoitda xuddi o'sha ikki modda orasida kimyoviy adsorbilanish kuzatilishi mumkin. Ko'pincha, avval fizikaviy adsorbilanish sodir bo'lib, keyin kimyoviy adsorbilanish yuzaga chiqadi.

Fizikaviy adsorbilanish bilan kimyoviy adsorbilanish orasidagi farqlar quyidagilardan iborat:

- 1) fizikaviy adsorbilanish - qaytar, kimyoviy adsorbilanish -qaytmas jarayondir;

2) fizikaviy adsorbsianishning issiqlik effekti 9-33 kJ/mol atrofida (bu qiyomat moddaning kondensatlanish issiqligiga yaqin keladi). Kimyoviy adsorbsianishda issiqlik samarasi hatto 500 kJ/mol ga yetishi mumkin; bu qiyomat kimyoviy issiqlik samaralariga yaqin keladi;

3) fizikaviy adsorbsianishda o'ziga xoslik, ya'ni tanlab ta'sir etish kam ifodalangan, kimyoviy adsorbsianishda bu xususiyat o'z ifodasini topgan;

4) haroratning o'zgarishi fizikaviy va kimyoviy adsorbsianishga turlicha ta'sir ko'rsatadi: harorat oshganda fizikaviy adsorbsianish susayadi, kimyoviy adsorbsianish, aksincha kuchayadi. Buning sababi Shundaki, xemosorbsiya o'ziga xos faollanish energiyasi (40-120 kJ/mol) talab qiladigan jarayondir. Shuning uchun ham kimyoviy adsorbsianish faollahgan adsorbsianish hisoblanadi. Kimyoviy adsorbsianish kimyoviy kuchlar ta'siriga bog'liq ekanligi sababli uni amalga oshirish ham qiyin, ko'pincha bir xil tarkibli modda adsorbilanganda boshqa tarkibli modda desorbsianadi. Bu yerda adsorbsianish avval adsorbent sirtiga yutilgan moddaning bu sirtdan ketishi emas, balki xemosorbsiya tufayli adsorbent sirtida hosil bo'lган birikmaning parchalanishidan iborat. Xemosorbsiyada sirt molekulalar bilan qancha ko'p to'lib borsa, jarayon uchun Shuncha ko'p energiya talab qilinadi. Bu hol, adsorbent sirtida turli kattalikdagi faollanish energiyalari talab qiladigan turli faol markazlar borligini ko'rsatadi.

Past haroratda fizikaviy adsorbsianish sodir bo'ladi; harorat ko'tarilganda ma'lum haroratda faollangan adsorbsianish boshlanib ketadi va fizikaviy adsorbsianish juda past darajada boradi. Bunda faollangan adsorbsianish uchun xos maksi-mum kuzatiladi. Juda yuqori haroratda adsorbsianish yana kamayadi, chunki bu paytdan boshlab sirtda hosil bo'libqolgan birikmalar parchalana boshlaydi;

5) fizikaviy adsorbsianish asosan Van-der-Vals kuchlari tufayli sodir bo'ladi, adsorbsianish bilan adsorbtiv o'rtasida stexiometrik nisbatlar kuzatilmaydi, kimyoviy adsorbsiyada asosiy rol kimyoviy kuchlar zimmasida bo'ladi.

Kimyoviy adsorbsianish uchun misol tariqasida kislorodning ko'mirga adsorbsianishini keltirish mumkin. Ko'mir sirtida valentliklari band bo'limgan

uglerod atomlari kislorod valent kuchlari orqali birikadi. N.A.Silov bu kabi oraliq mahsulotlarni sirt birikmalar deb atadi. Bu yerda mustaqil yangi faza ham, mustaqil yangi modda ham hosil bo'lmaganligi aniqlandi. Adsorbtiv bilan birikkan atom ayni vaqtida sirtning ichki qismlaridagi atomlar bilan ham birikib turishi ma'lum bo'ldi. O'ziga kislorod yutgan ko'mir qizdirilganida kislorod desorbilanmaydi, balki uglerod oksidlari ajralib chiqadi. Bu hol fizikaviy adsorbilanish bilan kimyoviy adsorbilanish orasiga keskin chegara qo'yish qiyinligidan darak beradi.

### **17.9-§. Kolloid sistemalarning elektr xossalari.**

**Adsorbilanishning tanlanishi va uning biologiyadagi ahamiyati.** Moddalar adsorbilanishi bilan bir-biridan farqqilishini yuqorida aytib o'tlik. Agar bir modda boshqamoddalarga nisbatan yaxshiroq adsorbilansa, ayni Shu adsorbentda uning tanlanishi haqida fikrlash mumkin. Bu amaliyotda katta ahamiyatga ega, chunki bu hodisadan foydalanim murakkab aralashmalardan kerakli moddani ajratib olish mumkin.

Adsorbsion tanlanishga ionli adsorbilanishni misol qilib olish mumkin. Ma'lumki qattiq adsorbentdaodatda adsorbent tarkibiga kirdigan yoki adsorbent bilan umumiyl guruhga ega bo'lgan ionlar adsorbilanadi. Masalan:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$  reaksiyasida hosil bo'lgan  $\text{BaSO}_4$  zarrachalarida  $\text{N}^+$ ,  $\text{S}^{2-}$  yoki boshqa ionlar emas, balki  $\text{SO}_4^{2-}$  yoki  $\text{Va}^{2+}$  ionlari adsorbilanadi.

Bir valentli ionlarga qaraganda ko'p valentli ionlarkuchliroq adsorbilanadi. Agar ionlar valentligi bir xilbo'lsa, u holda ionlarning o'lchamlari va gidratlanish darajasi orasidagi farqlar hisobiga turlicha adsorbilanadi. Bunday ionlar adsorbilanish qobiliyatiga qarab quyidagi qatorlarni hosil qiladi:



Bu xususiyatlar kolloid sistemalardagi stabillash va koagullash jarayonlarida muhim axamiyatga ega. Inson organizmida toksinlar va boshqa moddalarning har xil to'qimalar va hujayralar orqali tanlab adsorbi-lanishi kuzatiladi. Bunga misol qilib botulizm, qoqshol va boshqa kasalliklarni qo'zg'atuvchi toksinlarning tanlab adsorbilanishini olish mumkin. Bu toksinlar avvalo markaziy asab sistemasining hujayralarini shikastlantiradi. Dizenteriyani qo'zg'atuvchi toksinlar esa vegetativ asab sistemasini zararlantiradi; toshmali tifda ko'pincha teri, miya va qisman yurak tomirlari shikastlanadi va hokazo.

Ba'zi fermentlar va biologik faol birikmalarning, juda yaxshi adsorbilanuvchi zahar va toksinlarni organizmga hatto oz miqdorda yuborganda ham organizm faol markazlarining blokadalanishiga olib keladi. Masalan, tsian birikmalarini organizmga yuborish tarkibida temir tutgan nafas fermentlarining blokadalanishi natijasida bir necha sekunddan keyin o'limga olib keladi.

Ba'zi xastaliklarni adsorbsion terapiya usuli bilandavolash ham mumkin. Organizmdagi zararli moddalarnitashqariga chiqarib tashlash uchun bemorga adsorbentlar beriladi. Masalan, oshqozon-ichak yo'liga kirgan zahar, toksinlardan tozalash uchun, Shuningdek ba'zan ichakda yig'iladigan gazlarni (meteorizm) adsorbilash uchun, odatdakarbojen (faollangan ko'mir) qo'llaniladi.

**Adsorbilanish va biologik jarayonlar.** Adsorbilanish hodisasi tabiatda nihoyatda keng tarqalgan. Gazlar (yoki bug'lar), suyuqlik va qattiqjismalar bir-biriga yaqin kelgan joylarda adsorbsion jarayonlar sodir bo'ladi. Tuproq nafaqat suvda eriydigan organik vama'danli birikmalarni, balki havo, karbonat angidrid,suv bug'i, ammiakni ham yaxshi yutadi (adsorbilaydi). O'simlik ildizi tomonidan tuproqdagi ozuqa elementlariningutilishi ildiz tolalari yuzasida ularning adsorbilanishidan boshlanadi. Fotosintezda  $\text{SO}_2$  gazining o'simliktomonidan o'zlashtirilishi o'simlik yaprog'ining ichki sirtida adsorbilanishidan boshlanadi. Yutilgan tuzlar va karbonat angidridning kimyoviy o'zgarishi protoplazmatikstrukturalarda va organell, plastid, mitoxondriy,

mikrosom kabi hujayralari sirtida adsorbsianish va disorbsianish hodisalari bilan bog'liq.

Adsorbsianish hodisasi hayvon organizmlari hayot faoliyatida ham muhim rol o'ynaydi. Adsorbsianish roli organizmda juda katta miqdorda turli xil ajralish sirtlari tomir devorlari, hujayra sirtlari, protoplazmaning kolloid zarrachalari va, nihoyat, organizm muhit orasidagi ajralish sirtining mavjudligi bilan bog'liq. Ayniqsa, suvda yashovchi organizmlar va quyi organizmlar muhiti orasidagi ajralish sirti funksiyasi alohida muhimahamiyatga ega, chunki bu sirtga oziqlanish va modda almashinish jarayonlari bevosita bog'liq. So'ngi yillardagi tadqiqotlarning ko'rsatishicha ozuqa moddalar sirt-faol hisoblanadi va Shuning uchun ular o'zlashtirilishining birinchi bosqichi adsorbsianish hisoblanadi, ularning kimyoviy o'zgarish jarayonlari esa ikkilamchidir.

Hayvonlar organizmida sodir bo'ladijan adsorbsion jarayonlarning ahamiyati va rolini aniq tasavvur qilish uchuninson qoni eritrotsitlarining adsorbsianish imkoniyatlarini ko'rib chiqamiz. Tadqiqotlarning ko'rsati-shicha, eritrotsitlar har xil moddalar, jumladan organizmning turlito'qimalari va hujayralariga yetkazib beruvchi aminokislotalar ham tashuvchilar hisoblanadi. Inson qonidagi eritrotsitlar miqdori  $1 \text{ nm}^3$  da taxminan 5000000 taga yetadi. Sog'lom erkak og'irligining har bir kilogrammida 450 milliard eritrotsitlar, butun organizmga esa 27 trillion to'g'rikeladi. Eritrotsit diametrining 7-8 mkm ekanligini hisobga olsak, inson qonidagi hamma eritrotsitlarning umumiysirti taxminan  $3200 \text{ m}^2$  ni tashkil qiladi.

Organizmda sodir bo'ladijan ko'plab reaktsiyalar ferment-katalizatorlarning bevosita ishtirokida boradi. Tadqiqotlarning ko'rsatishicha, har qanday ferment ta'sirining birinchi bosqichi ferment kompleksi sirtida yutiluvchi moddalarning adsorbsianishidan iborat bo'lib, shundan keyingina ferment o'zining spetsifik katalitikta'sirini namoyon qiladi.

**Qo'sh elektr qavat. Elektr-kinetik potentsial.** Kolloid zarrachalar katta sirtga ega bo'lganligi uchun ularga ionlar osongina adsorbsianidi. Adsorbsianigan

ionlar kolloid eritmalarining barqarorligiga katta ta'sir etadi. Kolloid eritma ichidagi barcha zarrachalar bir xil musbat yoki manfiy bo'ladi, bu zarrachalar bir-biridan qochadi, natijada kolloid eritma barqarorlashadi.

Zaryadlangan kolloid zarracha sirti eritmadan qarama-qarshi zaryadli ionlarni tortib olishga intiladi. Buning oqibatida qattiq jism bilan suyuqlik o'rtasida, xuddi kondensatordagi kabi, qarama-qarshi zaryadli ionlar qavati, ya'ni qo'sh elektr qavat vujudga keladi. Ilgari **Gelmgols nazariyasiga muvofiq**, qo'sh elektr qavat bir-biriga parallel ikki sirdan iborat degan fikrga kelingan edi. Bu rasmdagi **MM<sup>1</sup>** qattiq kolloid zarracha sirti (biz uni «**qattiq faza**» deb ataylik) **MM<sup>1</sup>** sirtiga 19 anion, **NN<sup>1</sup>** 19 ta kation adsorbilangan bo'lsin.

Biz bu kationlarni «qarshi ionlar» deb ataymiz. Keyinchalik ma'lum bo'lliki, qarshi ionlar suyuq fazada o'zaro qarama-qarshi kuch ta'sirida bo'lishi kerak:

**Birinchisi**-elektrostatik tortishuv kuchi bo'lsa, **ikkinchisi**-suyuqlik zarrachalarining issiqlik (**Broun harakati**) natijasida yuzaga chiqadigan kuch bo'lib, bu kuch ionlarni suyuq fazaga bir tekisda taqsimlanishga majbur qiladi, sistemada dif-fuzion jarayon yaratishga intiladi. Natijada suyuq fazada (qattiq faza yaqinida) diffuzion qavat hosil bo'ladi. Bu rasmdagi **MN** sirtiga juda yaqin masofada: **MN** va **mn** sirtlar orasiga kationlar eng ko'p miqdorda joyланади. **MN** dan uzoqlashgan sohalarga kation-lar joyланishi siyraklasha boradi. Masalan, 1-sohada 4 ta, ikkinchisida 3 ta, uchinchisida 2ta va to'rtinchisida 1 ta kation joyланади. Hammasi bo'lib suyuqfazaga **N** ta kation joyланади, 8ta kation **MN** sirtga adsorbilanadi.

Agar qattiq sirt **MN** yaqinidagi suyuq fazani fikran bir necha qavatlarga bo'lsak, bu qavatlardagi kationlar soni diffuzion qavat chegarasiga yetguncha kamaya boradi va diffuzion qavat chegarasida nolga teng bo'ladi. Bu chegara **SO** chiziq bilan ko'rsatilgan. Masofa **NC** diffuzion qavat qalinligini bildiradi. Yupqa qavat **mkn**-qattiq fazaga bevosita tegib turgan suyuqlik qavatini ifodalaydi, u qattiq fazaga juda mahkam yopishgan bo'ladi va suyuqlikning umumiy harakatiga qo'shilmaydi. Uni «**hara-**

**katsiz qavat»** deyish mumkin. Bu qavatda kationlar (misolimizda 7 ta kation) ham harakatsiz qoladi. Bular «**bog'liq»** kationlar hisoblanadi. Faqat **mn** qavatdan keyindagi kationlar «**sirg'anish sirtli»** erkin kationlardir. **mn** sirdagi harakatsiz suyuqlik qavati (undagi ionlar bilan birgalikda) adsorbsion qavat deb ataladi. **mn** chegarasida (harakatsiz va harakatchan sirtlar orasidagi) suyuqlik qavatida alohida potentsiallar ayirmasi-**elektr kinetik potentsial** hosil bo'ladi. Uni  $\xi$ (**dzeta**) harfi bilan belgilanadi va «**dzeta-potentsial**» deb ataladi. Sistemada potentsialning **MN** dan to **SO** ga qadar to'liq pasayishi termodinamik potentsial deb ataladi va uni ye harfi bilan belgilanadi. **MN** bilan **mn** orasidagi potentsiallar ayirmasi aynan termodinamik potentsial ye ga tengdir.

**Elektr-kinetik potentsial** termodinamik potentsialning bir qis-mini tashkil etadi, u har doim termodinamik potentsialdan kichik qiymatga ega bo'ladi. Misolimizda termodinamik potentsial qiymati berilgan sistema uchun **+19-(-19) = 38** ga mutanosib bo'ladi.

Harakatsiz qo'sh elektr qavatda 19 ta anion bor edi. Harakatsiz adsorbsion qavatga 8 ta kation joylashgan, demak 11 ta anion neytrallanmasdan qolgan: **-19+8 = -11.**

Shunday qilib, adsorbsion qavatda 11 ta anion bo'lib, ular diffuzion qavatdagi 11 ta kation bilan neytrallanib turadi. Binobarin, dzeta potentsial  $11-(-11) = 22$  ga mutanosib bo'ladi. Demak, elektr-kinetik potentsial termodinamik potentsialdan kichik qiymatga ega.

Eritmadagi barcha ionlar kontsentratsiyasi elektrkinetik potentsial qiymatiga ta'sir etadi. Eritmada ionlar kontsentratsiyasi kamaysa, ular qattiq zarracha sirtidan uzoqlashgani sababli qo'sh elektr qavatning qalinligi ortadi. Qo'sh elektr qavat kattalashganida qarshi ionlarning bir qismi adsorbsion qavatdan diffuzion qavatga o'tadi, natijada **dzeta-potentsial** o'zgaradi. Agar diffuzion qavatdagi ionlarning hammasi adsorbsion qavatga o'gsa, u holda, qo'sh elektr qavat qalinligi adsorbsion qavat qalinligiga teng bo'lib qoladi. Bu qavatda **dzeta-potentsial** nolga teng bo'ladi, lekin termodinamik potentsial o'zgarmaydi. Dzeta-potentsial

qiymatini hisoblash va kolloid zarracha zaryadining ishorasini aniqlash uchun elektroforez va elektroosmos hodisalari ma'lumotlaridan foydalilanadi.

**Elektrokinetik xodisalar: elektroforez, elektroosmos.** Kolloid eritmaga tashqaridan elektr toki yuborilganda, kolloid zarrachalar ma'lum zaryadga ega bo'lganligi uchun, ular biror elektrodga tomon harakat qiladi: manfiy kolloid musbat elektrodga, musbat kolloid manfiy elektrodga tomon boradi. Kolloid zarrachalarning elektrodlar tomon harakat qilish hodisasi **elektroforez yoki kataforez** deyiladi. Bu hodisani **1808 yilda Moskva Universitetining professori Reyss** kashf etdi. **Reyss** bir parcha loyga ikki nayni (A va V naylarni) o'rnatdi. Bu naylarga tozalab yuvilgan qum solib, ikkala nayga bir xil balandlikda suv quydi. So'ngra bu suvga o'sha vaqtida elektrning birdan bir manbai bo'lgan volt ustuni elektrodlarini tushirdi. Tok yuborilganidan biroz vaqt o'tgach, musbat elektrod tushirilgan naydagi suv loyqalandi. Loy zarrachalari sekin-asta ko'tarilib, suvda suspenziya hosil qila boshladi, lekin Shu bilan bir vaqtida bu naydagi suv pasaya bordi, manfiy elektrod tushirilgan nayda esa suv ko'tarila boshladi. Reyss bu tajribasi bilan loy zarrachalari manfiy zaryadli ekanligini isbotladi. Shu yo'l bilan elektroforez usulida kolloid zarrachalarning zaryadlarini aniqlash mumkin bo'ldi. Reyss tajribasida ikki hodisani ko'ramiz: bulardan biri loy zarrachalarining musbat elektrod tomon harakati bo'lsa, ikkinchisi suyuqlikning manfiy elektrod tomon harakatlanishsdir. Suyuqlikning elektr maydonida govak jism (diafragma) orqali elektrodlar tomon harakat qilishi **elektroosmos** deyiladi. Elektroosmos yo'naliishiga qarab, suyuqlik zaryadi ishorasini aniqlash mumkin.

Rossiya olimlari I.Jukov va B.Nikolskiy elektroosmos hodisasidan foydalaniib, suvni tozalash usulini topdilar. Elektroforez usulidan foydalaniib, sharsimon kolloidlarning dzeta-potentsialini aniqlash mumkin. Dzeta-potentsialni hisoblab topish uchun quyidagi formuladan foydalansa bo'ladi:

$$\xi = \frac{4\pi\eta ul}{DE} \quad (2.41)$$

bu yerda  $\xi$ -dzeta-potentsial,  $\eta$ —suyuqlikning qovushqoqligi,  $u$ -kolloid zarrachaning elektroforez tezligi,  $Ye$ —berilgan potentsiallar ayirmasi,  $I$ -ikki elektrod oralig'i,  $D$ —suyuqlikning dielektrik konstantasi. Bu formula **Gelmgols-Smoluxovskiy** formulasi nomi bilan yuritiladi.

Ko'pgina kolloid eritmalarini tekshirish natijasida kolloid zarrachalarning zaryadi zolning tabiatiga bog'liqligi aniqlandi. Metall oksidlari va gidroksidlarining zollari musbat zaryadli kumush, oltin, platina, oltingugurt, metall sulfid va silikat kislota zollari manfiy zaryadli bo'ladi.

Kolloid zarrachalar zaryadining ishorasi zolning qanday usulda olinishiga ham bog'liq. Masalan,  $AgNO_3$  ga KVg ta'sir ettirib,  $AgBr$  zoli olishda KBr dan ortiqroq miqdorda ko'shilsa, hosil bo'lgan zol manfiy zaryadga,  $AgNO_3$  dan ortiqroq mikdorda qo'shilganda esa zol musbat zaryadga ega bo'ladi. Kolloid zarrachalar zaryadining ishorasi qanday bo'lishidan qat'iy nazar, kolloid eritma elektroneytral bo'ladi va kolloid zarrachalarning zaryadi eritma ichidagi qarshi ionlarning zaryadi bilan muvozanatlanib turadi. Dispers sistemalarda uchraydigan elektrokinetik hodisalar jumlasiga elektroforez va elektroosmosdan tashqari yana quyidagi ikki hodisani kiritish kerak:

1) Og'irlilik kuchi ta'siri ostida qattiqfaza kolloid eritmada cho'kkanida qattiq faza bilan suyuqlik chegarasida elektr potentsial paydo bo'ladi. Uni «**cho'kish potentsiali**» deb yuritiladi. Bu hodisani elektroforezga qarama-qarshi hodisa deb qaraladi: elektroforezda elektr potentsial ta'siridan qattiq jism zarrachalari harakatlangan bo'lsa, cho'kish potentsiali yuzaga chiqishida fazalarning bir-biriga nisbatan harakati natijasida elektr potentsial hosil bo'ladi;

2) Agar suyuqlik bosim ta'sirida kapillyar naydan oqib chiqsa, suyuqlikning chiqish joyida elektr potentsial-«**oqib chiqish potentsiali**» paydo bo'ladi. Bu hodisa elektroosmosga qarama-qarshi hodisadir: elektroosmos tashqi elektr maydon tufayli yuzaga chiqadi, «**oqib chiqish potentsiali**» esa bosim ostidagi suyuqlik harakati tufayli hosil bo'ladigan elektr potentsialdir.

## **18 BOB. YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR ERITMALARI VA ULARNING LIOFOB KOLLOID SISTEMALARDAN FARQI.**

### **18.1-§. Molekulyar massani eritmaning osmotik bosimi orqali aniqlash.**

Polimerlarning suyultirilgan eritmalariosmotik bosimini o'lchash orqali o'rtacha soniy molekulyar massani aniqlash keng tarqalgan usullaridan biridir.

Polimer eritmalar osmotik bosimning tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:

$$\pi = \frac{RT}{M} C + bC^2 \text{ yoki } \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + bC$$

Bunda:  $\pi$  — osmotik bosim;  $C$  — kontsentratsiya;  $M$  — erigan moddaning molekulyar massasi;  $R$  — universal gaz doimiyligi;  $T$  — absolyut temperatura;  $b$  — erituvchining tabiatiga bog'liq bo'lган doimiylik.

Bu tenglama grafik usulda polimerning molekulyar massasini osonlikcha aniqlashga imkon beruvchi to'g'ri chiziq tenglamsidan iborat.

Osmotik bosimni o'lchashning bunday usuli odatda dinamik muvozanat usuli deb ataladi. Boshqa bir usulda yarim o'tkazgich membrana orqali erituvchining eritmaga o'tishi bilan naylardagi suyuqlikning balandligi o'zgarishi kuzatiladi. Bu balandliklar orasidagi farqqa to'g'ri keluvchi gidrostatik bosim eritmaning osmotik bosimiga teng. Osmotik bosimni o'lchashning bu usuli s t a t i k m u v o z a n a t u s u l i deb ataladi.

Osmometriyada ishlatiladigan membranalar to'la ma'nodagi yarim o'tkazgich membranalar emas.

Ular faqat polimerlar makromolekulalarini o'tkazmay, erituvchini kerakli tezlikda o'tkazadi. Ammo bunday membranalarni tanlash nihoyatda qiyin. Polimerning membrana orqali diffuziyalanishi osmometriya usulini chegaralaydi.

Bu usul qo'llanishi mumkin bo'lган molekulyar massaning quyi chegarasi 30 000 atrofida bo'ladi.

Shunday qilib, o'rtacha soniy molekulyar massani topishning osmometrik usuli 40 000 — 1 000 000 gacha intervalda qo'llanilishi mumkin. Molekulyar massani aniqlash usullaridan hozirgacha mavjud bo'lган eng anifi osmometrik uslubdir.

**Polimer tarkibidagi funktsional gruppalarini aniqlash usuli bilan molekulyar massani topish.** Agar chiziqsimon polimer zanjiri uchida miqdoriy ximiyaviy usullar yordamida aniqlanishi mumkin bo'lган qoldiq funktsional gruppalar bo'lsa, ximiyaviy analiz ma'lumotlari asosida polimerning o'rtacha molekulyar massasini hisoblab chiqarish mumkin:

$$M = \frac{z}{n^2}$$

bunda:  $z$  — har makromolekuladagi qoldiq funktsional gruppalar soni;  
 $n$  — 1 gramm namunadagi funktsional gruppalarning g/mol (ekvivalent) miqdori.

Bu usul yordamida molekulyar massasi 20 000 gacha bo'lган polimerlarning molekulyar massasini aniqlash mumkin. Molekulyar massasi juda yuqori bo'lган polimerlarda funktsional gruppalar kontsentratsiyasi shunchalik kichikki, uning miqdorini aniq o'lchab bo'lmaydi. Bundan qati nazar, bu usul polikondensatsiya reaktsiyalari bilan olingan polimerlarning molekulyar massasini aniqlashda muhim rol o'yndaydi. Polikondensatsiya reaktsiyalari bilan olingan polimerlar tarkibida ko'pincha kislota yoki ishqoriy xarakterli yoki reaktsion xususiyatga ega bo'lган funktsional gruppalar bo'ladi. Misol tariqasida poliefirlarning qoldiq karboksil gruppalarini yoki poliamidlarning so'nggi amin gruppalarini keltirish mumkin.

Bunday gruppalar titrlash yo'li bilan oson aniqlanadi. Chiziqsimon kondensatsion polimerlarning molekulyar massasi odatda 20 000 dan kam bo'ladi.

Shuning uchun bunday polimerlarning molekulyar massalarini ushbu usul bilan aniqlash ancha qulay.

**Eritmalarning qovushoqlignini aniqlash usuli bilan molekulyar massani topish.** Suyultirilgan eritmalarning qovushoqligini o'lchash orqali polimerlarning molekulyar massasini topish oddiy va keng tarqalgan usul hisoblanadi. Shtaudinger polimer molekulyar massasi bilan suyultirilgan eritma qovushoqligi orasidagi bog'lanishni quyidagicha ifodalaydi:

$$\frac{\tau \text{ col}}{C} = K_M \cdot M \text{ bundan } M = \frac{\eta \text{ col}}{K_M \cdot C}$$

Eritmaning ma'lum kontsentratsiyadagi solishtirma qovushoqligi aniqlanib  $K_m$  ning ma'lum qiymati qo'yilsa, bu tenglamadan polimerning molekulyar massasi hisoblab chiqariladi.

Molekulyar massani aniqlash uchun zarur bo'lgan  $K_m$  ning qiymatini biror boshqa usul (masalan, osmometrik yoki qoldiq funktional gruppalar analizi) yordamida aniqlanib polimerning molekulyar massasini topish mumkin.

Bu usul bilan molekulyar massalari 500 dan 100 000 gacha bo'lgan polimerlarning moleklyar massalarini topish mumkin. Yaxshi natija olish uchun qovushoqlik juda suyultirilgan eritmalarda (ya'ni eritmaning kontsentratsiyasi nolga intilgan sharoitda) o'lchanishi kerak. Bunda  $K_m$  doimiyligi berilgan erituvchi uchun ma'lum bo'lishi kerak.

Ammo bu shartlarning bajarilishiga qaramay, real holda polimer makromolekulasingning tayoqsimon emasligi va uning erituvchi molekulalari ta'sirida bo'lishi natijasida  $K_m$  ning qiymati qisman o'zgaradi.

Tajribadan qoniqarli natijalar olish maqsadida Shtaudingertenglamasiga o'zgarishlar kiritish taklif qilingan. Tenglamadagi  $\eta \text{ col}$  o'rniga qovushoqlik haddi  $\eta$  ishlataladi:

Qovushoqlik haddi huyidagi formuladan topiladi:

$$\eta_{\text{col}} = \frac{[\eta]}{C} \lim_{C \rightarrow 0}$$

Bu eritma cheksiz suyultirilgandagi (ya'ni C nolga intilgandagi) qovushoqlikning haddi (so'nggi chegarasi).

Qovushoqlik haddi polimer cheksiz suyultirilib alohida-alohida makromolekulagacha disperslangan eritmasining qovushoqligini ko'rsatadi. Shuning uchun  $K_M$  ning qiymati alohida makromolekulaning oqimga ko'rsatilgan gidrodinamik qarshiliginи belgilaydi deb hisoblash mumkin. Makromolekulada qancha uzun bo'lsa, uning oqimga ko'rsatuvchi gidrodinamik qarshiligi shuncha ko'p bo'ladi. Bundan shu narsa kelib chiqaliki, qovushoqlik bilan erigan polimer zanjirining uzunligi orasida bog'liqlik bo'lishi kerak. Haqiqatan ham, bir xil ximiyaviy tuzilishga ega, ammo molekulyar massalari bilan farq qiladigan polimer eritmalar uchun qovushoqlik haddining qiymati turlicha bo'ladi. Agar polimerning molekulyar massasi katta bo'lsa, qovushoqlik ham katta bo'ladi.

Qovushoqlik haddiga erituvchining tabiatи ham katta ta'sir ko'rsatadi. Makromolekula zanjirlari turli erituvchilarda turli konformatsiyaga ega bo'lishidan turli erituvchilardagi polimer eritmalarining qovushoqligi turlicha bo'ladi. Agar erigan polimer zanjiri bir erituvchida sharsimon, ikkinchi erituvchida chiziqsimon bo'lsa, birinchi holdagi gidrodinamik qarshilik ikkinchi holdagi gidrodinamik qarshilikka nisbatan kichik (ya'ni birinchi erituvchidagi polimer eritmasining qovushoqlik haddi ikkinchisiniidan kam) bo'ladi

Molekulyar massani aniqlash uchun tenglamadagi K va D konstantalarini topish zarur. Yuqoridagi tenglama birmuncha aniq natijalar bersa ham, uning kamchiligi unda Shtaudinger tenglamasi uchun xarakterli bo'lgan universal doimiylikning yo'qligidir. Shuning uchun hozirgi vaqtida molekulyar massani topish ko'pchilik hollarda quyidagi umumiyo ko'rinishli empirik tenglama orqali amalga oshiriladi:

$$[\eta] = K_M \cdot M^\alpha$$

Bunda:  $K$  — polimergomologik qatordagi polimerlarning ma'lum erituvchidagi eritmasi uchun doimiy koeffitsient, uni krioskopik usul bilan tajribadan topish mumkin;

$\alpha$  — eritmadagi makromolekula shaklini xarakterlovchi qiymat bo'lib, polimer zanjirining egiluvchanligiga va erituvchining tabiatiga bog'liq.

Agar  $\alpha = 1$  bo'lsa, tenglama Shtaudinger tenglamasi ko'rinishiga o'tadi.

Polimerlar molekulyar massasini  $[\eta] = K_M \cdot M^\alpha$  tenglama yordamida anilash uchun ham polimerning biror erituvchidagi eritmalari uchun  $K_m$  va  $\alpha$  ning qiymatini bilish zarur. To'g'ri chiziqli viskozimetrik tenglama tarkibiga kiruvchi bu koeffitsientlarning qiymati ko'pchilik polimerlar uchun ma'lum.

Birinchi kontsentratsiyadagi eritmaning nisbiy qovushoqligini katta rezervuarli Ubbelod viskozimetrida o'lchash qulay. Viskozimetr rezervuarida eritmani istalgan kontsentratsiyagacha suyultirish mumkin. Olingan ma'lumotlar asosida  $\eta_{col}$  va  $\eta_{col} / c$  hisoblab chiqariladi. So'ngra  $\eta_{col} / C$  ning  $C$  ga bog'liqlik egri chizig'i chiziladi; chiziq ordinata o'qi bilan kesishguncha ekstropolyatsiya qilinadi. Shunday qilib, topilgan qovushoqlik haddidan molekulyar massa hisoblab chiqariladi.

Molekulyar massani topishdan avval  $K_m$  va  $\alpha$  doimiyliklar no'malum bo'lsa, ularni topish kerak.

Bunday hollarda doimiyliklarning qiymatlari polimerlarni bir necha fraktsiyalarga ajratib, uning ayrim fraktsiyalari qovushoqlik haddini topishdan boshlanadi. Fraktsiyalarning molekulyar massasi osmotik bosim yoki yorug'lik sochilishi usullari vositasida aniqlanishi mumkin.

## **18.2-§. Yuqori molekulyar birikmalar hosil qilishning umumiy qoidalari.**

Kirish qismida yuqori molekulyar birikmalar haqida umumiy ma'lumot berilishi bilan bir qatorda, bu birikmalarning tuzilishi va ularning tabiatda uchrashi haqida muhim ma'lumotlar berildi. Yuqori molekulyar birikmalarning olinish jarayonini chuqur o'rganish bilan hosil bo'layotgan yuqori molekulyar birikmalarning xossalarni oldindan aniqlash mumkin. Molekulyar massani ortib borishi bilan makromolekulaning asosiy xossalarni keskin o'zgarishi bu jarayonni nazorat qilib borish imkonini yaratadi. Shu sababli makromolekulaning tarkibi, polidispersligi, tuzilishi, uning molekulyar massasi polimerning asosiy xususiyatlarni belgilaydigan omillaridir. Shunigdek, makromolekula zanjirida monomer zvenosining ketma-ket joylanishi va uning fazoviy tuzilishi, zanjirida bir xil ximiyaviy xossal monomer zvenosining bo'lishligi va joylanish tartibi yuqorida keltirilgan xususiyatlarning asosini belgilaydi. Binobarin, hosil bo'layotgan yoki sintez qilinayotgan yuqori molekulyar birikmalarning o'lchami, polimerning qanday uzunchoq yoki tarmoqlanganligi, molekula massasini katta yoki bo'lishligi polimerlanish jarayonini o'rganish asosida yotadi. Binobarin, yuqori molekulyar birikmalar olishning asosiy usullari va jarayonlarini o'rganib turli tuzilishga ega bo'lgan hamma sanoat uchun qimmatli texnik xossalarnamoyon qiladigan polimer materiallarini olish mumkin bo'ladi.

Yuqori molekulyar birikmalar monomerlardan asosan polimerlanish va polikondesatlanish reaktsiyalari orqali olinadi.

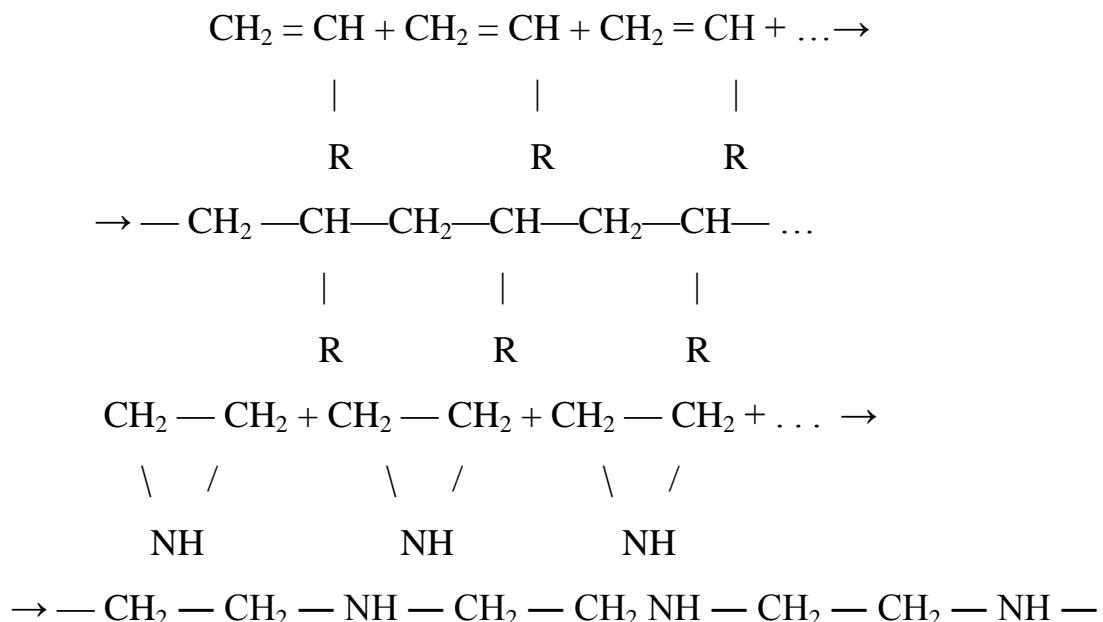
**Polimerlanish jarayonlari.** Molekulasida bir yoki bir necha xil aktiv funktsional gruppalari bo'lgan quyi molekulyar moddalar — monomer molekulalarining o'zaro birikib, yuqori molekulyar birikma hosil qilish jarayoniga polimerlanish deyiladi.

Polimerlanish jarayonida qatnashayotgan quyi molekulyar moddalarning soniga qarab — gomopolimerlanish (faqat bitta modda qatnashsa) va sopolimerlanish (ikki va undan ortiq modda qatnashsa) jarayoni sodir bo'ladi.

Polimerlanish jarayonida yuqori molekulyar birimalardan boshqa qo'shimcha mahsulot hosil bo'lmaydi, chunki jarayon nihoyasida hosil bo'lgan polimer tarkibi dastlabki moddaning tarkibiga mos kelishi kerak. Molekulasi tarkibida qo'shbog', uchlamchi bog' bilan bog'langan atomlarga ega bo'lgan, shuningdek yopiq halqali quyi molekulyar moddalar polimerlanish jarayoniga kirisha oladi.

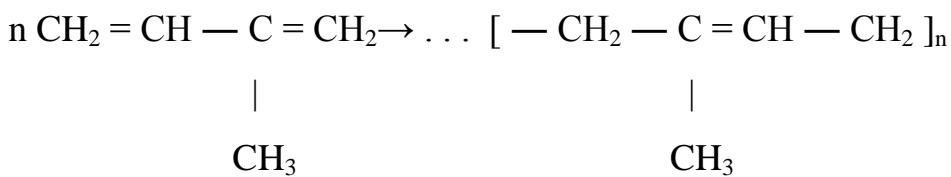
Polimerlanish jarayoni asosan qo'shbog' yoki uchlamchi bog'larning uzilib monomer zvenolari orasida yangi birlamchi bog'lar hosil qilishi orqali amalga oshishi mumkin.

Masalan:



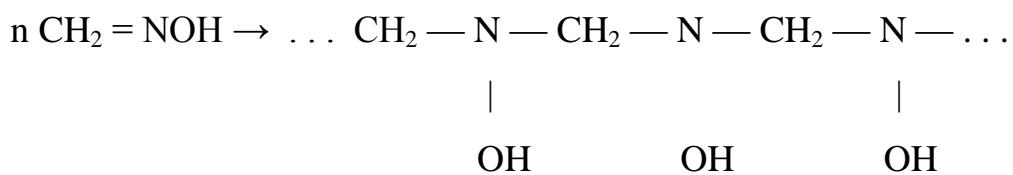
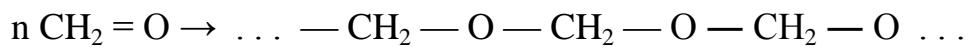
Shu bilan bir qatorda polimerlanish jarayonlari monomerlarning tabiatiga, aktivligiga va jarayon sharoitiga qarab molekulalararo ta'sir natijasida geterologik parchalanish, ya'ni ionlarga ajralish yoki gomolitik parchalanish, ya'ni aktiv erkin ralikallar hosil bo'lishi natijasida polimerlanish jarayoni amalga oshadi. Ba'zi hollarda polimerlanish jarayoni, zaryad uzatuvchi komplekslar (ZUK) ta'sirida sodir bo'ladi. Polimerlanish natijasida monomer molekulasi tuzilishidagi to'yinmagan bog'lar, to'yingan birlamchi valent bog'larga aylanadi: dien uglevodorodlarda esa qo'shbog'lar kamayib boradi.

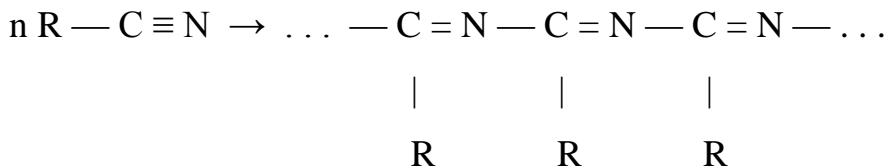
Masalan:



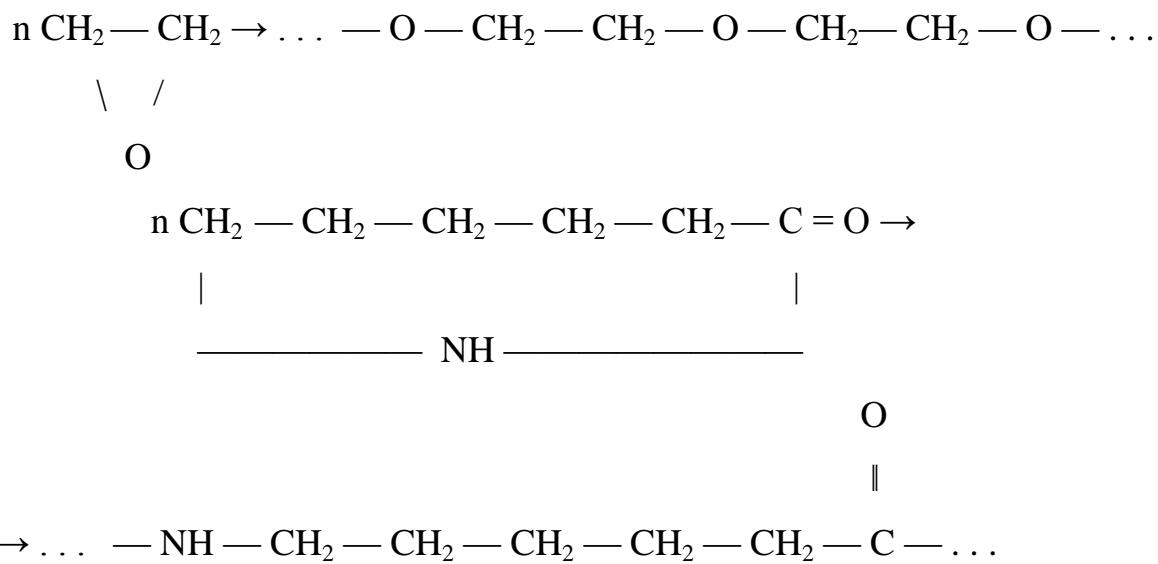
Yuqorida qayd etilgan to'yinmagan uglevodorodlar va ularning bir qator hosilalaridan polimerlanish tufayli sanoat uchun qimmatli xomashyo hisoblangan karbozanjirli yuqori molekulyar birikmalar olinadi. Bular orasida polietilen, polipropilen har xil fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polibutilen, polivinilxlorid, poliviniledenxlorid, polivinilftorid, turli xil kauchuklar, teflon, yuqori haroratga chidamli ftoroplastlar, poliakrilatlar, polivinilatsetatlar, poliakrilonitril va ularning o'zaro polimerlanishidan hosil bo'lgan sopolimerlar ko'plab ishlab chiqarilmoqda. Sintetik tola, sun'iy charm va plastmassalarning qator turlarini ishlab chiqarishda, asosan, etilen va uning hosilalari polimerlanadi. Tarkibida ikki qo'shbog' bo'lgan dien, uchlamchi bog'i bo'lgan atsetilen uglevodorodlarning polimerlari asosida kauchuklar, yuqori temperaturaga chidamli materiallar olinadi.

Polimerlanish jarayoniga molekulasi tarkibida geteroatomi bo'lgan organik moddalar ham kirisha oladi, natijada geterozanjirli yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'ladi. Masalan: formaldegid, formaldoksim va nitrillarning polimerlanishi quyidagicha sodir bo'ladi:





Shuningdek, yopiq halqali tuzilishga ega bo'lgan geteroorganik birikmalarning polimerlanishi natijasida ham geterozanjirli chiziqli tuzilishga ega bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi. Masalan: etilenoksiddan polietilenoksid, kaprolaktamdan polikaprolaktam hosil bo'ladi:



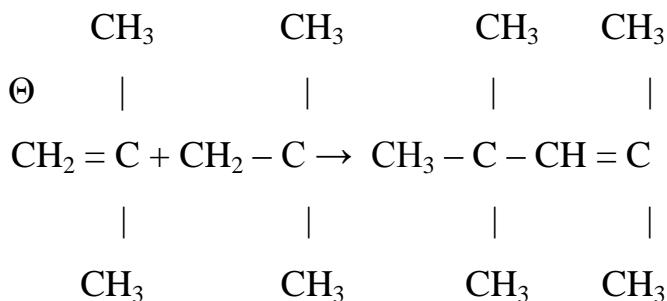
Polimerlanish jarayonida yopiq zanjirli monomerlardan chiziqli polimerlarning olinishi o'ziga xos jarayon bo'lib, uni keyinroq mufassal ko'rib chiqish maqsadga muvofiqdir. O'ttizinchchi yillarda N. N. Semyonov tomonidan alohida jarayonlar (zanjur reaktsiyalar) nazariyasining asoslari yaratilgandan keyin ko'pgina ximiyaviy reaktsiyalar aynan zanjirli mexanizm asosida kechishi har tomonlama ilmiy asoslanib, amaliy tajribalar orqali tasdiqlandi.

Polimerlanish reaktsiyasi tezligiga qarab zanjirli va bosqichli bo'ladi. Bosqichli polimerlanishda monomer molekulalarining birlashishi kichik tezlikda boradi. Bunda migratsion polimerlanish sodir bo'ladi. Bunda reaktsiya barqaror oraliq moddalar hosil bo'lishi bilan o'tadi. Agar oraliq mahsulotlar beqaror va umri

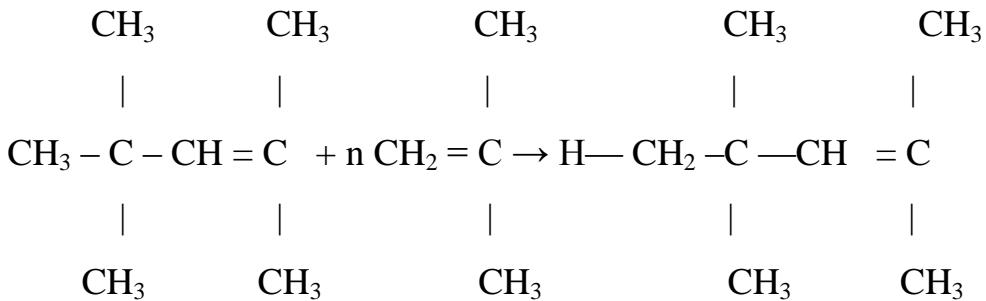
qisqa bo’lsa, zanjir mexanizmga ega polimerlanish sodir bo’ladi. Monomerlarning bosqichli polimerlanishida hosil bo’layotgan makromolekulaning molekulyar massasi kichik bo’ladi. Lekin zanjirli polimerlanishda hosil bo’lgan polimerlarning massasi katta, mingdan tortib bir necha o’n millionlarni tashkil qiladi. Bu holda chiziqli makromolekulalar hosil bo’ladi. Zanjirli mexanizmda monomerlarning polimerlanish darajasi yoki molekulyar massasi jarayonning borish tezligiga qarab birdaniga eng yuqori qiymatiga erishadi. Bundan yuqori molekulyar moddalar o’rtacha molekulyar massasi va polidisperslik darajasi, hosil bo’layotgan mahsulotning asosiy xossalari polimerlanish jarayonining xarakteriga va uning kinetikasiga bog’liq bo’ladi. Bosqichli jarayonni reaktsiyaning istalgan vaqtida to’xtatish va hosil bo’lgan dimer, trimer, tetramer, oligomer va shu kabi birikmalarni sof holda ajratib olish mumkin. Bunda dastlabki monomerning o’zaro birikish, oraliq mahsulotlarning bir-biri bilan yoki monomer bilan reaktsiyaga kirishish xususiyatlari deyarli bir xil bo’ladi, ikkita (yana yangi) monomer molekulasining o’zaro birikish reaktsiyasi amalga oshishi uchun talaygina energiya talab qilinadi (chunki monomerlar aktivlanganidagina reaktsiyaga kirisha oladi).

Polimerlanish jarayoni monomer molekulalarining o’zaro va oraliq mahsulotlar bilan birikishi uchun reaktsiyaga kirishayotgan molekuladan biror atomning tezda boshqa molekulaga ko’chishi, ya’ni “migratsiyasi” natijasida ham sodir bo’la oladi. Polimerlanishning bu turiga bosqichli yoki migratsion polimerlanish deyilib, jarayon monomer molekulasidagi aktiv atomning (yoki ionning) ko’chishi natijasida ro’y beradi.

Polimerlanishning bu turiga izobutilenning sulfat kislota ta’sirida polimerlanish misol bo’la oladi.

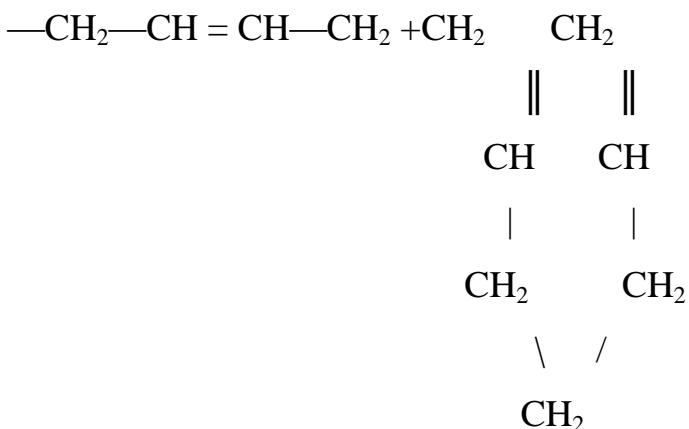


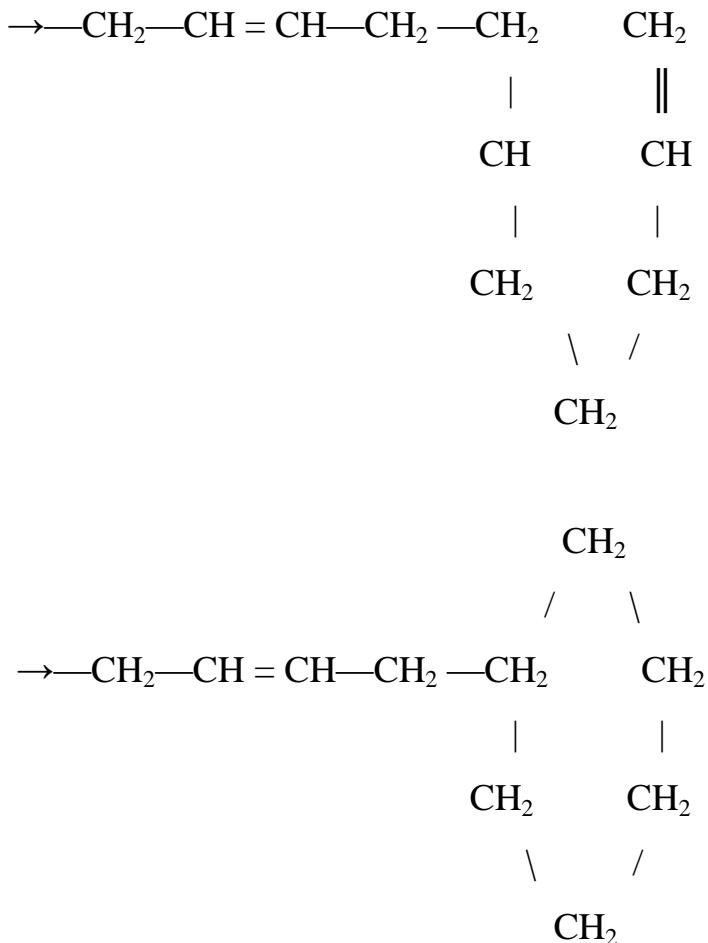
dimer



Polimer  $n+1$  Olifenlar va ularning hosilalari orasida izobutilenga o'xshash bunday talabga javob beradigan monomerlar deyarli kam, shuning uchun polimerlanishning bu turi olifenlarda kam uchraydi. Biroq shunday qator monomerlar mavjudki, ular ma'lum sharoitda, migrantsion polimerlanadi, lekin dastlabki monomer zvenosining tarkibi oxirgi mahsulot tarkibi va tuzilishi bilan ham farqli ravishda o'zgaradi. Bunday polimerlanish jarayoni polimer makromolekulasining ichki qismida yangi bog'lanishlarning hosil bo'lishi bilan yoxud bir yoki bir necha atomlar guruhi zanjir bo'ylab ko'chishi yoki jarayon davomida quyi molekulyar moddalar ajralib chiqishi bilan boshqa jarayonlardan farq qiladi. Ba'zi hollarda dien uglevodorodlarning polimerlanish jarayonida, aniqrog'i zanjirning o'sishi paytida monomer halqasining ichki qismida yangi atomlararo bog'lanishlar hosil bo'lishi natijasida zanjir uchida yopiq halqali monomer qismlari hosil bo'ladi.

Masalan:



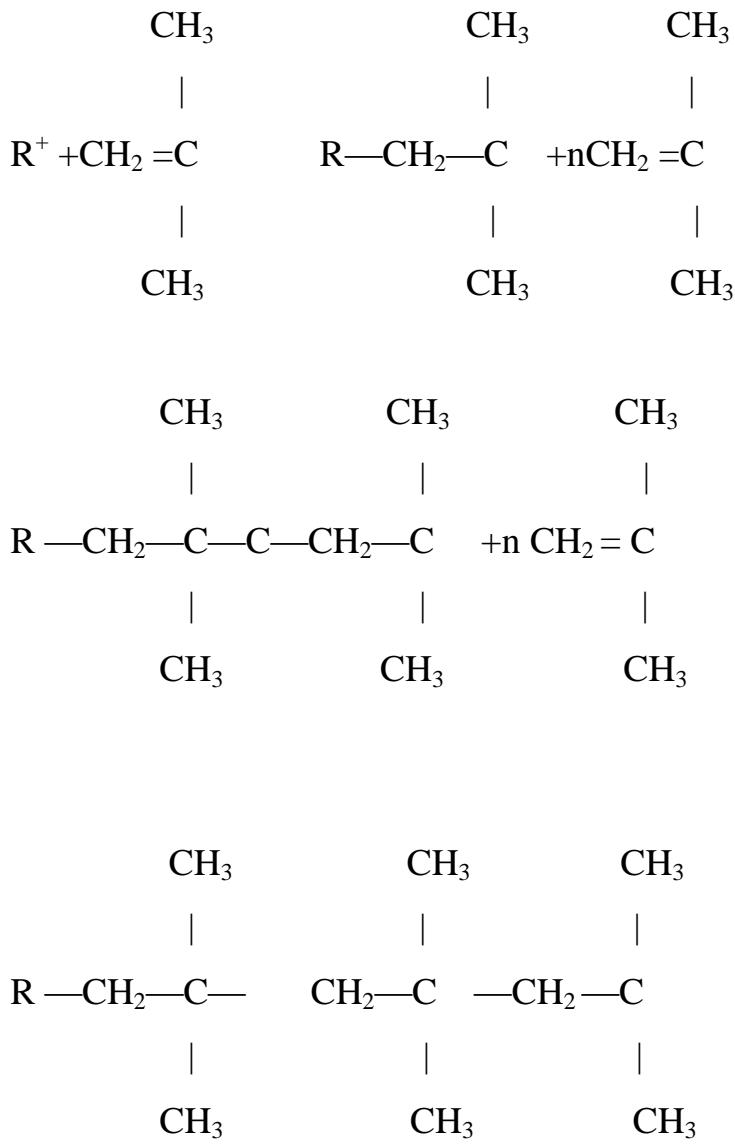


Bunday jarayon paytida nafaqat 5 – 6 a'zoli yopiq halqa hosil bo'lishi kuzatiladi. Ichki va maleulalararo polimerlanishda qo'shbog'lar hamda funktsional gruppalar orqali ajratilgan tuzilishdagi monomerlarning polimerlanishi tufayli yopiq geterohalqali yuqori molekulyar moddalar hosil bo'lishi kuzatiladi. Bunday monomerlar gruppasiga divinilatsetatlar, diallilefirlar, diallilammoniyli tuzlari va xokazolar kiradi.

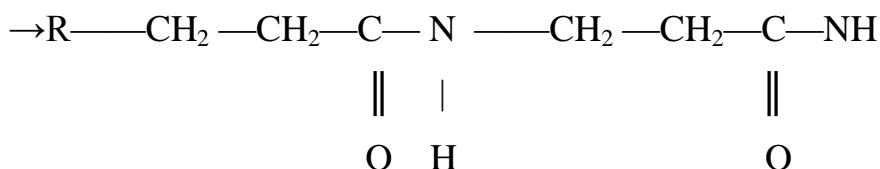
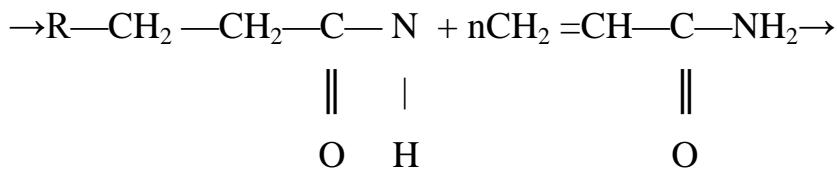
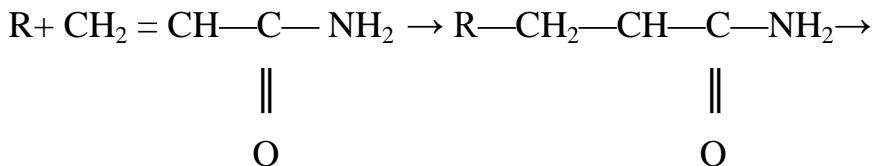
Ba'zi yopiq zanjirli to'yinmagan monomerlarning polimerlanishi natijasida ham zanjirning ichki qismida qo'shimcha yangi bog'lar hosil qilgan yopiq zanjirli polimerlar hosil bo'ladi. Masalan: 1,4 – dimetiltsiklogeksanning polimerlanishi natijasida poli 1,4 – dimetiltsiklogeksan, shuningdek, 1,5 – tsiklooktadien polimerlanganda poli 1,5 – tsiklooktadien hosil bo'ladi.



Zanjirning rivojlanish davrida bir yoki bir necha atomlar gruppasining ko'chishi (yoki siljishi) bilan boradigan polimerlanish jarayonida ko'pincha vodorod atominining gidrid yoki proton holida ko'chishi kuzatiladi. Masalan: molekulasi tarmoqlangan tuzilishga ega bo'lgan  $\alpha$ -olefinlar kationli polimerlanganda:



Xuddi shuningdek, ba'zi amidlarning polimerlanishi



yoki propilenning va boshqa monomerlarning katalizatorlar ishtirokida polimerlanishida ham xuddi shu ahvol kuzatiladi. Bulardan tashqari polimerlanish jarayonida N atomidan og'irroq atomlar yoki atomlar gruppasining migratsiyasi ham ba'zi hollarda kuzatiladi. Masalan, xlor ioni yoki metil gruppasi va boshqa atomlar gruppasining reaktsiya natijasida ko'chishi kabi hollar haqida keyinroq izomerizatsion polimerlanish qismida batafsil to'xtalib o'tamiz.

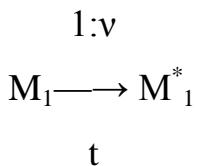
Umumiy holda polimerlanish jarayonini zanjirning o'sishiga olib keladigan aktiv markazning tabiatiga va zanjirning o'sish qonuniyatiga qarab bir-biridan quyidagicha ajratiladi.

1. Radikal polimerlanish jarayonini boshlovchi aktiv markazi sifatida, monomer molekulاسining gomolitik parchalanishi natijasida hosil bo'lgan erkin ralikallar muhim rol o'ynaydi.

2. Ionli polimerlanish jarayonini boshlovchi aktiv markaz sifatida qo'shbog'ning geterolitik parchalanish natijasida hosil bo'lgan ionlar yoki ion-ralikallar asosiy omil hisoblanadi. Demak, polimerlanish jarayonida o'sayotgan

makromolekulalarni makroradikallar (ralikal polimerlanishda) makroionlar (ionli polimerlanishda) hosil qiladi. Shunday qilib, polimerlanish jarayoni o'ziga xos murakkab sistema bo'lib, boshqa zanjirli ximiyaviy jarayonlar kabi asosan uchta oddiy reaktsiyalardan: aktiv markazning paydo bo'lishi, zanjirlarning o'sishi va zanjirlarning uzilishi kabi bosqichlardan iboratdir.

Aktiv markazning hosil bo'lishi uchun katta energiya talab qilinadi. Shu sababdan bu bosqich kichik tezlik bilan boradi. Tashqaridan berilgan energiya (issiqlik, yorug'lik, ultrabinafsha nur, radiatsion, rentgen nurlari hamda ximiyaviy energiya) yordamida monomer molekulasidagi ximiyaviy bog'ning uzilishi natijasida monomer aktivlanadi, ya'ni molekula birikish yoki o'sish xususiyatiga ega bo'ladigan aktiv markaz hosil qiladi:



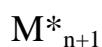
Makromolekula zanjirning o'sishi kam miqdor energiya talab qilsa, bu jarayon juda katta tezlik bilan boradi.



Bu yerda:  $M_1$  ( monomer molekulasi



$M_3^*$  o'sayotgan ralikallar



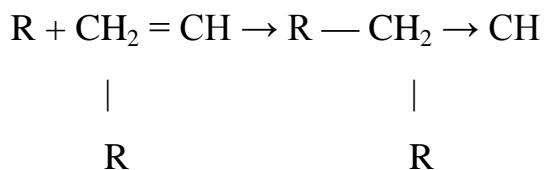
Makromolekulyar zanjirning o'sish jarayoni, ya'ni polimer zanjirning quyi qismidagi monomer bo'g'inning aktivligi yo'qolguncha yoki monomer miqdorining xammasi sarflanib tugaguncha davom etishi mumkin.

Zanjirning uzilishi ko'p miqdordagi energiyani talab qilmasa polimerlanish nisbatan yuqori tezlikda davom etadi:

$$(M^*)_{n+1} \cdot ((M^*)_n + M^*)$$

Zanjirning uzilish jarayonida makromolekula zanjirining o'sish tezligi, uning uzilish tezligidan qancha katta bo'lsa, hosil bo'layotgan polimer makromolekulasingning uzunligi shuncha katta bo'ladi. Demak, makromolekulaning katta yoki kichikligi o'lchami va undan zanjirning uzunligi haqida o'rtacha molekulyar massasi aynan shu ikkala jarayon tezliklarining nisbatiga bog'liqdir. Hozirgi paytda yuqori molekulyar moddalarning keng tarqalgan sintez qilish uslublaridan biri ralikal polimerlanishdan iborat.

**Ralikal polimerlanish jarayonlari.** Ralikal polimerlanish jarayonlari erkin ralikallarning ta'siri natijasida aktiv markazlar hosil bo'lishi bilan boshlanadi. Erkin ralikallarda kimyoviy aktivligi yuqori bo'lgan juftlanmagan elektronning mavjudligi ularning turli xil tuzilishiga ega bo'lgan monomerlar bilan reaktsiyaga kirishishiga moyillik yaratadi. Natijada monomer molekulasida o'sish imkoniyatiga ega bo'lgan aktiv markaz hosil bo'ladi. Bu jarayon umumiyl holda to'yinmagan organik birikmalar uchun quyidagicha ifodalanadi:



Bu yerda: Ro — juftlashmagan aktiv elektronga ega bo'lgan atom yoki atomlar gruppasi (ralikal).

O'tkazilgan amaliy tajribalar tahlili shuni ko'rsataliki, erkin ralikallar reaktsion muhitda polimerlanish jarayonining boshlanishidan to oxirigacha mavjud

bo'ladi. Demak, polimerlanish jarayonida erkin ralikallarning miqdori makromolekula hosil bo'lishigacha orta boradi, bunda monomer molekulasi o'zining keyingi molekulasi bilan birikib, yangi erkin ralikallar hosil qiladi. Zanjirning o'sish jarayoni monomer molekulasi bilan erkin ralikallar orasidagi juda ko'p elementar (oddiy) reaktsiyalardan iborat bo'lib, polimerlanish davrida makromolekula zanjirining massasini ortishiga olib keladi. Natijada o'sayotgan erkin ralikalli zanjirning monomer molekulasi bilan to'qnashishi va birikishi natijasida makromolekulaning uzunligi tobora orta boradi. O'sayotgan ralikal bilan monomerlarning o'zaro ta'sir reaktsiyasi natijasida monomer molekulasi tarkibidagi qo'shbog'ning ( bog'i uзilib, birlamchi, (- bog'ga aylanib, to'yinib boradi. Albatta qo'shbog'ning uзilishi natijasida, reaktsiya issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi. Ajralib chiqqan issiqlik miqdori (- va (- bog'larning energiya farqiga tengdir.

Masalan:



$$\approx 94,28 \text{ kJ/mol}$$

yoki

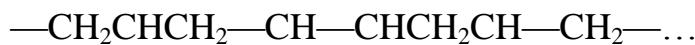


$$-CH_2 - CH + \approx 94,28 \text{ kJ/mol}$$

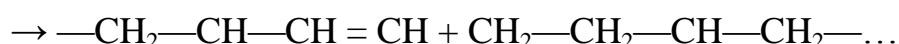


Zanjirning uzilish jarayoni makroralikaldagi mavjud erkin ralikallarning reaktsion muhitdan yo'qolishi bilan boradi. Reaktsiyada zanjirning uzilishi ikkita o'sayotgan makroralikallarining o'zaro birikishi natijasida vujudga keladi. Bu esa ralikallarning “o'zaro birikish” (rekombinatsiya) reaktsiyasi deyiladi. Rekombinatsiya natijasida reaktsion muhitdagi aktiv zarrachalarning soni kamayib, ular yo'q bo'lib ketadi: zanjir uziladi.

Masalan:



Vodorod atomining ajralishi yoki zanjir bo'ylab uzatilishi natijasida o'sayotgan zanjir oxirida qo'shbog' hosil bo'ladi va natijada zanjir uziladi. Bu reaktsiyani disproportsiyalanish reaktsiyasi deb yuritiladi.



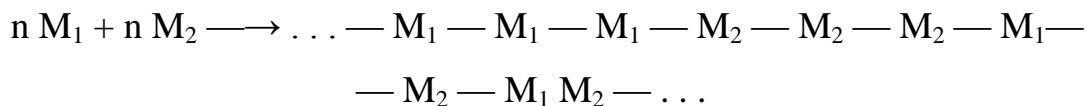
Polimerlanish jarayonida zanjirning uzatilishi muhim reaktsiyalardan biri hisoblanadi. Bu reaktsiyaning borishi, shart-sharoitlari haqida keyinroq batafsil to'xtalib o'tamiz.

Shunday qilib, ralikal polimerlanish zanjirli ko'p bosqichli ximiyaviy reaktsiyalardan biri bo'lib, uning tezligiga reaktsiya olib boriladigan reaktoring shakli, muhiti, dastlabki moddalarning tozaligi ta'sir etadi. Boshlang'ich davrning mavjudligi va reaktsiyaning kinetik egri chizig'ini ( $s - s$  – ko'rinishli ekanligi, bu jarayon ralikal jarayon ekanligini ko'rsatadi).

Erkin ralikalli polimerlanish jarayoni biror ta'sir natijasida ralikallarga tez parchalanadigan moddalar yordamida tezlashadi va bu moddalarni initsiatorlar (reaktsiya tezlashtiruvchimoddalar) deyiladi. Polimerlanish jarayoni paytida ralikallar bilan tez birikib, bu jarayonni sekinlashtiradigan va unito'xtatadigan moddalarni integrabilitorlar deyiladi. Demak, polimerlanish jarayonida bu moddalardan foydalangan holda reaktsion muhitdagi erkin ralikallarmiqdorini oshirib yoki kamaytirib, polimerlanish jarayonini boshqarish mumkin. Initsiator ishtirokida polimerlanishda kam energiya sarflanadi va jarayon oson kechadi. Turli moddalarning parchalanib, erkin ralikallar hosil qilishi doimo modda molekulasiga ma'lum bir energiya berilishi tufayli vujudga keladi. Demak, erkin ralikallarning hosil bo'lish jarayoni ham, uslubiga qarab, termik, fotoximiyaviy, rentgen, lazer va radiatsion nurlar ta'sirida amalga oshadi.

**Sopolimerlanish jarayoni.** Ikki yoki undan ortiq tur monomerlarning birgalikda polimerlanish jarayoni soppolimyerlarni shjarayoni deyiladi; hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar esa soppolimerlarni deb ataladi. Sopolimerlar makromolekulasining tarkibi reaktsiya uchun olingan monomerlarning molekula qoldiqlaridan bo'g'inlaridan tashkil topdi. Makromolekulaning tarkibi faqat bir xil monomer molekula bo'g'inlaridan tashkil topgan polimerlar gomopolipolimerlarni deyiladi. Gomopolimerlanish jarayonida faqat bir turdagisi o'sayotgan zanjirni tashkil etsa, sopolimerlanish esa bir necha xil ko'rinishdagi o'sayotgan zanjirlardan iborat bo'ladi. Hozirgi paytda ikki

monomerdan tashkil topgan binar sistemalarning sopolimerlanish quyidagi sxema tarzida ifodalanadi:

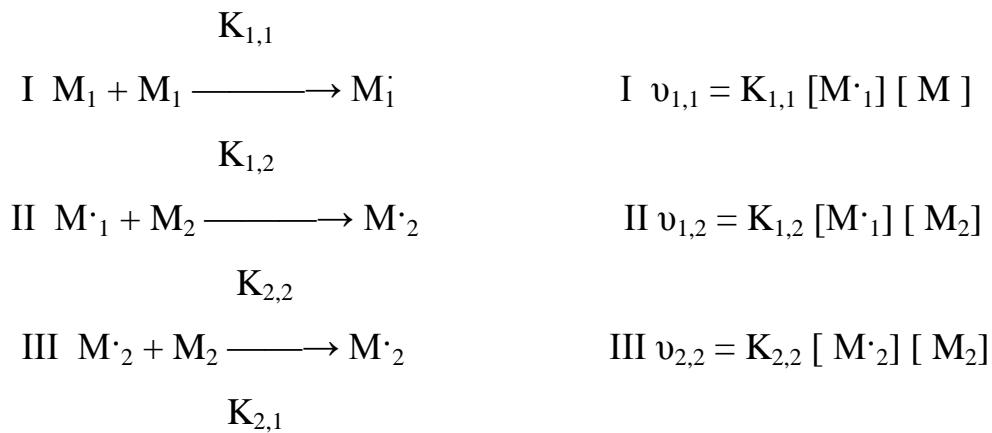


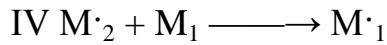
Bu jarayon umumiy holda  $M_1$  va  $M_2$  monomerlarning aktiv ralikal ta'sirida o'zaro reaktsiyaga kirishishi natijasida yangi aktiv markazlar hosil qilib, ulardan biri  $M_1$ — monomer molekulasi bilan o'zaro birikishi mumkin. Bu reaktsiyalarning sodir bo'lism ehtimolligini amaliy tajribalar yordamida aniqlash mumkin.

Demak, polimerlanish xususiyati har xil bo'lgan ikki monomer aralashmasining sopolimerlanishidan hosil makro molekulalar tarkibi har ikkala monomer bo'g'inlaridan iborat bo'ladi. Bu holda o'sayotgan makroralikallar polimerlanishda ishtirok etayotgan monomerlarning har ikkalasi bilan ham reaktsiyaga kirishgan bo'ladi. Demak, o'sayotgan makroralikalning xarakteri asosan o'sayotgan zanjir uchidagi monomer bo'g'in xossasiga bog'liq bo'ladi.

Sopolimerlanish jarayonida o'sayotgan ralikallar bilan monomerlarning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida to'rt turdag'i reaktsiya sodir bo'ladi.

Agar  $M_1$  va  $M_2$  monomerlardan aktiv markazlar osil bo'lism tezligini  $v_{1,1}$ ,  $v_{2,2}$  va tezlik doimiyliklarini  $v_{1,1}$ , va  $v_{2,2}$  bilan, oraliq reaktsiyalar tezliklarini  $K_{1,2}$ ,  $v_{2,1}$  va  $K_{2,1}$ ,  $K_{1,2}$  bilan belgilasak, u holda sopolimerlanish jarayonlar quyidagi elementlar reaktsiyalardan iborat bo'ladi.





$$IV v_{2,1} = K_{2,2} [M \cdot_2] [M_1]$$

Keltirilgan reaktsiyalardan qaysi birining tezligi kattaroq bo'lsa, hosil bo'layotgan sopolimerlarning tarkibi, o'sha reaktsiyaga muvofiq birikayotgan monomer bo'g'inlari bilan boyigan bo'ladi.

Demak, mana shu to'rt xil reaktsiyalar yordamida monomerlarning umumiylar bo'lish tezligi I va IV reaktsiyalarda kuzatilgani uchun bu quyidagi tenglama bilan ifodalanadi.

$$\frac{d [M_1]}{dt} = - R_{1,1} [M \cdot_1] [M_1] - R_{2,1} [M \cdot_2] [M_1]$$

$M_2$  monomerning sarf bo'lish tezligi II va III reaktsiyalarga kuzatilgani uchun:

$$\frac{d [M_2]}{dt} = - R_{2,2} [M \cdot_2] [M_2] - R_{1,2} [M \cdot_1] [M_2]$$

(1) va (2) tenglamani o'zaro bir-biriga bo'lganimizda quyidagi nisbatga ega bo'lamiliz.

$$\frac{\frac{d [M_1]}{dt}}{d [M_2]} = \frac{R_{1,1} [M \cdot_1] [M_1] + R_{1,2} [M \cdot_2] [M_1]}{R_{2,2} [M \cdot_2] [M_2] + R_{1,2} [M \cdot_1] [M_2]}$$

Makroralikal  $M_2$  ralikaldan  $M_1$  ralikalga uzatilishi, ya'ni II va IV elementar reaktsiyalarning takrorlanishi tufayli, bu reaktsiyalar orasida muvozanat qaror topadi:

$$R_{1,2} [M \cdot_1] [M_2] = R_{2,1} [M \cdot_2] [M_1]$$

## Bundan

$$R_{2,1} [M_1] [M_2]$$

$$[M_2] = \frac{R_{2,1} [M]}{[M_1]}$$

Haqiqatan ham  $M_1 — M_2 — M_2$  11 reaktsiyaning tezligi  $M_2 — M_1 — M_1$  1V reaktsiyanikiga nisbatan ortiqroq bo'lsa, reaktsion muhitda  $M_2$  ralikalning miqdori ortadi. Natijada 11 elementar reaktsiya yuqori tezlikda boradi. Ya'ni aktiv markazning  $M_1$  dan  $M_2$  ga  $M_2$  ralikaldan  $M_1$  ralikalga uzatilish tezligi  $M_1$  va  $M_2$  monomerlardan aktiv markaz hosil bo'lismi tezligiga qaraganda ortiq bo'ladi. Natijada 11 va 1V reaktsiyalar o'rtasida dinamik muvozanat qaror topadi.

Bundan monomerlarning nisbiy aktivligini, ularning o'zaro reaktsiyaga kirishish tezlik konstantalari orasidagi nisbat orqali ifodalash mumkin bo'ladi.  $M_1$  monomerning nisbiy aktivligini  $r_1$  va  $M_2$  monomernikini esa  $r_2$  bilan ishoralaymiz va bu ifoda sopolimerlanish doimiyligi deb ataladi. Ularning qiymatini (5) tenglamadagi o'rniga qo'ysak, sopolimerlanish jarayoni uchun differentsial tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}$$

Bunda  $r_1$  va  $r_2$  kattaliklar monomerlar molekulalarning bir-biri bilan o'zaro birika olish imkoniyatining tarkibiy qiymatlarini ko'rsatadi. Bu doimiyliklar ba'zi bir sistemalar uchun o'zgarmas qiymatga ega bo'ladi. Bu tenglama Mayo — Lyuisning sopolimer tarkibining differentsial tenglamasi deb yuritiladi. Shunday

qilib, yuqoridagi tengldama juda qisqa vaqt ichida hosil bo'layotgan sopolimerning differentsial tarkibini

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]}$$

ifodalaydi, ya'ni polimerlanish jarayonining ma'lum paytida hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibini aniqlashga imkon yaratadi. Agar keltirib chiqarilgan differentsial tenglama (6) ni integrallasak:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}$$

ifodasiga ega bo'lamiz. Tenglamadan ko'rinish turibliki, hosil bo'layotgan sopolimerlarning tarkibi monomerlarning dastlabki aralashmasi tarkibidan farq qiladi va monomerlarning reaktsion aktivliklariga ( $r_1$  va  $r_2$  ga) bog'liq ravishda o'zgaradi.

Sopolimerlanish doimiyliklarining qiymatini aniqlash uchun odatda  $M_1$  va  $M_2$  monomerlar aralashmasidan hosil bo'lgan sopolimer tarkibini bilish kifoya qiladi. Umumiylashtirish holda sopolimerning tarkibi monomerlar aralashmasining tarkibidan ancha farq qiladi, ya'ni jarayon davomida aralashmaning tarkibi o'zgarib boradi, chunki sistemada faolroq monomer miqdori kamayib, sustroq monomer miqdori nisbatan ortib boradi. Binobarin, sopolimer tarkibi ham o'zgarib boradi. Polimerlanish darajasining katta qiymatlarida hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibini Mayo — Lyuis tenglamasi yordamida aniqlab bo'lmaydi. Shu sababdan Abkin bu tenglamani soddalashtirib, polimerlanish jarayonining katta qiymatlari uchun Mayo (Lyuisning to'liq integral tenglamasini taklif qildi: bu yerda  $[M_{01}]$  va  $[M_{02}]$   $M_1$  va  $M_2$  monomerlarning aralashmasidagi dastlabki molyar miqdorlari. Sopolimer tarkibini miqdoriy hamda grafik usulda aniqlash

uchun monomerlarning absolyut molyar miqdorlari o'rniga ularning aralashma tarkibidagi dastlabki molyar miqdorlarini ( $f_1$ ,  $f_2$  ni) va sopolimer tarkibidagi miqdorlari ( $F_1$  va  $F_2$ ) bilan ifodalaymiz. Sopolimer tarkibidagi monomerlarning molyar miqdorlari quyidagi tenglamalar yordamida hisoblab topiladi.

Sopolimer tarkibining monomer aralashmasi tarkibiga bog'liqlik diagrammasi — sopolimer tarkibining egri chiziqlari deb yuritiladi.

**I. Hol.**  $r_1 = 1$ ,  $r_2 = 1$ . Bu holda o'sayotgan makroralikal har ikki monomer molekulalarini bir xil tezlik bilan biriktirib oladi. Demak, polimerlanish jarayoni har bir monomerning erkin ralikali o'z monomerini ham, "begona" monomerni ham bir xil tezlik bilan biriktiradi. Natijada sopolimerning tarkibi dastlabki monomerlar aralashmasi tarkibidan farq qilmaydi va azeotrop aralashma hosil bo'ladi. Sistemada azeotrop sopolimerlar hosil bo'lishi uchun quyidagi nisbatlar tengligi qaror topishi kerak:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]_n}{[M_2]_n} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \text{ bo'lsa } \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1.$$

$$\text{u holda } [M_1](r_1 - 1) = [M_2](r_2 - 1)$$

bundan

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

Agar  $[M_1]$  nisbat (12) tenglamadagi holni qanoatlantirsa, monomer

$$\frac{[M_2]}{[M_1]} = \frac{r_1 - 1}{r_2 - 1}$$

tarkibi sopolimerlanish jarayoni davrida o'zgarmasdan qolib, dastlabki monomerlar aralashmasining tarkibiga mos keladi. U holda (12) tenglamaning o'ng tomonining fizikaviy ma'nosi:

$$\frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} > 0$$

nisbatan noldan katta qiyatlari uchun azeotrop sopolimerlar hosil bo'lismashini ko'rsatadi. Chunki monomerlar miqdorlarining o'zaro nisbati manfiy qiymatga ega bo'lmasligi kerak. Demak,  $r_1 < 1$ ,  $r_2 < 1$  yoki  $r_1 > 1$ ,  $r_2 > 1$  holatda ham o'sayotgan makroralikal "o'z" monomerini ham ( $R_{1,1} > R_{1,2}$  va  $R_{2,2} > R_{2,1}$ ) "begona" monomerni ham ( $R_{1,1} < R_{1,2}$  va  $R_{2,2} < R_{2,1}$ ) bir xil tartibda biriktiradi.

**II. Hol.**  $r_1 < 1$ ,  $r_2 < 1$ ,  $r_1 \cdot r_2 < 1$  bo'lganda har ikkala monomer faqat "begona" monomer molekulasini oson biriktiradi. Chunki bu holatda sopolimer zanjirida  $M_1$  va  $M_2$  monomer bo'g'lnarning soni bir xil bo'ladi. Sopolimerning tarkibi monomerlarning dastlabki aralashmasi tarkibiga bog'liq bo'lmaydi. Natijada monomerlarning molekulalari sopolimer zanjirida ketma-ket takrorlanuvchi qatorni tashkil etadi.

**III. Hol.**  $r_1 > 1$ ,  $r_2 < 1$ , ya'ni  $M_1$  va  $M_2$  monomerlar bo'g'ini bilan tugovchi o'sayotgan makroralikallar faqatgina  $M_1$  monomer molekulalarini biriktiradi. Bu holda monomerlar (dastlabki aralashmasi tarkibidan qat'i nazar) sopolimer zanjiri  $M_1$  monomer bo'g'lnlari bilan boyigan bo'ladi.

**IV. Hol.**  $r_1 > 1$ ,  $r_2 > 1$ , ya'ni har ikkala turdag'i o'sayotgan makroralikal "begona" monomer molekulasiga qaraganda "o'z" molekulasini tezroq biriktirib oladi. Bunday tarkibli sopolimerlar amalda kam uchraydi. Shuningdek,  $r_1 \approx 0$ ,  $r_1 \approx 0$  bo'lganda ham regulyar ketma-ket joylashgan monomer bo'g'lnlaridan iborat ekvimolekulyar tarkibli azeotrop sopolimerlar hosil bo'ladi. Bunday sopolimerlarning tarkibi monomerlarning dastlabki aralashmasi tarkibiga bog'liq bo'lmaydi.

$r_1$  va  $r_2$  kattaliklarning qiymati 1 dan yuqori bo'lganda har ikkala monomer o'zining gomopolimerlarini hosil qiladi va sopolimer ikkala gomopolimerning oddiy aralashmasidan iborat bo'lib qoladi. Sopolimerlanish jarayonida ham monomerlarning reaktsiyaga kirishish moyilligi gomopolimerlanish jarayonidagi kabi monomerlarning ximiyaviy tuzilishiga va uning molekulasi tarkibidagi o'rinnbosarlar hamda qo'shbog'larning faolligiga bog'liq bo'ladi.

Ba'zi monomerlar oddiy sharoitda o'z-o'zicha polimerlanmasa ham, sopolimerlanish reaktsiyasiga kirisha oladi. Misol uchun, shu vaqtga qadar malein angidridning oddiy usulda olingan gomopolimeri ma'lum emas, ammo u stirol bilan sopolimer hosil qila oladi.

### 1. T a n l a n g a n e g r i chiziqlar usuli .

Bu usul yordamida sopolimerlarning dastlabki tarkibini ifodalovchi nazariy va tajribaviy egri chiziqlarni o'zaro bir – biriga taqqoslab,  $r_1$  va  $r_2$  eng yaxshi qiymatlari aniqlab topiladi.

2. M a y o — L y u i s n i n g e g r i chiziqlarning o'zaro k yes i sh u v i g a a s o s l a n g a n u s u l i . Sopolimer tarkibining differentsial tenglamasi asosida  $r_1$  va  $r_2$  kattaliklar aniqlanadi.

Yuqorida keltirilgan usullar sopolimerlanish jarayonining uncha chuqr bo'limgan bosqichlari uchun qo'llaniladi. To'liq sopolimerlanish jarayoni uchun Mayo — Lyuis — Abkinning integral tenglamasidan foydalanib, hosil bo'lgan sopolimer tarkibini va sopolimerlanish kattaliklarini aniqlash mumkin. Keyingi vaqtarda  $r_1$  va  $r_2$  kattaliklar qiymatini aniq hisoblab topish uchun yangi mukammallahsgan usullar taklif qilinadi. Bunday usullardan biri mavjud usullardan EHM yordamida foydalanishdir. Shuningdek,  $r_1$  va  $r_2$  kattaliklarni aniqlash paytida shu narsani takidlash lozimki, ba'zi monomer sistemalariga Mayo-Lyuis tenglamasi muvofiq kelmaydi. Natijada sopolimerning tarkibi ham,  $r_1$  va  $r_2$  kattaliklarning qiymatlari ham sopolimerlanish vaqtida o'zgarib turadi va ishning unumi nazariy hisobga to'g'ri kelmaydi. Bundan chetlanishlar quyidagi hollarda yuz beradi:

- 1) Monomerlarning reaktsiyaga moyilligi zanjir uchidagi monomer bo'g'iniga bog'liq bo'ladi; (stirol-fumaronitril sistemasida).
- 2) Jarayon davrida sistemaning bir jinsligi (gomogenligi) buzilganda (emulsion va suspenzion hamda geterofazali polimerlanish jarayonlarida).
- 3) Monomerlar aralashmasining elektirik xossalari o'zgartira oladigan ionogen guruqlar tutgan monomerlar sistemasi sopolimerlanganda yuqoridan cheklanishlar kuzatiladi.

## G l o s s a r i y

<b>Allotropiya</b>	– muayyan ximiyaviy element atomlarining ikki yoki bir necha xil oddiy modda xosil qilish xodisalari
<b>Alyumosilikatlar</b>	– tarkibida alyuminiy oksid xam buladigan silikatlar.
<b>Anionlar</b>	– manfiy zaryadlangan ionlar
<b>Atom ogirlik</b>	– element atomining uglerod birligida ifodalangan ogirligi.
<b>Bertolidlar</b>	– uzgaruvchan tarkibli birikmalar
<b>Boglanish energiyasi</b>	– ximiyaviy bogni uzib yuborish uchun zarur bulgan energiya miqdori.
<b>Daltonidlar</b>	– uzgarmas tarkibli birikmalar
<b>Davr</b>	– xar kaysi ishqoriy metalldan galogengacha bulgan elementlar katori.
<b>Diffuziya</b>	– bir modda zarrachalarining ikki modda ichida uz-uzicha bir tekisda taksimlanishi
<b>Ekzotermik reaksiya</b>	– issiklik chikishi bilan boradigan reaksiya.
<b>Elektrolitlar</b>	– eritmalari yoki suyuklanmalari elektr tokini utkazadigan moddalar.
<b>Elektroliz</b>	– elektr toki ta'sirida elektrolit eritmalarda yoki suyuklanmalarda boradigan oksidlanish-kaytarilish prosessi;
<b>Endotermik reaksiya</b>	– issiklik yutilishi bilan boradigan reaksiya
<b>Energiya</b>	– jism xarakatining ulchovi.
<b>Eritma</b>	– ikki yoki undan ortiq komponentlardan iborat gomogen sistema
<b>Erkin radikallar</b>	– tuyinmagan valentlikka ega bulgan zarrachalar
<b>Eruvchanlik</b>	– moddaning biror erituvchida eriy olish xususiyati
<b>Faza</b>	– geterogan sistemaning boshka kismlaridan chegara sirtlar bilan ajragan gomogen kismi

<b>Fosforesensiya</b>	– moddalarning korongida shu'lalanish xodisasi;
<b>Geterogen sistema</b>	– bir-biridan sirt chegaralari bilan ajralgan moddalar sistemasi
<b>Gidridlar</b>	– tarkibida biror element va vodorod bulgan birikmalar
<b>Gramm atom</b>	– elementning atom ogirligiga son jixatdan teng bulib, gramm xisobida olingan miqdori.
<b>Gramm ekvivalent</b>	– moddaning ekvivalent ogirligiga son jixatdan teng qilib, gramm xisobida olingan miqdori.
<b>Gramm molekula</b>	– moddaning molekulyar ogirligiga son jixatdan teng qilib, gramm xisobida olingan miqdori.
<b>Gruppa</b>	– bitta vertikal katorga joylashgan uxshash elementlar katori
<b>Indikatorlar</b>	– rangi vodorod ionlarining konsentrasiyasiga qarab uzgaradigan moddalar
<b>Ingibitorlar</b>	– metall korroziyasini sekinlashtiruvchi moddalar
<b>Ionlar</b>	– atom yoki molekulalarning elektron berishi yoki kabul qilib olishi natijasida xosil buladigan zarrachalar
<b>Izobarlar</b>	– atom ogirliklari bir-biriga teng, lekin yadro zaryadlari boshka-boshka bulgan elementlar.
<b>Izotoplar</b>	– yadro zaryadlari bir xil, lekin atom ogirliklari bir-birlaridan fark qiladigan elementlar.
<b>Jism</b>	– moddaning fazoda chegaralangan kismi.
<b>Katalizator</b>	– reaksiya tezligini uzgartiradigan, lekin reaksiya natijasida ximiyaviy jixatdan uzgarmaydigan modda
<b>Kationlar</b>	– musbat zaryadlangan ionlar
<b>Kaytar prosess</b>	– ikki qarama-karshi yunalishda boradigan prosess
<b>Kaytaruvchi</b>	– uzidan elektron bergen atom, molekula yoki ion
<b>Korroziya</b>	– metallarning xavo, suv, kislota, ishqor va tuzlarning eritmalari ta'sirida yemirilishi
<b>Massa soni</b>	– atom yadrosi massasini uglerod birlikda takriban ifodalaydigan butun son.

<b>Metallurgiya</b>	– sanoatda tabiiy xom-ashyodan metallar ajratib olish usullari xakidagi fan
<b>Molekula</b>	– moddaning mustaqil mavjud bula oladigan eng kichik zarrachasi
<b>Molekulyar ogirlik</b>	– modda molekulasining uglerod birligida ifodalangan ogirligi
<b>Molyal konsentrasiya</b>	– 1000 gr. erituvchida erigan moddaning mol soni
<b>Molyar konsentrasiya</b>	– 1 l eritmada erigan moddaning mollar soni
<b>Murakkab modda</b>	– uzaro ma'lum nisbatlarda birikkan ikki yoki bir necha elementdan tashqil topadi.
<b>Normal konsentrasiya</b>	– 1 l. eritmada erigan moddaning ekvivalentlar soni
<b>Oksidlanish</b>	– biror atom, molekula yoki ion uziga elektron kabul qilish prosessi
<b>Oksidlash</b>	– metall sirtida korroziyaga chidamli oksid parda xosil qilish prosessi
<b>Oksidlovchi</b>	–uziga elektron kabul qilgan zarracha
<b>Oddiy modda</b>	– ximiyaviy elementning erkin xolda mavjud bula oladigan turi.
<b>Polimerlanish</b>	– bir xil molekulalarning birikib, bir muncha yirik molekular xosil qilish prosessi;
<b>Prosent konsentrasiya</b>	– 100 gr. eritmada erigan moddaning grammalar xisobidagi miqdori
<b>Ruda</b>	– tarkibida metallarning tabiiy birikmalari bulgan tog jinslari
<b>Silikatlar</b>	– silikat va polisilikat kislotalarning tuzlari;
<b>Termoximiya</b>	– ximiyanig ximiyaviy reaksiyalar vaktida sodir buladigan energetikaviy xodisalarni tekshiruvchi kismi
<b>Titr</b>	– eritmaning 1 millilitrida bulgan eruvchi moddaning ogirlik miqdori

<b>Valentlik</b>	– u yoki bu element atomining uz atrofida boshka necha atomni ushlab tura olish kobiliyati.
<b>Xalkogenlar</b>	– O, S, Se Te elementlarning umumiyligi nomi;
<b>Xalkovodorodli ar</b>	– kislorod gruppachasidagi elementlarning vodorodli birikmalari;
<b>Ximiayaviy element</b>	– uzida muayyan xossalarni mujassamlashtirgan atomlar turi, yadrolarning zaryadlari bir xil bulgan atomlar turi
<b>Yonish</b>	– issiklik va yoruglimk chikarish bilan boradigan tez oksidlanish prosessi

**Absolyut xato** - aniqlanayotgan moddaning xaqiqiy qiymati bilan analizda olingan natijaning farqi.

**Adsorbent** - turg'un faza bo'lib, u katta yuzaga ega bo'ladi. Erituvchi esa harakatchan faza bo'lib, turg'un faza (adsorbent) orqali sizib o'tadi.

**Adsorbsion xromatografiyada** - ishlatiladigan adsorbentlar erituvchi va aniqlanayotgan (ajratilayotgan) moddalar bilan kimyoviy ta'sirlashmasligi, erituvchi va aniqlanayotgan (ajratilayotgan) moddalarga katalitik ta'sir ko'rsatmasligi va aniq disperslik darajasiga va ma'lum standartga ega bo'lishlari kerak.

**Adsorbsiyada** - cho'kmaning ustidagi qavati, eritmadiagi musbat va manfiy ionlarni o'ziga tortadi.

**Analitik kimyo** - identifikatsiyalash, miqdoriy aniqlash va tabiatdagi turli elementar ob`ektlarning, ya`ni atomlar, ionlar, molekulalar, funktional guruhlar va boshqa zarralar kimyoviy strukturasini aniqlaydigan fan.

**Analitik kimyo** - kimyoviy analizning nazariy asoslari va usullarini ishlab chiqadigan, atrof muhitdagi har xil ob`ektlarning elementar kimyoviy tarkibini, tuzilishini aniqlashni ta'minlaydigan usullar haqidagi fan.

**Analitik kimyo** - sistemalarning tarkibi va strukturasini aniqlovchi usullar to`g`risidagi fan.

**Asos** - dissotsilanganda OH<sup>-</sup> ionlarini va boshqa hech qanday manfiy ionlarni bermaydigan molekuladir.

**Asos yoki emprotid** - bu protonlar aktseptoridir, ya`ni proton qabul qiluvchi zarracha(molekula, kation, anion)dir.

**Analizning aniqligi (to‘g‘rilik)** - va qayta takrorlanuvchanlikni o‘zida aks ettiradigan kattalikdir.

**Bevosita titrlash usuli** - aniqlanayotgan ionni ikkinchi aniq konsentratsiyali reagent bilan to‘g‘ridan - to‘g‘ri titrlab, ekvivalent nuqtani topish.

**Birgalashib cho‘kish hodisasi** - cho‘ktirish sharoitida eritmada qolishi kerak bo‘lgan,yaxshi eriydigan moddalarni ko‘shilib cho‘kishi.

**Bufer eritma** - kuchsiz kislota (asos) va u bilan bog`langan asos (kislota) yetarlicha yuqori kontsentratsiyali eritmasi.

**Bufer sig`im** - 1 l bufer eritmaning pH i ko`pi bilan bir birlikka o`zgarishi uchun unga qo`shish mumkin bo`lgan muayyan kontsentratsiyali (mol/l) kuchli kislota yoki ishqorning eng ko`p miqdori.

**Cho`kmaning tushish sharoiti** - berilgan eritmada eruvchanlik ko`paytmasining jadvaldagi qiymatidan katta bo`lishidir.

**Ekstraksiya** - tarkibida aniqlanadigan modda bo`lgan suyuqlik boshqa biror o'zaro kam eriydigan erituvchi bilan aralashganda aniqlanadigan modda shu suyuqliklar orasida qayta taqsimlanishi.

**Eruvchanlik ko`paytmasi qoidasi** - to`yingan eritmaning ionlar aktivliklari (kontsentratsiyalari)ni tegishli darajada doimiy saqlash xossasi.

**Faradeyning birinchi qonuni** - elektrodlarda ajralib chiqqan moddaning miqdori eritmadan o‘tayotgan elektr miqdoriga to‘g‘ri proporsional.

**Hosil bo`lish funktsiyasi “n”** - ligandning kompleksga bog`langan qismi kontsentratsiyasining metall ionining umumiy kontsentratsiyasiga nisbati.

**Indikator elektrod** - elektrod potensiali, o‘zi botirilgan eritma konsentratsiyasi bilan o‘lchanadigan elektrod.

**Induksion davr** - moddani cho‘ktirish uchun reaktivning quyilgan vaqt bilan cho‘kmaning hosil bo‘lishi oralig‘ida o‘tgan vaqt.

**Ion almashinish xromatografiyasi** - ajratilayotgan aralashma eritmasi tarkibidagi ionlarning ionitlardagi ionlar bilan qaytar almashinuviga asoslangan.

**Ionoforlar** - kristallik panjarasi alohida ionlardan tuzilgan (KCl, NaCl) elektrolitlardir.

**Ionogenlar** - bunda kristallik panjaraning bo`g`inlarida qutbli molekulalar ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) bo`lganelektrolitlardir.

**Izomorf moddalar** - kimyoviy formulalari o`xshash bo`lib, bir xil geometrik ravishda kristallanuvchi moddalar - deyiladi.

**Kimyoviy sistema** - individual birikma, moddalar aralashmasi yoki biror material.

**Kimyoviy sistema** - molekulalar yoki ionlar orasidagi kimyoviy bog`lanishlarni hisobga oladi.

**Kislota** - bu dissotsilanganda  $\text{H}^+$  ionlarini va boshqa hech qanday ionlarni bermaydigan molekuladir.

**Kislota yoki disprotid** - bu protonlar donoridir, ya`ni proton beruvchi zarracha (molekula, kation, anion) dir.

**Kolonkali xromatografiya** - asosan moddalarni aralashmadan miqdoriy ajratishda qo`llaniladi.

**Konduktometrik analiz usullari** - elektrolitlar eritmalarining elektr o`tkazuvchanligini o`lchashga asoslangan.

**Kulonometrik analiz metodi** - aniqlanadigan moddaning elektrokimyoviy o`zgarishi uchun zarur bo`lgan elektr miqdorini o`lchashga asoslangan.

**Ligandlar yoki addendlar** - markaziy ion atrofini bevosita o`rab olgan boshqa ionlar yoki molekulalar.

**Miqdoriy tarkib** - moddadagi alohida qismlarning yoki materialdagи alohida moddalarning miqdorini ifodalaydi.

**Mutlaq konsentrashda** - aniqlanadigan mikrotarkibiy qism ko`p hajmdan kam hajmga o'tkaziladi.

**Markaziy ion** - kompleks hosil qiluvchi ion.

**Markaziy ionning koordinatsion sonini - ligandlarning ichki sferadagi maksimal soni.**

**Niqoblash** - xalaqit beruvchi tarkibiy qismni analiz qilinadigan moddani topish va aniqlash reaksiyasiga ta'sir ko'rsatmaydigan, boshqa kimyoviy ko'rinishga o'tkazish.

**Nisbiy konsentrlashda** - mikrotarkibiy qismning makrotarkibiy qismdan ajratilishi natijasida mikrotarkibiy qism konsentratsiyasining makrotarkibiy qism konsentratsiyasiga nisbati ortadi.

**Nisbiy xato** - absolyut xatoning qiymatini, aniqlanayotgan moddaning xaqiqiy qiymatiga bo'lgan nisbati.

**Neytral xelatlar** - ya`ni tashqi sferasi bo`lmagan kompleks birikmalar, yoki ularni ichki kompleks birikmalar ham deyiladi.

**Okklyuziya** - cho'kma tushayotganda va yetilayotganda eritmadi begona ionlar takomillashgan kristall panjara orasidagi bo'shliqlarga kirib qoladi.

**Past chastotali konduktometriyada** - eritmalapning elektr o'tkazuvchanligi va konsentratsiyasi orasidagi bog'liqlik o'r ganiladi.

**Potensiometrik analiz metodi** - aniqlanishi kerak bo'lgan modda eritmasiga botirilgan ikkita elektrodning potensiallar ayirmasini o'lchashga asoslangan.

**Reekstraksiya** - ekstraksion ajratilgan aniqlanadigan moddani qayta suv muhitiga o'tkazish.

**Sifatiy tarkib** - moddada muayyan elementlar, ionlar, funktsional guruhlar va molekulalarning boshqa qismlari, shuningdek aralashmadagi individual kimyoviy birikmalarning mavjudligini ko'rsatadi.

**Sistematik xatolar**- xatolik bir me'yorda bo'lib, natijani kamaytirib yoki ko'paytirib yuboradi.

**Spektroskopik analiz** - elektromagnit nurlapning tekshiriladigan modda bilan o'zaro ta'sirini o'r ganishga asoslangan usullar.

**Struktura** - molekuladagi atomlarning joylashish tartibmi va ularning bir-biri bilan o`zaro kimyoviy bog`lanishi.

**Suyultirish chegarasi** - 1:Q bilan ifodalanadi: bunda Q-erituvchining topiladigan modda yoki ionning 1 massa qismiga to`g`ri keladigan massa miqdori.

**Taqsimlanish xromatografiyası** - ajratilayotgan aralashmadagi tarkibiy qismlarning bir-biri bilan o`zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik o`rtasidagi taqsimlanish koeffitsientlarining turlichaligiga asoslangan.

**Tasodifiy xatolar**.- katta-kichikligi har xil bo`lgan, ma'lum bir qonuniyatga bo`ysinmagan xatoliklar.

**Termogravimetriya (TG)** - namuna massasining haroratga bog`liqligini o`lchashga asoslangan metoddir.

**Titr** — bir millilitr eritmadi erigan moddaning grammlar soni.

**Titrimetrik analiz** - berilgan aniqlanuvchi modda bilan bo`lgan reaksiyaga sarflangan reagentning hajmini o`lchashga asoslangan usuldir.

**Topilish minimumi** - modda yoki ionlarning reaksiya muayyan shart-sharoitlarda o`tkazilganda topilishi mumkin bo`lgan eng kam miqdoridir.

**Vodorod elektrodi** - g`ovak Pt kukunidan qilingan plastinka 1 atm. bosimda vodorod gazi atmosferasida N<sup>+</sup>ionlari aktivligi 1 ga teng bo`lgan kislota eritmasiga botirilgan sistemadir.

**Avtooksidlanish**-moddalarni havo kislorodi ta'sirida o`z-o`zidan oksidlanishi. Ko`pincha avtokatalistik jarayon hisoblanadi. Organik moddalarning, masalan aldegidlar va olefinlarning avtooksidlanishi-zanjirli erkin radikal reaksiya bo`lib, bunda oraliq bosqichda peroksidlar va gidroperoksidlar hosil bo`ladi.

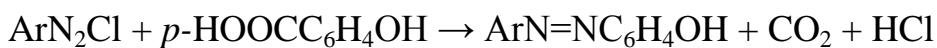
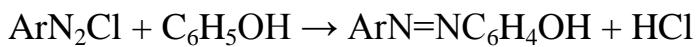
**Azinlar**- 1) bitta, ikkita (diazin) yoki uchta (triazin) azot atomi tutuvchi olti a'zoli geterotsiklik birikmalar. Azin xalqasida boshqa geteroatom bo`lishi yoki boshqa xalqa bilan kondensirlangan bo`lishi mumkin. Bitta azot atomli azinlarga piridin va xinolinni, diazinlarga piridazin, pirimidin misol qilish mumkin.

2) Gidrazinni umumiyl formulasi RR`C=N-N=CR`R bo`lgan hosilalari. Quyi alifatik azinlar suyuq moddalar, yuqori alifatik va aromatik azinlar kristall moddalardir.

**Azobo‘yoqlar**-molekulasi tarkibida bitta yoki bir nechta azoguruh  $-N=N-$  tutuvchi organik moddalar. Azoguruhlar faol metilen guruhlariga ega bo‘lgan aromatik yoki geterotsiklik birikmalarning qoldiqlari tutadi. Shuningdek, molekulada elektronodonor o‘rinbosarlar ham bo‘ladi. Azobo‘yoqlar odatda azobirikish reaksiyasi yordamida olinadi.

**Azoksibirikmalar**-  $R-(O^-)N^+=N-R'$  tarkibli birikmalar. Sis- va trans- izomer shaklida mavjud bo‘ladi. Sis -izomerlar beqarorroq, qizdirilgan trans-shaklga o‘tadi. Aromatik azoksibirikmalar nisbatan yaxshi o‘rganilgan. Azobirikmalarni kuchsiz oksidlovchilar, masalan vodorod peroksid bilan oksidlab yoki nitrobirikmalarni ishqoriy muhitda natriy etilat, mishyak (III) oksidi yoki boshqa reagentlar bilan qaytarib olinadi. Azoksibirikmalar bo‘yoq moddalar sifatida ishlatiladi.

**Azobirikish**-aromatik diazobirikmalarni o‘rin qobiliyatiga ega bo‘lgan vodorod atomi tutuvchi moddalar (azotuzuvchilar) bilan reaksiyasi yordamida azobirikmalar olish. Masalan,



Reaksiya 1964 yilda I.Griss tomonidan ochilgan bo‘lib, asosan bo‘yoqlar olishda qo‘llaniladi.

**Akaritsidlar** (yunoncha *akari*-kana va lotincha *caedo*-o‘ldiraman ma’nosida) kanalarga qarshi ishlatiladigan kimyoviy moddalar va preparatlar. Asosan o‘simliklar zararkunandalariga qarshi ishlatiladi.

**Alkaloidlar**-o‘simliklardan olinadigan, asos xossasiga ega bo‘lgan tabiiy birikmalar. Alkaloidlar asosan azot tutuvchi geterotsiklik birikmalardan iborat. Alkaloidlar geterotsiklik asos tuzilishiga qarab sinflanadi. Masalan *piridin alkaloidlari*, *purin alkaloidlari* kabi. Ba’zan kelib chiqishi yoki biologik funksiyalariga qarab ham sinflanishi mumkin.

**Alitsiklik birikmalar**-molekulasida bitta yoki bir nechta xalqa tutuvchi karbotsiklik (aromatik birikmalardan tashqari) birikmalar.

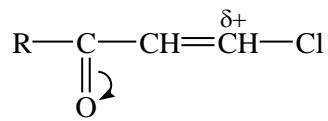
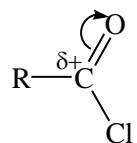
**Alkid smolalar**-ko‘p asosli karbon kislotalar, ko‘p aomli spirtlar va bir asosli yuqori spirlarning o‘zaro ta’siri natijasida hosil bo‘lgan birikmalar. Ftal angidrid va glitserindan olingan alkid smolalar (gliftal smolalar) ko‘proq ishlatiladi. Asosan lak-bo‘yoq ishlab chiqarishda qo‘llaniladi.

**Aminokislotalar**-bir yoki bir nechta aminoguruh tutuvchi organik kislotalar. Tarkibidagi karboksil va aminoguruqlar soniga qarab monoaminomonokarbon kislotalarga, monoaminodikarbon kislotalarga, diaminomonokarbon kislotalarga bo‘linadi. Aminoguruhning uglerod zanjiridagi joylashuviga qarab  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - va h.k. aminokislotalarga ham bo‘linadi.

**Atsetallar va ketallar**-beqaror geminal diollarning oddiy efirlari, gidratlangan aldegidlar yoki ketonlarning efirlari. Flotoreagentlar, plastifikatorlar, sintetik yuvuvchi vositalar, gerbitsidlar va boshqa moddalar sifatida ishlatiladi.

**Atsiklik birikmalar**-ochiq uglerod zanjirli organik birikmalar. Eng sodda vakili alifatik uglevodorodlar hisoblanadi.

**Vinilogiya**-tutash qo‘shbog‘lar sistemasi bo‘yicha atomlar va atomlar guruqlarining o‘zaro ta’siri o‘tkazilishi hodisasi. Viniloglar, ya’ni  $X-(CH=CH)_n-Y$  tipidagi birikmalar o‘xshash kimyoviy xossalarga ega bo‘ladi. Masalan, xlorangidridlardagi xlor atomining harakatchanligi  $\beta$ -xlor-vinilketonlarda ham saqlanib qoladi.



**Yo‘ldosh gazlar**-neft bilan birga chiqadigan gazsimon uglevodorodlar. Ushbu gazlar neft tarkibida erigan holatda bo‘ladi va neftni qazib olishda bosim pasayishi

natijasida ajralib chiqadi. Gaz-neft konlarida 1 tonna neftga 30-300 m<sup>3</sup> gaz to‘g‘ri keladi.

**Neftni qayta ishlash gazlari-** neftni qayta ishlashda hosil bo‘ladigan gazlar. Bunday gazlar ikki turga bo‘linadi: 1) to‘yingan uglevodorolar va vodorodga boy bo‘lgan gazlar; 2) to‘yinmagan uglevodorodlarga boy bo‘lgan gazlar.

**Tabiiy yonuvchi gazlar-tog‘** jinslarining yoriqlari va bo‘shliqlarini to‘ldiruvchi, tuproqlarda tarqalgan, neft va qatlam suvlarida erigan uglevodorodlarning tabiiy aralashmasi. Tabiiy gazlar quyidagi turlarga bo‘linadi: 1) sof gaz quduqlaridan olinadigan tabiiy gazlar, asosiy tarkibiy qismi – metan (99 % gacha); 2) yo‘ldosh neft gazlari; 3) gaz-kondensat konlarining gazlari; 4) qattiq gaz gidratlari, metan va uning gomologlaridan tashqari parafinlar, naftenlar va aromatik uglevodorodlar ham bo‘ladi.

**Gidrid-ion** manfiy zaryadlangan vodorod ioni, suv molekulalari elektronlar bilan bombardimon qilinganda hosil bo‘ladi.

**Gidridlash (gidrogenlash)**-organik birikmalarga vodorod molekulasini biriktirish.

**Gidrogalogenlash**-organik birikmalarning karrali bog‘lariga vodorod galogenidlarning biriktirish. Galogenvodordlarning reaksiyon qobiliyati quyidagi tartibda o‘zgarib boradi: HF<HCl<HBr<HI.

**Gidrokreking**-neftning yuqori qaynash temperaturali fraksiyalariga, hamda past qaynash temperaturali va to‘g‘ridan-to‘g‘ri olingan o‘rtacha distillyyat fraksiyalarga benzin, reaktiv va dizel yoqilg‘isi, surkov moylari, suyultirilgan gaz va boshqalar olish maqsadida katalizatorlar ishtirokida vodorod ta’sir ettirish jarayoni.

**Gidrofob o‘zaro ta’sir-suv** muhitida qutbsiz zarrachalarni o‘zaro bir-biriga kuchli tortilishi. Gidrofob o‘zaro ta’sirning sababi shuki, suv molekulalarining o‘zaro ta’siri energiyasi suv molekulalarini qutbsiz molekulalar bilan ta’sirlashuv energiyasidan katta bo‘ladi.

**Gidroforming**-yuqori oktan sonli benzinlar va aromatik uglevodorodlar olish maqsadida neft fraksiyalarini katalitik qayta ishlash. Xozirgi paytda katalitik riformingga almashtirilgan.

**Glikoliz** (yunoncha glykos-shirin va lysis-parchalash, eritish) uglevodlarni fermentlar ta'sirida anaerob nogidrolitik parchalanishi. Reaksiya natijasida ATF hosil bo'ladi va sut kislotasi hosil bo'lishi bilan tugaydi.

**Gomologik qator**-bir xil funksional guruhli va bir tipdagi tuzilishga ega bo'lgan organik birikmalar qatori. Qatorning har bir vakili keyingisidan va oldingisidan doimiy struktura birligiga farq qiladi.

**Gudron**-neftni atomosfera bosimida va vakuum ostida 450-600 °C gacha haydaladigan fraksiyalardan qolgan qoldiq. Gudron yopishqoq suyuqlik yoki asfalsimon modda.

**Degidrogalogenlash**-organik birikma molekulaside dan galogenvodorodning ajralishi. Reaksiya natijasida karrali bog' yoki siklik birikma hosil bo'ladi.

**Dezaminlash**-organik birikma molekulaside  $\text{NH}_2$  guruhni ajratib chiqarish. Reaksiya natijasida aminoguruh boshqa guruhga almashadi yoki qo'shbog' hosil bo'ladi.

**Desikantlar**- hosilni tez pishib yetilishi va yig'im-terimni osonlashtirish maqsadida hosil yig'ib olinishdan oldin o'simliklarning yerustki qismlarini quritish uchun qo'llaniladigan pestitsidlar.

**Defoliantlar**-o'simliklarning barglarini to'kilishi tezlashtiruvchi pettsidlar.

**Distillyatsiya** (lotincha-tomchilab oqish ma'nosini bildiradi)-suyuq aralashmalarni har xil tarkibli fraksiyalarga ajratish. Suyuqliklar va ular hosil qilgan bug'larning tarkibidagi tafovutga asoslangan.

**Karbokationlar**-juft sondagi elektron tutuvchi organik kationlar. Ularning tuzilishi shartli ravishda vakant elektron orbitalga ega bo'lgan uglerod atomining strukturasi sifatida qaraladi.

**Karbodiimidlar**-umumiy formulasi  $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}'$  bo'lgan organik biikmalar. Organik sintezda molekulalararo va ichkimolekulyar degidratlash reaksiyalarida keng qo'llaniladi.

**Kolloid kimyo-** dispers (maydalangan) sistemalar va sirt qavatda sodir bo‘ladigan hodisalarning fizik-kimyosiga oid fan bo‘lib, moddalarning dispers holatlari va sirt qavatlarning o‘ziga xos xususiyatlari haqidagi ta’limotni o‘rganadi.

**Dag‘al dispers sistemalar (suspenziya, emulsiya va ko‘piklar)-** bu sistemalarda dispers faza zarrachalarining o‘lchami 100 nm dan ortiq ( $10^{-7}$  m yoki  $10^{-5}$  sm dan ortiq) bo‘ladi;

**Kolloid sistemalar-** zarrachalar o‘lchami 1 -100 nm ( $10^{-9} - 10^{-7}$  m yoki  $10^{-7} - 10^{-5}$  sm) oralig‘ida;

**Chin eritmalar-** zarrachalarining o‘lchami 1nm( $10^{-9}$  m yoki  $10^{-7}$ sm) dan kichik bo‘ladi.

**Stabilizatorlar**-barqarorlashtiruvchilar.

**Mexanik usul-** qattiq jismni kolloid zarrachalar o‘lchamida maydalash uchun kolloid tegirmon va vibrotegirmonlar ishlatiladi.

**Metallarni elektr yordami bilan "changlatish"-** Bu usulni 1898 yilda Bredig taklif qilgan. Bunda kolloid eritmasi olinishi kerak bo‘lgan metaldan yasalgan ikkita sim dispersion muhitga tushiriladi, ulardan biri elektr manbaning musbat, ikkinchisi esa manfiy qutbiga ulanadi; simlar bir-biriga tekqizilib, elektr yoyi hosil qilinadi, So‘ngra ular bir biridan bir oz uzoqlashtiriladi. Bu vaqtda metall dispersion muhitda changlana boshlaydi. Barqaror zol hosil bo‘lishi uchun ozgina ishqor qo‘shiladi. Bu usulda asosan "asl metallarning" zollarini olinadi.

**Ultra tovush yordamida "changlatish" usuli**-Ultra tovush usuli sanoatda keyingi yillarda keng qo‘llanilmokda. Bu usulda ultra tovush to‘lqinlarining kuchli tebranishi maydoniga bir-biri bilan aralashmaydigan ikki suyuqlik solingan idish qo‘ylsa, muallaq zarrachalar maydalanib ikki suyuqlikning emulsiyasi hosil bo‘ladi. Bu usul bilan oltingugurt, bo‘yoq, simob, qo‘rg‘oshin, rux, kauchuk, kraxmal va boshqa moddalarning kolloid eritmalarini hosil qilish mumkin. Bu usul yordamida olimlardan Rjevkin va Ostrovskiylar Ag, Pd, Sn, Bi metallarining zollarini hosil qilishgan.

**Peptizatsiya usuli-** Zolning koagulyatsiya maxsuloti (gel, iviqlar, cho'kmalar)ni qaytadan kolloid eritma holiga o'tkazish peptizatsiya deyiladi.

**Kondensatsiya usuli-** ikki xil bo'ladi: fizik kondensatsiya va kimyoviy kondensatsiya.

**Fizik kondensatsiya usuli-** Fizik kondensatsiya usullaridan biri dispersion muhitga qattiq jism bug'ini yuborish usulidir. Bu usul bilin simob, selen, oltingugurt, fosfor zollari olinadi.

**Erituvchini almashtirish usuli-** ham fizik kondensatsiya usuliga kiradi. Bu usulni mohiyatini quyidagi misolda ko'rib o'tamiz.

**Kimyoviy kondensatsiya usuli-** Bu usul kimyoviy reaksiyalar natijasida qiyin eruvchan birikmalar hosil bo'lishiga asoslanadi. Ularga:

1) qaytarilish, 2) oksidlanish, 3) almashinish, 4) gidroliz va boshqa reaksiyalarga asoslangan usullar kiradi.

**Dializ-** tagi xayvon pufagi yoki kollodiy pardadan iborat. Idishga tozalanishi kerak bo'lgan kolloid eritma solinadi. So'ngra bu idish suv solingan boshqa idishga tushiriladi.

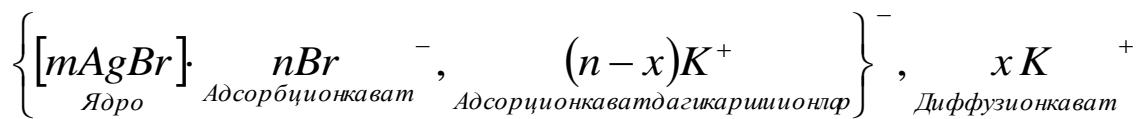
**Elektrodializ-** Bu usuldan sanoatda, jelatina, yelim va hokazolarni tozalashda keng foydalilanadi.

**Ultrafiltrlash-** Kolloid eritmalarini yarim o'tkazgich membranalar orqali filtrlanishiga ultrafiltrlash deyiladi. Ultrafiltrlash voronkasimon idishdan iborat bo'lib, uning keng tomoniga kollodiyidan tayyorlangan membrana o'rnatilgan.

**Ultratsentrifugalash-** Bu usul kolloidlarni tozalash va fraksiyalarga ajratishda keng foydalilanadi.

**Stalgmometr usuli (tomchilarini sanash yoki tortish)-** Bu usulda suyuqlikning sirt tarangligi stalgmometr asbobida o'lchanadi.

**Adsorbsion muvozanat-** Adsorbsiya hodisasi ham xuddi suyuqlikning bug'lanishi, moddaning suvda erishi kabi qaytar jarayondir.



mitsella

**Aerozollar-Suyuklik** yoki qattiq jism zarrachalarning gaz muhitida (masalan xavoda) tarkalishi natijasida hosil bo‘lgan mikrogeterogen dispers sistemalar.

## MUNDARIJA

<b>I BO'LIM. NOORGANIK KIMYO</b>	<b>3</b>
<b>1 BOB. NOORGANIK KIMYO FANINING MOHIYATI, UNING BIOLOGIYA, EKOLOGIYA VA AGROKIMYO FANLARI BILAN BOG'LIQLIGI. ATOM TUZILISHI. KIMYOVIV BOG'LANISHNING UMUMIY TAVSIFI. KIMYO FANIGA KIRISH.</b>	
1.1-§ Atom-molekulyar ta'lilot.	3
1.2-§ Kimyoning asosi tushuncha va qonunlari.	5
1.3-§ Moddaning tuzilishi. Atom tuzilishi va elementlar sistemasi.	9
1.4-§ Atomning xossalari. Elektromanfiylik.	27
1.5-§ Kimyoviy bog'lanish va uning turlari.	29
<b>2 BOB. KIMYOVIV KINETIKA VA KIMYOVIV MUVOZANAT. ERITMALAR.</b>	<b>34</b>
2.1-§ Kimyoviy jarayonlarning umumiy qonunlari. Kimyoviy kinetika.	34
2.2-§ Kimyoviy muvozanat. Kataliz.	37
2.3-§ Eritmalar. Eruvchanlik. Eritmalarning konsentratsiyalarini ifodalash usullari. Dispers sistemalar.	42
<b>3 BOB. ELEKTROLITIK DISSOTSIYALANISH. TUZLAR GIDROLIZI.</b>	<b>47</b>
3.1-§ Elektrolitik dissotsiyalanish.	47
3.2-§ Tuzlarning gidrolizlanishi. Gidrolizlanish darajasi va konstantasi.	49
<b>4 BOB. OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARI. ELEMENTLAR KIMYOSI. KOMPLEKS BRIKMALAR.</b>	<b>52</b>
4.1-§. Oksidlanish va qaytarilish jarayonlari.	52
4.2-§. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tenglamalarini tuzish.	58
<b>II BO'LIM. ANALITIK KIMYO</b>	<b>62</b>
<b>5 BOB. ANALITIK KIMYO FANI VA UNING USULLARI.</b>	
5.1-§. Analitik kimyo fani.	62

5.2-§. Analitik kimyo fani rivojlanishining qisqacha tarixi.	<b>63</b>
<b>6 BOB. GAMOGEN SISTEMADAGI MUVOZANAT. KISLOTA-ASOS TABIATIGA OID HOZIRGI ZAMON TUSHUNCHALARI.</b>	<b>66</b>
6.1-§. Kimyoviy muvozanatning asosiy turlari.	<b>66</b>
6.2-§. Kislota-asosli reaksiyalar. Suvli eritmarda kislota va asoslarning elektrolitik dissotsiatsiyasi. Kislota va asoslar haqidagi hozirgi zamon tushunchalari.	<b>71</b>
6.3-§. Tuz eritmalarida kislota-asos muvozanat	<b>78</b>
<b>7 BOB. MIQDORIY ANALIZ USULLARI.</b>	<b>86</b>
7.1-§. Analiz uchun o‘rtacha namunani olish.	<b>86</b>
7.2-§. Analiz ob’ektlarida namlikni aniqlash.	<b>88</b>
7.3-§. Miqdoriy analizning shakklanishi.	<b>88</b>
<b>8 BOB. KOMPLEKSONOMETRIK TITRLASH USULLARI.</b>	<b>92</b>
8.1-§. Kompleks hosil qilish reaksiyalari.	<b>92</b>
8.2-§. Kompleksonlarning analizda qo’llanishi.	<b>92</b>
8.3-§. Bevosita va bilvosita titrlash metodlari.	<b>94</b>
8.4-§. Titrlash egrilarini hisoblash.	<b>95</b>
<b>9-BOB. FIZIK-KIMYOVIIY METODLARNING MOHIYATI.</b>	<b>98</b>
9.1-§. Fizik-kimyoviy metodlarning mohiyati.	<b>98</b>
<b>III BO’LIM. ORGANIK KIMYO.</b>	<b>101</b>
<b>10 BOB. ORGANIK KIMYO FANINING PREDMETI VA UNING RIVOJLANISH TARIXI. ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISH NAZARIYASI. IZOMERIYA. TO’YINGAN UGLEVODORODLAR.</b>	<b>101</b>
10.1-§. Organik reaksiyalarning sinflanishi.	<b>101</b>
10.2-§. Uglevodorodlar. Alkanlar.	<b>103</b>
10.3-§. Alkanlarning faol erkin ralikallar bilan boradigan vodorod atomlarining almashinish reaksiyalari.	<b>113</b>

<b>11 BOB. ALKENLAR. ALKINLAR. GOMOLOGOK QATORI, NOMENKLATURASI, OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA KIMYOVIY XOS SALARI. ALKADIYENLAR. SIKLOALKANLAR, OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA KIMYOVIY XOS SALARI.</b>	<b>121</b>
11.1-§. Alkenlar.	121
11.2-§. Alkinlar.	137
11.3-§. Alkadienlar.	148
<b>12 BOB. AROMATIK UGLEVODORODLAR. GOMOLOGIK QATORI, NOMENKLATURASI, OLINISH USULLARI, TABIIY MANBALARI, XOS SALARI. GALOGEN BRIKMALAR. SPIRTLAR. NOMENKLATURASI, OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA KIMYOVIY XOS SALARI.</b>	<b>153</b>
12.1-§. Arenlar (Aromatik uglevodorodlar)	153
12.2-§. Kondensirlangan xalqali politsiklik arenlar.	173
12.3-§. Perkondensirlangan politsiklik arenlar.	179
12.4-§. Galogenarenlar.	181
12.4-§. Spirtlar.	188
<b>13 BOB. FENOLLAR. GOMOLOGIK QATORI, NOMENKLATURASI, OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA KIMYOVIY XOS SALARI. ALDEGID VA KETONLAR. IZOMERIYASI, NOMENKLATURASI, OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA KIMYOVIY XOS SALARI.</b>	<b>210</b>
13.1-§. Fenollar.	210
13.2-§. Aldegid va ketonlar.	227
<b>14 BOB. KARBON KISLOTALAR. IZOMERIYASI, NOMENKLATURASI, OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA KIMYOVIY XOS SALARI. AMINOBIRIKMALAR IZOMERIYASI, NOMENKLATURASI, OLINISH USULLARI, FIZIKAVIY VA</b>	<b>242</b>

## **KIMYOVİY XOSSALARI.**

14.1-§. To‘yingan monokarbon kislotalar.	<b>242</b>
14.2-§. To‘yinmagan karbon kislotalar.	<b>256</b>
14.3-§. Gidroksikislotalar.	<b>272</b>
14.4-§. Aminobirikmalar.	<b>295</b>

## **IV BO’LIM. FIZIKAVIY VA KALLOID KIMYO.**

<b>15 BOB. TERMODINAMIKA ASOSLARI.</b>	
--	--

**TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI. TERMOKIMYO.  
GESS QONUNI. TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI.  
ENTROPIYA. TERMODINAMIKANING UCHINCHI QONUNI.**

15.1-§ Kimyoviy termodinamika.	<b>312</b>
15.2-§. Entropiya (energiyaning degradatsiyasi ).	<b>331</b>
15.3-§. Gibbs va Gelmgols energiyalari va fugitivlik. (izotermik potensiallar).	<b>340</b>

## **16 BOB. ELEKTROKIMYO. ELEKTROLIT ERITMALAR. 351 KUCHLI VA KUCHSIZ ELEKTROLITLAR. ELEKTROLIT ERITMALARNING ELEKTR O’TKAZUVCHANLIGI. GALVANIK ELEMENT. ELEKTR YURUTUVCHI KUCH. ERITMALAR pH VA VODOROD IONLARI KONSENTRATSIYASINI O’LCHASH USULLARI.**

16.1-§. Elektrokimyo, Elektrolitlarning eritmalar.	<b>351</b>
16.2-§. Elektrod potensiallarining hosil bo‘lishi.	<b>361</b>
16.3-§. Kimyoviy galvanik elementlar.	<b>365</b>
16.4-§. Galvanik elementlar yordamida fizik kimyoviy konstantalarini o‘lchash.	<b>369</b>
16.5-§. Elektroliz.	<b>374</b>
	<b>381</b>

## **17 BOB. KOLLOID KIMYO FANI. DISPERS SISTEMALAR.**

**KOLLOID ERITMALARNING OLINISH VA TOZALASH  
USULLARI. MOLEKULYAR KINETIK XOSSALARI. KOLLOID  
SISTEMLARNING OPTIK XOSSALARI. ADSORBSIYA  
HODISASINING TABIATDAGI AHAMYATI. SIRT FAOL  
MODDALAR.**

17.1-§. Kolloid kimyo zamonaviy kimyoning nazariy asosi.	<b>381</b>
17.2-§. Dispers sistemalar.	<b>386</b>
17.3-§. Kolloid sistemalarning klassifikatsiyasi.	<b>395</b>
17.4-§. Kolloidlarning olinish usullari.	<b>400</b>
17.5-§. Kolloid eritmalarining molekulyar-kinetik xossalari.	<b>407</b>
17.6-§. Kolloidlarning optik xossalari.	<b>418</b>
17.7-§. Dispers sistemalarning sirt hodisalari.	<b>425</b>
17.8-§. Adsorbsiya.	<b>430</b>
17.9-§. Kolloid sistemalarning elektr xossalari.	<b>441</b>
<b>18 BOB. YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR ERITMALARI VA ULARNING LIOFOB KOLLOID SISTEMALARDAN FARQI.</b>	<b>448</b>
18.1-§. Molekulyar massani eritmaning osmotik bosimi orqali aniqlash.	<b>448</b>
18.2-§. Yuqori molekulyar birikmalar hosil qilishning umumiy qoidalari.	<b>453</b>
Glossariy	<b>475</b>